



**HAL**  
open science

# Modes d'action des éthers de cellulose sur la retention d'eau des mortiers à l'état frais

Laëtitia Patural

► **To cite this version:**

Laëtitia Patural. Modes d'action des éthers de cellulose sur la retention d'eau des mortiers à l'état frais. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0605 . tel-00651804

**HAL Id: tel-00651804**

**<https://theses.hal.science/tel-00651804v1>**

Submitted on 13 Jan 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2011 EMSE 0605

## THÈSE

présentée par

*Laetitia PATURAL*

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

# *Modes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais*

soutenue à Saint-Etienne, le 11 avril 2011

Membres du jury

**Président :**

Karim AIT-MOKHTAR

Professeur, LEPTIAB, Université de La Rochelle

**Rapporteurs :**

Jean-Pierre KORB

Henri VAN DAMME

Directeur de Recherche CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau  
Professeur, ESPCI, et directeur scientifique de l'IFSTTAR, Paris

**Examineurs :**

Bertrand RUOT

Ingénieur de recherche, CSTB, Champs-sur-Marne

**Directeurs de thèse :**

Philippe GROSSEAU

Alexandre GOVIN

Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne  
Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne

■ **Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

■ **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

|                   |                |             |                                     |      |
|-------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|------|
| AVRIL             | Stéphane       | MA          | Mécanique & Ingénierie              | CIS  |
| BATTON-HUBERT     | Mireille       | MA          | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| BENABEN           | Patrick        | PR 1        | Sciences & Génie des Matériaux      | CMP  |
| BERNACHE-ASSOLANT | Didier         | PR 0        | Génie des Procédés                  | CIS  |
| BIGOT             | Jean-Pierre    | MR          | Génie des Procédés                  | SPIN |
| BILAL             | Essaïd         | DR          | Sciences de la Terre                | SPIN |
| BOISSIER          | Olivier        | PR 1        | Informatique                        | G2I  |
| BOUCHER           | Xavier         | MA          | Génie Industriel                    | G2I  |
| BOUDAREL          | Marie-Reine    | PR 2        | Génie Industriel                    | DF   |
| BOURGOIS          | Jacques        | PR 0        | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| BRODHAG           | Christian      | DR          | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| BURLAT            | Patrick        | PR 2        | Génie industriel                    | G2I  |
| COLLOT            | Philippe       | PR 1        | Microélectronique                   | CMP  |
| COURNIL           | Michel         | PR 0        | Génie des Procédés                  | SPIN |
| DAUZERE-PERES     | Stéphane       | PR 1        | Génie industriel                    | CMP  |
| DARRIEULAT        | Michel         | IGM         | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| DECHOMET          | Roland         | PR 1        | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| DESRAYAUD         | Christophe     | MA          | Mécanique & Ingénierie              | SMS  |
| DELAFOSSÉ         | David          | PR 1        | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| DOLGUI            | Alexandre      | PR 1        | Génie Industriel                    | G2I  |
| DRAPIER           | Sylvain        | PR 2        | Mécanique & Ingénierie              | SMS  |
| DRIVER            | Julian         | DR 0        | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| FEILLET           | Dominique      | PR 2        | Génie Industriel                    | CMP  |
| FOREST            | Bernard        | PR 1        | Sciences & Génie des Matériaux      | CIS  |
| FORMISYN          | Pascal         | PR 1        | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| FORTUNIER         | Roland         | PR 1        | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| FRACZKIEWICZ      | Anna           | DR          | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| GARCIA            | Daniel         | MR          | Génie des Procédés                  | SPIN |
| GIRARDOT          | Jean-Jacques   | MR          | Informatique                        | G2I  |
| GOEURIOT          | Dominique      | MR          | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| GRAILLOT          | Didier         | DR          | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| GROSSEAU          | Philippe       | MR          | Génie des Procédés                  | SPIN |
| GRUY              | Frédéric       | MR          | Génie des Procédés                  | SPIN |
| GUY               | Bernard        | MR          | Sciences de la Terre                | SPIN |
| GUYONNET          | René           | DR          | Génie des Procédés                  | SPIN |
| HERRI             | Jean-Michel    | PR 2        | Génie des Procédés                  | SPIN |
| INAL              | Karim          | PR 2        | Microélectronique                   | CMP  |
| KLÖCKER           | Helmut         | DR          | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| LAFOREST          | Valérie        | CR          | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| LERICHE           | Rodolphe       | CR CNRS     | Mécanique et Ingénierie             | SMS  |
| LI                | Jean-Michel    | EC (CCI MP) | Microélectronique                   | CMP  |
| LONDICHE          | Henry          | MR          | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| MALLIARAS         | George Grégory | PR 1        | Microélectronique                   | CMP  |
| MOLIMARD          | Jérôme         | MA          | Mécanique et Ingénierie             | SMS  |
| MONTHEILLET       | Frank          | DR 1 CNRS   | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| PERIER-CAMBY      | Laurent        | PR 2        | Génie des Procédés                  | SPIN |
| PIJOLAT           | Christophe     | PR 1        | Génie des Procédés                  | SPIN |
| PIJOLAT           | Michèle        | PR 1        | Génie des Procédés                  | SPIN |
| PINOLI            | Jean-Charles   | PR 0        | Image, Vision, Signal               | CIS  |
| STOLARZ           | Jacques        | CR          | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| SZAFNICKI         | Konrad         | MR          | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| THOMAS            | Gérard         | PR 0        | Génie des Procédés                  | SPIN |
| TRIA              | Assia          |             | Microélectronique                   | CMP  |
| VALDIVIESO        | François       | MA          | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| VAUTRIN           | Alain          | PR 0        | Mécanique & Ingénierie              | SMS  |
| VIRICELLE         | Jean-Paul      | MR          | Génie des procédés                  | SPIN |
| WOLSKI            | Krzysztof      | DR          | Sciences & Génie des Matériaux      | SMS  |
| XIE               | Xiaolan        | PR 1        | Génie industriel                    | CIS  |

**Glossaire :**

|         |                                       |
|---------|---------------------------------------|
| PR 0    | Professeur classe exceptionnelle      |
| PR 1    | Professeur 1 <sup>ère</sup> catégorie |
| PR 2    | Professeur 2 <sup>ème</sup> catégorie |
| MA(MDC) | Maître assistant                      |
| DR      | Directeur de recherche                |
| Ing.    | Ingénieur                             |
| MR(DR2) | Maître de recherche                   |
| CR      | Chargé de recherche                   |
| EC      | Enseignant-chercheur                  |
| IGM     | Ingénieur général des mines           |

**Centres :**

|      |   |
|------|---|
| SMS  | Sciences des Matériaux et des Structures                  |
| SPIN | Sciences des Processus Industriels et Naturels            |
| SITE | Sciences Information et Technologies pour l'Environnement |
| G2I  | Génie Industriel et Informatique                          |
| CMP  | Centre de Microélectronique de Provence                   |
| CIS  | Centre Ingénierie et Santé                                |

N° d'ordre : 2011 EMSE 0605

## THÈSE

présentée par

*Laetitia PATURAL*

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

# *Modes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais*

soutenue à Saint-Etienne, le 11 avril 2011

Membres du jury

**Président :**

Karim AIT-MOKHTAR

Professeur, LEPTIAB, Université de La Rochelle

**Rapporteurs :**

Jean-Pierre KORB

Henri VAN DAMME

Directeur de Recherche CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau  
Professeur, ESPCI, et directeur scientifique de l'IFSTTAR, Paris

**Examineurs :**

Bertrand RUOT

Ingénieur de recherche, CSTB, Champs-sur-Marne

**Directeurs de thèse :**

Philippe GROSSEAU

Alexandre GOVIN

Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne  
Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne







# Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs du centre Sciences des Processus Industriels (SPIN) : Gérard Thomas et Christophe Pijolat, pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires à l'Ecole Nationale Supérieure de Mines de Saint-Etienne. J'adresse mes remerciements à Philippe Grosseau, responsable du laboratoire Poudre et Matériaux MultiComposants (PMMC), pour son accueil au sein de l'équipe PMMC.

Un grand merci à mes directeurs de thèse : Philippe Grosseau et Alexandre Govin d'avoir dirigé ce travail et pour leur confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces trois années. Ils m'ont fait partager leurs connaissances et leurs expériences qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

Je suis également très reconnaissante à Jean-Pierre Korb, directeur de recherche au CNRS à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, et Henri Van Damme, professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris et directeur scientifique du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Karim Aït-Mokhtar, professeur à l'Université de La Rochelle, pour avoir assumé la lourde responsabilité de présider le jury. Enfin, je remercie Bertrand Ruot du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de ces trois années, mais également pour m'avoir fait le plaisir de l'examiner en tant que membre du jury.

Ce travail a été réalisé au sein du Consortium d'Etudes et de Recherches sur les Mortiers (CEReM). Je souhaite donc remercier Bertrand Ruot et Olivier Devès d'avoir suivi mes travaux de thèse mais aussi pour leur disponibilité et leur sympathie. Je remercie également tous les membres du CEReM autant pour leur participation aux réunions d'avancement que pour les discussions, en dehors de ces rencontres, qui m'ont beaucoup apportées. Merci aussi à Markus Arnold de m'avoir invitée à Wiesbaden pour visiter ses laboratoires.

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai eu la chance de collaborer avec d'autres laboratoires. J'aimerais donc remercier Patrice Porion du Centre de la Recherche sur la



Matière Divisée à Orléans pour son accueil dans ses laboratoires ainsi que pour sa patience lors des explications sur la RMN et son aide précieuse lors des expériences, ainsi que Henri Van Damme qui a été à l'origine de cette collaboration. Je remercie aussi Philippe Marchal du centre de GENie chimique des Milieux rhéologiquement COMplexes (GEMICO) de Nancy, de m'avoir donné l'opportunité de travailler à ses côtés et pour le temps qu'il m'a accordé. Enfin, je remercie Jean-Pierre Korb de m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau, pour sa disponibilité et son aide précieuse lors des manips de relaxométrie.

J'adresse mes sincères remerciements aux personnes de l'Ecole des Mines qui m'ont apporté leur aide dans les manips et sans qui ce travail n'aurait pas été possible : Alexandre Govin, Marie-Claude Bartholin, Henri Besset, Olivier Valfort, Marc Rouvière, Paul Jouffrey, Frédéric Gallice et Eric Serris.

J'aimerais aussi remercier les deux stagiaires qui ont participé à cette thèse : Maxime Minot et Sylvain Thibal qui m'ont permis d'avancer plus rapidement au point de vue expérimental.

La fin de la rédaction et la préparation de ma soutenance se sont déroulées alors que je travaillais déjà au CTG d'Italcementi. Je tiens donc à remercier Bruno Le Rolland de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir laissée du temps pour terminer ma thèse. Je remercie aussi tous mes nouveaux collègues pour leur soutien.

Pendant ces années à l'Ecole des Mines, j'ai eu la chance de rencontrer un certain nombre de personnes qui m'ont permis de mener mon projet dans une ambiance de travail très agréable. J'aimerais donc remercier l'ensemble du personnel SPIN et plus particulièrement le laboratoire PPMC pour tous les bons souvenirs qu'ils m'ont laissés. Un grand merci à Marie-Claude qui est toujours là dès que le moral baisse, pour discuter de nos petits soucis mais aussi pour nous tenir au courant de la vie du labo ! Je remercie aussi (par ordre alphabétique) Alex pour tous les bons moments passés lors du café de 8h mais aussi lors des déplacements, Henri pour ses « ritonades », Iolanda et tous ses « copains », JC, mon voisin de bureau sans qui j'en serais encore à écrire mes références biblio et à modifier mes images, Laetitia, alias Eve, pour sa bonne humeur, Mélanie, sans qui je n'aurais jamais obtenu ma carte VIP chez Promod, pour toutes les sessions shopping et son initiation au foot, Sébastien, Steph,

Timothée pour sa patience lors des sorties à Rochetaillée, Thomas, mon successeur, Virginie pour son aide lors de la rédaction et nos discussions autour d'un café, et Yamina.

Merci aussi à Arthur, Christelle, David, Françoise, Franck, Jérôme D., Jérôme M., plus connu sous le nom de Barbu Râleur ou de l'informaticien qui ne ..., oups, qui est toujours là pour nous dépanner rapidement tout en nous racontant le dernier potin de l'école ! Lara, Lydie, Marthe, Sandrine, Wilfried.

Finalement, je remercie tous les collègues du club footing qui m'ont permis de m'évader un peu entre midi et deux : Alex, Christian, David, Eric, Fred, Guillaume, Jean-Pierre, Laura, Loïc, Pierre, Sorina, Steph, Stéphane, Tim, Virginie ...

Pardon à tous ceux que j'aurais pu oublier ...

Je remercie chaleureusement mes co-bureaux. Un grand merci à Najih, Monsieur L'Expert en Biologie, pour son aide, sa gentillesse, ses encouragements, sa bonne humeur ... durant mes deux premières années à l'école. Merci à Akira, même si le temps passé dans le même bureau fut court ! Enfin, merci à Marthe, ma voisine de bureau pendant trois ans, qui a bien voulu m'ouvrir sa porte pour la fin de la rédaction ; ce fut un plaisir de partager ces quelques mois en sa compagnie, surtout en fin de thèse.

J'aimerais aussi adresser tous mes remerciements à mes parents ainsi qu'à Anthony, mon frère, d'avoir respecté mes choix et de m'avoir encouragée tout au long de mes études qui s'achèvent avec cette thèse. Merci à Martine pour son soutien. Je remercie également Catherine et Hervé qui ont toujours été présents et qui m'ont soutenue même dans les moments les plus difficiles.

Je termine mes remerciements en m'adressant à Sébastien sans qui je n'aurais jamais fait cette thèse à l'école des Mines. Il a fait preuve de patience lors des périodes difficiles, notamment lors de la préparation de mes oraux qui étaient des épreuves difficiles pour moi. Il a toujours été présent pour m'encouragée même si je sais que pour lui, ces trois années n'ont pas toujours été faciles à vivre. Je tiens également à remercier Justine pour toutes les bouffées de bonheur qu'elle m'a apportées. Bien évidemment, je n'oublie pas Aslan, mon bébé, toujours là pour un câlin ou une petite balade.



*A Sébastien et à ma famille*



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| Introduction  | 1         |
| Chapitre I. Etude bibliographique                                 | 5         |
| <b>I.1. Les mortiers industriels</b>                              | <b>6</b>  |
| I.1.1. Généralités  | 6         |
| I.1.2. Les constituants   | 6         |
| I.1.2.1. Les liants   | 6         |
| I.1.2.2. Notations cimentières                                    | 8         |
| I.1.2.3. Les sables et filler                                     | 8         |
| I.1.2.4. Les adjuvants organiques et additions minérales          | 9         |
| I.1.3. Les propriétés des mortiers industriels                    | 9         |
| <b>I.2. L'hydratation du ciment</b>                               | <b>11</b> |
| I.2.1. Hydratation des phases silicates                           | 12        |
| I.2.2. Hydratation des phases aluminates                          | 13        |
| I.2.3. Hydratation du ciment : structuration de la pâte de ciment | 14        |
| <b>I.3. L'adjuvantation des mortiers</b>                          | <b>15</b> |
| I.3.1. Généralités  | 15        |
| I.3.1.1. Les adjuvants modifiant l'ouvrabilité                    | 15        |
| I.3.1.2. Les adjuvants modifiant la prise et le durcissement      | 16        |
| I.3.1.3. Les adjuvants modifiant des propriétés physiques         | 16        |
| I.3.2. Les polysaccharides  | 17        |
| I.3.2.1. La cellulose et les éthers de cellulose                  | 17        |
| I.3.2.2. L'amidon et les éthers d'amidon                          | 27        |
| I.3.3. Effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment      | 30        |
| I.3.3.1. Le retard d'hydratation                                  | 30        |
| I.3.3.2. Mécanisme(s) d'action                                    | 32        |
| I.3.4. Le comportement rhéologique des mortiers adjuvantés        | 35        |
| I.3.4.1. Rhéologie des matériaux cimentaires                      | 35        |
| I.3.4.2. Effet de la formulation d'un mortier sur sa rhéologie    | 37        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.4. La rétention d'eau</b>  | <b>42</b> |
| I.4.1. Effet des adjuvants sur la rétention d'eau des mortiers        | 42        |
| I.4.1.1. Effet de la chaux  | 42        |
| I.4.1.2. Les latex  | 43        |
| I.4.1.3. Les éthers de cellulose                                      | 43        |
| I.4.1.4. Les dérivés de l'amidon                                      | 44        |
| I.4.1.5. Effet de la température                                      | 45        |
| I.4.2. Mécanismes de rétention d'eau envisageables                    | 45        |
| I.4.2.1. Les paramètres clés  | 45        |
| I.4.2.2. Les différents scénarios d'interaction                       | 45        |
| <br>  |           |
| <b>Chapitre II. Méthodes et techniques de caractérisation</b>         | <b>49</b> |
| <b>II.1. Caractérisation des adjuvants</b>                            | <b>50</b> |
| II.1.1. Chromatographie d'exclusion stérique                          | 50        |
| II.1.1.1. Appareillage  | 50        |
| II.1.1.2. Etalonnage  | 50        |
| II.1.1.3. Calcul des masses moléculaires moyennes (Mp et Mn)          | 51        |
| II.1.2. Dosage des polysaccharides en solution                        | 51        |
| <b>II.2. La rétention d'eau</b>                                       | <b>52</b> |
| II.2.1. Préparation des mortiers                                      | 52        |
| II.2.2. La rétention d'eau vis-à-vis d'un support                     | 53        |
| II.2.2.1. Méthode selon la norme DIN 18 555 - 7                       | 53        |
| II.2.2.2. Méthode selon la norme ASTM C 1506 – 09                     | 54        |
| II.2.3. La rétention d'eau vis-à-vis du séchage pendant l'hydratation | 55        |
| <b>II.3. Comportement rhéologique des mortiers</b>                    | <b>56</b> |
| II.3.1. Consistor Baronnie  | 56        |
| II.3.2. Rhéologie   | 56        |
| II.3.2.1. La géométrie Couette  | 56        |
| II.3.2.2. La rhéologie systémique                                     | 57        |
| II.3.2.3. Le rhéomètre  | 58        |
| II.3.2.4. Les régimes   | 59        |
| <b>II.4. La résonance magnétique nucléaire</b>                        | <b>61</b> |
| II.4.1. Imagerie et mesure de coefficient de diffusion par RMN        | 61        |

|   |   |           |
|---|---|-----------|
| II.4.1.1.   | Principe de l'imagerie RMN _____  | 61        |
| II.4.1.2.   | Description d'une séquence pour la mesure de profil 1D de concentration en proton _   | 62        |
| II.4.1.3.   | Description d'une séquence pour la mesure du coefficient de diffusion _____           | 62        |
| II.4.1.4.   | Etalonnage de la sonde _____  | 64        |
| II.4.2.   | Application aux matériaux cimentaires _____   | 64        |
| II.4.2.1.   | Mesures des temps de relaxation et des coefficients de diffusion sur l'eau pure _____ | 65        |
| II.4.2.2.   | Mesure de profils 1D de concentration en eau dans un support _____                    | 65        |
| II.4.2.3.   | Mesure de profils 1D de concentration en eau lors du collage de deux pâtes de ciment. | 66        |
| II.4.3.   | La relaxométrie RMN _____   | 68        |
| II.4.3.1.   | Principe de la relaxométrie RMN _____   | 68        |
| II.4.3.2.   | Description d'une séquence RMN à champ variable _____                                 | 69        |
| II.4.3.3.   | Préparation des pâtes de ciment _____   | 70        |
| II.4.3.4.   | Mesures de l'évolution du taux de relaxation _____                                    | 70        |
| <br><b>Chapitre III. Caractérisation des matières premières _____</b>         |   | <b>73</b> |
| <br><b>III.1. Les matières minérales _____</b>                                |   | <b>74</b> |
| III.1.1.  | Les ciments de l'étude _____  | 74        |
| III.1.1.1.  | Composition en phases anhydres _____  | 74        |
| III.1.1.2.  | La granulométrie _____  | 76        |
| III.1.2.  | Le filler et le sable _____   | 78        |
| <br><b>III.2. Les adjuvants _____</b>   |   | <b>78</b> |
| III.2.1.  | Les éthers de cellulose _____   | 78        |
| III.2.1.1.  | Les données fournies par les industriels _____  | 78        |
| III.2.1.2.  | La masse moléculaire _____  | 78        |
| III.2.1.3.  | La granulométrie _____  | 81        |
| III.2.2.  | Synthèse sur le choix des familles étudiées _____                                     | 85        |
| III.2.3.  | Les éthers d'amidon _____   | 86        |
| III.2.3.1.  | Paramètres physico-chimiques _____  | 86        |
| III.2.3.2.  | La granulométrie _____  | 87        |
| <br><b>Chapitre IV. Les paramètres clés influençant la rétention d'eau __</b> |   | <b>89</b> |
| <br><b>IV.1. Corrélation des méthodes de mesure de rétention d'eau _____</b>  |   | <b>90</b> |
| <br><b>IV.2. Effet de la masse moléculaire _____</b>                          |   | <b>92</b> |
| IV.2.1.   | MHEC _____  | 92        |



|   |   |            |
|---|---|------------|
| IV.2.2.   | MHPC  | 94         |
| IV.2.3.   | HEC   | 96         |
| IV.2.4.   | Conclusions sur l'influence de la masse moléculaire moyenne | 98         |
| <b>IV.3. L'effet des degrés de substitution</b>                             |   | <b>99</b>  |
| IV.3.1.   | Impact du $MS_{HE}$ sur la rétention d'eau                  | 99         |
| IV.3.2.   | Impact du $MS_{HP}$ sur la rétention d'eau                  | 101        |
| IV.3.3.   | Impact du $DS_M$ sur la rétention d'eau                     | 102        |
| IV.3.4.   | Effet de la nature des substituants                         | 103        |
| IV.3.5.   | Conclusions sur l'influence des degrés de substitution      | 104        |
| <b>IV.4. Effet de la taille des particules des éthers de cellulose</b>      |   | <b>105</b> |
| IV.4.1.   | Séparation des poudres                                      | 105        |
| IV.4.2.   | Effet de la taille des particules sur la rétention d'eau    | 106        |
| IV.4.2.1.   | HEC   | 106        |
| IV.4.2.2.   | MHEC  | 107        |
| IV.4.2.3.   | MHPC  | 110        |
| IV.4.2.4.   | Conclusions sur l'effet de la taille des particules         | 111        |
| IV.4.3.   | Vitesse de dissolution des éthers de cellulose              | 111        |
| IV.4.4.   | Effet de la concentration en éther de cellulose             | 112        |
| IV.4.4.1.   | Protocole expérimental                                      | 113        |
| IV.4.4.2.   | Influence de la concentration sur la rétention d'eau        | 114        |
| <b>IV.5. Effet des éthers d'amidon</b>                                      |   | <b>116</b> |
| <b>IV.6. Effet des polymères sur l'évaporation</b>                          |   | <b>117</b> |
| <b>IV.7. La rétention d'eau est-elle liée à la consistance du mortier ?</b> |   | <b>120</b> |
| IV.7.1.   | Corrélation Consistor Baronnie – rhéologie                  | 120        |
| IV.7.2.   | Mise au point du protocole                                  | 125        |
| IV.7.2.1.   | Choix du mobile   | 125        |
| IV.7.2.2.   | Choix du régime   | 126        |
| IV.7.2.3.   | Protocole expérimental choisi                               | 127        |
| IV.7.3.   | Effet de la masse moléculaire des éthers de cellulose       | 128        |
| IV.7.3.1.   | MHEC  | 128        |
| IV.7.3.2.   | MHPC  | 129        |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| IV.7.3.3.    | HEC  | 129        |
| IV.7.3.4.    | Conclusions  | 130        |
| IV.7.3.5.    | Effet du coefficient de consistance sur la rétention d'eau | 131        |
| IV.7.4.      | Effet du module de substitution                            | 134        |
| IV.7.4.1.    | MHEC   | 134        |
| IV.7.4.2.    | MHPC   | 134        |
| IV.7.4.3.    | HEC  | 135        |
| IV.7.4.4.    | Relation entre la consistance et la rétention d'eau        | 136        |
| IV.7.5.      | Effet du degré de substitution ( $DS_M$ )                  | 137        |
| IV.7.6.      | Effet des dérivés de l'amidon                              | 138        |
| IV.7.7.      | Relation consistance – rétention d'eau du mortier          | 140        |
| IV.7.8.      | Conclusions sur l'étude rhéologique                        | 142        |
| <b>IV.8.</b> | <b>Conclusions du chapitre</b>                             | <b>143</b> |

## Chapitre V. Les éthers de cellulose forment-ils une barrière de diffusion ? 145

|             |   |            |
|-------------|---|------------|
| <b>V.1.</b> | <b>Observations microscopiques des solutions d'EC</b>                                     | <b>146</b> |
| <b>V.2.</b> | <b>RMN à gradient de champ pulsé</b>  | <b>148</b> |
| V.2.1.      | Etat de l'art : utilisation de la RMN à gradient de champ pulsé dans les matériaux poreux | 148        |
| V.2.2.      | Coefficient d'autodiffusion du proton de l'eau  | 150        |
| V.2.2.1.    | Dans les solutions  | 150        |
| V.2.2.2.    | Dans les pâtes de ciment  | 152        |
| V.2.3.      | Mobilité de l'eau à l'interface pâte de ciment / substrat                                 | 154        |
| V.2.3.1.    | Choix du support  | 154        |
| V.2.3.2.    | Effet des adjuvants   | 157        |
| V.2.4.      | Interdiffusion de l'eau entre deux pâtes de ciment  | 160        |
| V.2.5.      | Conclusions sur la RMN à haut champ   | 163        |
| <b>V.3.</b> | <b>Relaxométrie RMN à champ variable</b>  | <b>165</b> |
| V.3.1.      | Modèle d'échange biphasique   | 165        |
| V.3.2.      | Relaxation dans les matériaux cimentaires   | 168        |
| V.3.2.1.    | Coefficient de diffusion surfacique   | 168        |

|                                   |   |            |
|-----------------------------------|---|------------|
| V.3.2.2.                          | Caractérisation de la surface spécifique _____                                | 170        |
| V.3.2.3.                          | Suivi de l'hydratation du ciment _____  | 172        |
| V.3.2.4.                          | Distribution de tailles de pores _____  | 173        |
| V.3.3.                            | Profils de dispersion : $1 / T_1$ en fonction de la fréquence de Larmor _____ | 174        |
| V.3.3.1.                          | Mise au point du protocole _____  | 174        |
| V.3.3.2.                          | Effet des polysaccharides _____   | 177        |
| V.3.4.                            | Evolution temporelle de la vitesse de relaxation _____                        | 180        |
| V.3.4.1.                          | Effet des éthers de cellulose _____   | 180        |
| V.3.4.2.                          | Effet des dérivés de l'amidon _____   | 182        |
| V.3.5.                            | Corrélation de la relaxométrie avec d'autres méthodes _____                   | 183        |
| V.3.5.1.                          | Le retard d'hydratation _____   | 183        |
| V.3.5.2.                          | La rétention d'eau _____  | 187        |
| V.3.6.                            | Conclusions sur la relaxométrie RMN _____                                     | 194        |
| <b>V.4.</b>                       | <b>Conclusions du chapitre _____</b>  | <b>196</b> |
| Conclusion générale _____         |   | 197        |
| Perspectives _____                |   | 199        |
| Références bibliographiques _____ |   | 201        |
| Annexes _____                     |   | 211        |

# Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure I-1 : Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de l'hydratation du $C_3S$ [19].           | 12 |
| Figure I-2 : Structure de la cellulose.   | 18 |
| Figure I-3 : Schémas de la cellulose (a) et de la formation de l'alcali-cellulose (b).  | 18 |
| Figure I-4 : Structure de la méthyle cellulose (MC).  | 20 |
| Figure I-5 : Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC).  | 20 |
| Figure I-6 : Structure de la méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC).  | 20 |
| Figure I-7 : Structure de la méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC).   | 21 |
| Figure I-8 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solution de 2 % de MHEC dissoutes dans du $NaNO_3$ à 0,01 M [29].         | 24 |
| Figure I-9 : Intervalles de concentrations définissant le comportement des polymères en solution.   | 24 |
| Figure I-10 : Schéma d'une longueur de corrélation, ou maille de réseau ( $\xi$ ).  | 25 |
| Figure I-11 : Représentation d'un polymère associatif de type peigne.   | 25 |
| Figure I-12 : Structure de l'amylose.   | 28 |
| Figure I-13 : Structure de l'amylopectine.  | 28 |
| Figure I-14 : Quantité de chaleur dégagée pour des pâtes de ciment adjuvanté (latex, HEC et MC) ou non, ayant un rapport $E / C = 0,45$ [51]. | 31 |
| Figure I-15 : Effet du pourcentage en hydroxyéthoxyles des HEC sur le temps de précipitation de la portlandite [52].                          | 31 |
| Figure I-16 : Effet de la masse moléculaire moyenne des HEC sur le temps de précipitation de la portlandite [52].                             | 31 |
| Figure I-17 : Hydratation du $C_3S$ en présence d'un HEC en solution de chaux saturée [54].   | 33 |
| Figure I-18 : Mécanisme d'action d'un HEC sur l'hydratation du $C_3S$ [54].   | 33 |
| Figure I-19 : Courbes d'écoulement de différents modèles utilisés pour caractériser les fluides (échelle linéaire).                           | 35 |
| Figure I-20 : Effet de la substitution du ciment par des fumées de silice sur les paramètres rhéologiques des pâtes de ciment [69].           | 38 |
| Figure I-21 : Effet d'une MHPC sur les paramètres rhéologiques (h : viscosité plastique ; g : seuil d'écoulement) selon Paiva et al [77].     | 39 |
| Figure I-22 : Effet de la teneur en MHEC sur le seuil d'écoulement [54].  | 40 |
| Figure I-23 : Effet de la concentration en amidon de pomme de terre (PS) sur la maniabilité des mortiers [86].                                | 41 |
| Figure I-24 : Effet de la surface spécifique de la chaux sur la rétention d'eau d'un mortier [87].  | 42 |

|  |    |
|--|----|
| Figure I-25 : Effet de la concentration en amidon (PS) sur la rétention d'eau d'un mortier [86].   | 44 |
| Figure I-26 : Formation d'un film de polymère dans un mortier au jeune âge observé par microscopie électronique à balayage environnementale après congélation dans l'azote liquide (a) et par microscopie à lumière polarisée dans un mélange filler, polymère et eau (b). | 47 |
| Figure II-1 : Droite d'étalonnage de la colonne Tosohaas TSK gel GMPWXL utilisée pour les éthers de cellulose.   | 51 |
| Figure II-2 : Droite d'étalonnage de la colonne OHpak SB-806M HQ utilisée pour les éthers d'amidon.  | 51 |
| Figure II-3 : Courbes d'absorbance pour différentes concentrations en MHEC C2 dissoute dans une solution de chaux (a) et droite d'étalonnage (b).  | 52 |
| Figure II-4 : Dispositif utilisé pour la mesure de rétention d'eau avec la méthode DIN 18555 - 7.  | 54 |
| Figure II-5 : Schéma du montage expérimental de rétention d'eau (ASTM C 1506 – 09).  | 55 |
| Figure II-6 : Tubes (a) utilisés pour la méthode du Consistor Baronnie introduits dans le système d'ouverture (b) pour évaluer la consistance d'un mortier.  | 56 |
| Figure II-7 : Principe de l'analogie Couette.  | 57 |
| Figure II-8 : Rhéomètre RSF II permettant la caractérisation des mortiers adjuvantés.  | 58 |
| Figure II-9 : Géométrie vane.  | 59 |
| Figure II-10 : Géométrie en colimaçon.   | 59 |
| Figure II-11 : Exemple d'une séquence utilisée pour le régime transitoire. Les vitesses de cisaillement présentées ici sont 30 et 10 s <sup>-1</sup> .   | 60 |
| Figure II-12 : Principe du codage en fréquence en IRM. Codage d'une zone de l'échantillon grâce à l'application d'un gradient de champ selon la direction Oz.  | 61 |
| Figure II-13 : Séquence à échos de spin suivi d'un codage en fréquence, utilisée en imagerie 1D.   | 62 |
| Figure II-14 : Séquence de gradient de champ pulsé et écho de spin (PGSE) pour la mesure des coefficients de diffusion.  | 63 |
| Figure II-15 : Détermination du coefficient d'autodiffusion de l'eau grâce à la relation de Stejskal et Tanner.  | 64 |
| Figure II-16 : Schéma du tube pour l'étude de la diffusion de l'eau entre un support (le plâtre) et une pâte de ciment.  | 66 |
| Figure II-17 : Principe des expériences de diffusion lors du collage de deux pâtes de ciment et de leur suivi par IRM pour l'étude de la diffusion entre deux matériaux cimentaires.   | 67 |
| Figure II-18 : Configurations pour l'étude de la diffusion lors du collage de deux pâtes de ciment (a : interdiffusion entre deux pâtes de ciment non-adjuvanté ; b : interdiffusion entre   |    |

|  |    |
|--|----|
| deux pâtes de ciment adjuvanté ; c : interdiffusion entre deux pâtes de ciment adjuvanté et non-adjuvanté).  | 68 |
| Figure II-19 : Séquence RMN avec prépolarisation pour des valeurs de fréquences allant de 10 -2 à 8 MHz.   | 69 |
| Figure II-20 : Séquence RMN sans prépolarisation pour des valeurs de fréquences allant de 8 à 15 MHz.  | 70 |
| Figure III-1 : Distributions granulométriques des ciments anhydres par granulométrie laser.  | 76 |
| Figure III-2 : Micrographie par MEB des ciments (a : gris ; b : blanc).  | 77 |
| Figure III-3 : Chromatogrammes des MHPC J obtenus par chromatographie d'exclusion stérique.  | 79 |
| Figure III-4 : Détermination de la taille des particules des MHEC C par granulométrie laser.   | 81 |
| Figure III-5 : Détermination de la taille des particules des MHPC J par granulométrie laser.   | 81 |
| Figure III-6 : Détermination de la taille des particules des HEC H par granulométrie laser.  | 82 |
| Figure III-7 : Détermination de la taille des particules des HEC N par granulométrie laser.  | 82 |
| Figure III-8 : Micrographies par MEB des MHEC (a : MHEC C1 ; b : MHEC C2 ; c : MHEC C3 ; d : MHEC C4).   | 83 |
| Figure III-9 : Ether de cellulose (MHEC C2) observé au microscope optique.   | 84 |
| Figure III-10 : Distribution de la taille des particules des dérivés de l'amidon (famille L) par granulométrie laser.                                | 87 |
| Figure III-11 : Distribution de la taille des particules des dérivés de l'amidon (famille M) par granulométrie laser.                                | 87 |
| Figure III-12 : Micrographies par MEB des dérivés de l'amidon (a : L1 ; b : L2).   | 88 |
| Figure IV-1 : Comparaison des résultats obtenus par les méthodes DIN 18 555-7 et ASTM C 1506-09 pour la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. | 90 |
| Figure IV-2 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec le panel des MHEC C.                             | 93 |
| Figure IV-3 : Effet de la dépression sur la mesure de rétention d'eau avec la méthode ASTM pour les MHEC C.  | 93 |
| Figure IV-4 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV1 et TV4.                             | 94 |
| Figure IV-5 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV3 et TV6.                             | 94 |
| Figure IV-6 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHPC A1 et A3.                               | 95 |
| Figure IV-7 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHPC J.                                      | 95 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV-8 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les HEC N. _____   | 96  |
| Figure IV-9 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les HEC H. _____   | 97  |
| Figure IV-10 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV1 à TV3. _____   | 100 |
| Figure IV-11 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV4 à TV6. _____   | 100 |
| Figure IV-12 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les HEC H1 et N1. _____   | 100 |
| Figure IV-13 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHPC P1 à P3. _____   | 101 |
| Figure IV-14 : Influence du degré de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHPC A1 et A2. _____   | 102 |
| Figure IV-15 : Effet de la nature des groupes substitués sur la rétention d'eau des mortiers. _____  | 103 |
| Figure IV-16 : Distributions granulométriques du HEC H1 et de ses quatre fractions granulométriques obtenues par granulométrie laser. _____  | 105 |
| Figure IV-17 : Effet de la taille des particules des HEC sur la rétention d'eau des mortiers. _____  | 106 |
| Figure IV-18 : Effet de la taille des particules des MHEC sur la rétention d'eau des mortiers. _____   | 107 |
| Figure IV-19: Observation au microscope optique de la MHEC C2. _____   | 108 |
| Figure IV-20: Observation au microscope optique des fractions granulométriques de la MHEC C2 (a : < 100 $\mu\text{m}$ ; b : 100-125 $\mu\text{m}$ ; c : 125-150 $\mu\text{m}$ ; d : 150-200 $\mu\text{m}$ ). _____ | 109 |
| Figure IV-21 : Effet de la taille des particules de la MHEC C2 (après dissolution dans l'eau) sur la rétention des mortiers. _____   | 110 |
| Figure IV-22 : Effet de la taille des particules des MHPC sur la rétention d'eau des mortiers. _____   | 110 |
| Figure IV-23 : Dissolution du HEC H1 et de ses fractions granulométriques dans une solution de chaux saturée. _____  | 112 |
| Figure IV-24 : Influence de la dissolution préalable des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers. _____  | 113 |
| Figure IV-25 : Influence de la concentration en HEC sur la rétention d'eau des mortiers. _____   | 114 |
| Figure IV-26 : Influence de la concentration en MHEC sur la rétention d'eau des mortiers. _____  | 114 |
| Figure IV-27 : Influence de la concentration en MHPC sur la rétention d'eau des mortiers. _____  | 114 |
| Figure IV-28 : Effet des dérivés de l'amidon sur la rétention d'eau des mortiers. _____  | 116 |
| Figure IV-29 : Influence des HEC sur l'évaporation d'eau des mortiers. _____   | 117 |
| Figure IV-30 : Influence des MHEC sur l'évaporation d'eau des mortiers. _____  | 117 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV-31 : Influence des MHPC sur l'évaporation d'eau des mortiers. _____  | 117 |
| Figure IV-32 : Influence des éthers d'amidon sur l'évaporation d'eau des mortiers. _____   | 117 |
| Figure IV-33 : Corrélation entre la séchage d'un mortier et le retard d'hydratation du ciment. _____   | 119 |
| Figure IV-34 : Corrélation entre la rétention d'eau vis-à-vis d'un support et de l'évaporation. _____  | 119 |
| Figure IV-35 : Rhéogrammes pour des mortiers adjuvantés avec les MHEC C. _____   | 121 |
| Figure IV-36 : Comparaison des deux méthodes (Consistor Baronnie et rhéologie) pour la détermination de la consistance des mortiers adjuvantés avec les MHEC C. _____                    | 122 |
| Figure IV-37 : Corrélation entre la consistance et le coefficient de consistance pour les mortiers adjuvantés avec les MHEC C. _____   | 122 |
| Figure IV-38 : Evolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les MHEC C. _____  | 124 |
| Figure IV-39 : Effet du mobile (vane ou colimaçon) sur les rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHEC C3 et C4. _____   | 126 |
| Figure IV-40 : Effet du régime (permanent ou transitoire) sur les rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHEC C3 et C4. _____  | 126 |
| Figure IV-41 : Effet de la masse moléculaire des MHEC C(a) et des MHPC J (b) sur le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers. _____                                 | 132 |
| Figure IV-42 : Effet de la masse moléculaire des HEC N sur le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers. _____   | 132 |
| Figure IV-43 : Relation entre la rétention d'eau et le coefficient de consistance des mortiers adjuvantés avec les éthers de cellulose. _____  | 133 |
| Figure IV-44 : Relation entre le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV. _____  | 136 |
| Figure IV-45 : Relation entre le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHPC P. _____   | 136 |
| Figure IV-46 : Relation entre le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers contenant des éthers d'amidon. _____  | 139 |
| Figure IV-47 : Mesures de rétention d'eau sur des systèmes simplifiés (solution de polymère et mortier sans ciment). _____   | 140 |
| <b>Figure IV-48 : Rétention d'eau des mortiers ayant des consistances voisines de 8 et 72 Pa.sn.</b> _____   | 141 |
| Figure IV-50 : Evolution d'une MHEC en fonction de l'humidité relative [130]. _____  | 144 |
| Figure V-1 : Formation des films de polymères : a : solution aqueuse contenant 2 % d'alcool polyvinylique ; b : mélange filler, eau et éther de cellulose à 1 %, selon Jenni [95]. _____ | 146 |



|   |     |
|---|-----|
| Figure V-2 : Observation des solutions aqueuses contenant $1 \text{ g.L}^{-1}$ de trois éthers de cellulose (a : MHEC C1 ; b : MHEC C4 et c : MHEC J1) par microscopie à lumière polarisée. ____                                    | 146 |
| Figure V-3 : Observation d'une solution à $1 \text{ g.L}^{-1}$ du HEC H1 par microscopie à lumière polarisée. _____   | 147 |
| Figure V-4 : Effet de la MHEC C4 sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau et sur la tortuosité (dans l'encadré) dans les solutions aqueuses de polymères. _____  | 152 |
| Figure V-5 : Distribution du diamètre d'entrée des pores du plâtre utilisé pour les expériences de RMN. _____   | 154 |
| Figures V-6 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 sur des verres frittés cylindriques (a : P2 ; b : P3) à différents temps d'observation. _____                                       | 155 |
| Figure V-7 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 sur le plâtre à différents temps d'observation. _____  | 156 |
| Figure V-8 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment non adjuvanté sur le plâtre à différents temps d'observation. _____  | 157 |
| Figure V-9 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec le HEC H1 sur le plâtre à différents temps d'observation. _____   | 157 |
| Figures V-10 : Intégration des profils unidimensionnels du proton en fonction du temps pour deux configurations (a : ciment seul / plâtre et ciment adjuvanté avec le HEC H1 / plâtre). _____                                       | 158 |
| Figure V-11 : Intégration du profil unidimensionnel du proton en fonction du temps pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 en contact avec un morceau de plâtre. _____  | 158 |
| Figure V-12 : Corrélation entre la méthode DIN et les résultats d'IRM lors du contact entre une pâte de ciment et un support (plâtre). _____  | 160 |
| Figure V-13 : Expériences de collage de deux pâtes de ciment. _____   | 161 |
| Figure V-14 : Profils IRM 1D normalisés de concentration en eau d'une pâte de ciment gâchée avec de l'eau lourde (à gauche) vers une pâte de ciment gâchée avec de l'eau (à droite), au temps $t = 0$ pour les 3 expériences. _____ | 161 |
| Figure V-15 : Profils IRM 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment gâchée avec de l'eau lourde à gauche vers une pâte de ciment gâchée avec de l'eau à droite (a : $t = 25$ minutes et b : $t = 75$ minutes. _____           | 162 |
| Figure V-16 : Schéma d'un pore vu en coupe dans lequel coexistent les phases bulk ( $T_1^{\text{bulk}}$ , $f_{\text{bulk}}$ ) et surface d'épaisseur $x\varepsilon$ ( $T_1^{\text{surf}}$ , $f_{\text{surf}}$ ). _____              | 166 |
| Figure V-17 : Mesure de la vitesse de relaxation du proton en fonction de la fréquence de Larmor dans un mortier ( $E / C = 0,65$ ) pour différents temps d'hydratation [144, 160]. ____  | 168 |
| Figure V-18 : Normalisation des courbes obtenues pour différents temps d'hydratation [144, 160]. _____  | 169 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure V-19 : Evolution de la surface spécifique RMN d'un mortier à base de ciment en fonction du temps d'hydratation et du degré d'avancement, selon Barberon et al. [156]. | 171 |
| Figure V-20 : Vitesses de relaxation observées dans des pâtes de ciment blanc contenant différentes sources de Plomb [162].  | 172 |
| Figure V-21 : Profils $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment non-adjuvanté à 2 temps d'hydratation (30 min et 3 h).   | 174 |
| Figure V-22 : Profils normalisés $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment non-adjuvanté à 2 temps d'hydratation (30 min après normalisation et 3 h).                        | 174 |
| Figure V-23 : Profils $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3 à 2 temps d'hydratation (2 h et 4 h 30).   | 175 |
| Figure V-24 : Profils normalisés $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3 à 2 temps d'hydratation (2 h après normalisation et 4 h 30).            | 175 |
| Figure V-25 : Comparaison des profils $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3 et une pâte de ciment non-adjuvanté à deux temps d'hydratation.    | 175 |
| Figure V-26 : Effet de la cinétique d'hydratation sur les profils $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment non adjuvanté.   | 176 |
| Figure V-27 : Effet de la cinétique d'hydratation sur les profils $R_1 = f(\omega)$ pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3.                                       | 176 |
| Figure V-28 : $R_1 = f(\text{fréquence})$ pour un ciment blanc et pour 3 pâtes de ciment adjuvanté avec les MHPC J1, J2 et J3.   | 177 |
| Figure V-29 : $R_1 = f(\text{fréquence})$ pour un ciment blanc et pour 3 pâtes de ciment adjuvanté avec les éthers d'amidon M1 et M4.  | 179 |
| Figure V-30 : Vitesse de relaxation en fonction du temps pour un ciment blanc et pour 3 pâtes de ciment adjuvanté avec les MHPC J1, J2 et J3.                                | 180 |
| Figure V-31 : Evolution temporelle de la vitesse de relaxation pour un ciment blanc et pour 2 pâtes de ciment adjuvanté avec les éthers d'amidon M1 et M4.                   | 182 |
| Figure V-32 : Effet des MHPC J sur l'hydratation du ciment en solution de chaux saturée ( $L / S = 20$ ; $P / C = 0,02$ ).   | 183 |
| Figure V-33 : Corrélation entre les retards d'hydratation déterminés en conductimétrie et par relaxométrie à bas champ.  | 184 |
| Figure V-34 : Effet des MHPC J sur l'hydratation du ciment en milieu concentré ( $E / C = 0,4$ ; $P / C = 0,27\%$ ).   | 185 |
| Figure V-35 : Détermination graphique de la durée de la période dormante, selon Betioli et al. [49].   | 185 |
| Figure V-36 : Corrélation entre les retards d'hydratation déterminés par calorimétrie isotherme et par relaxométrie à bas champ.   | 186 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure V-37 : Corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode décrite dans la norme ASTM C 1506-09 et les résultats de relaxométrie à bas champ. _____  | 187 |
| Figure V-38 : Effet de la dépression sur la rétention d'eau lors des mesures avec la méthode issue de la norme ASTM C 1506-09. _____  | 188 |
| Figure V-39 : Corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode issue la norme ASTM C 1506-09 avec des dépressions de 50 et 350 mmHg et les résultats de relaxométrie à bas champ pour les MHPC J1, J2 et J3. _____ | 189 |
| Figure V-40 : $R_1 = f(\text{temps})$ pour un ciment blanc et pour 2 pâtes de ciment adjuvanté avec la MHPC J1 à deux concentrations différentes : 0,1 % et 0,4 %. _____  | 190 |
| Figure V-41 : Corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode décrite dans la norme ASTM C1506-09 et les résultats de relaxométrie à bas champ - Effet de la concentration en MHPC J1. _____                      | 190 |
| Figure V-42 : $R_1 = f(\text{temps})$ pour un ciment blanc et pour 2 pâtes de ciment adjuvanté avec les HEC N7 et MHEC C4. _____  | 192 |
| Figure V-43 : Effet de la dépression sur la corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode décrite dans la norme ASTM C1506-09 et les résultats de relaxométrie à bas champ pour le HEC N7 et la MHEC C4. _____  | 192 |

# Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau I-1 : Composition des ciments courants (Extrait de la norme NF EN 197-1).                                | 8   |
| Tableau I-2 : Composition en phases anhydres du ciment Portland.   | 8   |
| Tableau I-3 : Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment anhydre.                                | 11  |
| Tableau I-4 : Dosage des adjuvants en masse par rapport au ciment.   | 17  |
| Tableau I-5 : Degrés de polymérisation en fonction de l'origine de la cellulose [23].                            | 18  |
| Tableau I-6 : Teneurs en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [38].             | 27  |
| Tableau II-1 : Formulation du mortier CEReM.   | 52  |
| Tableau II-2 : Dimensions des deux géométries utilisées (vane et colimaçon).                                     | 59  |
| Tableau II-3 : Constantes d'étalonnage des deux mobiles (vane et colimaçon).                                     | 59  |
| Tableau III-1 : Composition en oxydes du ciment gris anhydre.  | 74  |
| Tableau III-2 : Composition en phases du ciment gris anhydre calculée par les formules de Bogue.                 | 75  |
| Tableau III-3 : Composition en oxydes du ciment blanc anhydre.   | 75  |
| Tableau III-4 : Composition en phases du ciment blanc anhydre calculée par les formules de Bogue.                | 75  |
| Tableau III-5 : Paramètres granulométriques des ciments anhydres (gris et blanc).                                | 77  |
| Tableau III-6 : Paramètres moléculaires des HEC.   | 79  |
| Tableau III-7 : Paramètres moléculaires des MHEC.  | 80  |
| Tableau III-8 : Paramètres moléculaires des MHPC.  | 80  |
| Tableau III-9 : Analyse de la granulométrie des MHEC C et MHPC J.  | 82  |
| Tableau III-10 : Paramètres moléculaires des éthers d'amidon.  | 86  |
| Tableau III-11 : Analyse de la granulométrie des dérivés de l'amidon.  | 87  |
| Tableau IV-1 : Panels de MHEC ne présentant qu'une variation de masse moléculaire moyenne.                       | 92  |
| Tableau IV-2 : Panels de MHPC ne présentant qu'une variation de masse moléculaire moyenne.                       | 94  |
| Tableau IV-3 : Panel de HEC ne présentant qu'une variation de masse moléculaire moyenne.                         | 96  |
| Tableau IV-4 : Panel d'adjuvants ne présentant qu'une variation du $MS_{HE}$ .                                   | 99  |
| Tableau IV-5 : Panel d'adjuvants ne présentant qu'une variation du $MS_{HP}$ .                                   | 101 |
| Tableau IV-6 : Comparaison des tailles de particules entre la tamiseuse et la granulométrie laser en voie sèche. | 106 |
| Tableau IV-7 : Masse moléculaire de chaque fraction granulométrique de la MHEC C2.                               | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau IV-8 : Consistance déterminée par la méthode du Consistor Baronnie pour les mortiers adjuvantés avec les MHEC C (C1 à C4). _____  | 120 |
| Tableau IV-9 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHEC (C1 à C4). _____  | 128 |
| Tableau IV-10 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHPC J. _____   | 129 |
| Tableau IV-11 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les HEC N. _____  | 129 |
| Tableau IV-12 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV. _____  | 134 |
| Tableau IV-13 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHPC P. _____   | 135 |
| Tableau IV-14 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les dérivés de l'amidon. _____  | 138 |
| Tableau V-1 : Temps de relaxation et coefficients d'autodiffusion du proton dans les solutions d'HEC H1 obtenus en RMN à gradient de champ pulsé. _____   | 151 |
| Tableau V-2 : Coefficients d'autodiffusion du proton dans les pâtes de ciment blanc pur et adjuvanté avec le HEC H1, la MHEC C4 et la MHPC J2. _____  | 153 |
| Tableau V-3 : Temps de mise à l'équilibre et pourcentage d'eau absorbée par le plâtre obtenus par imagerie par résonance magnétique lors du contact entre une pâte de ciment et un morceau de plâtre. _____ | 159 |
| Tableau V-4 : Temps de corrélation et coefficient de diffusion de surface des espèces protonées pour des pâtes de ciment non adjuvanté et adjuvanté avec les MHPC J. _____                                  | 177 |
| Tableau V-5 : Retard d'hydratation des MHPC J par rapport au ciment seul, en milieu dilué. _____  | 184 |
| Tableau V-6 : Impact des MHPC J sur l'hydratation du ciment en milieu concentré. _____  | 186 |

# Introduction

Chaque français utilise par an l'équivalent de son poids en mortier, pour construire ou rénover ! Les mortiers sont présents partout autour de nous et il en existe plus de 100 types différents. Chaque année, 150 millions de m<sup>2</sup> de façades sont enduits avec ces matériaux qui imperméabilisent les maçonneries, assurent la planéité des surfaces verticales et offrent un large choix de couleurs. Du côté des sols, les mortiers pour chapes permettent de mettre à niveau les planchers, de réaliser leur isolation acoustique ou thermique et d'intégrer les canalisations. Grâce aux enduits de lissage, il est possible de corriger la planéité des sols avant la pose de revêtements. Les mortiers colles s'utilisent pour la pose de carrelage, de pierres naturelles ou de mosaïques. Les mortiers de joints pour carrelage assurent la pérennité de ce type d'ouvrage.

A l'heure actuelle, les mortiers sont donc couramment employés. Composés principalement de liants hydrauliques, de sable et d'eau, de nombreux adjuvants organiques et minéraux sont incorporés afin d'améliorer les propriétés des mortiers. Leur mise en œuvre doit répondre à des exigences multiples et parfois particulièrement sévères. C'est dans le contexte de la formulation des mortiers à base de ciment et à l'initiative du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) que le Consortium d'Etudes et de Recherches sur les Mortiers (CEReM) a été créé en 2003. Il comprend des industriels européens : formulateurs de mortiers, producteurs des matières premières (ciment, sable et divers adjuvants) et des laboratoires de recherche académiques. Son objectif principal est d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interactions entre les différents composés du mortier. En créant une synergie de compétences internationales, il favorise les échanges entre les différents partenaires. Ainsi, il contribue à l'amélioration des connaissances et au développement des matériaux de construction.

L'adjuvantation des mortiers leur apporte une valeur ajoutée. L'introduction d'une faible quantité d'une molécule est capable de modifier drastiquement les propriétés des matériaux cimentaires. Depuis 2003, plusieurs travaux de thèse ont abouti au sein du CEReM, dont celui de Jérémie Pourchez portant sur l'interaction entre les éthers de cellulose et la matrice cimentaire lors de l'hydratation du ciment. La problématique de cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux déjà réalisés dans le groupe de travail. Elle porte sur le(s) mécanisme(s)

d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. Pour obtenir un mortier présentant des propriétés mécaniques optimales, l'hydratation du ciment ne doit pas être perturbée par les transferts d'eau du mortier vers le support sur lequel il est appliqué. De tous les polysaccharides, les éthers de cellulose semblent être les molécules les mieux adaptées pour permettre aux mortiers d'atteindre une excellente rétention d'eau. Le recours aux éthers de cellulose s'est donc généralisé afin d'améliorer cette propriété. Par ailleurs, de par le prix élevé des dérivés cellulosiques (en moyenne 4,5 euro / kg), leur dosage doit être judicieusement choisi pour limiter le coût du matériau de construction final. Aujourd'hui mal compris, les phénomènes induits par les éthers de cellulose en termes de rétention d'eau nécessitent d'être approfondis.

Ce projet a donc eu pour objectif d'élucider le(s) mécanisme(s) de rétention d'eau induits par les éthers de cellulose dans les mortiers. La difficulté de ce travail réside dans le choix des techniques appropriées pour étudier l'effet d'une faible quantité de polymère (0,27 % par rapport à la masse sèche totale de mortier) sur le comportement d'un matériau sans le perturber. Des mesures rhéologiques ont été entreprises pour caractériser les propriétés macroscopiques des mortiers à l'état frais. D'un point de vue microscopique, les techniques classiques de résonance magnétique nucléaire ne sont pas capables de détecter la présence de 0,27 % d'éther de cellulose. C'est pourquoi la résonance magnétique à haut champ et la relaxométrie RMN à champ variable ont été sélectionnées pour étudier l'impact des polysaccharides sur la mobilité de l'eau dans le matériau cimentaire à l'état frais. Ces techniques permettent d'analyser le comportement d'un échantillon sans perturber le système puisqu'elles sont non-invasives, non-destructrices et n'utilisent aucun traceur.

Pour présenter l'ensemble du travail réalisé au cours de cette étude, ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier fait le point sur l'état des connaissances concernant les mortiers industriels, notamment sur leur adjuvantation par les éthers de cellulose. Par la suite, les effets de ces adjuvants sur les propriétés des mortiers telles que l'hydratation du ciment et le comportement rhéologique des mortiers est abordé. Il se poursuit par la présentation du phénomène de rétention d'eau puis des mécanismes d'interaction envisageables.

La deuxième partie présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour caractériser les adjuvants et les mortiers.

La troisième partie porte sur les résultats obtenus concernant la caractérisation physico-chimique des matières minérales et des polysaccharides choisis (éthers de cellulose et éthers

d'amidon). En effet, la maîtrise de celles-ci est indispensable pour la compréhension des mécanismes d'interaction.

Le quatrième chapitre s'attache à mettre en évidence les paramètres physico-chimiques clés (masse moléculaire moyenne, degrés de substitution, taille des particules) des éthers de cellulose influençant la rétention d'eau. Dans un second temps, la relation entre le comportement rhéologique des mortiers et leur rétention d'eau est étudiée. En effet, la formation d'un réseau et donc d'une modification des propriétés rhéologiques du matériau pourrait être à l'origine des excellentes capacités de rétention d'eau.

La dernière partie a pour objectif de présenter les résultats obtenus dans le cadre d'un second mécanisme basé sur la formation d'une barrière de diffusion des éthers de cellulose au sein du mortier. Pour cela, deux techniques de résonance magnétique nucléaire sont choisies pour étudier l'effet de ces polymères sur la mobilité de l'eau en milieu cimentaire.





# Chapitre I. Etude bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous présentons, tout d'abord, les matériaux sur lesquels va porter l'étude de la rétention d'eau : les mortiers à l'état frais. Par la suite, nous nous intéresserons aux adjuvants introduits dans les mortiers et particulièrement aux éthers de cellulose et éthers d'amidon. Puis, nous établirons l'état de l'art sur l'effet des adjuvants sur quelques propriétés importantes des mortiers afin de mieux comprendre les interactions entre les différents composés de ces matériaux complexes.

## **I.1. Les mortiers industriels**

### **I.1.1. Généralités**

Mélange de chaux ou de ciment et de sable malaxé avec de l'eau, les mortiers sont utilisés en construction comme élément de liaison, de scellement, ou comme enduit. Jusqu'aux années 1950, les artisans préparaient les mortiers sur les chantiers. Les fabricants n'ont cessé d'innover et d'améliorer leurs produits par des formulations spécifiques aux diverses applications. Les mortiers industriels se sont beaucoup développés ces dernières années, permettant d'éviter le stockage et le mélange des constituants sur chantiers.

En France, les mortiers à base de ciment trouvent leur application dans divers domaines [1, 2]. Les enduits constituent l'un des plus vastes débouchés des mortiers. A côté des enduits traditionnels en trois couches, se développent aujourd'hui des enduits monocouches épais, ainsi que des enduits isolants. Leur maniabilité permet une application sans préparation en monocouche directement sur la maçonnerie, par projection avec des pompes à mortier. Appliqués sur les façades, ils sont exposés au vieillissement naturel dû à la pollution environnementale, au gel, au vent, à la pluie... mais sont également soumis aux attaques biologiques. Ces mortiers doivent donc avoir des propriétés de résistance à ces agressions.

Les mortiers s'utilisent également en tant que colles ou joints de carrelage, ainsi que pour imperméabiliser des surfaces. Ces matériaux, soumis à de fortes contraintes, résistent aux agressions chimiques, à l'humidité ainsi qu'aux fortes sollicitations mécaniques. Employés pour les chapes, ces mortiers ont pour fonction d'assurer la mise à niveau du dallage et la régularité de sa surface. De consistance fluide et auto-lissante, elles permettent de corriger la planéité des sols avant la pose de revêtement.

Les mortiers sont aussi employés pour le gros œuvre et les travaux publics. La construction réalisée en éléments maçonnés (bloc de béton, pierre de taille, brique) nécessite leur assemblage avec un mortier qui doit présenter des caractéristiques mécaniques suffisantes pour assurer la transmission des charges et une compacité suffisante pour être étanche.

### **I.1.2. Les constituants**

Un mortier est obtenu par le mélange d'un liant (chaux, ciment ou autre), de sable et d'eau auxquels peuvent être ajoutés des additions minérales et / ou adjuvants organiques.

#### **I.1.2.1. Les liants**

Les liants hydrauliques les plus utilisés dans la construction sont les ciments qui représentent une production d'environ 21 millions de tonnes en France en 2005 [1]. Les chaux hydrauliques constituent une autre famille et représentent environ 400 000 tonnes.

### *1.1.2.1.1. Les chaux*

Chimiquement, la chaux est un oxyde de calcium, avec plus ou moins d'oxyde de magnésium, mais la désignation usuelle de chaux peut englober différents états chimiques de ce produit. Trois catégories se distinguent de par leur utilisation dans la construction : la chaux vive (produit direct de la pyrolyse du calcaire), la chaux aérienne (ou éteinte, obtenue par la réaction de la chaux vive avec de l'eau), et la chaux hydraulique (constituée en plus de silicate et d'aluminate de calcium). Cette dernière est désignée « hydraulique » parce qu'elle durcit en présence d'eau.

Les mortiers de chaux trouvent leur application essentiellement dans le bâtiment, où leurs qualités sont appréciées pour les enduits, les menus ouvrages en maçonnerie, et d'une façon générale pour les travaux de restauration.

### *1.1.2.1.2. Les ciments*

Le ciment (issu du latin *caementum* = « pierre naturelle ») est une poudre minérale définie selon la norme NF EN 197-1 [3]. C'est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement broyée qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation. Après durcissement, il conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

La matière première pour la fabrication du ciment doit être constituée d'un mélange correctement dosé de chaux, de silice, d'alumine, et d'oxyde ferrique issus de gisements naturels (calcaire et argile principalement). Après extraction, les composants sont mélangés dans des proportions proches de 80 % en calcaire, et 20 % en minéraux riches en silice et alumine pour obtenir le cru. Puis, le mélange est calciné à 1 450°C pour donner naissance au clinker. Sa composition minéralogique dépend de la composition du mélange initial, de la température, du combustible utilisé, du temps de cuisson et des conditions de refroidissement. Enfin, le clinker est broyé, puis environ 5 % de sulfate de calcium, sous forme de gypse ou d'anhydrite, sont additionnés pour donner naissance au ciment Portland. D'autres types de ciments peuvent être obtenus en mélangeant ce clinker broyé avec des constituants présentant des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques. Les additions les plus utilisées sont des laitiers de hauts fourneaux granulés, des cendres volantes, des fumées de silice, ou encore des pouzzolanes naturelles ou artificielles. Les ciments courants répondant à la norme NF EN 197-1 sont au nombre de 5, et sont définis par leur composition (exprimée ci-après en pourcentage massique hors régulateur de prise, Tableau I-1).

**Tableau I-1 : Composition des ciments courants (Extrait de la norme NF EN 197-1).**

| Dénomination   | Clinker   | Laitier   | Pouzzolanes ou cendres | Calcaire ou silice ou schiste | Constituants secondaires (*) |
|----------------|-----------|-----------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| <b>CEM I</b>   | > 95 %    |           |                        |                               | < 5 %                        |
| <b>CEM II</b>  | 65 à 94 % | ←—————    | 6 à 35 %               | —————→                        | < 5 %                        |
| <b>CEM III</b> | 5 à 64 %  | 36 à 95 % |                        |                               | < 5 %                        |
| <b>CEM IV</b>  | 45 à 89 % |           | 11 à 55 %              |                               | < 5 %                        |
| <b>CEM V</b>   | 20 à 64 % | 18 à 50 % | 18 à 50 %              |                               | < 5 %                        |

(\*) peuvent être du filler calcaire ou des constituants principaux (si non déjà utilisés).

### 1.1.2.2. Notations cimentières

Les industriels cimentiers utilisent une notation abrégée pour désigner les différents oxydes contenus dans le clinker : C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O,  $\bar{S}$  = SO<sub>3</sub>.

Les principales phases anhydres du ciment Portland (Tableau I-2) sont issues d'une association de ces oxydes et sont au nombre de cinq : deux phases silicatées, deux phases aluminates et le gypse.

**Tableau I-2 : Composition en phases anhydres du ciment Portland.**

| Constituant                | Silicate tricalcique | Silicate bicalcique | Aluminate tricalcique | Aluminoferrite tétracalcique | Gypse                      |
|----------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|
| <b>Notation cimentière</b> | C <sub>3</sub> S     | C <sub>2</sub> S    | C <sub>3</sub> A      | C <sub>4</sub> AF            | C $\bar{S}$ H <sub>2</sub> |
| <b>Teneur (%)</b>          | 60 - 65              | 20 - 25             | 8 - 12                | 8 - 10                       | 5                          |

Les phases silicatées comprennent majoritairement du silicate tricalcique, 3CaO SiO<sub>2</sub> (ou alite, noté C<sub>3</sub>S) et du silicate bicalcique, 2CaO SiO<sub>2</sub> (ou bélite, noté C<sub>2</sub>S). L'alite est le constituant majoritaire du ciment Portland. Les aluminates sont composés principalement de l'aluminate tricalcique, 3CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (noté C<sub>3</sub>A) et de l'aluminoferrite tétracalcique, 4CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>AF).

### 1.1.2.3. Les sables et filler

Les sables doivent être conformes aux normes NF EN 12620 et NF EN 13139 [4, 5]. Le sable doit être siliceux, silico-calcaire ou même calcaire à condition que les grains ne soient pas friables. Il doit être propre, c'est-à-dire dépourvu d'impuretés susceptibles de compromettre la qualité du mortier (argile, vase, terre végétale, plâtre, sels minéraux). Il est

préférable d'utiliser des sables roulés de rivière. Les sables de carrière conviennent s'ils ne renferment pas d'impuretés nocives. Les sables de mer doivent être lavés, dans le cas contraire, ils sèchent mal et peuvent donner lieu à des efflorescences en raison des sels qu'ils contiennent. La granulométrie des sables doit être inférieure ou égale à 4 mm.

Le filler calcaire est un produit cru, qui se présente sous forme d'une poudre fine obtenue en concassant et en broyant de la pierre calcaire. Dans un mortier, le filler calcaire a quasiment les mêmes propriétés que le sable fin et permet la constitution du squelette granulaire optimale. Inerte, il donne une meilleure prise avec le sable et contribue ainsi à l'augmentation de la résistance à la compression du mortier.

#### **1.1.2.4. Les adjuvants organiques et additions minérales**

Il peut s'avérer important d'ajouter un adjuvant au mortier si celui-ci, malgré toutes les précautions prises, ne correspond pas aux spécifications requises. Les plastifiants et entraîneurs d'air le rende plus maniable. L'emploi d'un hydrofuge de masse permet de diminuer la capillarité de l'enduit et d'améliorer son imperméabilité. Chaque adjuvant est défini par une fonction principale et une seule, caractérisée par la ou les modifications majeures qu'il apporte aux propriétés des mortiers à l'état frais ou durci. L'efficacité de la fonction principale de chaque adjuvant peut varier en fonction de son dosage et des composants du béton. Les adjuvants, éventuellement utilisés, doivent être conformes à la norme NF EN 934-2 et seront définis plus précisément dans la partie I.3 [6].

#### **1.1.3. Les propriétés des mortiers industriels**

Les mortiers sont des matériaux complexes qui font intervenir une vingtaine de composants, dosés en fonction de l'application finale et des performances souhaitées. Ainsi, les mortiers doivent répondre à un certain nombre d'exigences parmi lesquelles la maniabilité, le temps de prise et la rétention d'eau sont des propriétés caractéristiques du matériau à l'état frais.

La *maniabilité*, ou ouvrabilité, est la propriété des mortiers frais qui détermine la facilité avec laquelle ils peuvent être mélangés, transportés, compactés et placés [7]. La maniabilité dépend des proportions du mélange (rapport eau / ciment), des propriétés physico-chimiques du ciment, de la présence d'adjuvants, du temps d'hydratation ainsi que de la quantité et du mode d'introduction des adjuvants [8]. Il n'existe aucune mesure précise de cette propriété, mais des tests empiriques permettent de l'évaluer et sont couramment employés dans l'industrie. Le plus utilisé est celui du cône d'Abrams qui évalue la capacité du mortier à s'écouler sous son propre poids. Des études ont démontré une bonne corrélation entre cette mesure et les propriétés rhéologiques du matériau frais [9].

La régulation du *temps de prise* est également un paramètre crucial puisqu'il permet à l'applicateur de disposer de plus ou moins de temps pour effectuer ses finitions. Il est fortement lié aux cinétiques des réactions d'hydratation du ciment.

Les revêtements de maçonnerie sont soumis à des contraintes thermiques et hydriques, qui contribuent à leur vieillissement. Après le gâchage, l'eau peut s'évaporer trop vite ou être rapidement absorbée par le support, ce qui peut perturber l'hydratation du ciment, et donc diminuer ses résistances mécaniques. La capacité du mortier à conserver son eau lors de son application sur un support est appelée la *rétenction d'eau*. Elle permet de limiter l'absorption de l'eau de gâchage par le support (mur ou sol) et de procurer ainsi de bonnes propriétés mécaniques et adhésives au mortier. Cette propriété est primordiale pour le choix du revêtement en fonction des conditions climatiques et du type de support.

Le Document Technique Unifié 26.1 précise trois classes de rétenction d'eau d'un mortier d'enduit frais [10] :

- ✓ les faibles rétenctions d'eau pour lesquelles la valeur est inférieure à 86 % ;
- ✓ les rétenctions d'eau moyennes pour des valeurs comprises entre 86 et 94 % ;
- ✓ les rétenctions d'eau fortes pour des valeurs supérieures à 94 %.

Ce document fait référence à la mesure de rétenction d'eau réalisée avec la méthode ASTM C 1506-09 (décrite dans le paragraphe II.3.2.), les limites données ci-dessus sont donc à prendre en considération uniquement pour cette méthode.

Après avoir décrit la composition et les propriétés des mortiers industriels, l'hydratation du ciment (constituant majeur) va être examinée puisque c'est une étape primordiale dans l'obtention du matériau durci.

## 1.2. L'hydratation du ciment

Le ciment est un liant hydraulique : il se combine avec l'eau en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique. La réaction chimique d'hydratation du ciment conduit donc à la formation d'une pâte qui, après la prise, durcit progressivement à l'air ou dans l'eau.

Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation ont été mis en lumière, dès la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, par Henri Le Chatelier. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer les observations faites pendant l'hydratation du ciment. Cependant, celui décrit par Le Chatelier semble être le plus pertinent et le plus proche des constatations expérimentales. Appelé « mécanisme Le Chatelier » ou de dissolution-précipitation, il décompose l'hydratation du ciment anhydre en trois étapes successives :

- ✓ dissolution congruente des phases anhydres du ciment ;
- ✓ formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates ;
- ✓ précipitation et cristallisation des différents hydrates (Tableau I-3), à des vitesses différentes (l'hydrate qui précipite en premier ayant la plus faible solubilité).

Les réactions d'hydratation de toutes les phases de ciment Portland se déroulent en même temps. Cependant, le silicate tricalcique et l'aluminate tricalcique jouent des rôles prépondérants. L'hydratation de ces phases a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs qui seront brièvement résumés dans ce mémoire [11-18].

*Tableau I-3 : Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment anhydre.*

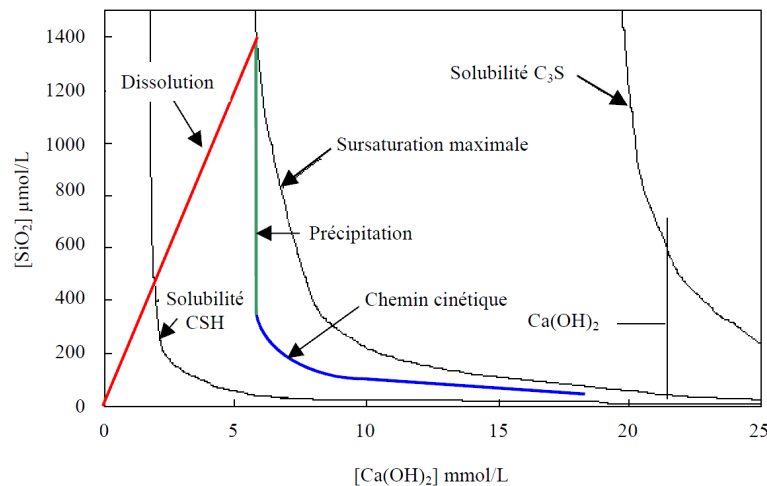
| Hydrate  | Notation  | Formule chimique  |
|--|---|---|
| Portlandite  | CH  | Ca(OH) <sub>2</sub>   |
| Silicate de calcium hydraté                        | C-S-H   | (CaO) <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub>                       |
| Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite | C <sub>3</sub> A(C $\bar{S}$ ) <sub>3</sub> H <sub>32</sub> | [Ca <sub>3</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> , 3SO <sub>4</sub> , 26H <sub>2</sub> O |
| Monosulfoaluminate de calcium hydraté ou AFt       | C <sub>3</sub> AC $\bar{S}$ H <sub>12</sub>                 | [Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O   |
| Aluminate dicalcique hydraté ou AFm                | C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>                              | (CaO) <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>         |
| Aluminate tricalcique hydraté ou hydrogrenat       | C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>                              | (CaO) <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>         |
| Aluminate tétracalcique hydraté                    | C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>                             | (CaO) <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>13</sub>        |



### 1.2.1. Hydratation des phases silicates

Le silicate tricalcique est la phase dominante du ciment. De nombreux travaux ont porté sur son hydratation qui est généralement décrite en trois étapes [7, 11-15].

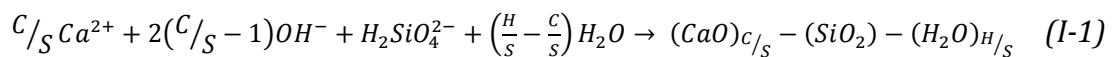
**La dissolution des constituants :** lors du contact entre les grains de  $C_3S$  et l'eau, il se produit une réaction quasi-instantanée et fortement exothermique. La dissolution se poursuit jusqu'à atteindre des valeurs de pH élevées (12,5). Puis, la solution riche en ions silicate, calcium et hydroxyde devient saturée puis sursaturée par rapport aux différents hydrates. L'évolution des concentrations en espèces ioniques en solution suit une courbe, appelée par Barret et Bertrandie, le « chemin cinétique » [15]. Ce chemin se situe entre les courbes de solubilité des C-S-H et du  $C_3S$  (Figure I-1). Le fait que le système tende toujours vers ce chemin cinétique résulte d'une autorégulation de la vitesse d'hydratation. Ce phénomène est dû aux effets opposés de la composition chimique de la solution sur les vitesses de dissolution du  $C_3S$  et de précipitation des C-S-H.



**Figure I-1 : Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de l'hydratation du  $C_3S$  [19].**

Les C-S-H précipitent par un processus de germination-croissance. Ce sont des composés non stœchiométriques dans lesquels la valeur du rapport C / S varie entre 0,6 et 2 en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium [20]. Leur morphologie est aussi très variable, elle dépend des conditions de concentration et de pH de la solution.

Durant cette phase initiale, les germinations de C-S-H et de  $Ca(OH)_2$  entrent en compétition (Equations (I-1) et (I-2)). Cependant, tant que la teneur en ions silicate de la solution dépasse une valeur limite, la germination des C-S-H l'emporte.



**La période d'induction :** les réactions précédentes se poursuivent pendant quelques heures à vitesse décroissante du fait du pH élevé et de la forte concentration en calcium. Durant cette période d'induction, la quantité de C-S-H formée est très faible, de même que la consommation en eau. La pâte reste donc fluide et maniable. Lorsque le taux de sursaturation par rapport à la portlandite atteint une valeur limite, celle-ci précipite en cristaux hexagonaux entre les grains de C<sub>3</sub>S partiellement hydratés. Cette réaction produit un effet « pompe à calcium », qui provoque une accélération de la dissolution des grains en cours d'hydratation. Ceci aboutit à la fin de cette période, dite d'induction ou « dormante », caractérisée par une décroissance de la concentration en calcium et en ions hydroxydes.

**La phase de prise :** les réactions, ralenties dans l'étape précédente, s'accroissent tout en générant une quantité abondante d'hydrates accompagnée d'une consommation d'eau. Les C-S-H et la portlandite s'enchevêtrent et remplissent les pores. Ainsi, la consistance de la pâte augmente peu à peu, le matériau se densifie et devient solide.

Finalement, après une dizaine d'heures, la couche d'hydrates enrobant les grains de C<sub>3</sub>S atteint une épaisseur suffisante pour ralentir de plus en plus la diffusion des ions et de l'eau. L'hydratation totale peut durer jusqu'à une année.

Le processus d'hydratation du C<sub>2</sub>S est analogue à celui du silicate tricalcique en donnant les mêmes silicates de calcium hydratés (C-S-H). Cependant, la réaction est plus lente, car, en présence de C<sub>3</sub>S, le système se trouve dans la zone de sursaturation par rapport au C<sub>2</sub>S. Sa dissolution s'accroît lorsque la quantité de C<sub>3</sub>S est plus faible.

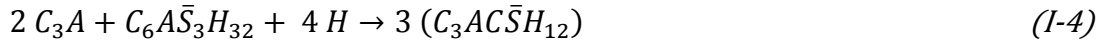
### **1.2.2. Hydratation des phases aluminates**

Les phases aluminates sont principalement composées d'aluminate tricalcique. Le C<sub>3</sub>A est une phase extrêmement réactive et sa réaction avec l'eau est rapide et incontrôlable en absence de gypse. Afin d'éviter ce phénomène, une source de sulfate est ajoutée pour permettre de réguler l'hydratation du C<sub>3</sub>A. Comme pour le silicate tricalcique, il se produit une réaction lente à cinétique variable. Mélangés à l'eau au cours du gâchage, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement aboutissant à la formation d'une solution sursaturée par rapport aux hydrates [16-18]. Les ions se combinent pour former un composé relativement stable (en fonction des conditions) : l'ettringite ou AFt (Equation (I-3)).



Le C<sub>3</sub>A étant en excès par rapport au gypse, ce dernier est donc rapidement consommé jusqu'à épuisement. La solution devient sous-saturée par rapport à l'ettringite, et celle-ci va se

dissoudre et libérer des ions sulfate pour former avec l'aluminate tricalcique excédentaire le monosulfoaluminate de calcium hydraté ou AFm (Equation (I-4)).



La suite des réactions dépend des proportions initiales d'aluminates et de gypse qui déterminent le rapport stœchiométrique des produits formés à l'équilibre. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté va réagir avec le  $C_3A$  en excès pour former des hydrates de moins en moins riches en sulfates. Les hydroaluminates (hydrates hexagonaux) métastables disparaissent au profit de l'hydrogrenat ( $C_3AH_6$ , hydrate cubique).

L'hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ) est similaire à celle du  $C_3A$ . Elle aboutit à la formation de sulfoaluminates et de sulfoferrates de calcium hydratés mais elle est plus lente que celle du  $C_3A$ .

### **I.2.3. Hydratation du ciment : structuration de la pâte de ciment**

L'hydratation du ciment Portland combine les réactions d'hydratation des principaux composants du clinker (décrites ci-dessus), et des composants secondaires. La quantité d'eau théorique nécessaire à l'hydratation complète de tous les composants représente environ 30 % de la masse de ciment [21]. La réactivité relative des phases minérales d'un ciment avec l'eau peut être classée comme suit :  $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$  [21]. L'hydratation des phases cimentaires va suivre les étapes décrites pour les phases aluminates et silicates, cependant les interactions entre les différentes phases vont les rendre plus complexes.

Les mortiers sont des matériaux de construction utilisés pour solidariser les éléments entre eux, assurer la stabilité de l'ouvrage, combler les interstices entre les blocs de construction. Ils peuvent être adjuvantés par des plastifiants, des entraîneurs d'air, des rétenteurs d'eau, des accélérateurs ou des retardateurs de prise, des hydrofuges... Ces différents adjuvants vont maintenant être détaillés dans la partie suivante.

### **I.3. L'adjuvantation des mortiers**

#### **I.3.1. Généralités**

Dès les origines de la fabrication du mortier de ciment Portland, commencent les recherches sur l'incorporation des produits susceptibles d'améliorer certaines propriétés. On cherche à agir sur les temps de prise, la porosité, les caractéristiques mécaniques et la mise en œuvre. Dès 1881, Candlot étudie l'action des accélérateurs et des retardateurs de prise. Le sucre est déjà connu comme retardateur de prise et souvent employé à partir du XX<sup>ème</sup> siècle.

Les qualités demandées aux mortiers sont sans cesse évolutives. Pour parvenir à concurrencer d'autres matériaux et à respecter les cahiers des charges, le recours aux adjuvants s'est généralisé.

Selon la norme NF EN 934-2 [6], les adjuvants sont définis comme des « produits dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5 % de la masse du ciment) aux bétons, mortiers ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications recherchées de telle ou telle de leurs propriétés, à l'état frais ou durci ». Sont donc exclus du domaine des adjuvants au sens de la norme, les produits ajoutés au moment du broyage du clinker ou les produits dont le dosage dépasserait 5 % du ciment. Leur coût n'est pas négligeable, et représente environ 35 % du coût total.

Le rôle des adjuvants est de modifier certaines qualités du mortier telles que sa résistance mécanique, son imperméabilité, sa maniabilité, sa capacité de rétention d'eau, sa résistance au gel... Ils sont classés selon la nature des modifications physico-chimiques apportées au mortier ou au béton [16, 22]. Ainsi selon la norme NF EN 934-2, trois catégories principales se distinguent et font l'objet des paragraphes suivants [6].

##### **I.3.1.1. Les adjuvants modifiant l'ouvrabilité**

Ces adjuvants modifient le comportement rhéologique des bétons, mortiers et coulis à l'état frais, avant le début de prise.

Les *plastifiants*, appelés *réducteurs d'eau*, introduits dans l'eau de gâchage permettent soit d'augmenter la maniabilité sans diminuer les résistances mécaniques, soit de réduire la teneur en eau pour une ouvrabilité constante. Ils améliorent l'aptitude à la déformation et augmentent la compacité des mortiers, tout en réduisant la quantité d'eau introduite. De plus, ils facilitent la mise en place du mortier et réduisent la ségrégation. Ils sont à base de lignosulfonates, de sels d'acides organiques, et de dérivés de mélamine ou naphthalène.

Les *superplastifiants* font partie des adjuvants les plus utilisés avec les plastifiants. Introduits dans un béton, un mortier ou un coulis, ils ont pour fonction principale de

provoquer un fort accroissement de la durée d'ouvrabilité du mélange. Ils permettent de réduire très fortement la quantité d'eau de gâchage (de 15 à 30 %) tout en maintenant la maniabilité. Ce sont en général des produits de synthèse organique, tels que les dérivés de mélamine ou de naphthalène, et depuis quelques années les polyacrylates et polycarboxylates.

#### 1.3.1.2. Les adjuvants modifiant la prise et le durcissement

Ces adjuvants sont des produits chimiques, qui modifient les solubilités, les vitesses de dissolution et l'hydratation des divers constituants des ciments.

Les **accélérateurs de prise** permettent de réduire les temps de prise, pour mettre le béton hors gel, et augmenter la rotation des coffrages. Ils modifient les solubilités des différents constituants du ciment et surtout leur vitesse de dissolution ce qui influe sur le temps de début et de fin de prise. Les constituants sont généralement des dérivés de la soude, de la potasse ou de l'ammoniaque (les adjuvants correspondant à la norme ne contiennent pas de chlore).

L'addition de **retardateurs de prise** engendre une augmentation du temps de début de prise, et une régulation du dégagement de chaleur due à l'hydratation du ciment. Ils sont à base de lignosulfate, d'hydrates de carbone ou d'oxydes de zinc ou de plomb.

Les **accélérateurs de durcissement** permettent d'accroître la vitesse de montée en résistance du béton.

#### 1.3.1.3. Les adjuvants modifiant des propriétés physiques

Les **entraineurs d'air** ont pour objectif d'entraîner, à l'intérieur du béton, des microbulles d'air parfaitement réparties. Ce sont des agents tensio-actifs améliorant la durabilité du béton soumis à l'action du gel et des sels de déverglaçage, et facilitant la mise en œuvre du béton.

Les **hydrofuges de masse** sont ajoutés pour réduire la perméabilité à l'absorption capillaire, et pour réduire l'apparition des efflorescences. Les hydrofuges sont généralement à base d'acides gras ou de leurs dérivés (stéarates de calcium ...).

Les **réteneurs d'eau** ont pour fonction de réguler l'absorption de l'eau par un support et d'augmenter ainsi, l'homogénéité et la stabilité du mélange. Grâce à ces agents, le ressuage est diminué d'environ 50 %, et la rhéologie du matériau frais est améliorée. Par contre, ils diminuent, d'environ 20 %, les résistances à 28 jours par rapport à un béton témoin. Ce sont des agents colloïdaux ou des dérivés celluloses, utilisés pour l'exécution de mélanges retardés ou de mélanges à couler sous l'eau sans délavage.

Tous ces adjuvants sont introduits dans les formulations des mortiers et bétons dans des proportions variables données dans le Tableau I-4. Parmi ces adjuvants, les polysaccharides

ont une action sur le retard de prise, mais aussi sur la rétention d'eau et sur les propriétés rhéologiques, permettant ainsi d'ajuster la maniabilité des matériaux cimentaires.

*Tableau I-4 : Dosage des adjuvants en masse par rapport au ciment.*

| Catégorie                     | Dosage en masse par rapport au ciment (%) |
|-------------------------------|---|
| Réducteurs d'eau              | 0,2 à 0,5                                 |
| Plastifiants                  | 0,3 à 0,5                                 |
| Superplastifiants             | 0,8 à 3                                   |
| Accélérateurs de prise        | 1 à 3                                     |
| Retardateurs de prise         | 0,2 à 0,5                                 |
| Accélérateurs de durcissement | 0,8 à 2                                   |
| Entraîneurs d'air             | 0,05 à 0,2                                |
| Hydrofuge de masse            | 0,5 à 3                                   |
| Rétenteur d'eau               | < 0,8                                     |

### **1.3.2. Les polysaccharides**

Les polysaccharides sont des macromolécules de nature glucidique composées essentiellement d'oses liés par des liaisons glycosidiques. Un ose est une molécule ayant pour formule générale  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , n étant compris entre 3 et 7.

#### *1.3.2.1. La cellulose et les éthers de cellulose*

##### *1.3.2.1.1. La cellulose*

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant et le plus étudié, et elle est utilisée pour un grand nombre d'applications. En 1834, en étudiant la composition chimique du bois, Anselme Payen isole une substance extraite des parois cellulaires végétales, qui peut se décomposer en unités de glucose. Baptisée cellulose, elle est aujourd'hui connue comme principale composante des parois cellulaires de la plupart des plantes. Elle joue également un rôle important dans la fabrication de nombreux produits à base de fibres, tels que le papier, les textiles, les produits pharmaceutiques et les explosifs.

La formule brute de la cellulose est  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  où n est compris entre 200 et 14 000. C'est un homopolymère linéaire constitué d'unités D-anhydroglucopyranose (une forme cyclique du glucose) liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1→4) telles que sur la Figure I-2.

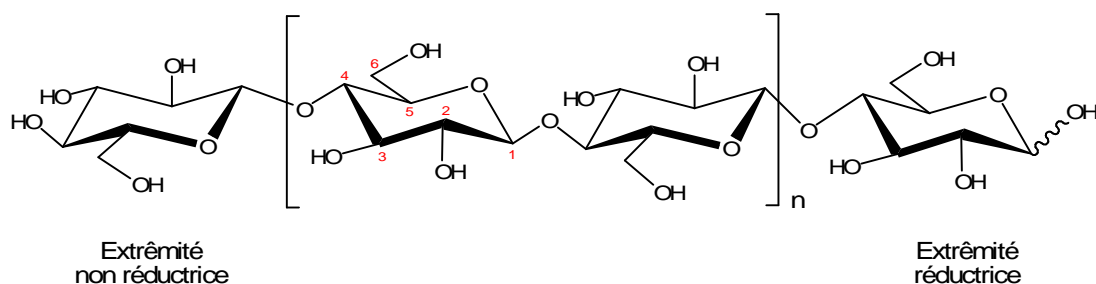


Figure I-2 : Structure de la cellulose.

Le nombre de maillons d'anhydroglucopyranose est désigné par le degré de polymérisation (*DP*). Ce paramètre diffère énormément selon l'origine de la cellulose. Sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Degrés de polymérisation en fonction de l'origine de la cellulose [23].

| Origine de la cellulose                               | Degré de polymérisation |
|---|-------------------------|
| Coton natif   | Jusqu'à 12 000          |
| Linter de coton                                       | 800 – 1 800             |
| Pulpe de bois   | 600 – 1 200             |
| Fibres et filaments de cellulose produits par l'homme | 250 – 500               |
| Poudres de cellulose                                  | 100 – 200               |

Chaque unité d'anhydroglucopyranose, en conformation chaise, porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces polymères s'associent entre eux par des liaisons intra et intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose (Figure I-3.a), la rendant insoluble dans l'eau.

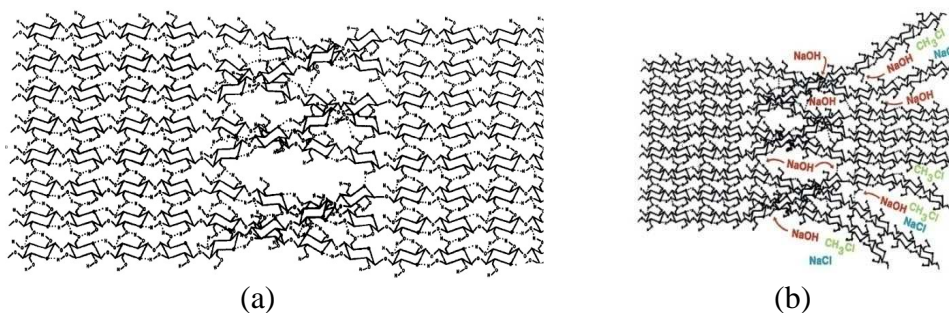
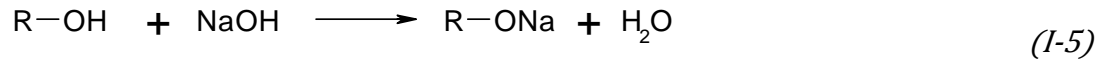


Figure I-3 : Schémas de la cellulose (a) et de la formation de l'alcali-cellulose (b).

La cellulose est un polysaccharide du glucose qui, de par sa conformation linéaire, est insoluble dans l'eau.

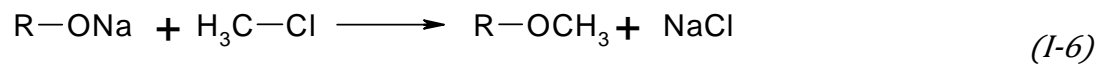
### 1.3.2.1.2. Synthèse des éthers de cellulose

La fabrication des éthers cellulosiques est un processus complexe. En milieu industriel, la matière première utilisée est la cellulose de haute pureté, obtenue à partir de linters de coton ou du bois. Etant insoluble dans l'eau, pour la rendre accessible à une réaction chimique, la cellulose est d'abord finement broyée, puis mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium pour former « l'alcali-cellulose » (Figure I-3.b et Equation (I-5)). Dans les équations, le groupement R est le radical d'anhydroglucopyranose.

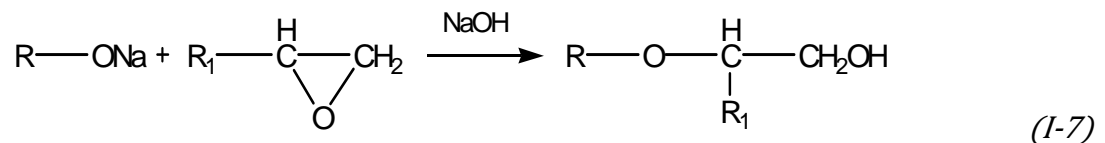


Les éthers de cellulose (EC) peuvent être synthétisés par différentes voies. Cependant, seuls deux procédés sont utilisés à des fins commerciales [24] :

✓ selon la synthèse Williamson, l'alcali-cellulose réagit avec un chlorure d'alkyle (monochlorométhane, par exemple) par substitution nucléophile pour former la méthyle cellulose (Equation (I-6)).



✓ par ouverture nucléophile du cycle d'un oxyde d'alkylène (ou époxyde) avec l'alcali-cellulose (Equation (I-7)). Cette réaction est utilisée pour synthétiser les hydroxyéthyles cellulose ( $R_1 = \text{H}$ ) et hydroxypropyles cellulose ( $R_1 = \text{CH}_3$ ).



### 1.3.2.1.3. Structure des différents éthers de cellulose

En fonction de l'agent d'éthérisation utilisé, différents éthers de cellulose peuvent être synthétisés. Ils sont divisés en deux catégories : les ioniques (contenant des substituants électriquement chargés) et non-ioniques (ayant des substituants électriquement neutres). Dans cette étude, seuls les éthers de cellulose non-ioniques sont utilisés.



Le monochlorométhane est choisi pour générer des groupements méthoxyles (noté  $\text{OCH}_3$ ) et obtenir la méthyle cellulose (MC, Figure I-4).

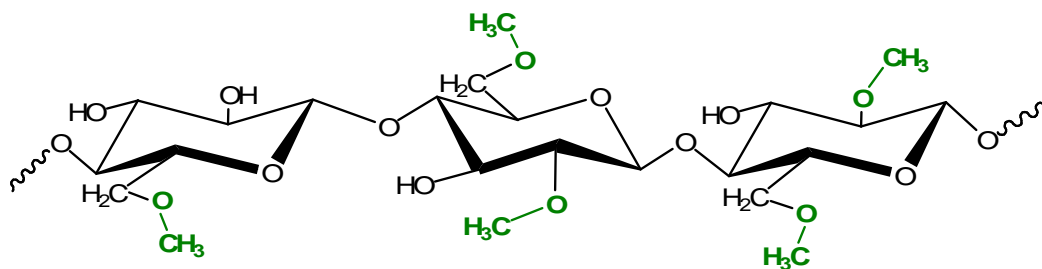


Figure I-4 : Structure de la méthyle cellulose (MC).

L'oxyde d'éthylène est utilisé pour former des groupements hydroxyéthoxyles ( $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ) et synthétiser l'hydroxyéthyle cellulose (HEC, Figure I-5).

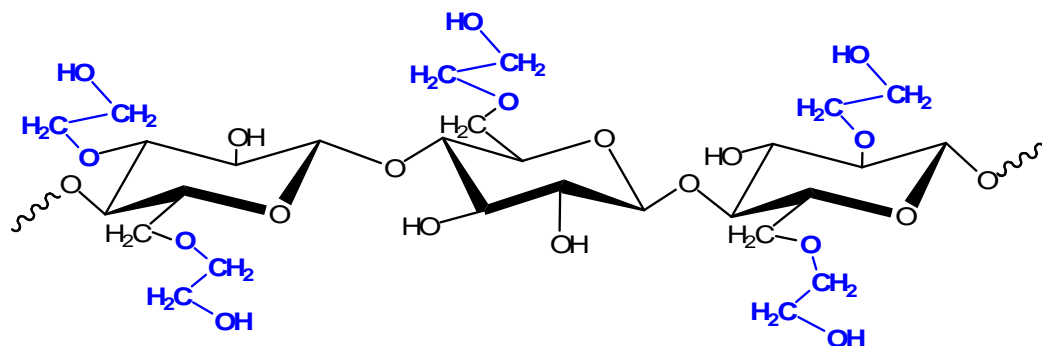


Figure I-5 : Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC).

L'utilisation de l'oxyde d'éthylène associé au monochlorométhane permet la synthèse de la méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC, Figure I-6).

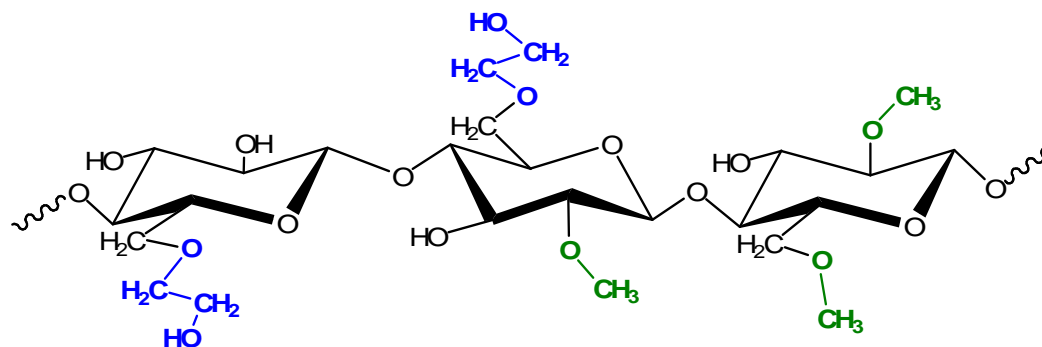


Figure I-6 : Structure de la méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC).

Enfin, le monochlorométhane associé à l'oxyde de propylène permet la formation des groupements méthoxyles et hydroxypropoxyles (notés  $\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$ ) pour synthétiser la méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC, Figure I-7).

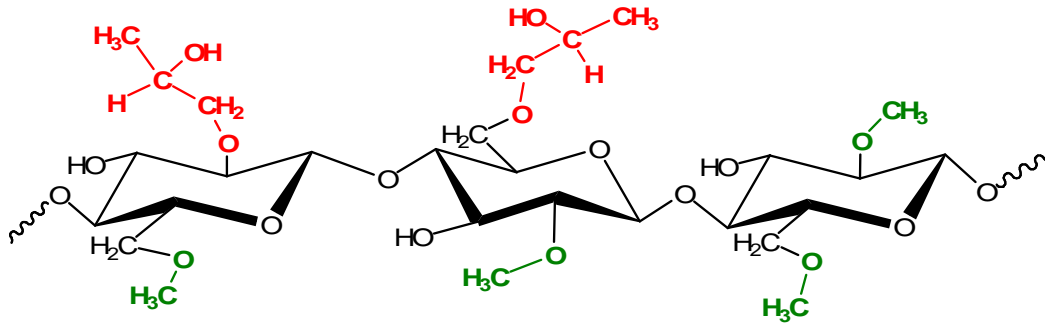


Figure I-7 : Structure de la méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC).

Sur les figures précédentes, le positionnement des substituants sur les motifs d'anhydroglucopyranose est arbitraire.

#### 1.3.2.1.4. Degrés de substitution (*DS*, *MS*, *DP*)

Outre le type de substitution, les éthers de cellulose sont définis par leurs paramètres de substitution :

- ✓ la teneur en groupements hydroxyéthoxyles ( $\% \text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} = 1,386 \times \% \text{OC}_2\text{H}_4$ ) pour les HEC et MHEC ;
- ✓ la teneur en groupements méthoxyles ( $\% \text{OCH}_3$ ) pour les MHEC et MHPC ;
- ✓ la teneur en groupements hydroxypropoxyles ( $\% \text{OC}_3\text{H}_6\text{OH} = 1,293 \times \% \text{OC}_3\text{H}_6$ ) pour les MHPC.

Les adjuvantières préfèrent caractériser les teneurs en substituants par les degrés de substitution [25]. La quantité de groupes éthers greffés sur l'anhydroglucopyranose est déterminée par chromatographie gazeuse après l'action de l'acide iodhydrique [26]. L'acide permet de rompre les liaisons éther formant ainsi des halogénoalcanes qui sont séparés via une analyse chromatographique.

Le **degré de substitution** moyen (*DS*) indique le nombre moyen de groupes hydroxyles substitués par unité d'anhydroglucose. Le *DS* peut avoir des valeurs comprises entre 0 et 3. Par exemple sur la Figure I-6 de la MHEC, les deux derniers motifs d'anhydroglucose présentent deux substitutions, et le premier n'a qu'un seul substituant. Parmi les trois motifs, cinq carbones sont substitués, le *DS* vaut donc 5/3.

Le **module de substitution** (*MS*) quantifie le nombre moyen de moles hydroxypropoxyles ou hydroxyéthoxyles par mole d'anhydroglucose. Contrairement au *DS*, ce paramètre peut avoir des valeurs supérieures à 3. En effet, les groupements peuvent être greffés sur la fonction hydroxyle d'un hydroxypropoxyle ou d'un hydroxyéthoxyle déjà présent.

Les indices précisent à quel groupement substitué se rapporte le degré de substitution (M : méthyle ; HE : hydroxyéthyle ; HP : hydroxypropyle). Selon le type d'éther cellulosique, ces deux paramètres se déduisent des équations suivantes.

**Pour les HEC :**

$$MS_{HE} = \frac{\% OC_2H_4OH}{61} \times \frac{162}{100 - (\% OC_2H_4OH / 1,386)} \quad (I-8)$$

**Pour les MHEC :**

$$DS_M = \frac{\% OCH_3}{31} \times \frac{162}{100 - (\% OC_2H_4OH / 1,386 + \% OCH_3 \times 0,452)} \quad (I-9)$$

$$MS_{HE} = \frac{\% OC_2H_4OH}{61} \times \frac{162}{100 - (\% OC_2H_4OH / 1,386 + \% OCH_3 \times 0,452)} \quad (I-10)$$

**Pour les MHPC :**

$$DS_M = \frac{\% OCH_3}{31} \times \frac{162}{100 - (\% OC_3H_6OH / 1,293 + \% OCH_3 \times 0,452)} \quad (I-11)$$

$$MS_{HP} = \frac{\% OC_3H_6OH}{61} \times \frac{162}{100 - (\% OC_3H_6OH / 1,293 + \% OCH_3 \times 0,452)} \quad (I-12)$$

La conversion entre les teneurs des différents groupements greffés en pourcentage peut également être déterminée via des abaques [27].

Le **degré de polymérisation moyen** ( $DP$ ) définit la longueur d'une chaîne de polymère, c'est-à-dire le nombre d'unités monomères constitutives de cette chaîne. Le degré de polymérisation moyen (en nombre ou en masse) est directement proportionnel à la masse moléculaire moyenne (en nombre ou en masse) du polymère (Equation(I-13)).

$$DP_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0} \quad (I-13)$$

Où  $\bar{M}_n$  est la masse moléculaire moyenne en nombre et  $M_0$  la masse moléculaire de l'unité monomère.

Les éthers de cellulose sont définis par deux paramètres de substitution : le degré de substitution et le module de substitution. Quant au degré de polymérisation, il fournit des informations sur la longueur de la chaîne du polysaccharide.

### 1.3.2.1.5. Masses moléculaires moyennes

La masse moyenne d'un polymère est caractérisée principalement par deux valeurs : la masse moléculaire moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ) et la masse moléculaire moyenne en poids ( $\bar{M}_p$ ). Ces deux paramètres sont exprimés en daltons (1 Da = 1 g.mol<sup>-1</sup>). Le rapport de ces deux valeurs caractérise la dispersion des masses autour de la valeur moyenne, c'est l'indice de polydispersité  $I$  ( $I = \bar{M}_p / \bar{M}_n$ ). Il donne une première idée de la distribution des masses moléculaires des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère parfait, où toutes les macromolécules auraient la même longueur (et donc même masse moléculaire),  $I$  serait égal à 1.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \qquad \bar{M}_p = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \qquad (I-14)$$

$n_i$  représente le nombre de chaque molécule de masse moléculaire  $M_i$ . La somme est effectuée de  $i = 1$  (monomère) à  $i = \infty$ , où  $i$  est le degré de polymérisation.

### 1.3.2.1.6. Comportement rhéologique des solutions

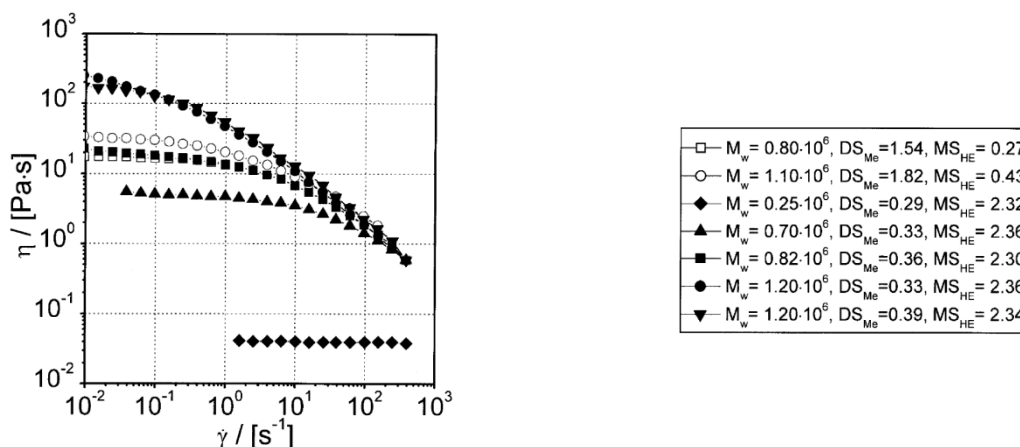
Les propriétés viscoélastiques et la structure des solutions d'éthers de cellulose sont directement liées à leur masse moléculaire moyenne et à leur distribution [28, 29]. La structure moléculaire et la conformation du polymère en solution sont cruciales pour définir leur comportement. La viscosité intrinsèque,  $[\eta]$ , correspond à la viscosité réduite lorsque la concentration de la solution tend vers zéro. Il est utile de noter que cette viscosité intrinsèque n'est pas réellement une viscosité. Son unité est l'inverse d'une concentration. Elle caractérise d'une certaine façon la capacité d'un polymère à augmenter la viscosité du solvant ; elle dépend fortement de la longueur de la chaîne et donc de la masse moléculaire. Elle correspond au cas idéal où les molécules de soluté sont indépendantes les unes des autres. Expérimentalement, la viscosité intrinsèque suit les lois d'échelles empiriques de Mark-Houwink-Sakurada [28] :

$$[\eta] = KM^\alpha \qquad (I-15)$$

Où  $K$  et  $\alpha$  sont des constantes qui varient avec le polymère, le solvant et / ou la température considérés.

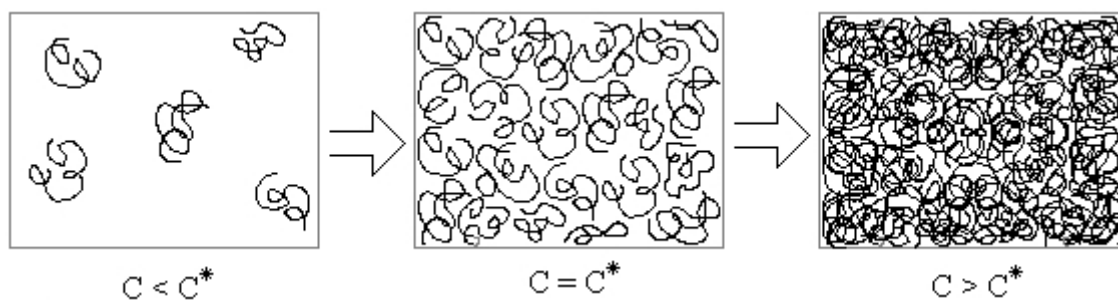
Les dérivés de cellulose en solution ont un comportement non-Newtonien au-dessus d'une contrainte critique [30, 31]. Dans cette région, la viscosité est une fonction décroissante du taux de cisaillement. La fluidification par cisaillement est causée par un désenchevêtrement des pelotes de polymère en solution ou par leur orientation dans la direction du flux. Ce type de comportement est appelé pseudoplastique. Il est d'autant plus marqué pour les polymères

ayant des masses moléculaires élevées (Figure I-8). Pour de faibles valeurs de masses moléculaires, les solutions tendent vers un comportement Newtonien. Certaines d'entre elles peuvent également montrer des comportements thixotropes. Le comportement rhéologique des solutions d'éther de cellulose dépend de la température, du pH et de la présence de sels [30].



**Figure I-8 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des solution de 2 % de MHEC dissoutes dans du  $NaNO_3$  à 0,01 M [29].**

La concentration en polymère est également un paramètre clé. Il existe différents régimes, selon la concentration du polymère en solution. Pour des raisons entropiques, les chaînes de polymère ne sont pas dépliées mais elles se contractent sur elles-mêmes pour former des pelotes. Le domaine de concentration peut être divisé en trois régimes différents : dilué, semi-dilué et concentré [32]. Comme schématisé sur la Figure I-9, lorsque la concentration augmente, la distance entre pelotes diminue. Les faibles concentrations correspondent au régime dilué pour lequel, le rayon de giration ( $R_g$ , distance moyenne entre une extrémité de la chaîne et le centre de masse de la structure) est très petit devant la distance entre deux pelotes. A partir de la concentration critique de recouvrement ( $C^*$ ), il y a contact entre ces dernières. Elle marque la transition entre le régime dilué et le régime semi dilué. Dans le dernier régime, les pelotes de polymère sont très enchevêtrées les unes aux autres.



**Figure I-9 : Intervalles de concentrations définissant le comportement des polymères en solution.**

Lorsque les pelotes s'interpénètrent, elles ne se distinguent plus et on définit la distance moyenne entre les points d'enchevêtrement, notée  $\xi$  (Figure I-10). Cette grandeur est égale à  $R_g$  pour la concentration critique de recouvrement. Elle diminue ensuite lorsque la concentration augmente. Les propriétés du système dépendent de cette grandeur dans le régime semi dilué.



Figure I-10 : Schéma d'une longueur de corrélation, ou maille de réseau ( $\xi$ ).

#### 1.3.2.1.7. Des polymères associatifs

Les polymères associatifs sont généralement des molécules amphiphiles. Les polysaccharides tels que les dérivés de la cellulose et de l'amidon sont greffés par des groupements hydrophiles (hydroxyéthyles, hydroxypropyles) et / ou hydrophobes (méthoxyles). Les polymères associatifs de type « peigne » sont des polymères pour lesquels les groupements hydrophobes sont greffés et répartis sur tout le long de la chaîne principale (Figure I-11) [33, 34]. En milieu aqueux, ces polymères s'associent de façon à minimiser le contact entre l'eau et leurs groupes hydrophobes. Ce processus conduit à des réticulations physiques temporaires qui sont des jonctions hydrophobes intra et intermoléculaires réversibles et ce, même à de très faibles concentrations en polymère. De tels réseaux influencent de façon très significative les comportements rhéologiques Newtonien ou non des solutions aqueuses. Ils font de ces polymères associatifs des additifs modificateurs de rhéologie recherchés dans de nombreuses formulations à base d'eau.

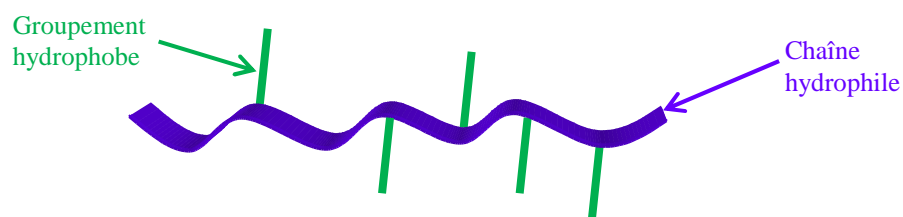


Figure I-11 : Représentation d'un polymère associatif de type peigne.

#### 1.3.2.1.8. Solubilité-gélification

La dissolution, ou au moins le gonflement des éthers cellulose, est une étape indispensable pour leur utilisation. Leur solubilité dépend de leur substitution (type et degré de substitution), de leur degré de polymérisation, de la température (meilleure dissolution pour de faibles températures), du pH, de la force ionique et de la nature des sels en solution [24, 35, 36].

La solubilité des éthers de cellulose est gouvernée par l'architecture, la nature du polymère et en particulier par leur caractère hydrophobe. Les groupements hydrophobes diminuent la solubilité du polymère et augmentent sa capacité à s'agréger. Pour les MHEC et MHPC, l'hydrophobicité augmente avec le *DS* ou lorsque le *MS* diminue. En revanche, pour les HEC, ils sont généralement tous solubles dans l'eau. Concernant l'effet du degré de polymérisation, plus il est faible, meilleure est la solubilité du dérivé cellulosique. Cependant, l'effet de ce paramètre est moins important dans le cas de hauts degrés de polymérisation.

Les sels dissous ont une grande influence sur la solubilité des éthers de cellulose. En particulier, de fortes concentrations en sels les rendent moins solubles. Ils peuvent également influencer sur leur taux de dissolution puisqu'en milieu salin, les chaînes hydrophobes sont contraintes à une plus grande proximité [37]. Cet effet est particulièrement important dans les mortiers dont le temps de prise est accéléré par des quantités élevées de sel. Dans ce cas, l'effet de l'éther de cellulose peut être altéré si sa dissolution n'est pas assez rapide.

Les HEC se dissolvent dans l'eau, quelle que soit la température. Le temps nécessaire à cette dissolution varie avec la masse moléculaire de la molécule. Ces éthers de cellulose sont solubles dans la plupart des solutions salines.

Les méthylcelluloses (MC, MHEC et MHPC) possèdent des propriétés de solubilité uniques en solution. En effet, ces produits sont solubles dans l'eau jusqu'à ce que la température atteigne une certaine valeur, appelée « point de gélification ». Lorsqu'une solution d'éther de cellulose est portée à des températures supérieures à ce point, elle forme un gel. Ce phénomène de gélification est réversible ; les solutions se liquéfient lors du refroidissement. La valeur de cette température pour les méthylcelluloses pures se situe entre 45°C et 60°C. En raison de l'éthérisation mixte (MHEC, MHPC), il est possible de la déplacer vers des températures plus élevées.

Dans le domaine de la construction, les éthers de cellulose semblent être les polysaccharides les mieux adaptés pour augmenter les capacités de rétention d'eau des mortiers. Outre les éthers de cellulose, quelques éthers d'amidons seront également employés dans ce travail. La chimie et l'utilisation de ces polysaccharides font l'objet de la partie suivante.

### 1.3.2.2. L'amidon et les éthers d'amidon

L'amidon est utilisé dans plusieurs domaines du génie civil. Il peut être utilisé pour retarder la prise, pour le maintien de maniabilité des bétons en combinaison avec des superplastifiants mais aussi pour ses propriétés de rétention d'eau. De plus, l'utilisation de dérivés de l'amidon permet de réduire les coûts de formulation puisque la quantité d'éther de cellulose, pour lesquels les coûts ne sont pas négligeables, est abaissée.

#### 1.3.2.2.1. L'amidon

L'amidon (du latin, *fleur de lys*) est un glucide de réserve utilisé par les végétaux supérieurs (graines de céréales et légumineuses) pour stocker de l'énergie au même titre que le glycogène chez les animaux. Ce polysaccharide de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$  est un homopolymère. Il est formé par l'assemblage de très nombreuses unités d'une même molécule : l' $\alpha$ -D-anhydroglucopyranose. Ces « briques » moléculaires sont reliées entre elles par des liaisons glycosidiques entre les carbones 1 et 4, ou 1 et 6, pour former des chaînes simples ou branchées. L'amidon provient de la polycondensation enzymatique du glucose :



Comme la cellulose, l'amidon peut être hydrolysé par catalyse acide. L'eau chaude permet de faire gonfler les grains et d'en séparer les deux constituants : l'amylose et l'amylopectine. Ces deux composants principaux sont synthétisés par des enzymes différentes et leurs proportions varient selon l'origine végétale de l'amidon (Tableau I-6).

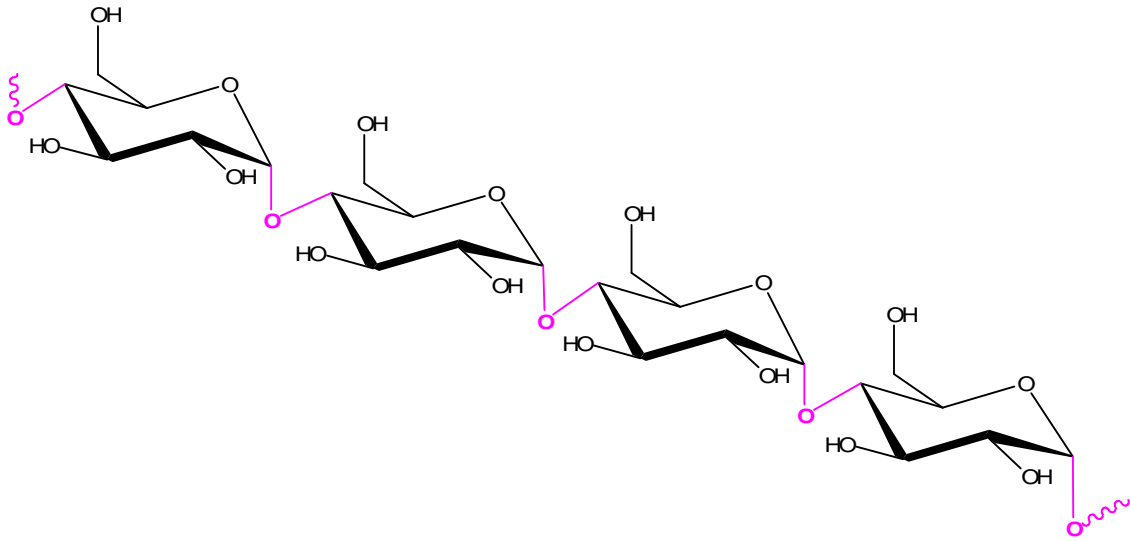
**Tableau I-6 : Teneurs en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [38].**

| Origine de l'amidon | Rapport amylose / amylopectine | Degré de polymérisation moyen |              |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|
|                     |                                | Amylose                       | Amylopectine |
| Maïs                | 27 / 73                        | 1 000                         | 2 000 000    |
| Pomme de terre      | 21 / 79                        | 4 000                         | 2 000 000    |
| Blé                 | 29 / 71                        | 1 000                         | 2 000 000    |
| Maïs cireux         | 0 / 100                        | -                             | 2 000 000    |

**L'amylose** (Figure I-12) est un polymère linéaire, formé d'un enchainement d'environ 600 motifs d'anhydroglucopyranose. L'amylose est abondant dans le monde végétal. Contrairement à la cellulose, il est assimilable par l'homme. Sa masse moléculaire varie entre

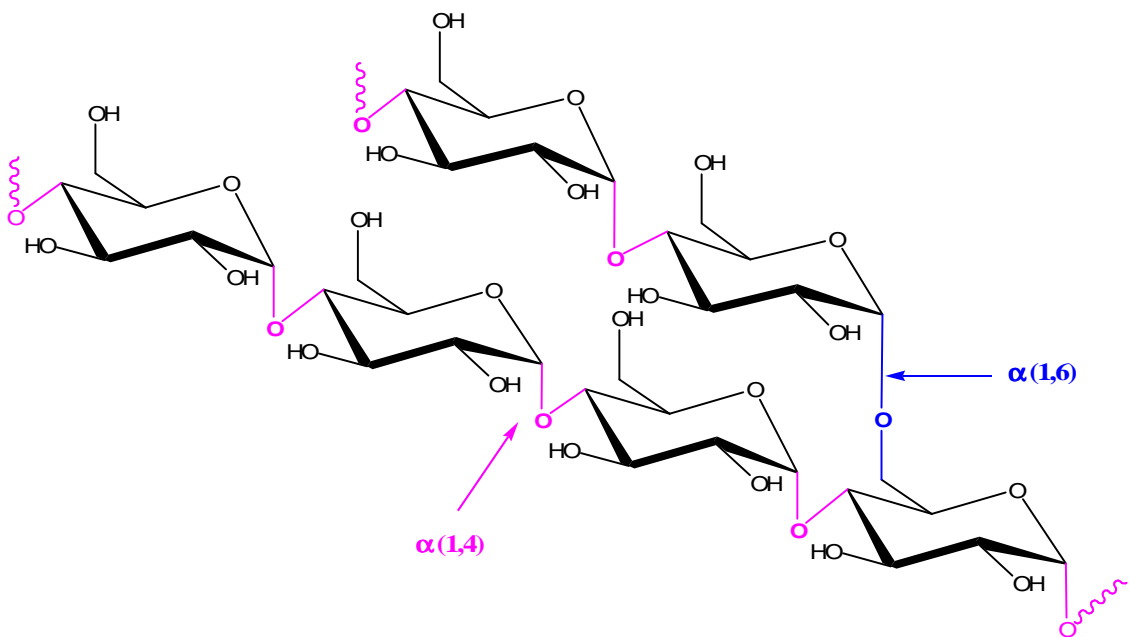


150 000 et 600 000 daltons. Son degré de polymérisation est relativement faible (250 à 6 000).



*Figure I-12 : Structure de l'amylose.*

*L'amylopectine* (Figure I-13) est un polymère ramifié que l'on trouve dans les plantes. Il est constitué d'unités d'anhydroglucopyranose qui sont liées de manière linéaire par des liaisons  $\alpha$  (1-4) alors que les ramifications apparaissent avec des liaisons  $\alpha$  (1-6) tous les 24 à 30 monosaccharides. L'amylopectine est la plus grosse molécule naturelle, et son degré de polymérisation peut aller jusqu'à 2 millions. Sa masse moléculaire peut atteindre  $400 \cdot 10^6$  daltons (environ 100 fois plus que l'amylose).



*Figure I-13 : Structure de l'amylopectine.*

#### *1.3.2.2.2. Synthèse des éthers d'amidon*

Dans le but de modifier les propriétés de l'amidon pour des utilisations spécifiques et pour des applications industrielles, ce biopolymère peut subir des modifications chimiques ou physiques [39]. Comme pour la cellulose, elles sont basées sur la réaction des groupements hydroxyles libres du monomère avec des groupements fonctionnels pour former des dérivés de l'amidon. L'éthérisation, couramment utilisée pour synthétiser des hydroxyalkyles ou carboxyméthyles d'amidon, limite les phénomènes de rétrogradation <sup>1</sup>. La synthèse d'amidons hydroxyéthylés ou hydroxypropylés résulte de l'action de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène sur l'amidon. La réaction peut se dérouler en phase sèche ou aqueuse. Ces dérivés hydroxyalkylés présentent un caractère stabilisant et de meilleures propriétés de gonflement. D'autres éthers d'amidon sont couramment utilisés : les carboxyméthyles d'amidon sont obtenus via l'action d'acide monochloroacétique. L'ajout du groupe carboxyméthyle rend l'amidon moins sensible aux dommages causés par la chaleur et les bactéries, et plus soluble grâce à leur caractère hydrophile.

#### *1.3.2.2.3. Paramètres moléculaires*

Le comportement et les propriétés des éthers d'amidons dépendent du nombre, de la distribution et de la nature des substituants, de l'origine de l'amidon et des conditions de réaction [41-43]. Les degrés de substitution sont similaires à ceux définis pour la cellulose (§ I.3.2.1.4). La source de l'amidon est un paramètre important puisqu'il définit le rapport amylose / amylopectine ainsi que les degrés de polymérisation (directement liés à la masse moléculaire) de ces deux fractions (Tableau I-6).

#### *1.3.2.2.4. Solubilité-gélification*

L'amidon natif est insoluble dans l'eau en-dessous de sa température de gélification à cause des liaisons formées avec les groupements hydroxyles. L'éthérisation permet d'améliorer la solubilité et le gonflement du polymère en solution aqueuse.

L'amidon et ses dérivés sont des molécules très proches de la cellulose et de ses dérivés (seul le type de liaison change). Utilisés pour leur propriété d'épaississant et moins coûteux, ils vont permettre de comparer leurs effets à ceux des dérivés cellulosiques.

---

<sup>1</sup> La recristallisation de l'amidon lors du refroidissement conduit à la formation de régions ordonnées engendrant des hétérogénéités au sein de la matrice amorphe [40]

### **I.3.3. Effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment**

#### **I.3.3.1. Le retard d'hydratation**

Jolicoeur et *al.* [21] ont présenté un état de l'art sur l'hydratation du ciment ainsi que sur l'effet de trois catégories d'adjuvants (les retardateurs, les superplastifiants et réducteurs d'eau, et les agents entraîneurs d'air) sur ce processus. Ces travaux ont montré que les polysaccharides ont un effet sur les propriétés des mortiers à l'état frais et notamment sur la prise.

L'action de plusieurs polymères (éthers de cellulose et dérivés d'amidon) a été mise en évidence par les travaux de Peschard [44-46]. Les études réalisées en milieu dilué et concentré ont montré le pouvoir retardateur ainsi que l'importance de la nature de l'adjuvant. Les éthers de cellulose, l'amidon natif et la dextrine blanche utilisés sont des retardateurs peu efficaces. Par contre, l'éther d'amidon ralentit fortement l'hydratation et la dextrine jaune la bloque pendant une dizaine d'heures. Le blocage engendré par la dextrine semble être due à la formation d'une couche protectrice autour des premiers hydrates formés. En revanche, l'éther d'amidon semble agir sur la croissance des hydrates.

L'effet des amidons et de ses dérivés sur les propriétés des mortiers, notamment sur le retard de prise, a été également étudié par Wolf [47, 48]. Trois types de comportement se distinguent. Les amidons fluidifiés (ayant subi une hydrolyse acide) et certains amidons éthérifiés (à caractère ionique) retardent le début de la prise dès les faibles concentrations. La carboxyméthylation, contrairement à l'hydroxypropylation ne modifie pas le temps de prise. D'autres amidons modifiés ne retardent pas la prise ; l'amidon pré-gélatinisé<sup>2</sup> de pomme de terre accélère même le début de la prise. De plus, le retard d'hydratation est d'autant plus important que le rapport adjuvant / ciment est élevé [45, 47, 48].

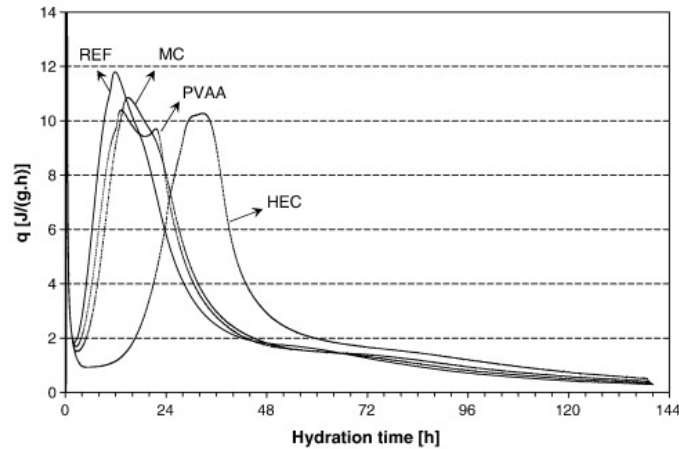
Betioli et *al.* ont mené une étude en calorimétrie isotherme pour étudier l'effet d'une MHEC sur l'hydratation d'une pâte de ciment [49]. L'allure des courbes de dégagement de chaleur est inchangée en présence de cette MHEC. Cependant, ce polymère diminue la quantité de chaleur dégagée pendant la phase dite « d'accélération ». D'autre part, il rallonge la période d'induction.

D'autres études ont porté sur l'influence des éthers de cellulose (MHPC, MC, HEC, dont les paramètres moléculaires ne sont pas connus) sur des pâtes de ciment [50, 51]. Knapen et *al.* ont démontré que la présence de MC et HEC diffère le début de la période dite « d'accélération » de 30 minutes à 5 heures, respectivement [51]. La période d'induction est

---

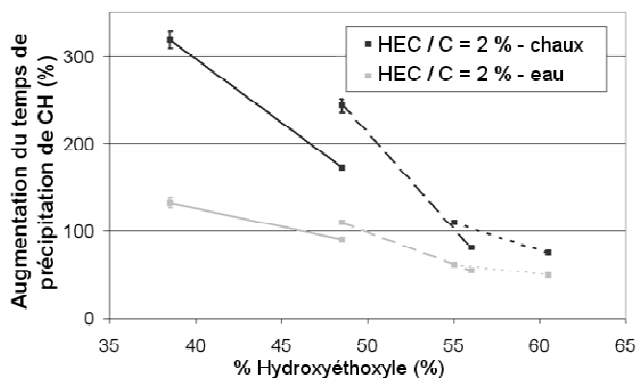
<sup>2</sup> La pré-gélatinisation est une transformation physique du grain d'amidon le rendant soluble dans l'eau froide

rallongée et la vitesse de réaction de l'hydratation est réduite par ces deux éthers cellulosiques (Figure I-14).

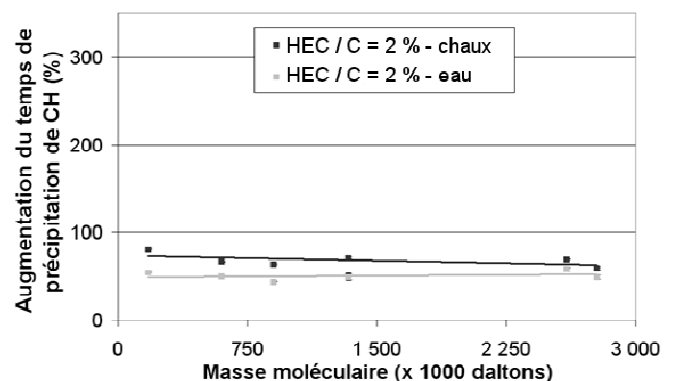


**Figure I-14 :** Quantité de chaleur dégagée pour des pâtes de ciment adjuvanté (latex, HEC et MC) ou non, ayant un rapport  $E / C = 0,45$  [51].

Pourchez et *al.* ont également étudié la modification de la cinétique d'hydratation du ciment induite par ces adjuvants en pâte de ciment et en milieu dilué [52-54]. Dans ces travaux, l'influence des paramètres structuraux des polymères sur le ralentissement de l'hydratation a été mise en avant. Le retard de précipitation de la portlandite est bien plus important pour les HEC que pour les MHEC et les MHPC. Pour tous ces EC, la masse moléculaire moyenne a un impact négligeable par rapport aux degrés de substitution qui sont des paramètres clés du retard d'hydratation du ciment (Figure I-15 et Figure I-16). Les résultats montrent que l'hydratation du ciment est dépendante de la valeur du  $MS_{HE}$  des HEC : plus le  $MS_{HE}$  est petit, plus le retard sera conséquent. Ces conclusions sont en accord avec celles d'études portant sur un nombre restreint de molécules et utilisant le test de pénétration Vicat ou des mesures par ultrasons [55, 56].



**Figure I-15 :** Effet du pourcentage en hydroxyéthoxyyle des HEC sur le temps de précipitation de la portlandite [52].



**Figure I-16 :** Effet de la masse moléculaire moyenne des HEC sur le temps de précipitation de la portlandite [52].

Les tendances s'avèrent identiques pour les MHEC et les MHPC malgré des retards plus faibles et des différences moins importantes entre les molécules [53, 54]. L'effet de la teneur en hydroxypropyle des MHPC diffère en fonction de leur concentration. Finalement, le degré de substitution en méthoxyle est également un paramètre clé du retard de précipitation de la portlandite [53, 54]. Les résultats ont notamment mis en évidence que les influences du pourcentage en hydroxypropyle et en méthoxyle sont indissociables. Il semblerait même qu'un pourcentage seuil en méthoxyle doit être atteint pour que la teneur en hydroxypropyle influence de manière significative l'hydratation du ciment.

Le retard d'hydratation induit par les HEC est plus long que celui observé pour les MHEC et les MHPC. D'autre part, la masse moléculaire moyenne du polymère est un paramètre mineur concernant le ralentissement de l'hydratation des phases silicatées par rapport aux degrés de substitution (*MS* et *DS*).

#### 1.3.3.2. Mécanisme(s) d'action

Jolicoeur et *al.* ont proposé sept mécanismes pour expliquer les interactions entre le ciment et différents adjuvants (superplastifiants, tensioactifs, ...) [21]. Par exemple, pour les sucres, les fonctions polaires (groupes hydroxyles) peuvent interagir avec les phases hydratées qui sont très polaires via des liaisons hydrogènes et des forces électrostatiques.

Pour expliquer les phénomènes engendrés par les agents retardateurs, des travaux se sont attardés sur les mécanismes d'interaction [45, 46, 52-54, 57-59]. Peschard et *al.* ont étudié l'effet des polysaccharides (dérivés de la cellulose et de l'amidon) sur la cinétique d'hydratation du ciment et ont proposé trois mécanismes d'action en fonction du polymère [45, 46]. Le premier scénario est que l'adjuvant reste dans la phase aqueuse limitant ainsi le pouvoir retardateur de celui-ci. Le suivi de la quantité de polymère restante en solution, a permis de démontrer que plus cette quantité est faible, meilleure est l'efficacité du polymère sur le retard. Le polymère pourrait être adsorbé sur les hydrates formant ainsi une couche protectrice. Cette hypothèse constitue le second mécanisme envisageable. Finalement, le polysaccharide pourrait inhiber la croissance ou bloquer de façon sélective certains sites réactionnels. Néanmoins, aucun mécanisme n'a pu être rigoureusement démontré.

D'autres études ont clairement mis en évidence le mécanisme d'action des éthers de cellulose. La dégradation des polymères est un paramètre crucial. En effet, lorsqu'ils se dégradent, certains d'entre eux forment des ions carboxylates, molécules susceptibles de générer des retards conséquents [44, 60]. Malgré des valeurs élevées de pH dans le ciment, les

éthers de cellulose apparaissent très stables en milieu alcalin, peu de produits de dégradation de ces polysaccharides sont présents [61]. Le mécanisme d'action de ralentissement des EC a été mis en évidence en passant par des systèmes simplifiés (phases pures de  $C_3S$  et  $C_3A$ ). En présence de dérivés cellulosiques, la dissolution des phases anhydres du ciment n'est pas bloquée alors que l'étape de précipitation des phases hydratées est ralentie. En absence de source de sulfates, l'hydratation du  $C_3A$  conduit à la formation d'hydroaluminates de calcium. Les EC ayant une forte capacité d'adsorption sur ces hydrates, ils perturbent le processus de germination-croissance de ces phases hydratées. A contrario, en présence d'une source de gypse, les adjuvants ont un faible impact sur la précipitation de l'ettringite. Quant aux phases silicatées, et notamment le  $C_3S$ , les EC agissent sur la précipitation de la portlandite et des C-S-H (Figure I-17).

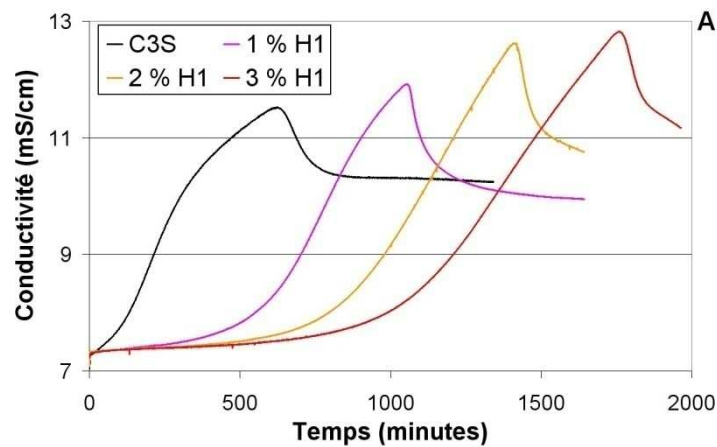


Figure I-17 : Hydratation du  $C_3S$  en présence d'un HEC en solution de chaux saturée [54].

Le mécanisme d'action envisageable pour l'hydratation peut se décrire tel que sur la Figure I-18. Tout d'abord, la quantité de germes initiaux de C-S-H est légèrement diminuée ( $t_1$ ). Ensuite, les EC augmentent le temps nécessaire à la formation de la couche de C-S-H autour du grain anhydre et modifient le mode de croissance des C-S-H (ralentissement de la vitesse de croissance parallèle à la surface du grain,  $t_2$ ). Ainsi, le temps nécessaire à recouvrir le grain de  $C_3S$  par les C-S-H est allongé. Une fois formée, cette couche est beaucoup plus épaisse qu'en absence d'adjuvant ( $t_3$ ).

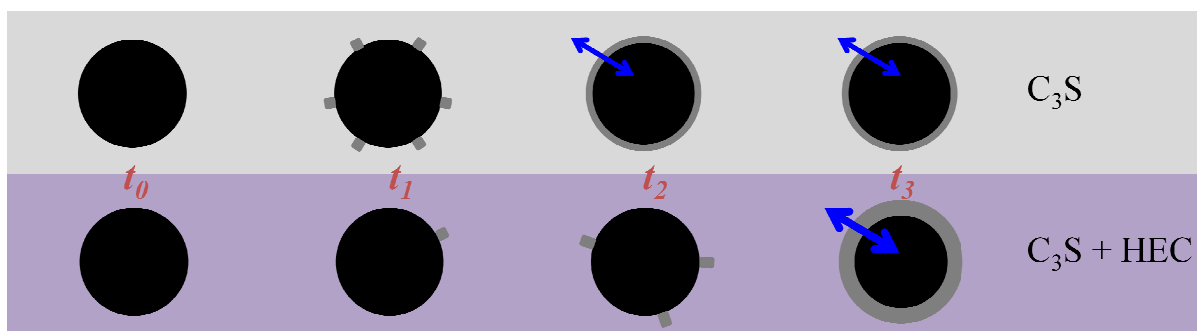


Figure I-18 : Mécanisme d'action d'un HEC sur l'hydratation du  $C_3S$  [54].

De même, les EC s'adsorbent sur les sites (de type Ca-OH) de la portlandite, ralentissant sa précipitation. De plus, la morphologie des hydrates formés en pâte pure de  $C_3S$  est affectée par la présence de MHPC alors que l'effet sur une pâte pure de  $C_3A$  semble nul (Silva et al. [50]).

Par conséquent, l'hydratation du ciment est ralentie par les EC à cause de leur effet inhibiteur sur la croissance des C-S-H, de la portlandite et des hydroaluminates de calcium qui augmente avec leur capacité à s'adsorber sur ces hydrates. Cette affinité serait directement liée aux nombres de sites hydroxyles résiduels des EC (capacité à former des liaisons hydrogènes) et par conséquent de leurs degrés de substitution.

Quant au mécanisme d'action des amidons sur le retard d'hydratation du ciment, Wolf a montré que l'action retardatrice des amidons dépend du type de ciment utilisé [47]. En effet, l'amidon réagit en priorité avec l'ettringite formée pendant les premiers instants de l'hydratation. Ainsi, une partie de l'amidon se retrouve « piégée » par les premiers hydrates formés. Par la suite, il va bloquer l'hydratation du  $C_3S$ . Le retard sera donc d'autant plus important que le ciment est riche en  $C_3S$  et pauvre en  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Peschard et al. [44, 45] ont démontré que la décomposition en milieu alcalin de certains amidons tels que l'amidon natif et les dextrines favorise le retard d'hydratation du ciment. L'éther d'amidon étudié, stable en milieu alcalin, semble agir sur la croissance cristalline des hydrates soit par blocage sélectif des sites réactionnels soit par inhibition de la croissance des hydrates.

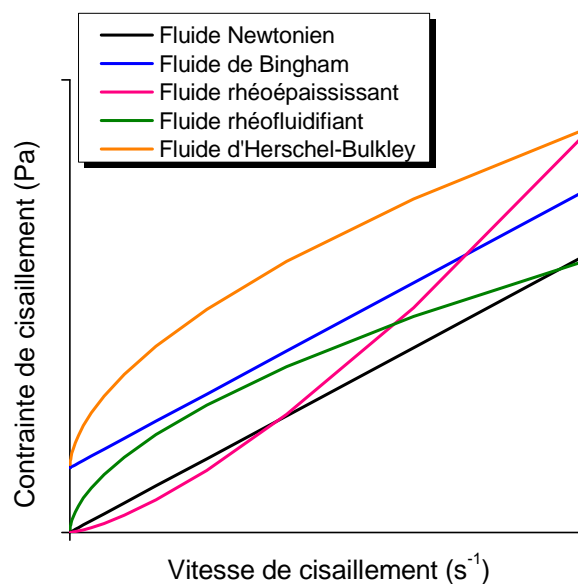
Les interactions entre les éthers de cellulose et la matrice cimentaire ont fait l'objet d'études qui indiquent que ces adjuvants présentent un effet inhibiteur important sur la germination-croissance de certains hydrates comme les hydroaluminates de calcium, les silicates de calcium hydratés et la portlandite. Cet effet est d'autant plus marqué que la capacité des adjuvants à s'adsorber est grande.

### 1.3.4. Le comportement rhéologique des mortiers adjuvés

Mentionnés en début de chapitre, de nombreux facteurs influencent les propriétés des mortiers à l'état frais, en particulier leur comportement rhéologique et leur maniabilité. La diversité des adjuvés destinés à modifier les propriétés d'écoulement des matériaux de construction a rendu indispensable la rhéologie. Elle permet de prévoir l'écoulement de ces matériaux et également de sélectionner le type et la quantité d'adjuvés organiques ou minéraux à ajouter dans les matériaux pour répondre aux exigences de conception des chantiers. Prévoir le comportement rhéologique d'un matériau a donc un double enjeu : environnemental (la substitution du ciment par des additions minérales réduit les émissions de dioxyde de carbone) et économique (coût des adjuvés ...).

#### 1.3.4.1. Rhéologie des matériaux cimentaires

La rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement de la matière. Elle a pour objectif de relier la contrainte de cisaillement avec la vitesse de cisaillement. Pour les matériaux cimentaires, elle peut être utilisée pour décrire leur consistance et leur écoulement à l'état frais. Différents comportements rhéologiques se distinguent (Figure I-19).



*Figure I-19 : Courbes d'écoulement de différents modèles utilisés pour caractériser les fluides (échelle linéaire).*

Pour les fluides Newtoniens, il existe une proportionnalité entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  (en Pa) et la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (en s<sup>-1</sup>), selon l'expression :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (I-17)$$

Dans ce cas, où l'écoulement est le plus simple, la viscosité dynamique  $\eta$  (en Pa.s) est indépendante de la vitesse de cisaillement.



Les pâtes de ciment suivent rarement ce comportement idéal. Les fluides non-Newtoniens sont des fluides ayant une viscosité apparente qui varie avec le gradient de vitesse. Ce type de comportement est donc obtenu dès que les éléments du fluide conservent une énergie propre qui varie avec la vitesse de cisaillement [62]. Deux types de comportements se distinguent : les fluides rhéofluidifiants (ou d'Ostwald), et les fluides rhéoépaississants. Pour les fluides rhéofluidifiants ( $\tau = K\dot{\gamma}^n$ ,  $n < 1$ ), la viscosité plastique décroît avec la vitesse de cisaillement, le rhéogramme présente une concavité tournée vers le bas. Dans le cas contraire, des fluides sont dits à comportement rhéoépaississant ( $\tau = K\dot{\gamma}^n$ ,  $n > 1$ ), lorsque le cisaillement croît, le fluide devient plus visqueux donc plus « épais ».

Les matériaux à base de ciment sont capables de rester au repos, sans s'écouler sous leur propre gravité, et pendant la prise, ils développent leurs rigidités et leurs résistances mécaniques. Le modèle de Bingham (Equation (I-19)) est considéré comme le plus simple et le plus souvent choisi pour décrire leurs comportements rhéologiques [63].

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (I-18)$$

où  $\eta_p$  est la viscosité plastique du fluide et  $\tau_0$  est le seuil d'écoulement. Le matériau est un solide élastique lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, et s'écoule pour des valeurs plus élevées. Tous les mortiers et pâtes de ciment ne suivent pas toujours ce cas idéal. Herschel et Bulkley ont développé un modèle pour les milieux complexes [64]. Ils ont proposé une loi puissance dérivée du modèle viscoplastique de Bingham dans lequel  $K$  est le coefficient de consistance (en  $\text{Pa.s}^n$ ) et  $n$  est l'indice d'écoulement (sans dimension).

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (I-19)$$

Dans cette relation, lorsque  $n = 1$ , le modèle se réduit à celui de Bingham. Lorsque le seuil d'écoulement est négligeable ou nul, il se réduit à une simple loi puissance (modèle d'Ostwald de Waele [65]). La valeur de l'indice d'écoulement permet de savoir si le matériau est rhéofluidifiant ( $0 < n < 1$ ) ou rhéoépaississant ( $n > 1$ ).

Il existe d'autres modèles tels que ceux de Casson, Bingham modifié, Sisko et Williamson pour décrire l'écoulement des matériaux cimentaires. Cependant, ces derniers conviennent plus ou moins à la description de l'écoulement des pâtes de ciment [66, 67]. Les résultats de seuil d'écoulement et de viscosité plastique diffèrent d'un modèle à l'autre. Nehdi et *al.* concluent que selon la plage de vitesse de cisaillement et le matériel utilisé, c'est à l'utilisateur que revient le choix du modèle le plus adapté [67].

Le comportement rhéologique des matériaux cimentaires (pâtes de ciment, mortiers et bétons) est étudié depuis de nombreuses années [68]. Les techniques de mesures doivent être adaptées en fonction du matériau étudié. L'étude sur les bétons et les mortiers nécessite des

outils spécifiques à cause de la granulométrie du sable ou des granulats utilisés. En effet, il est conseillé d'utiliser un entrefer dont la taille est 10 à 100 fois supérieure au diamètre moyen des particules les plus grosses [68]. D'autres phénomènes tels que la sédimentation, sont des paramètres à ne pas négliger pour le choix des mobiles.

Une autre caractéristique de certains matériaux est la dépendance de leur comportement avec le temps : cette propriété est appelée thixotropie. Un matériau est dit thixotrope lorsque :

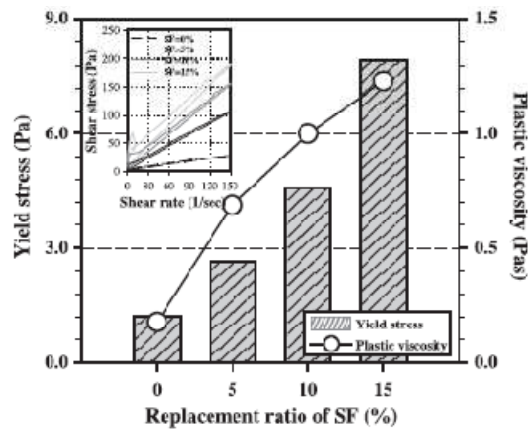
- ✓ laissé au repos, il va se restructurer jusqu'à retrouver son état initial ;
- ✓ sous contrainte constante, suffisamment élevée pour casser la structure atteinte au repos, il va se déstructurer jusqu'à son état liquide.

L'ajout d'adjuvants a un effet sur les propriétés rhéologiques des mortiers. Ces dernières doivent être maîtrisées pour pouvoir les ajuster en fonction de l'application des matériaux.

#### 1.3.4.2. Effet de la formulation d'un mortier sur sa rhéologie

Divers adjuvants organiques ou additions minérales peuvent être introduits dans les matériaux cimentaires. La plupart ont des effets sur les propriétés rhéologiques et donc sur la maniabilité des matériaux cimentaires. Ceci a fait l'objet de nombreux travaux qui vont être résumés ci-après.

Les additions minérales telles que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes, et les fumées de silice sont couramment utilisées pour améliorer la résistance, la durabilité et la fluidité des matériaux cimentaires. Ces additions affectent la rhéologie du matériau à l'état frais, ce qui a une conséquence directe sur ses propriétés à l'état durci. En effet, leur introduction a pour effet d'augmenter plus ou moins les valeurs du seuil d'écoulement et de la viscosité, et ce, en fonction de la nature et de la quantité de l'addition [69, 70]. Comme l'indique la Figure I-20, Park et *al.* ont montré que la substitution du ciment par des fumées de silice permet d'augmenter le seuil d'écoulement et la viscosité [69].



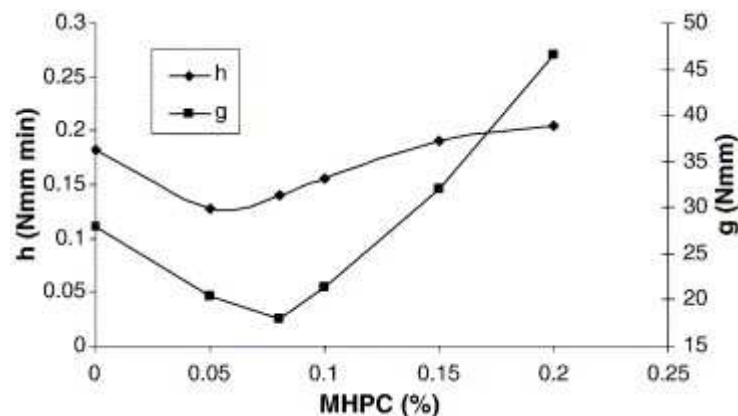
**Figure I-20 : Effet de la substitution du ciment par des fumées de silice sur les paramètres rhéologiques des pâtes de ciment [69].**

Parmi les adjuvants organiques, les superplastifiants sont largement utilisés pour leur capacité à améliorer la fluidité des mortiers et bétons et leur mécanisme d'action est connu. Leur ajout dans ces systèmes diminue le seuil d'écoulement, la viscosité et la thixotropie des matériaux [16, 71]. Le mécanisme d'action de ces molécules a été discuté par de nombreux auteurs [72-74]. Il peut être résumé de la manière suivante. Dans un premier temps, le superplastifiant s'adsorbe à la surface des grains de ciment laissant ainsi ses surfaces électriquement négatives. Les polymères qui s'adsorberont peu auront de faibles effets sur la rhéologie du matériau. Le potentiel de surface génère une répulsion électrostatique entre les grains de ciment voisins favorisant la défloculation et la dispersion de ces particules. De plus, les interactions stériques contribuent à cette défloculation.

L'efficacité d'un superplastifiant dépend de sa masse moléculaire, de sa concentration, de sa densité de charge, de sa structure, du type de ciment, du rapport E / C et de la présence d'autres adjuvants [16, 72].

Quant aux dérivés cellulosiques (MHEC, MHPC, et HEC), ils sont moins étudiés du point de vue de leur effet sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires. Plusieurs auteurs ont tout de même démontré que l'ajout de ces polymères a des répercussions sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de ces matériaux [49, 75-80]. Lachemi *et al.* et Khayat ont étudié l'effet de plusieurs agents viscosants et épaississants (EC, polysaccharides d'origine microbienne tels que la gomme welan, copolymères à base d'acrylique...) sur les propriétés rhéologiques des mortiers [75, 76]. Cette catégorie d'adjuvants augmente la viscosité apparente des matériaux car, selon les auteurs, ils diminuent la ségrégation entre les différents composés du mortier. Ils améliorent leur homogénéité et leurs caractéristiques à l'état durci.

Paiva *et al.* ont étudié l'effet d'une MHPC (structure chimique non communiquée) sur les paramètres rhéologiques déterminés par le modèle de Bingham des mortiers [77, 78]. Ils ont noté une chute de la viscosité plastique ( $h$ ) et du seuil d'écoulement ( $g$ ) pour de faibles concentrations de MHPC (entre 0,05 % et 0,08 %, Figure I-21). Ils expliquent cette chute de viscosité par l'alignement des chaînes de polymères avec l'écoulement et à l'entraînement d'air durant les étapes de malaxage. En revanche, une augmentation de la concentration en MHPC a pour effet d'augmenter les valeurs du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique démontrant ainsi le caractère viscosant de ce polymère. D'après Paiva *et al.*, ces dérivés cellulosiques de hauts poids moléculaires fixent les molécules d'eau, réduisant ainsi la quantité d'eau libre dans le milieu et augmentant la viscosité apparente du matériau.



**Figure I-21 : Effet d'une MHPC sur les paramètres rhéologiques ( $h$  : viscosité plastique ;  $g$  : seuil d'écoulement) selon Paiva *et al* [77].**

Dans leur étude portant sur l'influence des adjuvants (un éther de cellulose, un plastifiant et un entraîneur d'air) sur le comportement rhéologique des mortiers de chaux aérienne, Seabra *et al.* ont eux aussi observé l'effet d'une MHPC [79]. Leurs conclusions sont similaires à celles de Paiva. Cependant, ils ont également noté qu'après agitation, l'entraînement d'air et l'alignement des molécules de MHPC conduisent à la fluidification du matériau.

Betioli *et al.* ont examiné l'effet d'une MHEC sur les propriétés des pâtes de ciment depuis l'état frais jusqu'à l'état durci pour évaluer son impact sur la consolidation de ces matériaux cimentaires [49]. Son effet sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment a été étudié grâce à la rhéologie dynamique (application d'une déformation sinusoïdale). L'introduction de ce polymère engendre une augmentation de la déformation critique correspondant au moment où le comportement du matériau devient non-linéaire. Lorsque le polymère est présent dans le système, les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogènes sont à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel responsable d'une viscosité plus élevée [76, 81]. En considérant que la MHEC s'adsorbe sur les particules de ciment et sur les C-S-H,

le gel éloigne donc les particules les unes des autres augmentant la déformation critique. Plus la concentration en MHEC est élevée, plus la suspension est stable grâce aux répulsions stériques. D'autre part, le seuil d'écoulement en présence d'éther de cellulose est légèrement plus élevé que celui du matériau référence.

Pourchez a étudié l'impact de quelques éthers de cellulose (2 HEC et 2 MHEC) sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment [54]. D'après les travaux de Goto, le seuil d'écoulement est corrélé à la maniabilité du matériau [82]. Pour un taux de gâchage identique ( $E/C = 1$ ), la maniabilité varie d'un éther de cellulose à l'autre. Plus sa masse moléculaire et sa concentration sont élevées, meilleure est la maniabilité du matériau frais.

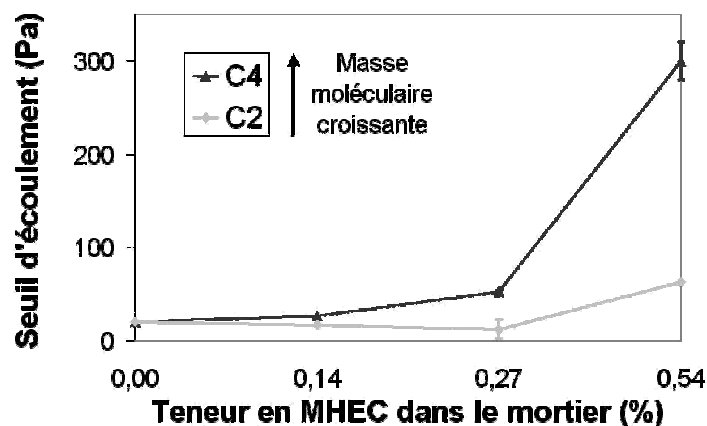
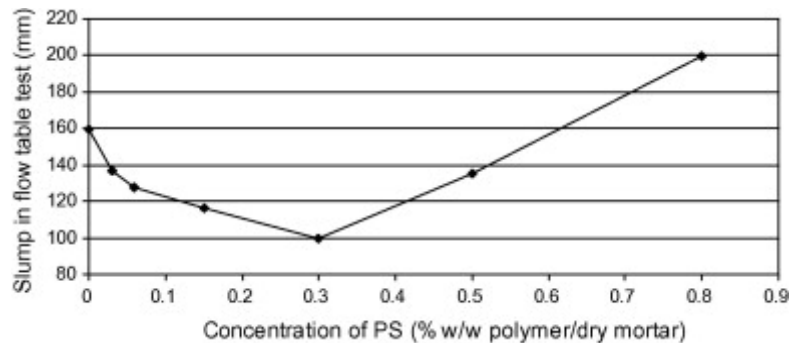


Figure I-22 : Effet de la teneur en MHEC sur le seuil d'écoulement [54].

L'hypothèse émise est que le polymère forme un réseau tridimensionnel, qui est d'autant plus rigide que la masse moléculaire du polymère est élevée. Le seuil d'écoulement représente donc la force nécessaire pour casser ce réseau. La nature chimique du polysaccharide semble également jouer un rôle clé. En effet, la structure associative de ces molécules est constituée de nœuds de réticulation issus des interactions entre la chaîne principale hydrophile et les groupements hydrophobes greffés [33]. Ces nœuds sont donc plus nombreux pour des polymères ayant des groupements hydrophiles et hydrophobes (tels que les MHEC et les MHPC).

Les dérivés de l'amidon peuvent être employés comme des agents viscosants dans les mortiers [45, 83]. Leur action est influencée par plusieurs facteurs : le type et les propriétés du liant, le malaxage, les procédures expérimentales et la présence d'autres additions. De plus, la masse moléculaire de l'amidon semble être un paramètre crucial. Les polymères à fortes masses moléculaires s'agglomèrent ce qui viscosifie le mortier. Au contraire, les polymères de faibles masses moléculaires s'adsorbent facilement sur les particules du liant, générant ainsi des répulsions stériques entre les particules et fluidifiant le système [84, 85]. L'effet des

amidons sur les propriétés des mortiers à base de chaux à l'état frais (consistance, rétention d'eau, temps de prise, densité, air entrainé) a été étudié par Izaguirre [86]. Le comportement des mortiers contenant des dérivés de l'amidon dépend fortement de la concentration en adjuvant (Figure I-23).



*Figure I-23 : Effet de la concentration en amidon de pomme de terre (PS) sur la maniabilité des mortiers [86].*

Pour de faibles concentrations, le polymère se comporte comme un agent flocculant donnant lieu à des interactions entre les particules de chaux et de polymère. De plus, l'effet épaississant conduit à une augmentation des valeurs de viscosités et à une diminution de la maniabilité et de l'adhérence du matériau (Figure I-23). En revanche, pour des concentrations supérieures à 0,3 %, le comportement du polymère est proche de celui d'un plastifiant. En effet, la présence d'une quantité importante de polymère favorise l'encombrement stérique menant à une dispersion des particules. En conséquent, le mortier est plus fluide et ses propriétés d'adhérence sont améliorées.

Les dérivés de cellulose et de l'amidon sont couramment utilisés comme agents viscosants dans les mortiers. Cependant, ils ont des impacts différents sur le comportement rhéologique. Pour améliorer la viscosité d'un matériau en ajoutant des éthers de cellulose, leur concentration doit dépasser un certain seuil (relatif à la composition du matériau). Au contraire, pour les dérivés de l'amidon, il existe une valeur seuil au-dessus de laquelle leur action tend à se rapprocher de celles des plastifiants.

Aujourd'hui, les effets de ces dérivés cellulosiques sur le comportement rhéologiques des mortiers restent mal connus.

## 1.4. La rétention d'eau

Comme définie dans le paragraphe I.1.3., la rétention d'eau est la capacité d'un mortier à conserver son eau de gâchage lors d'un contact avec un substrat plus ou moins perméable. Elle permet au matériau cimentaire de s'hydrater dans les meilleures conditions possibles pour ensuite présenter de bonnes propriétés à l'état durci.

### 1.4.1. Effet des adjuvants sur la rétention d'eau des mortiers

Les éthers de cellulose sont utilisés dans les formulations de mortiers pour leur capacité à augmenter leur rétention d'eau. Malgré le peu d'études portant sur l'effet de ces polymères sur les propriétés de rétention d'eau d'un mortier, des auteurs ont approfondi l'impact de certains adjuvants [16, 47, 48, 53, 54, 86-93].

#### 1.4.1.1. Effet de la chaux

Sebaïbi et *al.* ont étudié l'influence des paramètres physico-chimiques de la chaux et de sa quantité introduite dans la formulation, sur la rétention d'eau de mortiers à base de ciment, de sable, et de chaux [87, 88]. Cette dernière améliore peu les résistances mécaniques des revêtements, mais elle contribue considérablement à retenir l'eau. Les mortiers ont été préparés tels que leur maniabilité soit identique, en ajustant la quantité d'eau introduite en fonction du type de chaux utilisée. Les mortiers contenant de faibles quantités de chaux (2 % massique de la quantité totale de liant) présentent les meilleures résistances mécaniques. Malgré de faibles pourcentages, la rétention d'eau évolue, en passant par un maximum, en fonction de l'origine et de la surface spécifique de la chaux (Figure I-24).

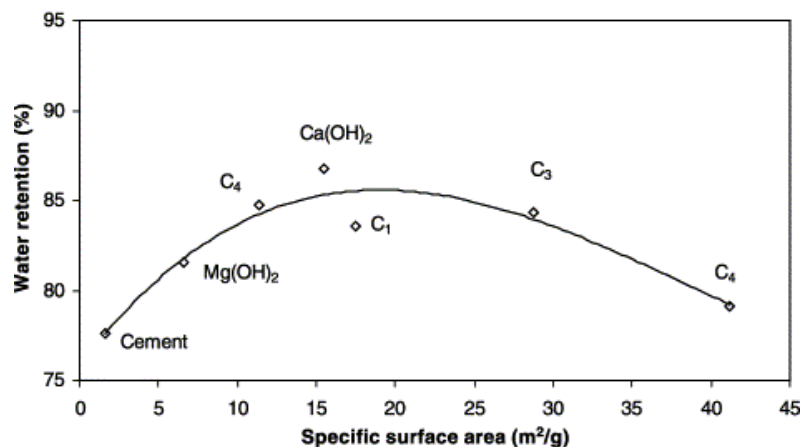


Figure I-24 : Effet de la surface spécifique de la chaux sur la rétention d'eau d'un mortier [87].

Pour ce type de mortier, les auteurs ont démontré que les mouvements d'eau ne sont pas uniquement liés à la surface spécifique mais à un effet concomitant entre la nature chimique et la morphologie de la chaux. Dès que la proportion de chaux augmente, il semble difficile

d'établir des relations entre les paramètres physico-chimiques ou la quantité de chaux et la capacité de rétention d'eau du mortier. En effet, il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre la chaux, le ciment et l'eau. Celles-ci entraînent des phénomènes de floculation des particules solides, ce qui piège l'air et l'eau de différentes façons selon le type de liant utilisé.

#### 1.4.1.2. Les latex

Dans les composites mortiers-polymères, les latex sont utilisés pour améliorer les propriétés du matériau aux états frais et durci. Afridi et *al.* ont étudié l'effet de quelques latex (EVA = latex constitué d'un cœur en éthylène / acétate de vinyle et VA / VeoVa = latex constitué d'un cœur en éthylène / acétate de vinyle / acétate versatate) sur la rétention d'eau du mortier à l'état frais et de ses propriétés d'adhésion à l'état durci [89]. Leurs travaux ont mis en évidence l'influence de ce type d'adjuvant sur la capacité à retenir l'eau. Avant le malaxage, une émulsion de silicone (agent anti-moussant) a été ajoutée aux adjuvants avec un ratio de 0,7 %. Quel que soit le type de latex (sous forme de poudre ou d'émulsion), les résultats sont similaires : la rétention d'eau passe de 70 % pour le mortier non-adjuvanté à des valeurs comprises entre 94 et 99 % pour les mortiers adjuvantés. Le rapport polymère / ciment est un paramètre important : plus il est élevé, meilleure est la rétention d'eau. Ils ont mis en avant trois raisons pouvant expliquer ces phénomènes [16] :

- ✓ plus la quantité de polymère augmente, plus la viscosité de l'eau de gâchage augmente, ce qui diminue la capacité de la phase aqueuse à être absorbée par le support. En effet, Wagner a montré que la quantité d'eau absorbée par un carreau en céramique diminue lorsque la viscosité d'une solution de méthyle cellulose augmente [90].
- ✓ l'augmentation des propriétés colloïdales hydrophiles des adjuvants ;
- ✓ le ralentissement de l'évaporation de l'eau grâce à la formation d'un film de polymère [90].

#### 1.4.1.3. Les éthers de cellulose

Capener a étudié l'influence de différents adjuvants organiques (entraîneur d'air, MHEC, latex) sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci d'un mortier [91, 92]. Parmi elles, la rétention d'eau a été étudiée pour des systèmes à base de ciment et d'autres à base de chaux / ciment. Pour les matériaux à base de ciment, même pour de faibles concentrations en MHEC (0,1 % par rapport au ciment), la rétention d'eau du mortier est légèrement améliorée. Lorsque la concentration en MHEC s'élève à 0,6 % par rapport au ciment, la rétention d'eau atteint 97 %. En revanche pour les mortiers à base de chaux, de faibles dosages d'éther de cellulose ( $P / C = 0,1 \%$ ) conduisent à réduire légèrement la rétention d'eau. Pour des concentrations plus élevées ( $P / C = 0,6 \%$ ), les valeurs se rapprochent de celles du mortier à

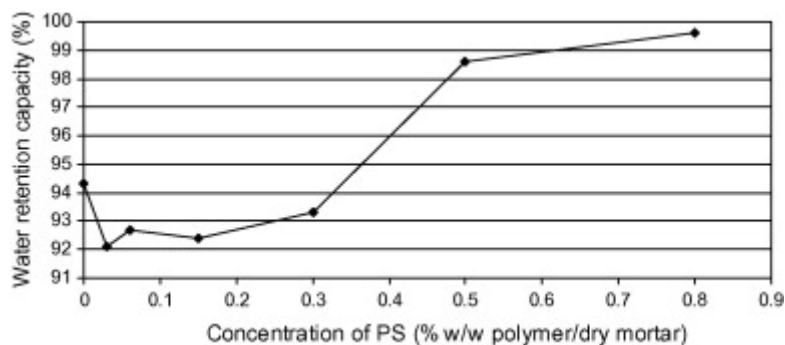


base de ciment contenant un EC. Selon Capener, cette amélioration de rétention d'eau est due à l'adsorption de l'eau par les polysaccharides mais également à l'augmentation de la viscosité de la phase interstitielle, ralentissant le mouvement de celle-ci. Un autre facteur semble contribuer à l'amélioration de la rétention : la formation d'un film de polymère qui limiterait l'évaporation de l'eau.

Pourchez et *al.* ont étudié l'effet de quelques éthers de cellulose (MHPC, MHEC et HEC) dans des mortiers à base de ciment [53, 54, 93]. Leurs résultats montrent que la présence de ces polymères augmente significativement la capacité de rétention d'eau des matériaux (jusqu'à 99 %). Ils ont observé l'importance des paramètres moléculaires des dérivés cellulosiques sans isoler leur effet.

#### 1.4.1.4. Les dérivés de l'amidon

Les dextrines et certains amidons pré-gélatinisés éthérifiés sont d'assez bons rétenteurs d'eau [47, 48]. Cependant, certains amidons sont sans effet sur la capacité de rétention d'eau des mortiers. La réticulation, une faible fluidisation, la carboxyméthylation ou la pré-gélatinisation n'améliorent pas les propriétés de rétention d'eau des mortiers adjuvés avec des amidons. D'autre part, l'origine de l'amidon n'a pas d'influence sur la capacité de rétention d'eau d'un mortier. En revanche, la concentration en éther d'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé (PS) est un paramètre à prendre en considération [86]. En effet, Izaguirre et *al.* ont démontré que le comportement d'un mortier à base de chaux vis-à-vis de la rétention d'eau dépend de la concentration de ce polymère (Figure I-25).



**Figure I-25 : Effet de la concentration en amidon (PS) sur la rétention d'eau d'un mortier [86].**

Les éthers de cellulose et les dérivés de l'amidon améliorent considérablement la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. Cependant aucune étude n'a isolé ni l'effet des paramètres structuraux de ces molécules sur ces propriétés, ni leur(s) mécanisme(s) d'action.

#### 1.4.1.5. Effet de la température

Les propriétés physico-chimiques des éthers de cellulose sont dépendantes de la température. En effet, la solubilité de ces polymères et la viscosité d'une solution diminuent lorsque la température augmente. Ainsi, pour des climats pour lesquels les températures sont élevées, les éthers de cellulose ne confèrent pas d'aussi bonnes capacités de rétention d'eau que pour les températures plus faibles. De plus, la consistance d'un mortier (mesure de l'étalement) est d'autant plus faible que la température augmente [94]. Ainsi, la température est un paramètre crucial, qu'il est donc nécessaire de maîtriser.

### **1.4.2. Mécanismes de rétention d'eau envisageables**

Dans la littérature, peu de travaux portent sur l'impact des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers. L'impact des paramètres physico-chimiques des polymères et le(s) mécanisme(s) d'action restent mal compris. Plusieurs hypothèses peuvent être mises en avant.

#### 1.4.2.1. Les paramètres clés

Les éthers de cellulose sont définis par plusieurs paramètres : la masse moléculaire moyenne, et leurs degrés de substitution (*MS* et *DS*). Ces deux paramètres ont une influence sur la rétention des mortiers à base de ciment [93]. L'introduction de 0,27 % d'un éther de cellulose par rapport à la quantité totale du mélange sec (composé de ciment, sable et filler calcaire) a pour effet d'améliorer la rétention d'eau du mortier. Les valeurs atteintes, plus ou moins élevées selon les polymères (HEC et MHPC), varient de 86 % à 99 % (sachant que le mortier non adjuvanté atteint 60 %). Ainsi, la chimie (nature des substituants) et la structure (nombre de substituants et masse moléculaire moyenne) des éthers de cellulose semblent être des paramètres importants pour contrôler la rétention d'eau. Cependant, cette étude qualitative ne permet pas d'isoler l'influence d'un paramètre en particulier.

Certaines études portant sur des adjuvants (latex [89] et MHEC [91, 92]) dont les structures moléculaires ne sont pas communiquées, ont permis de démontrer que la concentration en polymère semble être un paramètre clé.

#### 1.4.2.2. Les différents scénarios d'interaction

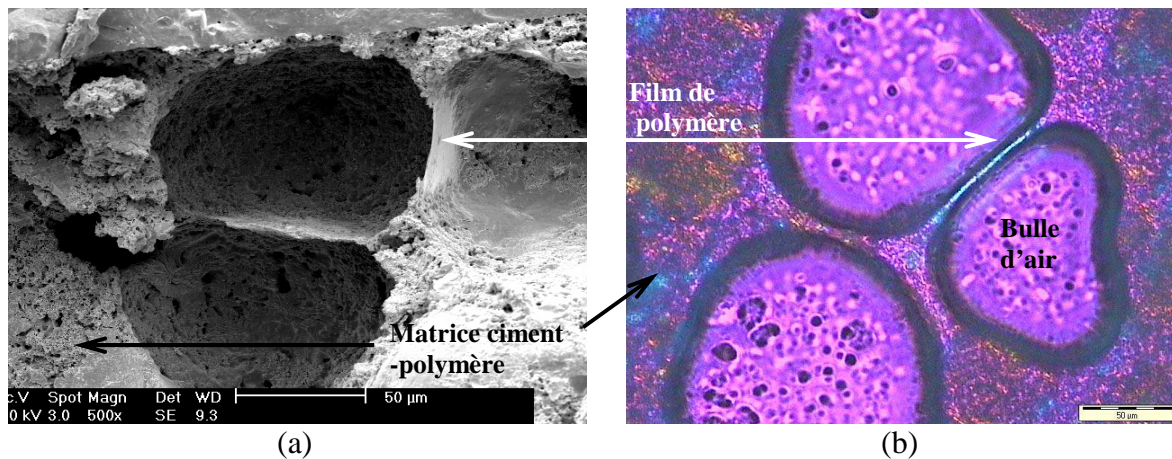
Dissouts en milieu aqueux, les éthers de cellulose agissent, dans les peintures et les matériaux de construction, en tant que rétenteurs d'eau, épaississants, stabilisants, liants, et agents de dispersion. Ces propriétés variées, souvent utilisées en combinaison, expliquent le large spectre d'utilisations de ces molécules [24]. Ajoutés dans les mortiers et bétons, ces polymères procurent de fortes rétentions d'eau pouvant s'expliquer par plusieurs phénomènes.

Certains auteurs mettent en avant des hypothèses similaires [60, 89, 91, 92] : effet de la viscosité, formation d'un film et stabilisation de l'air entraîné.

Lorsqu'un polymère est introduit dans l'eau, la viscosité de la solution augmente et ce, d'autant plus que la concentration est élevée. Dans les mortiers adjuvantés, la phase interstitielle est donc absorbée moins rapidement par le support que l'eau pure. Wagner a relié le taux d'eau absorbée par un carreau de céramique en fonction de la viscosité de la solution de méthyle cellulose [90]. Par exemple, la quantité d'eau absorbée varie de  $0,154 \text{ mL.cm}^{-2}$  pour une solution ayant une viscosité égale à 1 cPo (proche de l'eau pure) à  $0,009 \text{ mL.cm}^{-2}$  pour solution de méthyle cellulose ayant une viscosité de 750 cPo. Les propriétés rhéologiques des solutions de polymère pourraient donc expliquer partiellement la capacité à retenir l'eau du mortier. De plus, la viscosité et le seuil d'écoulement des pâtes de ciment adjuvanté évoluent de façon similaire à la rétention d'eau des mortiers [54]. L'hypothèse couramment employée pour expliquer la capacité d'un matériau à retenir l'eau est son comportement rhéologique. Dans ce travail, grâce à une étude rhéologique des mortiers et de l'effet de nombreux adjuvants, cette hypothèse, qui demande de plus amples investigations, sera vérifiée.

Le comportement rhéologique des mortiers adjuvantés peut résulter de la formation d'un réseau associatif de polymères plus ou moins « rigide ». La formation de ce réseau et donc une réduction de la mobilité de l'eau intervient-elle dans les mécanismes de rétention d'eau ? Un tel scénario d'interaction, mettant en avant l'effet des polymères sur la mobilité de l'eau mérite donc d'être examiné au cours de cette étude.

D'autre part, la formation d'un film de polymère pour limiter l'évaporation de l'eau est une autre hypothèse mise en avant par Afridi et Capener [89, 91, 92]. Jenni a étudié l'influence des polymères sur la microstructure et l'adhésion des mortiers [95]. Dans son travail, la présence des films de polymères de latex et d'éther de cellulose dans les mortiers a été mise en évidence par des observations au microscope électronique à balayage environnemental et au microscope à lumière polarisée (Figure I-26).



**Figure I-26 : Formation d'un film de polymère dans un mortier au jeune âge observé par microscopie électronique à balayage environnementale après congélation dans l'azote liquide (a) et par microscopie à lumière polarisée dans un mélange filler, polymère et eau (b).**

Les films d'éther de cellulose sont fréquemment observés entre deux bulles d'air juxtaposées et autour d'une bulle d'air isolée. Or, ces polymères augmentent significativement l'air entraîné dans les mortiers frais. Leur filmification engendre donc une stabilisation de ces bulles d'air et du réseau « poreux » du mortier à l'état frais. Fréquemment utilisés dans le domaine de la pharmacie, les films d'éther de cellulose semblent capables de ralentir les transferts d'eau liquide en créant une barrière de diffusion. Les éthers de cellulose forment-ils un film et donc une barrière de diffusion à l'eau dans les mortiers ?

Jusqu'à présent, la rétention d'eau apportée par les adjuvants a été examinée uniquement vis-à-vis du support. Cependant, ont-ils un effet sur la rétention de l'eau vis-à-vis de l'air ? Gasparo et *al.* ont apporté quelques éléments de réponse en étudiant la distribution des adjuvants dans les mortiers auto-nivelant grâce à un marquage fluorescent avec l'isothiocyanate de fluorescéine [96]. Dans les pâtes de ciment Portland, comme pour les matériaux de référence (ne contenant aucune phase cimentaire), ils ont noté un enrichissement de la surface en éther de cellulose. Selon Gasparo et *al.*, deux facteurs sont à l'origine de ces gradients : l'évaporation de l'eau et l'hydratation du ciment. Au contraire, dans les pâtes de ciment alumineux, l'EC est réparti de façon homogène dans le matériau. Ces deux phénomènes sont donc fortement dépendants des interactions entre les phases cimentaires et l'adjuvant. Cependant, cette étude ne porte que sur un seul EC dont aucune caractéristique n'est fournie. Il nous a donc paru important de connaître l'effet des EC et de leurs paramètres structuraux sur l'évaporation de l'eau.

Grâce à cette revue bibliographique, plusieurs hypothèses sont mises en avant. Cette étude a donc pour but de répondre à deux grandes questions :

- ✓ existe-t-il une relation entre le comportement rhéologique des mortiers et leur capacité à retenir l'eau ?
- ✓ les EC forment-ils une barrière de diffusion (film ou réseau) qui ralentirait la mobilité de l'eau dans le matériau à l'état frais ?

Dans la littérature, les études sont menées sur un faible nombre de molécules ou sur des polymères trop peu caractérisés. Elles ne permettent pas d'élucider l'influence des paramètres structuraux des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. De plus, aucun mécanisme rigoureux n'est clairement proposé dans la bibliographie. Cette étude a donc un double objectif : déterminer les paramètres clés des éthers de cellulose et comprendre le(s) mécanisme(s) d'interaction entre ces polymères et la matrice cimentaire pour élucider la rétention d'eau dans les mortiers à l'état frais.

# Chapitre II. Méthodes et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques utilisées pour la caractérisation des adjuvants. De plus, les techniques choisies pour étudier les différentes propriétés du mortier, que ce soit du point de vue de sa rétention d'eau et de son comportement rhéologique, seront détaillées dans cette partie.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) en basse résolution a été utilisée pour étudier les matériaux cimentaires et notamment pour suivre la mobilité de l'eau dans ces milieux. La mesure du coefficient de diffusion et le tracé de profils unidimensionnels obtenus par la RMN à gradient de champ pulsé (haut champ) a permis l'étude du comportement de l'eau d'un point de vue macroscopique (mobilité de l'eau au sein du matériau cimentaire). Quant à la relaxométrie RMN à champ magnétique variable (allant jusqu'à de faibles fréquences, de l'ordre de 5 fois le champ terrestre), elle a permis d'approfondir les interactions des molécules d'eau avec les surfaces des pores dans les mortiers adjuvantés (échelle microscopique).

## **II.1. Caractérisation des adjuvants**

### **II.1.1. Chromatographie d'exclusion stérique**

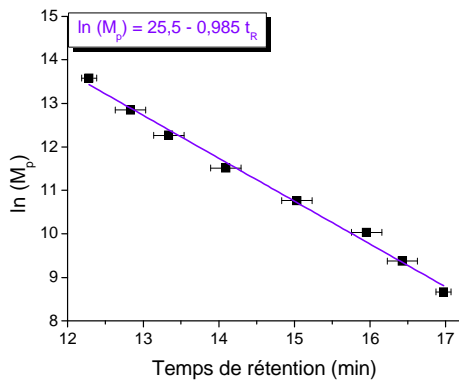
#### *II.1.1.1. Appareillage*

La chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer la distribution et la masse moléculaire moyenne des polymères [29]. Contrairement aux méthodes chromatographiques conventionnelles, le phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais simplement sur le volume hydrodynamique des macromolécules. En effet, suivant leur taille, les molécules éluées peuvent ou non pénétrer dans les billes poreuses dont sont remplies les colonnes. Ainsi, les molécules les plus petites ont une distance plus longue à parcourir puisqu'elles rentrent dans la porosité du gel. En revanche, les plus grosses molécules éluent plus rapidement. En sortie de colonne, des détecteurs (viscosimètre, photomètre, réfractomètre...) fournissent le nombre de macromolécules sortant à un instant donné.

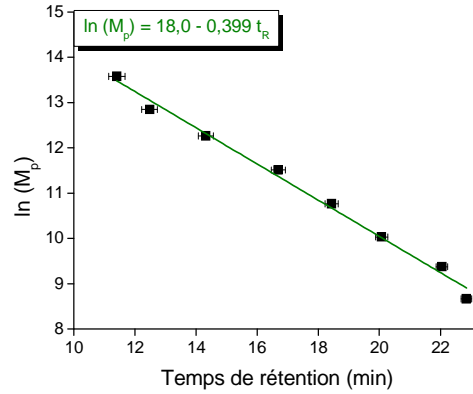
La chromatographie en phase liquide utilisée est équipée d'une pompe (Waters 916) et de deux détecteurs. Le premier est une barrette de diode UV-Visible (Waters 996), et le second est un réfractomètre (Waters 410). Pour la chromatographie d'exclusion, des colonnes spécifiques sont utilisées. Pour la caractérisation des éthers de cellulose, la colonne Tosohaas TSK gel GMPWXL a été sélectionnée alors que pour les dérivés de l'amidon, la référence de la colonne est : OHpak SB-806M HQ. Elles sont conditionnées dans un four maintenant la température à 35°C. L'éluant utilisé est une solution de NaCl à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> afin d'éviter les phénomènes d'agglomération de molécules. Le débit est fixé à 0,5 mL.min<sup>-1</sup>, et la solution est dégazée grâce à un dégazeur en ligne (Waters).

#### *II.1.1.2. Etalonnage*

Une calibration préalable est nécessaire pour établir la correspondance entre le temps d'éluion des chaînes de polymères et leur masse moléculaire. Elle est réalisée avec huit polymaltotrioses « Shodex Standard P-82 ». Ce sont des polysaccharides linéaires ayant des masses  $M_i$  allant de 5 800 à 788 000 daltons, de structure chimique proche des éthers de cellulose. Les chromatogrammes obtenus représentent l'intensité de la réponse du réfractomètre en fonction du temps. A chaque temps de rétention correspond une masse moléculaire du polymère. Les pics obtenus permettent d'établir la courbe de calibration  $\ln(M_p) = f(\text{temps de rétention})$  pour les deux colonnes (Figure II-1 et Figure II-2).



**Figure II-1 : Droite d'étalonnage de la colonne Tosohaas TSK gel GMPWXL utilisée pour les éthers de cellulose.**



**Figure II-2 : Droite d'étalonnage de la colonne OHpak SB-806M HQ utilisée pour les éthers d'amidon.**

### II.1.1.3. Calcul des masses moléculaires moyennes (Mp et Mn)

Suite au tracé des courbes d'étalonnage, pour chaque molécule étudiée, le chromatogramme est découpé en un grand nombre de tranches de hauteur  $h_i$  (le pas d'échantillonnage étant de 0,15 secondes). La hauteur de chaque tranche est directement proportionnelle au nombre de molécules  $n_i$  du polymère élué. Ainsi les masses moléculaires sont calculées grâce aux expressions suivantes :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (II-1)$$

$$\overline{M}_p = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (II-2)$$

### II.1.2. Dosage des polysaccharides en solution

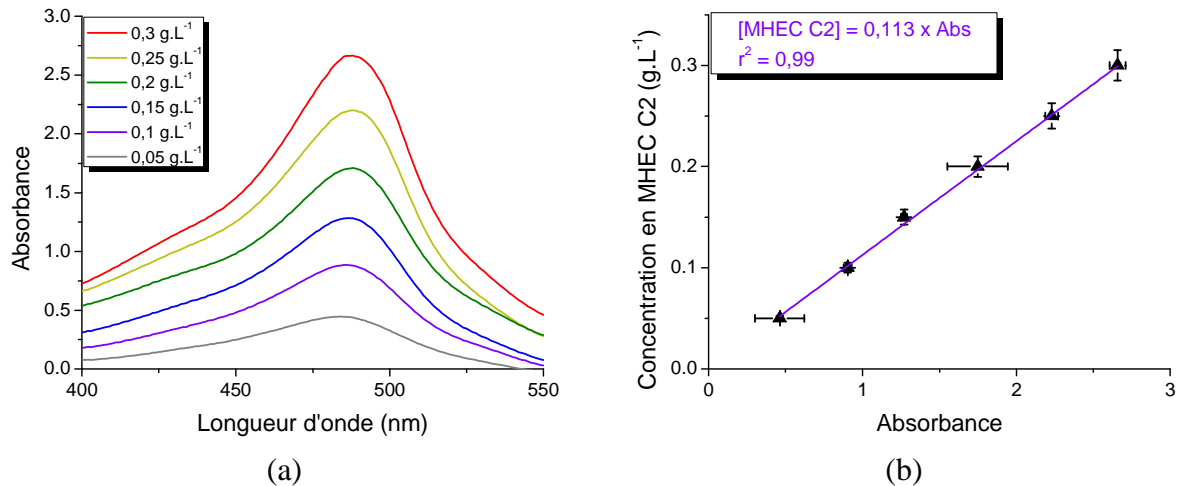
Les éthers de cellulose en solution sont dosés par une méthode colorimétrique décrite par Dubois et *al.* pour le dosage des sucres [97]. La méthodologie consiste à prélever 0,6 mL du surnageant après avoir centrifugé 5 minutes la solution dont on cherche la concentration en polymère. Après l'ajout de 0,3 mL d'une solution de phénol à 5 % en volume, la solution est agitée pendant 10 secondes au vortex. Puis, l'ajout de 1,3 mL d'acide sulfurique à 97 % entraîne une coloration de la solution accompagnée d'un dégagement de chaleur. Le mélange est de nouveau agité pendant 10 secondes au vortex. Au temps  $t = 15$  min, l'absorbance de la solution est mesurée par spectrométrie UV-Visible à l'aide du spectrophotomètre Varian Cary 300 Scan, à une longueur d'onde fixée  $\lambda = 485$  nm.

L'étalonnage du spectrophotomètre est réalisé à partir de plusieurs solutions d'éther de cellulose dissout dans une solution de chaux saturée (pour être proche des conditions du



mortier). La gamme de concentrations varie de 0,05 à 0,3 g.L<sup>-1</sup>. Par conséquent, l'absorbance à 485 nm est directement reliée à la concentration de chaque éther de cellulose dosé.

Par exemple, pour la MHEC C2, les courbes d'absorbance (Figure II-3a) ont permis de tracer la courbe d'étalonnage (Figure II-3b) avec une précision de 0,05 g.L<sup>-1</sup>.



**Figure II-3 : Courbes d'absorbance pour différentes concentrations en MHEC C2 dissoute dans une solution de chaux (a) et droite d'étalonnage (b).**

## II.2. La rétention d'eau

### II.2.1. Préparation des mortiers

Les mortiers sont des mélanges de liants, d'eau, de sable, d'adjuvants organiques et d'additions minérales [22]. Les études CEReM utilisent un mortier de formulation identique dont les proportions sont détaillées dans le Tableau II-1 [98].

Le liant, fourni par Lafarge, est un ciment de type CEM I – 52,5 R, défini selon la norme EN 197-1 [3]. Le sable utilisé pour tous les essais a été fourni par SIBELCO de référence : DU 0,1 / 0,35. La référence du filler (CaCO<sub>3</sub>) est la suivante : BL 200, Omya. La caractérisation des matières premières fera l'objet du chapitre III. Le mortier est gâché avec de l'eau ultrapure<sup>3</sup> tout en respectant un rapport E / C égal à 1. Le malaxage suit les instructions de la norme EN 196-1 [99].

**Tableau II-1 : Formulation du mortier CEReM.**

<sup>3</sup> Eau de type I : résistivité = 18,2 MΩ.cm à 25°C

| Composant                      | Ciment | Sable | Filler | Adjuvant <sup>4</sup> |
|--------------------------------|--------|-------|--------|-----------------------|
| % massique du mélange sec      | 30 %   | 65 %  | 5,0 %  | 0,27 %                |
| Proportion d'une gâchée (2 kg) | 461 g  | 998 g | 76,8 g | 4,15 g                |

Ces mortiers seront utilisés pour les mesures de rétention d'eau et pour la caractérisation rhéologique.

### **II.2.2. La rétention d'eau vis-à-vis d'un support**

Le phénomène de rétention d'eau est la principale propriété induite par les éthers de cellulose. Deux essais normalisés sont utilisés pour évaluer la capacité du mortier à retenir l'eau de gâchage : la norme DIN 18 555 – 7 et la norme ASTM C 1506 - 09. Les mesures de rétention d'eau sont réalisées à 23°C. Ce paramètre doit être maîtrisé puisque la rétention d'eau et la consistance du mortier sont dépendantes de la température [94].

#### **II.2.2.1. Méthode selon la norme DIN 18 555 - 7**

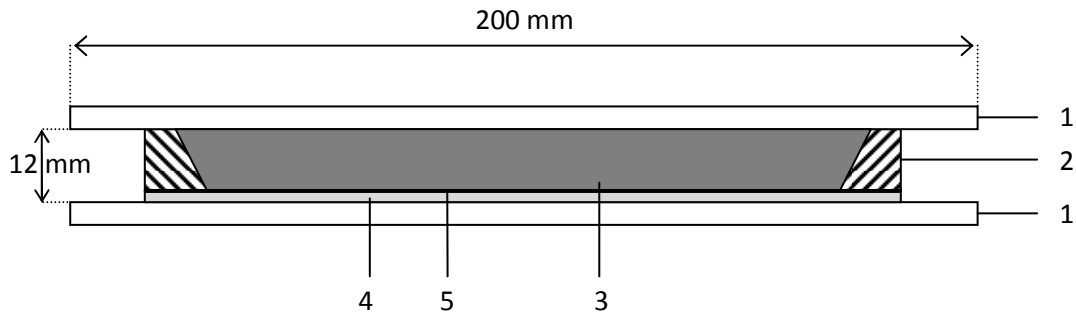
Le premier essai normalisé est issu de la norme allemande DIN 18 555 - 7 (Testing of mortars containing mineral binders) [100]. La mesure est réalisée 5 minutes après la gâchée. Le but est de mesurer la perte en eau d'un mortier en contact avec un papier filtre pendant 5 minutes.

Le matériel nécessaire à la mise en place de cette technique est le suivant (Figure II-4) :

- ✓ deux plaques en plexiglas de dimension 200 x 200 mm (1) ;
- ✓ un anneau en plastique de forme conique (2) ;
- ✓ un filtre carré de dimensions 190 x 190 x 2 mm (4) ;
- ✓ un pré-filtre non-tissé rond de diamètre 185 mm (5) pour éviter que les particules de ciment soient absorbées par le filtre et faussent la pesée du filtre.

---

<sup>4</sup> Le mélange sec est composé uniquement du ciment, du sable et du filler, l'adjuvant vient en addition de la matière sèche.



**Figure II-4 : Dispositif utilisé pour la mesure de rétention d'eau avec la méthode DIN 18555 - 7.**

La masse d'eau retenue par le filtre, exprimée en g, est notée  $W_f$ . Cette quantité doit être inférieure à 10 g, sinon, l'essai doit être refait avec un nombre plus important de filtres. Le nombre de filtres utilisés ( $n$ ) doit être tel que  $W_f/n \leq 10$  g. La quantité d'eau contenue initialement dans l'anneau en plastique est notée  $W_0$ . La rétention d'eau (WR), exprimée en pourcentage, peut ainsi être calculée selon :

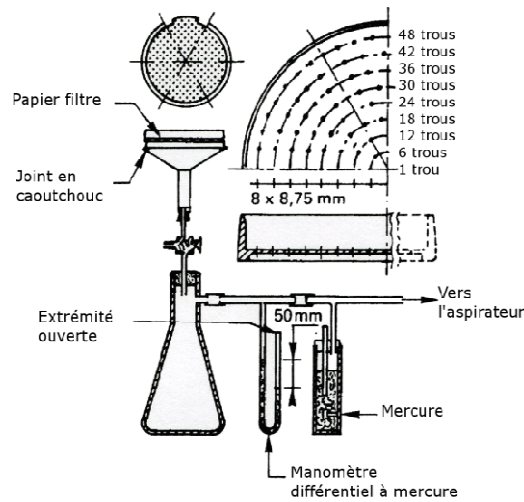
$$WR (\%) = 100 - \frac{W_f}{W_0} \times 100 \quad (II-3)$$

#### II.2.2.2. Méthode selon la norme ASTM C 1506 - 09

Le second essai est réalisé à l'aide de l'appareillage décrit dans la norme ASTM C 1506 - 09 (Standard Test Method for Water Retention of Hydraulic Cement-Based Mortars and Plasters), et est représenté en Figure II-5 [101]. L'essai est réalisé 15 minutes après la gâchée. La mesure consiste à déterminer la quantité d'eau qu'un mortier perd sous une dépression de 50 mm de mercure appliquée pendant 15 minutes. Connaissant le taux de gâchage et donc la quantité d'eau présente initialement dans le mortier ( $W_0$ ), la rétention d'eau est calculée grâce à la relation (II-4).

$$WR (\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (II-4)$$

La coupelle, munie d'un papier filtre (diamètre : 150 mm ; grammage : 65 g.m<sup>-2</sup>), préalablement humidifié et égoutté en posant dessus un papier essuie-tout sec, est remplie de mortier, arasée et pesée avant essai. Connaissant la masse de la coupelle vide, y compris le papier filtre humide, les masses de produit gâché et d'eau de gâchage peuvent être calculées. Ces opérations se font dans les 10 minutes qui suivent le malaxage. Au temps  $t = 15$  min, l'appareillage est mis sous vide pendant 15 minutes. Enfin, après avoir essuyé le dessous de la coupelle, elle est de nouveau pesée et la perte d'eau, notée  $W_1$ , peut être déterminée.



*Figure II-5 : Schéma du montage expérimental de rétention d'eau (ASTM C 1506 – 09).*

### **II.2.3. La rétention d'eau vis-à-vis du séchage pendant l'hydratation**

Les deux essais précédemment décrits sont représentatifs d'un phénomène de succion de l'eau par un support plus ou moins absorbant mais ne sauraient simuler une perte en eau par évaporation lors du séchage du mortier. Le rôle des éthers de cellulose sur l'évaporation de l'eau des mortiers a donc été quantifié. Pour cela, des éprouvettes de mortier frais ont été réalisées puis placées dans des conditions de séchage de 23°C / 50 % d'humidité relative et ont été pesées en continu [102]. Les courbes d'évaporation sont obtenues en traçant le pourcentage d'eau évaporée en fonction du temps et de l'adjuvant incorporé dans le mélange.

## II.3. Comportement rhéologique des mortiers

### II.3.1. Consistor Baronnie

La viscosité du mortier semble jouer un rôle important dans les mécanismes de rétention d'eau. Lors des mesures de rétention d'eau, la détermination de la consistance à l'emploi a été réalisée sur la même gâchée. L'essai est effectué à l'aide du « Consistor Baronnie », conformément aux modalités décrites dans la certification CSTBat des enduits monocouches, sur un échantillon de mortier prélevé immédiatement après malaxage [103]. Les tubes en inox ont des diamètres allant de 10 mm à 55 mm (Figure II-6a). La consistance du matériau est exprimée par le numéro correspondant au calibre maximum du tube pour lequel celui-ci ne tombe pas avant un délai de 5 secondes (consistance allant de 1 à 10). Les échantillons pour lesquels la consistance n'est pas mesurable sont notés f (fluide).



*Figure II-6 : Tubes (a) utilisés pour la méthode du Consistor Baronnie introduits dans le système d'ouverture (b) pour évaluer la consistance d'un mortier.*

### II.3.2. Rhéologie

La science qui étudie les déformations des corps en fonction des contraintes qui leur sont appliquées est la rhéologie.

#### II.3.2.1. La géométrie Couette

La géométrie Couette est également appelée géométrie cylindrique coaxiale. Ce nom de Couette a été adopté par la communauté scientifique pour désigner les écoulements de cisaillement, usuellement créés entre deux parois qui se déplacent parallèlement l'une par rapport à l'autre [104]. Cette configuration, est couramment employée pour déterminer la loi de comportement des suspensions ou des pâtes. En effet, elle possède divers avantages : les effets de bord sont négligeables, la distance entre les outils peut être grande devant la taille des éléments constitutifs du matériau.

II.3.2.2. La rhéologie systémique

Pour étudier le comportement des fluides complexes, les géométries classiques (de type plan-plan, cône-plan, Couette...) ne sont pas toujours adaptées. La rhéologie systémique a pour objectif d'adapter un mini-réacteur (cuve munie d'un système d'agitation-mélangeage) sur un rhéomètre, afin d'extraire des informations rhéologiques pertinentes. Le mini-réacteur ainsi « instrumenté » s'appelle un rhéo-réacteur. Le principe d'obtention d'informations rhéologiques dans ce rhéo-réacteur est fondé sur l'analogie à la géométrie Couette [105]. Elle consiste à déterminer le rayon  $R_i$  du cylindre interne d'un système Couette virtuel, ayant même hauteur que l'agitateur (L), pour lequel, à vitesse angulaire de rotation donnée N, le couple C généré dans la cuve (cylindrique de rayon  $R_e$ ) est identique à celui généré dans le système réel cuve-agitateur (Figure II-7).

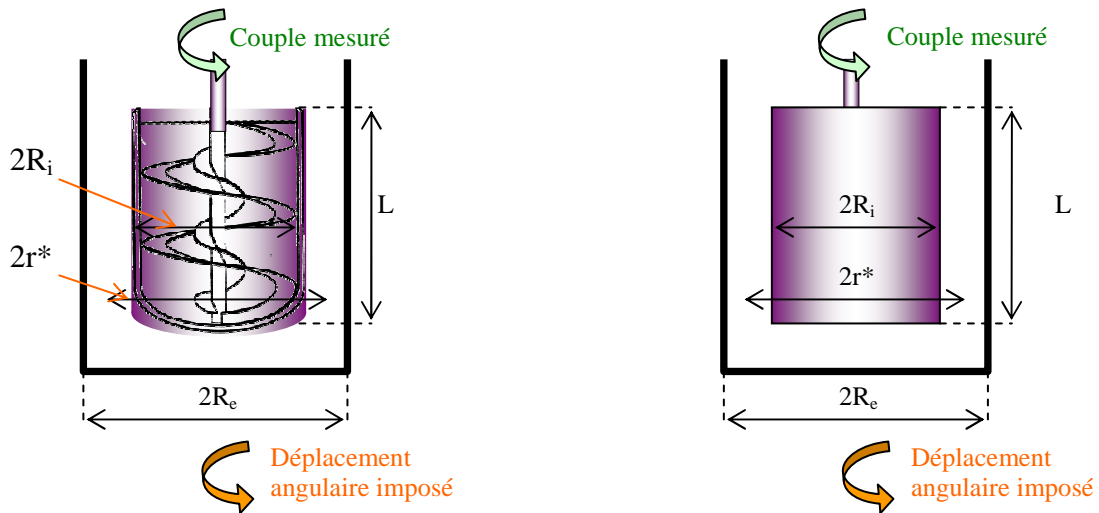


Figure II-7 : Principe de l'analogie Couette.

A partir de cette équivalence, et en considérant un fluide obéissant à la loi de puissance tel que  $\tau = K\dot{\gamma}^n$ , les expressions de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) et la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) sont données par les relations (II-5) et (II-6) respectivement.

$$\tau = \frac{C}{2\pi L r^2} \quad (II-5)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{-4\pi N \left(\frac{R_i}{r}\right)^{2/n}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}} \quad (II-6)$$

La géométrie Couette devient l'analogue virtuel du réacteur agité, si une même vitesse angulaire imposée génère le même couple résistant (Figure II-7). Dans notre cas, le rhéomètre mesure le couple en fonction de la vitesse de rotation angulaire appliquée au système. Une calibration est donc nécessaire pour chaque géométrie afin de relier le couple C à la contrainte

de cisaillement moyenne  $\langle \tau \rangle$  et la vitesse de rotation angulaire  $N$  à la vitesse de cisaillement moyenne  $\langle \dot{\gamma} \rangle$  :

$$\langle \tau \rangle = K_{\tau} C \quad (II-7)$$

$$\langle \dot{\gamma} \rangle = K_{\dot{\gamma}} N \quad (II-8)$$

$K_{\tau}$  et  $K_{\dot{\gamma}}$  sont des constantes dépendantes de la géométrie utilisée. L'étalonnage avec un fluide parfaitement connu (par exemple : la glycérine) est réalisé, permettant ainsi de déterminer les constantes  $K_{\tau}$  et  $K_{\dot{\gamma}}$ .

### II.3.2.3. Le rhéomètre

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre à vitesse de déformation imposée : RSF II (Rheometric Scientific, Figure II-8) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, en collaboration avec P. Marchal. La température est fixée à 23°C.



**Figure II-8 : Rhéomètre RSF II permettant la caractérisation des mortiers adjuvés.**

Le rhéomètre à vitesse de déformation imposée est le plus adapté pour des échantillons très thixotropes, car la vitesse de déformation étant imposée, les changements des propriétés rhéologiques des échantillons ne peuvent être liés qu'à leur évolution structurale. N'ayant aucune information sur la thixotropie de nos systèmes, il a donc été préférable de choisir un rhéomètre à vitesse de déformation imposée. Deux types de géométries ont été utilisées : la géométrie vane (Figure II-9) et la géométrie en colimaçon (Figure II-10).

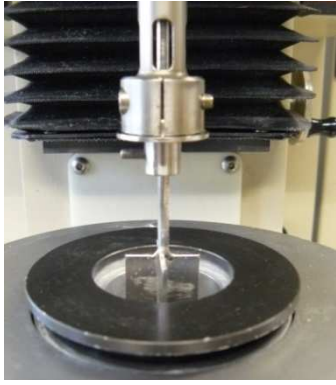


Figure II-9 : Géométrie vane.



Figure II-10 : Géométrie en colimaçon.

Les dimensions de ces deux mobiles sont fournies dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2 : Dimensions des deux géométries utilisées (vane et colimaçon).**

| Mobile  | Vane  | Colimaçon |
|---|-------|-----------|
| Diamètre interne de la cuve                       | 34 mm | 34 mm     |
| Hauteur du mobile                                 | 20 mm | 48 mm     |
| Diamètre du mobile                                | 20 mm | 18 mm     |
| Entrefer (distance entre le mobile et la cuve)    | 7 mm  | 8 mm      |
| Position du mobile par rapport au fond de la cuve | 1 mm  | 1 mm      |

L'étalonnage avec la glycérine est réalisé pour ces deux géométries. Les constantes d'étalonnage sont données dans le Tableau II-3.

**Tableau II-3 : Constantes d'étalonnage des deux mobiles (vane et colimaçon).**

| Géométrie | $K_{\tau}(\text{Pa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ | $K_{\dot{\gamma}}(\text{rad}^{-1})$ |
|-----------|--|-------------------------------------|
| Vane      | 5,11   | 2,69                                |
| Colimaçon | 2,97   | 2,13                                |

#### II.3.2.4. Les régimes

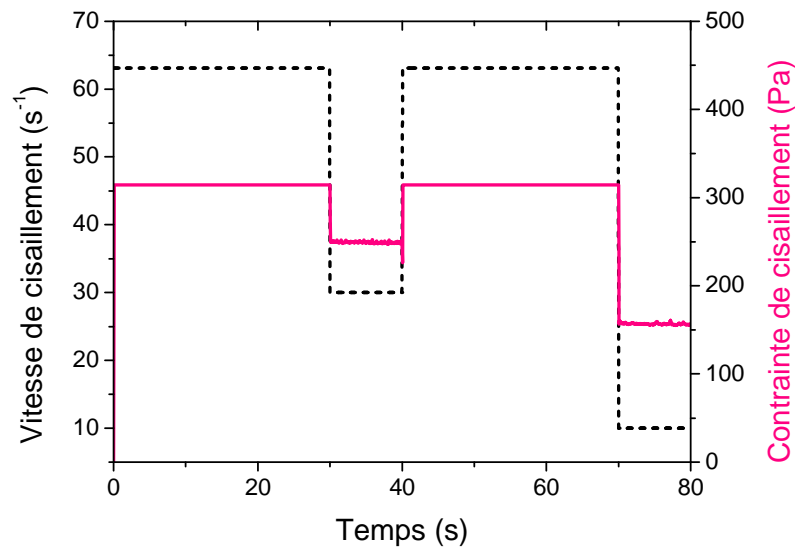
Pour l'étude des mortiers, deux types de régimes ont été employés : le régime permanent et le régime transitoire. Quel que soit le régime, la mesure débute 5 minutes après la gâchée.

En régime permanent, les vitesses de cisaillement varient de  $10^{-2}$  à  $63,1 \text{ s}^{-1}$  avec un échantillonnage logarithmique. Pour chaque point, la vitesse est imposée pendant 30 secondes. L'équilibre étant atteint après 20 secondes, la mesure est réalisée durant les 10



dernières secondes. Le résultat est une moyenne de 1000 mesures. Les rhéogrammes sont enregistrés en partant des vitesses les plus élevées vers les plus faibles pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des mortiers.

Le régime transitoire a été choisi pour introduire des périodes de remise en suspension des mortiers afin d'être capable de caractériser les mortiers ayant tendance à sédimenter. Une séquence type est dessinée sur la Figure II-11. Entre chaque vitesse de cisaillement étudiée (30 et 10  $s^{-1}$ , sur l'exemple), on applique une vitesse de cisaillement élevée (63,1  $s^{-1}$ ) pendant 30 secondes pour améliorer le mélangeage des mortiers.



*Figure II-11 : Exemple d'une séquence utilisée pour le régime transitoire. Les vitesses de cisaillement présentées ici sont 30 et 10  $s^{-1}$ .*

## II.4. La résonance magnétique nucléaire

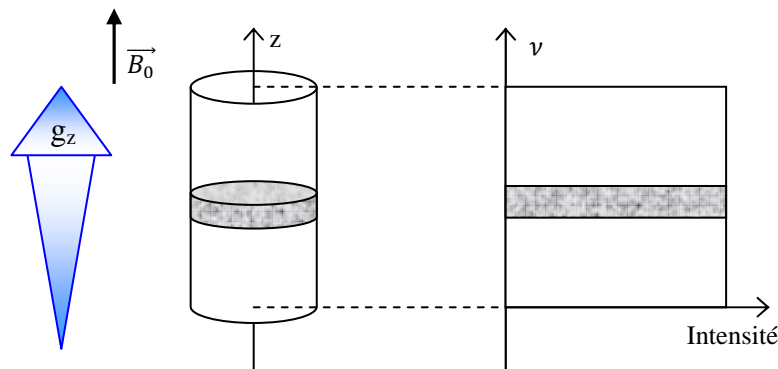
La RMN est basée sur la propriété que présentent certains noyaux atomiques, plongés dans un champ magnétique intense, à être excités (résonance) par une onde électromagnétique, puis à se désexciter (relaxation) au cours du temps (Cf. Annexe B).

### II.4.1. Imagerie et mesure de coefficient de diffusion par RMN

#### II.4.1.1. Principe de l'imagerie RMN

En RMN classique, les noyaux se trouvent dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  homogène. Tous les protons situés dans un même environnement sont donc animés du même mouvement de précession caractérisé par une seule et unique fréquence de résonance ( $\omega_0$ ).

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) se distingue de la RMN classique par la présence de gradients de champ magnétique suivant les trois directions de l'espace en plus du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . Ce gradient est une fonction linéaire de x, y et z. Ainsi, les fréquences de précession des spins vont également dépendre linéairement des coordonnées spatiales des spins c'est-à-dire de x, y et z. Il existe donc un lien direct entre la position des atomes dans l'échantillon observé et la fréquence de précession de leur spin. Le principe de l'IRM est basé sur cette propriété.



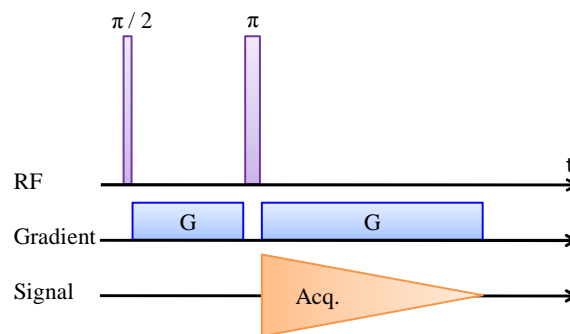
**Figure II-12 : Principe du codage en fréquence en IRM. Codage d'une zone de l'échantillon grâce à l'application d'un gradient de champ selon la direction Oz.**

L'échantillon analysé peut donc être codé en fréquence selon les trois directions de l'espace avec trois gradients de champ magnétique si l'on souhaite obtenir une image tridimensionnelle. La symétrie unidirectionnelle du phénomène physique étudié, mais aussi des impératifs de temps d'expériences peuvent conduire à réaliser des profils unidimensionnels (imagerie 1D). Ainsi, dans cette étude, étant donné la forme des échantillons (cylindrique) et la symétrie du problème étudié, les phénomènes diffusifs ont été observés et quantifiés selon une seule direction l'axe Oz. Pour cela, une séquence d'IRM 1D

selon l'axe Oz a été choisie. Comme schématisé sur la Figure II-12, un gradient de champ magnétique dans la direction Oz correspondra à l'application d'un champ local ( $\vec{B}$ ), qui aura la même direction que  $\vec{B}_0$ , mais dont l'intensité va varier linéairement en fonction de la distance z par rapport à l'origine des axes. Un gradient de champ magnétique dans la direction Oz aura donc pour expression  $G_z = G \times z$ , z étant la cote du point dans la direction Oz et G une constante qui est la valeur du gradient (dirigé dans la même direction que  $\vec{B}_0$ ). Une tranche de l'échantillon est analysée et grâce à ce codage en fréquence selon l'axe z, le profil représentant la quantité de protons de l'échantillon selon cet axe sera enregistré.

#### II.4.1.2. Description d'une séquence pour la mesure de profil 1D de concentration en proton

La séquence d'IRM utilisée pour la mesure du profil 1D de concentration en proton est la suivante : séquence à échos de spins avec un codage en fréquence :  $\pi/2$  - gradient -  $\pi$  - gradient / lecture (Figure II-13).



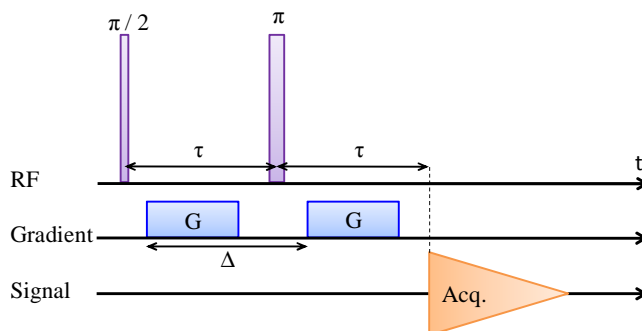
**Figure II-13 : Séquence à échos de spin suivi d'un codage en fréquence, utilisée en imagerie 1D.**

L'impulsion RF à  $\pi/2$  radians bascule les spins dans le plan de lecture (xOy). Ensuite, le gradient selon l'axe Oz ( $G_z$ ) placé immédiatement après, change linéairement la fréquence de précession des spins selon leur position le long de l'axe Oz. La seconde impulsion RF à  $\pi$  radians permet de corriger certains défauts dus à la première partie de la séquence. En effet, comme pour la séquence de Hahn, la seconde impulsion refocalise l'écho.

#### II.4.1.3. Description d'une séquence pour la mesure du coefficient de diffusion

Le phénomène de diffusion moléculaire correspond aux mouvements aléatoires de translation des molécules appelés mouvements browniens. Ces mouvements sont liés principalement à l'énergie thermique des molécules. Ils peuvent être décrits comme une marche aléatoire, et sont influencés notamment par des interactions entre les particules (exemple : collisions moléculaires).

La séquence RMN utilisée pour la mesure du coefficient de diffusion est la séquence d'écho de spin avec gradients de champ magnétique (séquence appelée Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE), Figure II-14) proposée par Stejskal et Tanner [106]. Cette séquence a été développée pour pallier l'atténuation de l'aimantation en présence d'hétérogénéités de champ magnétique, observée par Hahn [107], puis analysée par Carr et Purcell [108].



**Figure II-14 : Séquence de gradient de champ pulsé et écho de spin (PGSE) pour la mesure des coefficients de diffusion.**

Dans l'expérience de PGSE, les différentes étapes sont les suivantes :

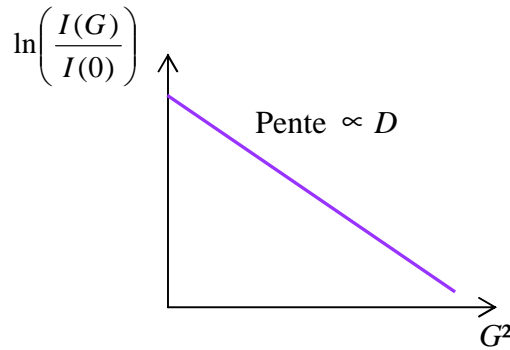
- ✓ appliquer un champ magnétique  $\vec{B}_0$  pour créer une aimantation macroscopique  $M_0$  (phénomène de polarisation) ;
- ✓ appliquer un champ oscillant  $\vec{B}_1$  à la fréquence de résonance du proton pour faire basculer le vecteur aimantation dans la direction orthogonale ( $\pi/2$  radians) ;
- ✓ appliquer un gradient de champ magnétique  $G$ . Ce gradient induit un déphasage important de l'aimantation transverse suivant un codage spatial en fréquence ;
- ✓ appliquer un second champ magnétique  $\vec{B}_1'$  pour basculer le vecteur aimantation dans la direction opposée ( $\pi$  radians) au temps  $\tau$  ;
- ✓ réappliquer le même gradient de champ magnétique  $G$  pour induire un déphasage des spins identique au déphasage induit par le premier gradient de diffusion ;
- ✓ mesurer le signal à l'instant  $t = 2\tau$ . La quasi-totalité des protons sera de nouveau en phase, engendrant un signal d'écho de spin.

Selon Stejskal et Tanner, l'intensité du signal mesurée s'exprime de la façon suivante :

$$I(G) = I(0) \exp\left(-\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right) \quad (II-9)$$

Dans cette expression,  $G$  est le gradient de champ magnétique appliqué,  $I(0)$  est l'intensité du signal pour un gradient nul,  $I(G)$  est l'intensité du signal pour un gradient  $G$ .  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique,  $\Delta$  est la durée entre les deux gradients de champ,  $\delta$  est la durée pendant laquelle le gradient est imposé.  $\gamma$ ,  $\Delta$  et  $\delta$  sont donc des constantes. En traçant le logarithme de l'intensité du signal normalisée  $I(G)/I(0)$  en fonction du gradient de champ

magnétique appliqué au carré, *i.e.*  $G^2$ , on obtient une droite dont la pente est directement proportionnelle à la valeur du coefficient d'autodiffusion  $D$  (Figure II-15).



*Figure II-15 : Détermination du coefficient d'autodiffusion de l'eau grâce à la relation de Stejskal et Tanner.*

#### II.4.1.4. Etalonnage de la sonde

Dans un premier temps, les réglages préliminaires de la sonde RMN sont réalisés avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre présentant l'intérêt de contenir des cations paramagnétiques. Le sulfate de cuivre est ajouté à l'eau pour accélérer les mesures permettant de régler rapidement les différents paramètres des expériences RMN comme par exemple la durée de l'impulsion RF à  $\pi/2$  radians (typiquement quelques  $\mu s$ ). En effet, le temps de relaxation  $T_1$  de l'eau pure est proche de 3 secondes alors que dans la solution de sulfate de cuivre que nous avons utilisée, il s'élève à 12,4 ms. La durée nécessaire à la repolarisation des spins dans le champ magnétique statique  $B_0$  après une première impulsion est au moins égale à 5 fois la valeur du  $T_1$  (cette durée de  $5 \times T_1$  permet de retrouver près de 99,33 % de l'aimantation initiale). Pour un échantillon constitué d'eau pure, il faudrait donc se donner une durée entre chaque séquence d'impulsions de l'ordre de 15 secondes au minimum, ce qui conduirait à des temps d'expériences très longs. C'est pourquoi, on préfère réaliser les différents réglages sur une solution aqueuse de sulfate de cuivre qui est une source d'agent relaxant paramagnétique très efficace. La sonde est ainsi accordée en fréquence et en impédance.

#### II.4.2. Application aux matériaux cimentaires

L'objectif de cette étude en RMN à gradient de champ pulsé est d'étudier la diffusion de l'eau lors du processus de collage de deux pâtes de ciment. Avant de s'intéresser à ces phénomènes de diffusion, nous avons réalisé des expériences permettant l'étude du comportement de l'eau en présence d'éther de cellulose en solution puis en pâte de ciment. Nous avons utilisé un spectromètre Bruker DSX 100 équipé d'une sonde Micro 5 (au Centre

de Recherche de la Matière Divisée, à Orléans, en collaboration avec P. Porion), opérant à la fréquence de 100 MHz pour le proton, avec un aimant supraconducteur de 2,35 Tesla.

#### II.4.2.1. Mesures des temps de relaxation et des coefficients de diffusion sur l'eau pure

Le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  est le temps caractéristique pour rétablir l'équilibre thermique de la composante longitudinale du vecteur aimantation (Cf. Annexe B). Ce temps a été mesuré dans les échantillons en utilisant la séquence d'impulsion standard d'inversion récupération ( $\pi - \tau - \pi/2 - Acq.$ ), avec une durée d'impulsion à  $\pi/2$  radians égale à 7,75  $\mu$ s et un délai entre les deux impulsions,  $\tau$ , variant entre 250 ms et 15 s (en 8 étapes). Les valeurs de  $T_1$  sont obtenues grâce à l'équation (II-11).

$$M_z = M_0 \left[ 1 - 2 \times \exp \left( -\frac{\tau}{T_1} \right) \right] \quad (II-11)$$

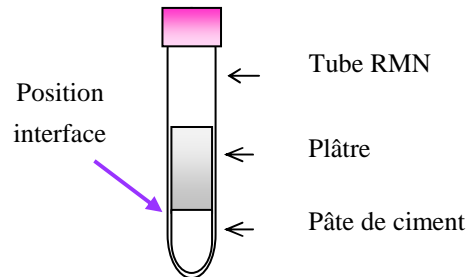
Pour les mesures des coefficients de diffusion, les paramètres des séquences d'impulsion sont fixés à 20 ms pour la durée entre les deux gradients ( $\Delta$ ) et 1 ms pour la durée pendant laquelle le gradient est imposée ( $\delta$ ). Le gradient de champ appliqué varie de 0 à 1,5 T.m<sup>-1</sup>.

#### II.4.2.2. Mesure de profils 1D de concentration en eau dans un support

L'expérience consiste à suivre en fonction du temps l'évolution du profil unidimensionnel de concentration en eau entre une pâte de ciment et un support. La séquence du spin-écho (§ II.4.1.3) a été choisie pour obtenir des profils unidimensionnels avec un temps de répétition de 1 seconde. En fonction de la taille de l'échantillon, la dimension du profil 1D varie entre 20 et 25 mm permettant d'atteindre une résolution spatiale allant de 39 à 49  $\mu$ m, avec 512 pixels le long du profil. A partir de l'exploitation des différents profils obtenus en fonction du temps, la quantité d'eau présente dans l'échantillon, selon la direction du profil 1D imagé, est déterminée au cours du temps. Ainsi, la diffusion de l'eau entre la pâte de ciment et le support peut être suivie par une analyse des profils unidimensionnels acquis à des intervalles de temps réguliers.

Toutes les expériences sont réalisées avec un ciment blanc pour limiter la quantité d'impuretés paramagnétiques dont la présence est rédhibitoire pour l'obtention de profils 1D de bonne qualité et avec un rapport E / C = 0,7. Cette valeur permet d'avoir des pâtes ni trop liquides (E / C = 1), ni trop consistantes (E / C = 0,5) qui seraient trop difficiles à introduire dans les tubes. La quantité d'éther de cellulose est de 0,27 % par rapport à la masse de ciment pour conserver le rapport polymère sur particules solides constant par comparaison au mortier CEReM. La pâte est introduite dans le tube RMN 15 minutes après la gâchée, puis un support est mis en contact avec la pâte le plus rapidement possible (Figure II-16). Une fois

l'échantillon introduit dans le spectromètre, les acquisitions sont réalisées de manière manuelle pour mieux suivre l'évolution du profil de diffusion du proton au cours du temps. Au début, elles sont réalisées aux temps suivants : 0, 2, 4, 7, 11 minutes ; puis elles sont automatisées toutes les 5 minutes.



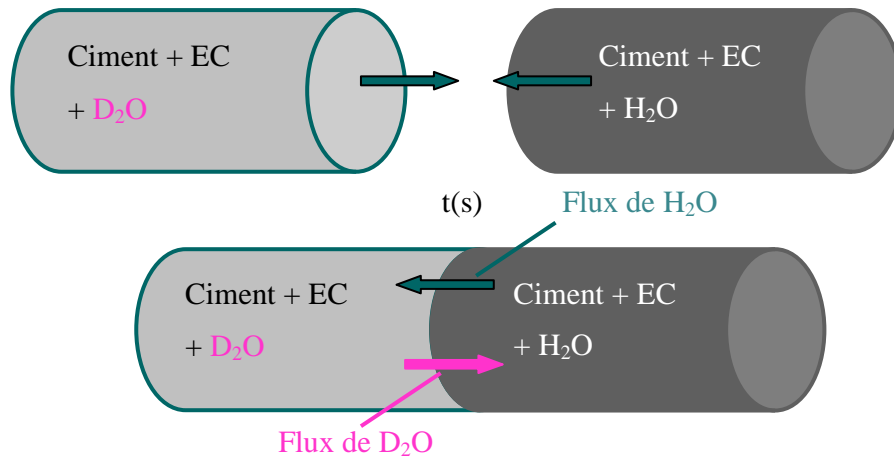
**Figure II-16 : Schéma du tube pour l'étude de la diffusion de l'eau entre un support (le plâtre) et une pâte de ciment.**

Deux types de support ont été utilisés : du plâtre issu d'une plaque de Placoplatre et deux types de verres frittés ayant des tailles de pores allant de 16 à 40  $\mu\text{m}$  (verre fritté P3) et de 40 à 100  $\mu\text{m}$  (verre fritté P2).

#### II.4.2.3. Mesure de profils 1D de concentration en eau lors du collage de deux pâtes de ciment

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet des éthers de cellulose sur le coefficient de diffusion de l'eau lors d'une mise en contact de deux pâtes de ciment. Duval et *al.* [109], ont déterminé quantitativement les profils 1D de concentration en eau lors de la diffusion entre un gel de Laponite préparé avec de l'eau et un autre avec de l'eau deutérée. Cette méthode avait permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans la Laponite par une observation à l'échelle macroscopique du processus de diffusion. Ils ont également comparé ces résultats avec les résultats de mesure de coefficients d'autodiffusion à l'échelle microscopique obtenus avec la méthode RMN PGSE. Malgré une structure très complexe, les résultats à l'échelle microscopique et macroscopique sont en accord. De plus, dans ces gels de Laponite, le coefficient de diffusion de l'eau est légèrement plus faible que dans l'eau du fait de la présence des particules de Laponite qui perturbent très légèrement la diffusion des molécules d'eau dans ces gels (effet de tortuosité).

Dans nos expériences, un premier tube est rempli avec une pâte de ciment gâchée avec de l'eau, et un deuxième tube est rempli avec une pâte de ciment gâchée avec de l'eau deutérée. Les deux tubes de hauteur 8 mm et de diamètre 6 mm remplis et arasés sont collés à l'instant  $t = 0$  (Figure II-17).



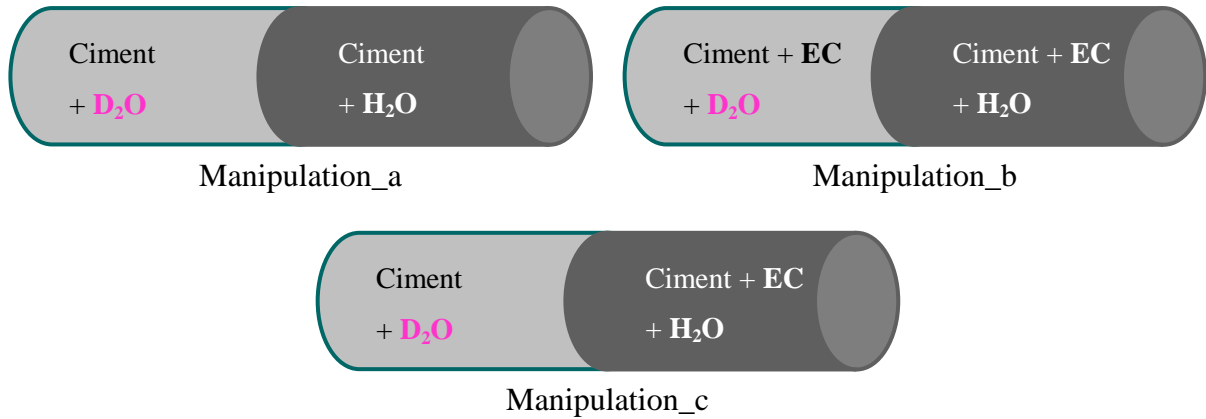
**Figure II-17 : Principe des expériences de diffusion lors du collage de deux pâtes de ciment et de leur suivi par IRM pour l'étude de la diffusion entre deux matériaux cimentaires.**

Introduits rapidement dans un tube RMN, ils sont mis en place immédiatement dans le spectromètre RMN. Celui-ci permet de faire une image de la quantité de protons présents dans l'échantillon à l'instant initial. La partie contenant initialement la pâte de ciment gâchée avec l'eau deutérée est alors invisible. Au cours du temps, l'eau deutérée et l'eau vont diffuser d'un compartiment à l'autre. Les acquisitions sont réalisées à intervalle régulier (5 minutes) pour suivre l'évolution qualitative de la diffusion des protons entre les deux pâtes en fonction de la position dans les tubes cylindriques.

Dans cette partie, trois expériences différentes sont réalisées. La première correspond à la configuration appelée Manipulation\_a, pour laquelle chaque compartiment est non-adjuvanté. Dans la deuxième expérience, Manipulation\_b, les deux compartiments contiennent un éther de cellulose connu pour sa forte capacité à retenir l'eau dans un mortier. Finalement, dans le dernier cas, Manipulation\_c, le côté gâché avec de l'eau deutérée n'est pas adjuvanté contrairement à l'autre côté qui contient le polymère et l'eau (Figure II-18).

Même si l'eau deutérée est connue pour ses capacités à ralentir l'hydratation du ciment, ceci ne perturbera pas les résultats [110]. En effet, les expériences sont toutes réalisées aux mêmes temps d'hydratation pendant la période « dormante » ce qui permet de s'affranchir de tout retard d'hydratation induits par l'eau deutérée ou les éthers de cellulose. De plus, les conditions expérimentales étant identiques pour toutes les configurations, les résultats peuvent être légitimement comparés de manière qualitative.





*Figure II-18 : Configurations pour l'étude de la diffusion lors du collage de deux pâtes de ciment (a : interdiffusion entre deux pâtes de ciment non-adjuvanté ; b : interdiffusion entre deux pâtes de ciment adjuvanté ; c : interdiffusion entre deux pâtes de ciment adjuvanté et non-adjuvanté).*

### **II.4.3. La relaxométrie RMN**

Deux types de protons peuvent être différenciés : les protons se trouvant dans les cavités (c'est-à-dire dans un volume d'eau) et les protons se trouvant à la surface des particules solides constituant le ciment. L'IRM classique ne permet pas de distinguer ces deux types de protons. C'est pour cela que nous avons choisi la relaxation à champ magnétique variable (NMRD) permettant d'accéder à la variation de la vitesse de relaxation spin-réseau  $1/T_1$  en fonction du champ magnétique appliqué et de séparer la contribution de la surface de celle du volume (*bulk*) [111].

Les origines de la RMN à champ variable (fast field cycling NMR) remontent au début des années 1950, lorsque plusieurs équipes de recherche ont débuté des travaux sur la RMN à bas champ et cherchaient à améliorer leurs résultats. Basés sur les travaux de Redfield et *al.*, différents laboratoires ont développé des techniques permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit des expériences de relaxation à bas champ magnétiques dans les solides et les liquides [112].

#### **II.4.3.1. Principe de la relaxométrie RMN**

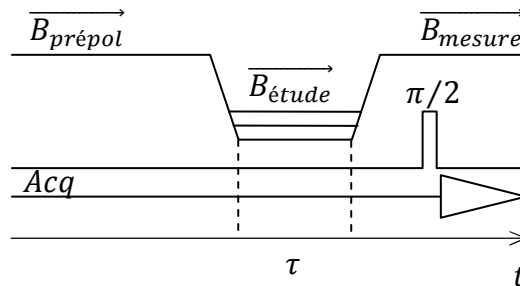
La relaxométrie à champ variable est la meilleure technique pour obtenir la dépendance des vitesses de relaxation spin-réseau en fonction du champ magnétique et donc de la fréquence de Larmor [113]. Le terme « relaxométrie » est généralement utilisé dans le cadre de mesures de la relaxation spin-réseau.

### II.4.3.2. Description d'une séquence RMN à champ variable

La mesure du  $T_1$  doit être réalisée à des valeurs de fréquences faibles, ce qui implique d'avoir des valeurs de  $\vec{B}_0$  faibles. Ceci nous confronte donc à des difficultés puisque plus la valeur du champ appliqué diminue, plus la résolution de la technique diminue (la sensibilité des mesures étant proportionnelle à  $B^{3/2}$ ). Pour remédier à ce problème, Noack a développé la RMN à champ variable permettant d'augmenter le rapport signal / bruit malgré le bas champ [114]. Trois étapes se distinguent :

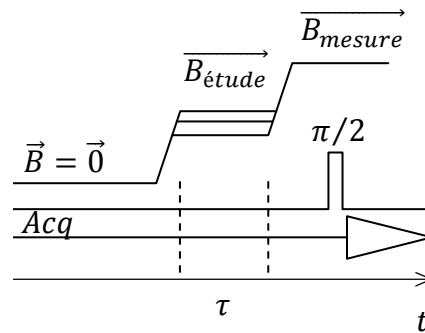
1. L'échantillon est prépolarisé dans un champ  $\vec{B}_{prépol}$ , pendant un temps suffisant pour atteindre l'aimantation de polarisation (ce temps de prépoliarisation, noté  $t_{prépol}$  devrait être supérieur à 4 fois la valeur du  $T_1$ ). Cette étape permet de créer l'aimantation initiale.
2. La deuxième phase consiste à abaisser brusquement la valeur du champ statique de  $\vec{B}_{prépol}$  à  $\vec{B}_{étude}$  pendant laquelle l'aimantation relaxe et retourne vers une nouvelle valeur d'équilibre de façon exponentielle. Ce champ est appliqué pendant le temps  $\tau$ .
3. Finalement, vient la phase de mesure. Un champ magnétique  $\vec{B}_{mesure}$  élevé (pour une meilleure précision) est appliqué. L'aimantation est mesurée par une impulsion de  $\pi/2$  radians suivie de l'acquisition du signal de précession libre ou FID.

Ces étapes sont répétées pour un ensemble de valeurs de  $\tau$  jusqu'à ce que la valeur de  $1/T_1$  soit déterminée pour un champ  $\vec{B}_{étude}$ .



**Figure II-19 : Séquence RMN avec prépoliarisation pour des valeurs de fréquences allant de  $10^{-2}$  à 8 MHz.**

Cette séquence (Figure II-19), appelée « prepolarized sequence » (PP), est utilisée pour mesurer le  $1/T_1$  pour des faibles fréquences, allant de  $10^{-2}$  à 8 Mhz. Lorsque les fréquences sont plus élevées, la phase de prépoliarisation n'est plus nécessaire. Ainsi, de 8 à 15 MHz, la « non-polarized sequence » (NP) est utilisée (Figure II-20).



**Figure II-20 : Séquence RMN sans prépolarisation pour des valeurs de fréquences allant de 8 à 15 MHz.**

Dans notre situation, le champ de prépolarisation a une valeur de 15 MHz et le champ de détection ( $\overrightarrow{B_{mesure}}$ ) une valeur de 11 MHz. Le champ correspondant à la phase intermédiaire ( $\overrightarrow{B_{étude}}$ ) varie de  $10^{-2}$  à 15 MHz.

#### II.4.3.3. Préparation des pâtes de ciment

Les pâtes de ciment sont préparées avec du ciment blanc pour les mêmes raisons que les mesures de RMN à gradient de champ pulsé. Le rapport eau / ciment choisi est égal à 0,4. Le ratio donné par le CEReM n'a pas pu être respecté car la quantité d'eau aurait été trop importante et aurait rendu difficile les mesures expérimentales. La pâte, fraîchement mélangée, est introduite dans un petit tube de 0,7 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur jusqu'à une hauteur de 1 cm environ. Le tube est vibré, ce qui facilite l'écoulement de la pâte au fond du petit tube. Ce tube a lui-même été introduit dans un tube plus large de RMN ayant un diamètre de 1 cm et une longueur de 20 cm.

#### II.4.3.4. Mesures de l'évolution du taux de relaxation

Les expériences de RMN à champ variable ont été réalisées avec J.-P. Korb (Ecole Polytechnique) sur le relaxomètre à champ variable (Stelar Company, Milano, Italy) de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau. Deux types d'expériences ont été réalisés permettant d'étudier l'évolution du taux de relaxation en fonction de la fréquence et son évolution au cours du temps (pendant l'hydratation du ciment) :

✓ Des profils «  $^1\text{H}$  NMRD » entre 15 MHz et 10 kHz pour des préparations de ciment blanc avec ou sans éther de cellulose ont été enregistrés pour différents temps d'hydratation. Ces courbes permettent de suivre le comportement de l'eau aux voisinages des interfaces solides des C-S-H en formation. Cette expérience a pour but d'évaluer le coefficient de diffusion surfacique de l'eau dans une pâte de ciment adjuvanté ou non avec un éther de

cellulose. De plus, les mesures permettent d'évaluer l'effet d'un polymère sur la diffusion de l'eau au voisinage des interfaces solides.

✓ Des mesures de  $R_1 = 1/T_1$  à 10 kHz pour divers échantillons ont été réalisées avec des intervalles de temps de 5 à 10 minutes. Ces courbes d'évolution permettent d'étudier l'évolution temporelle de la surface spécifique au cours de l'hydratation du ciment. Les paramètres de mesures (valeur maximale de  $T_1$ , temps de polarisation...) sont réajustés en temps réel permettant une meilleure précision de mesure.



# Chapitre III. Caractérisation des matières premières

La caractérisation des matières premières utilisées dans cette étude est indispensable. Les mesures réalisées par spectrométrie de fluorescence X ont permis la détermination de la composition en oxydes du ciment gris et du ciment blanc utilisés au cours de ce travail. De plus, la taille des particules ainsi que leur morphologie ont été analysées par granulométrie laser et microscopie électronique à balayage respectivement.

Les paramètres physico-chimiques des adjuvants (éthers de cellulose et éthers d'amidon) sont primordiaux puisqu'ils ont un impact évident sur les propriétés des mortiers. La masse moléculaire de tous ces polymères a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Couplés aux données des industriels, ces résultats ont permis d'établir des panels de molécules afin d'étudier chacun des paramètres indépendamment les uns des autres.

### III.1. Les matières minérales

Les différents composants du mortier (ciment, sable et filler calcaire) ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques.

#### III.1.1. Les ciments de l'étude

##### III.1.1.1. Composition en phases anhydres

###### III.1.1.1.1. Le ciment gris

Le ciment gris utilisé pour la majorité de l'étude a été fourni par la société Lafarge et provient de l'usine du Teil. Sa dénomination est CEM I 52,5 R CE PM ES CP2 NF, et répond à la norme EN 197-1 [3]. Sa composition en oxydes est déterminée par spectrométrie de fluorescence X. Grâce à une moyenne effectuée sur trois analyses, la composition moyenne en oxydes est calculée et donnée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition en oxydes du ciment gris anhydre.

| Oxydes     | CaO         | SiO <sub>2</sub>              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub>  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Teneur (%) | 66,3 ± 0,2  | 22,3 ± 0,1                    | 3,40 ± 0,01                    | 3,04 ± 0,03      | 2,87 ± 0,03                    |
| Oxydes     | MgO         | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub>               | K <sub>2</sub> O | MnO                            |
| Teneur (%) | 0,99 ± 0,01 | 0,24 ± 0,01                   | 0,18 ± 0,01                    | 0,04 ± 0,01      | 0,016 ± 0,001                  |

A partir des quatre formules de Bogue, la composition en phases anhydres a pu être calculée [7].

$$C_3S = 4,0710 C - 7,6024 S - 6,7187 A - 1,4297 F \quad (III-1)$$

$$C_2S = -3,0710 C + 8,6024 S + 5,0683 A + 1,0785 F \quad (III-2)$$

$$C_3A = 2,6504 A - 1,6920 F \quad (III-3)$$

$$C_4AF = 3,0432 F \quad (III-4)$$

Cependant, ces formules sont adaptées pour un clinker et ne fournissent que des valeurs approchées pour un ciment. Ainsi, dans notre cas, les hypothèses suivantes ont été posées :

- ✓ les quatre phases principales sont C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF ;
- ✓ la quantité d'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) provient entièrement de la phase C<sub>4</sub>AF ;
- ✓ la quantité d'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) provient entièrement de la phase C<sub>3</sub>A ;

✓ les quantités de  $C_3S$  et  $C_2S$  sont calculées en résolvant un système de deux équations à deux inconnues à partir de la quantité de CaO restante ( $CaO_{totale} - CaO_{C_3A} - CaO_{C_4AF} - CaO_{chaux\ libre}$ ).

De plus, un facteur correctif est appliqué sur la teneur en CaO car, dans le ciment, il est également présent dans le gypse. Ainsi,  $0,7 SO_3$  est déduit de la quantité de CaO initiale. D'autres facteurs correctifs peuvent également être appliqués en fonction de la nature des additions (fillers calcaire, fumée de silice ...).

**Tableau III-2 : Composition en phases du ciment gris anhydre calculée par les formules de Bogue.**

| Phases              | $C_3S$         | $C_2S$         | $C_3A$        | $C_4AF$       | Sulfates        |
|---------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|
| Teneur corrigée (%) | $64,3 \pm 0,8$ | $15,5 \pm 0,3$ | $4,2 \pm 0,1$ | $8,7 \pm 0,1$ | $3,04 \pm 0,03$ |

#### III.1.1.1.2. Le ciment blanc

Pour les expériences de RMN, le ciment gris ne convenait pas puisqu'il contient une quantité trop importante de fer rendant les temps de relaxation très petits et le signal trop faible. Un ciment blanc de type CEM I 52,5 R a été choisi car il présente une faible quantité d'impuretés ferromagnétiques ( $Fe_2O_3 = 0,4 \%$ ). La quantification des phases à l'aide de la fluorescence X (Tableau III-3) a permis d'obtenir la composition en phases du ciment blanc (Tableau III-4).

**Tableau III-3 : Composition en oxydes du ciment blanc anhydre.**

| Oxydes     | CaO             | SiO <sub>2</sub>              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub>   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| Teneur (%) | $69,7 \pm 0,3$  | $21,7 \pm 0,2$                | $4,18 \pm 0,02$                | $7,5 \pm 0,08$    | $0,40 \pm 0,01$                |
| Oxydes     | MgO             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub>               | K <sub>2</sub> O  | MnO                            |
| Teneur (%) | $0,53 \pm 0,02$ | $0,040 \pm 0,005$             | $0,22 \pm 0,03$                | $0,053 \pm 0,001$ | $0,010 \pm 0,001$              |

**Tableau III-4 : Composition en phases du ciment blanc anhydre calculée par les formules de Bogue.**

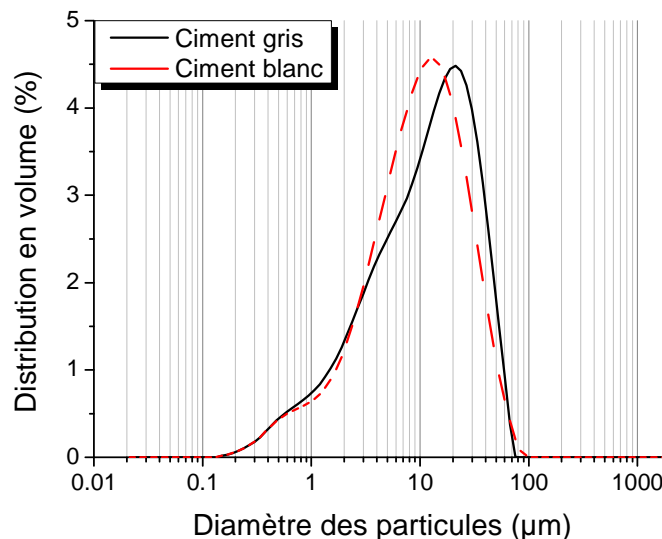
| Phases              | $C_3S$         | $C_2S$         | $C_3A$         | $C_4AF$       | Sulfates      |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| Teneur corrigée (%) | $68,8 \pm 0,7$ | $10,4 \pm 0,2$ | $10,5 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,1$ | $7,5 \pm 0,2$ |



### III.1.1.2. La granulométrie

La granulométrie du ciment a une importance considérable sur les propriétés des matériaux, en particulier sur le comportement rhéologique des pâtes [8]. Le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de ces matériaux varient selon une loi en puissance avec la surface spécifique du ciment utilisé [71]. De plus, la taille des particules a un effet sur l'hydratation du ciment : plus les particules sont fines, plus l'hydratation est rapide [115].

La distribution des tailles de particules des ciments a été déterminée par granulométrie laser en voie sèche avec un granulomètre Mastersizer équipé du module Scirocco 2000 permettant de travailler de 0,02 à 2000 microns (Malvern). Cette technique est fondée sur la diffraction d'un faisceau laser traversé par un flux de particules. Dans notre cas, la théorie de Mie, basée sur les équations de Maxwell, assimile les particules à des sphères. Cette théorie est dépendante des propriétés optiques du matériau, et donc des indices de réfraction des particules analysées. Pour l'étude des ciments, l'indice de réfraction utilisé est de 1,68. Les distributions granulométriques sont tracées sur la Figure III-1.



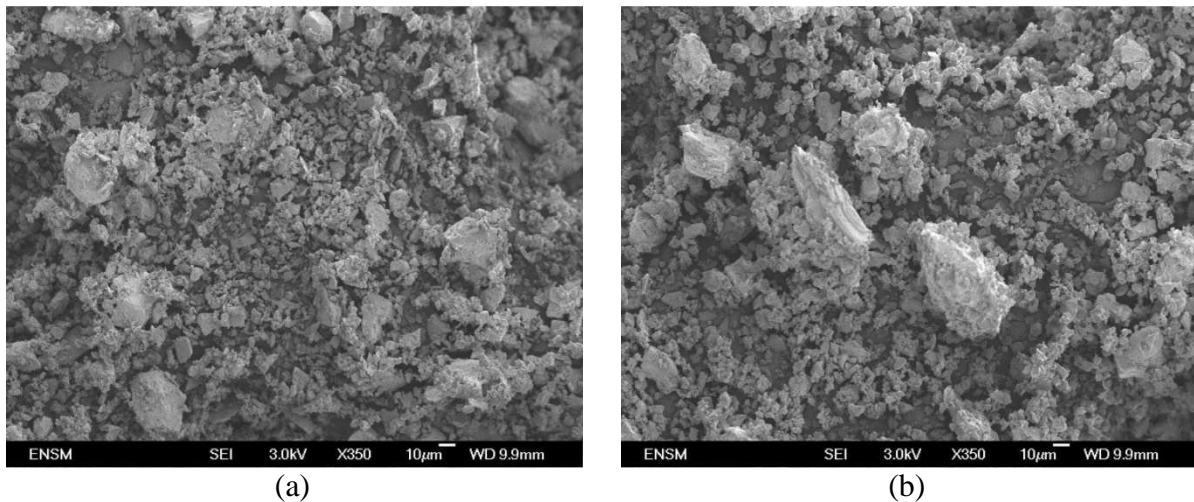
**Figure III-1 : Distributions granulométriques des ciments anhydres par granulométrie laser.**

Grâce aux analyses granulométriques, plusieurs paramètres sont extraits pour permettre la comparaison des deux poudres (Tableau III-5). Les  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et le  $D_{90}$  représentent respectivement les diamètres des particules aux centiles 10, 50 et 90 de la répartition granulométrique cumulée. La largeur de distribution est donnée par le span. Enfin, le mode correspond à la taille de particules pour le pic le plus intense.

**Tableau III-5 : Paramètres granulométriques des ciments anhydres (gris et blanc).**

|                     | $D_{10}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $D_{50}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $D_{90}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Span<br>$(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ | Mode<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| <b>Ciment gris</b>  | 1,8                           | 12,0                          | 36,3                          | 2,9                                | 20,8                      |
| <b>Ciment blanc</b> | 1,9                           | 10,0                          | 31,3                          | 3,0                                | 12,8                      |

Les répartitions des tailles de particules de ces deux ciments ne sont pas gaussiennes. En effet, des épaulements peuvent être observés sur chacun des deux pics. Il semble donc qu'il existe plusieurs populations de tailles de particules. Pour confirmer que les résultats ne proviennent pas de particules agglomérées ou cassées lors de la mesure, une analyse de leur morphologie est entreprise. Elle est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage conventionnel équipé d'un canon à émission de champ Jeol JSM 6500 (MEB-FEG). Les poudres n'étant pas conductrices, elles sont préalablement métallisées. L'analyse morphologique permet de confirmer que les particules sont élémentaires pour les deux ciments (Figure III-2a et Figure III-2b).

**Figure III-2 : Micrographie par MEB des ciments (a : gris ; b : blanc).**

L'étude granulométrique indique la présence de plusieurs populations de tailles de particules pour les deux ciments, confirmée par des clichés obtenus au MEB.

### **III.1.2. Le filler et le sable**

La matière sèche des mortiers CEReM est composée de ciment mais également de sable et de filler calcaire. Le sable (quartz,  $\alpha$ ) est fourni par la société Sibelco. Il est issu de l'usine de Durance, sa référence est 0,10 / 0,35 mm. Le filler calcaire est composé de 99,3 % de  $\text{CaCO}_3$ . Il est approvisionné par la société OMYA et sa référence est BL 200. Leurs fiches techniques respectives sont données en Annexe C.

## **III.2. Les adjuvants**

### **III.2.1. Les éthers de cellulose**

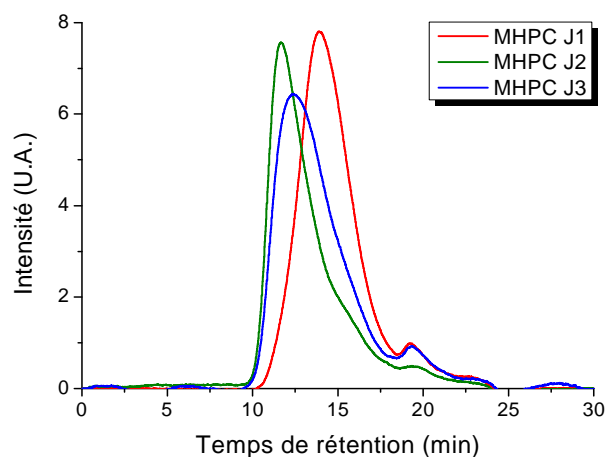
#### *III.2.1.1. Les données fournies par les industriels*

Le panel d'éthers de cellulose se compose de 37 molécules fournies par deux industriels : SE Tylose et Ashland auxquels se rajoutent trois molécules provenant de Sigma-Aldrich. Parmi ces polysaccharides, trois grandes familles sont différenciées : les HEC, les MHEC et les MHPC. Elles sont caractérisées par plusieurs paramètres (définis dans le paragraphe I.3.2.1.). Industriellement, des analyses de routine sont réalisées sur les sites de production pour vérifier la qualité de chaque produit. Les pourcentages en groupements substitués sont quantifiés par chromatographie en phase gazeuse après l'action de l'acide iodhydrique [26]. Les degrés de substitution peuvent ainsi être calculés (§ I.3.2.1.4). Outre les teneurs des différents groupements greffés, la viscosité des solutions d'éthers de cellulose est également donnée par les adjuvantiers. Ce paramètre peut permettre de retrouver la masse moléculaire d'un produit grâce à la relation de Mark-Houwink-Sakurada ( $[\eta] = KM^\alpha$ , § I.3.2.1.6).

#### *III.2.1.2. La masse moléculaire*

Dans notre cas, les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique en suivant le protocole décrit au paragraphe II.1.1. Les chromatogrammes enregistrés sont tous semblables à ceux de la famille des MHEC J, et présentent deux pics (Figure III-3).

Pour chaque chromatogramme, le premier pic correspond à la population majoritaire de l'échantillon. Grâce à son découpage et aux temps de rétention, la masse moléculaire est calculée via les courbes d'étalonnage établies préalablement (§ II.1.1.2). La population minoritaire d'oligomères est caractérisée par un temps de rétention qui est identique pour tous les éthers de cellulose. Ce second pic possède une intensité nettement plus faible que le précédent et se situe légèrement au-dessus de la gamme d'étalonnage. Malgré ce manque de précision, il peut être attribué à une population de molécules de taille très faible de l'ordre de 400 à 600 daltons (correspondant à un nombre de motifs compris entre 2 et 4).



**Figure III-3 : Chromatogrammes des MHPC J obtenus par chromatographie d'exclusion stérique.**

Les résultats des masses moléculaires moyennes sont regroupés dans les Tableau III-6, Tableau III-7 et Tableau III-8 pour les HEC, MHEC, et MHPC respectivement.

**Tableau III-6 : Paramètres moléculaires des HEC.**

| HEC       | Viscosité (mPa.s)<br>[concentration (%)] <sup>5</sup> | $\bar{M}_p$<br>(10 <sup>3</sup> Da) | % OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH<br>(%) <sup>5</sup> | $MS_{HE}$ <sup>5</sup> |
|-----------|---|-------------------------------------|---|------------------------|
| <b>H1</b> | 60 [2,9]  | 45                                  | 45,3  | 1,9                    |
| <b>H2</b> | 550 [1,9]   | 120                                 | 46,9  | 2,0                    |
| <b>H3</b> | 5 500 [1,9]   | 275                                 | 49,8  | 2,2                    |
| <b>H4</b> | 9 500 [1,9]   | 430                                 | 51,2  | 2,3                    |
| <b>H5</b> | 18 500 [1,9]  | 720                                 | 52,5  | 2,4                    |
| <b>H6</b> | 2 750 [1,0]   | 770                                 | 52,5  | 2,4                    |
| <b>H7</b> | 4 850 [1,0]   | 790                                 | 52,5  | 2,4                    |
| <b>N1</b> | 136 [5,0]   | 40                                  | 56,0  | 2,5                    |
| <b>N2</b> | 365 [2,0]   | 630                                 | 56,0  | 2,5                    |
| <b>N3</b> | 2 400 [1,0]   | 1 100                               | 56,0  | 2,5                    |
| <b>N4</b> | 2 250 [2,0]   | 1 500                               | 56,0  | 2,5                    |
| <b>N5</b> | 4 500 [1,0]   | 2 200                               | 56,0  | 2,5                    |
| <b>N6</b> | 3 800 [1,0]   | 2 300                               | 56,0  | 2,5                    |
| <b>N7</b> | 5 900 [2,0]   | 2 900                               | 56,0  | 2,5                    |

<sup>5</sup> Données fournies par les industriels

Tableau III-7 : Paramètres moléculaires des MHEC.

| MHEC | Viscosité (mPa.s)<br>[concentration (%)] <sup>6</sup> | $\bar{M}_P$<br>(10 <sup>3</sup> Da) | % OCH <sub>3</sub><br>(%) <sup>6</sup> | $DS_M$ <sup>6</sup> | % OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH<br>(%) <sup>6</sup> | $MS_{HE}$ <sup>6</sup> |
|------|---|-------------------------------------|--|---------------------|---|------------------------|
| C1   | 410 [1,9]   | 90                                  | 28,4                                   | 1,8                 | 4,7   | 0,15                   |
| C2   | 1 350 [1,9]   | 180                                 | 27,4                                   | 1,7                 | 4,8   | 0,15                   |
| C3   | 13 000 [1,9]  | 310                                 | 27,4                                   | 1,7                 | 4,8   | 0,15                   |
| C4   | 31 000 [1,9]  | 380                                 | 27,4                                   | 1,7                 | 4,8   | 0,15                   |
| C5   | 9 000 [1,9]   | 570                                 | 24,6                                   | 1,6                 | 8,4   | 0,27                   |
| C6   | 9 900 [1,9]   | 630                                 | 28,4                                   | 1,8                 | 4,7   | 0,15                   |
| C7   | 10 500 [1,9]  | 660                                 | 23,8                                   | 1,5                 | 9,0   | 0,29                   |
| TV1  | 18 800 [1,9]  | 350                                 | 29,3                                   | 1,8                 | 1,9   | 0,06                   |
| TV2  | 18 750 [1,9]  | 360                                 | 29,0                                   | 1,8                 | 3,2   | 0,11                   |
| TV3  | 18 250 [1,9]  | 360                                 | 27,6                                   | 1,8                 | 8,9   | 0,29                   |
| TV4  | 24 500 [1,9]  | 390                                 | 29,3                                   | 1,8                 | 1,9   | 0,06                   |
| TV5  | 27 700 [1,9]  | 410                                 | 28,4                                   | 1,8                 | 5,0   | 0,16                   |
| TV6  | 26 600 [1,9]  | 410                                 | 27,5                                   | 1,8                 | 9,4   | 0,31                   |

Tableau III-8 : Paramètres moléculaires des MHPC.

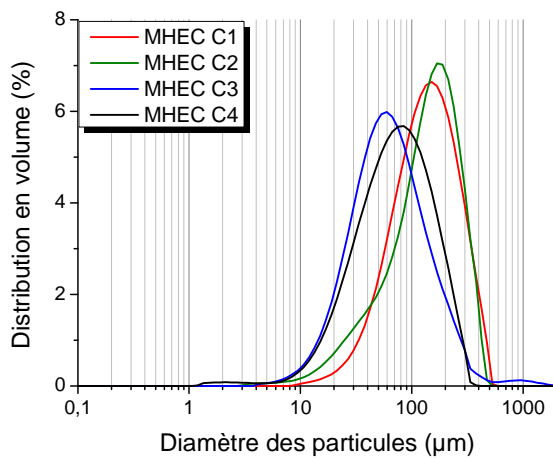
| MHPC | Viscosité (mPa.s)<br>[concentration (%)] <sup>6</sup> | $\bar{M}_P$<br>(10 <sup>3</sup> Da) | % OCH <sub>3</sub><br>(%) <sup>6</sup> | $DS_M$ <sup>6</sup> | % OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH<br>(%) <sup>6</sup> | $MS_{HP}$ <sup>6</sup> |
|------|---|-------------------------------------|--|---------------------|---|------------------------|
| A1   | -   | 50                                  | 28,0                                   | 1,9                 | 9,5   | 0,35                   |
| A2   | -   | 80                                  | 21,5                                   | 1,4                 | 9,5   | 0,33                   |
| A3   | -   | 220                                 | 28,0                                   | 1,9                 | 9,5   | 0,35                   |
| J1   | 570 [2,0]   | 225                                 | 28,2                                   | 1,8                 | 3,0   | 0,10                   |
| J2   | 21 250 [2,0]  | 630                                 | 28,2                                   | 1,8                 | 3,0   | 0,10                   |
| J3   | 60 000 [2,0]  | 910                                 | 28,2                                   | 1,8                 | 3,0   | 0,10                   |
| P1   | 20 000 [1,9]  | 255                                 | 28,2                                   | 1,8                 | 3,9   | 0,13                   |
| P2   | 22 500 [1,9]  | 265                                 | 27,2                                   | 1,8                 | 6,4   | 0,22                   |
| P3   | 27 500 [1,9]  | 245                                 | 24,5                                   | 1,7                 | 13,2  | 0,48                   |
| P4   | 61 000 [1,9]  | 400                                 | 21,8                                   | 1,8                 | 25,9  | 1,05                   |

<sup>6</sup> Données fournies par les industriels

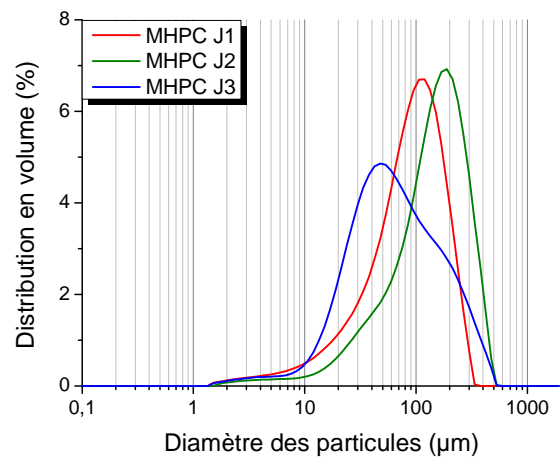
### III.2.1.3. La granulométrie

Lors du processus de synthèse, les éthers de cellulose sont broyés en granulés ou en poudre fine en fonction de leur utilisation. La taille et la morphologie des particules d'éther de cellulose est un paramètre à prendre à considération. En pharmacie, notamment pour la technologie des médicaments à action contrôlée, la taille des particules permet de maîtriser la libération des principes actifs. Alderman a montré que la taille des particules du polymère (MHPC) enrobant le médicament est un des facteurs majeurs influençant la vitesse d'hydratation et de formation du gel [116]. En effet, l'étude de plusieurs MHPC ayant des répartitions granulométriques différentes a démontré que la vitesse de dissolution de ces polymères est plus rapide pour des particules fines.

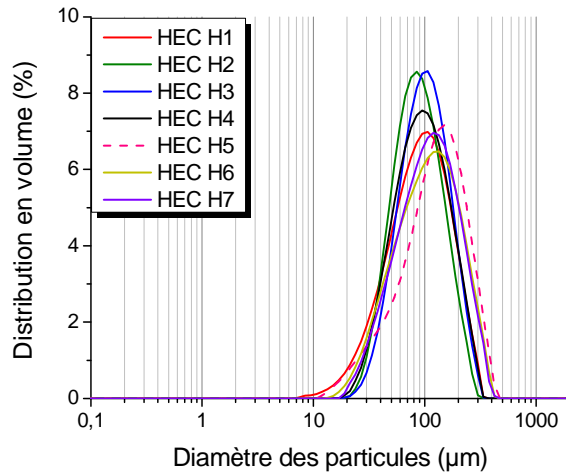
Le choix du solvant dans lequel sont réalisées les mesures affecte les résultats. C'est pourquoi, dans notre étude, la caractérisation granulométrique des polymères est réalisée en voie sèche à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer équipé du module Scirocco 2000 (Malvern). La théorie de Mie est appliquée pour la détermination des tailles de particules avec des indices de réfraction de 1,479 pour les MHEC et les HEC, et 1,337 pour les MHPC. Les résultats sont présentés sur les figures suivantes ainsi que dans le Tableau III-9 pour les quatre MHEC C et les trois MHPC J.



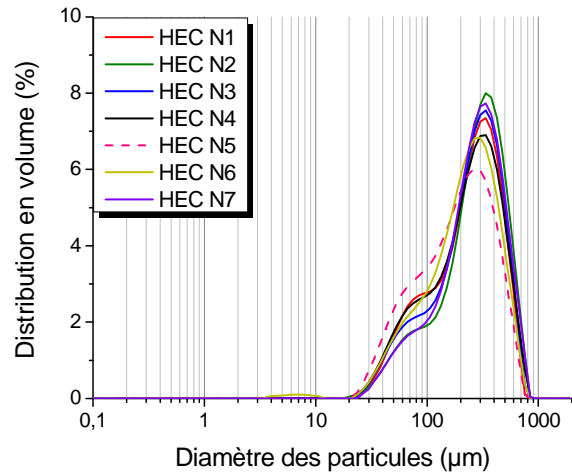
**Figure III-4 : Détermination de la taille des particules des MHEC C par granulométrie laser.**



**Figure III-5 : Détermination de la taille des particules des MHPC J par granulométrie laser.**



*Figure III-6 : Détermination de la taille des particules des HEC H par granulométrie laser.*



*Figure III-7 : Détermination de la taille des particules des HEC N par granulométrie laser.*

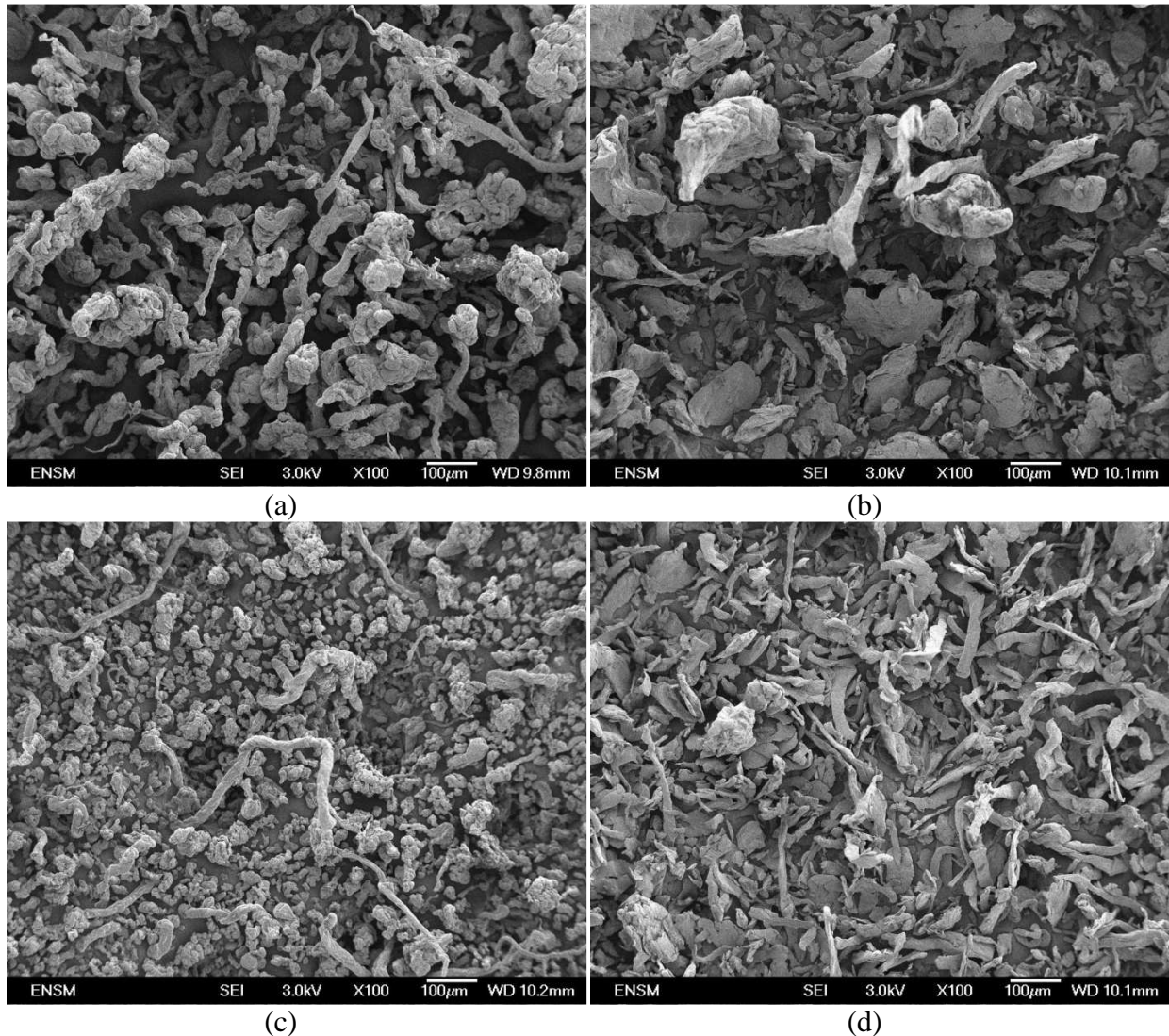
Pour tous les éthers de cellulose, les distributions sont bimodales voire trimodales. De plus, la largeur de distribution est assez importante pour certaines poudres telles que la MHEC C3, la MHPC J3 et les HEC N.

*Tableau III-9 : Analyse de la granulométrie des MHEC C et MHPC J.*

|                | $D_{10}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $D_{50}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $D_{90}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Span<br>( $D_{90} - D_{10}$ )/ $D_{50}$ | Mode<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------|
| <b>MHEC C1</b> | 52,1                          | 135,6                         | 300,2                         | 1,83                                    | 149,5                     |
| <b>MHEC C2</b> | 39,2                          | 141,3                         | 289,2                         | 1,77                                    | 176,4                     |
| <b>MHEC C3</b> | 22,8                          | 60,7                          | 175,0                         | 2,50                                    | 58,7                      |
| <b>MHEC C4</b> | 23,6                          | 71,1                          | 178,1                         | 2,17                                    | 80,9                      |
| <b>MHPC J1</b> | 22,7                          | 90,1                          | 191,7                         | 1,88                                    | 113,3                     |
| <b>MHPC J2</b> | 37,2                          | 146,1                         | 303,6                         | 1,82                                    | 183,2                     |
| <b>MHPC J3</b> | 19,4                          | 60,4                          | 220,7                         | 3,34                                    | 48,3                      |

Les distributions granulométriques ne sont pas toujours des gaussiennes, elles présentent des épaulements pour la quasi-totalité des polymères. Par conséquent, les poudres possèdent plusieurs populations de tailles de particules. Etant dérivés d'une fibre (la cellulose), les particules n'ont pas une forme homogène et peuvent avoir des rapports d'aspect (rapports entre le diamètre de Féret minimum et diamètre de Féret maximum) et des facteurs de forme très variables. Des observations des MHEC C au MEB ont démontré que plusieurs

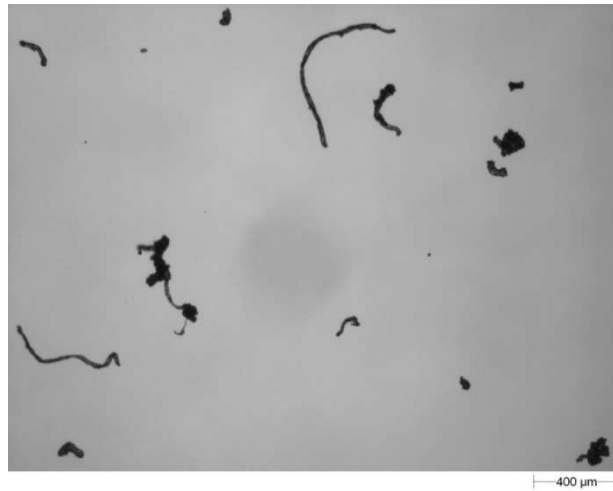
populations de tailles de particules différentes coexistent pour chaque polymère (Figure III-8). Par conséquent, l'allure des distributions granulométriques ne provient ni de l'agglomération de particules ni de la friabilité de particules au cours de la mesure. Ces clichés montrent aussi que les particules d'éthers de cellulose possèdent des morphologies très variables. Des formes sphériques, cylindriques plus ou moins allongées et des formes aplaties se distinguent.



**Figure III-8 : Micrographies par MEB des MHEC (a : MHEC C1 ; b : MHEC C2 ; c : MHEC C3 ; d : MHEC C4).**

Des observations à l'aide d'un microscope optique confirment la morphologie des particules des dérivés cellulosiques. La Figure III-9 révèle différentes formes pour la MHEC C2. Certaines particules ont une allure sphérique alors que d'autres se rapprochent de l'aspect de fibres plus allongées.





*Figure III-9 : Ether de cellulose (MHEC C2) observé au microscope optique.*

La détermination des masses moléculaires moyennes a permis d'obtenir une connaissance complète des paramètres physico-chimiques des polymères. De plus, ces caractéristiques permettent de construire des familles d'adjuvants dans lesquelles un seul paramètre évolue.

Les études granulométriques et morphologiques des poudres ont montré que les éthers de cellulose peuvent avoir des particules de formes très différentes au sein d'un même échantillon (sphériques et allongées).

### III.2.2. Synthèse sur le choix des familles étudiées

La caractérisation des éthers de cellulose a permis de choisir les adjuvants afin d'étudier l'effet des paramètres moléculaires indépendamment les uns des autres.

Pour l'étude de l'impact de la masse moléculaire sur les propriétés des mortiers à l'état frais, les différents degrés de substitution doivent être similaires au sein d'un groupe. Les familles suivantes ont donc été sélectionnées :

- ✓ les HEC N
- ✓ les HEC H (H5, H6 et H7) ;
- ✓ les MHEC C (C1 à C4, et C6) ;
- ✓ les MHPC J.

De plus, des couples d'adjuvants ont permis de compléter les résultats obtenus pour ces quatre familles de polymères. L'effet de la masse moléculaire des MHEC a été étudié grâce aux couples suivants : TV1 et TV4, TV3 et TV6. Quant aux MHPC, le couple composé des polymères A1 et A3 a également utilisé.

L'effet du *MS* est étudié grâce aux groupes d'adjuvants suivants :

- ✓ les HEC N1 et H1 ;
- ✓ les MHEC TV ;
- ✓ les MHPC P.

Grâce à un nombre conséquent d'éthers de cellulose, les effets de deux paramètres structuraux sur les propriétés des matériaux sont étudiés : la masse moléculaire et le module de substitution (représentant le nombre moyen de moles d'hydroxyéthyles ou d'hydroxypropyles par moles d'anhydroglucose). Quant à l'effet du pourcentage en groupement méthoxyles, malgré le nombre conséquent de molécules, il a été difficile de constituer des familles pour étudier ce paramètre. Seul un couple de polysaccharides (composé des MHPC A1 et A2) a rendu possible l'évaluation de l'effet de ce paramètre.

### III.2.3. Les éthers d'amidon

#### III.2.3.1. Paramètres physico-chimiques

Les éthers d'amidon ont complété le panel d'étude car ils sont également employés dans la formulation des matériaux cimentaires pour prolonger le temps de prise, augmenter la consistance et la résistance à l'affaissement du matériau. Ils sont souvent utilisés en combinaison avec un éther de cellulose, mais les proportions doivent être ajustées. Si la quantité d'éther d'amidon est trop importante, une chute de la viscosité peut être observée. La limite souvent rencontrée est de 20 % par rapport à la masse d'éther de cellulose [117].

Dans cette étude, six éthers d'amidon de pomme de terre (groupe M, L2 et L3) et un amidon modifié (L1) sont utilisés (Tableau III-10). Parmi ces molécules, M1 et M4 sont des amidons hydroxypropylés et carboxyméthylés ; M2, M3, L2 et L3 sont des amidons hydroxypropylés. Seuls les degrés de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine ainsi que le rapport amylopectine / amylose sont communiqués par les industriels. La masse moléculaire est déterminée par chromatographie liquide d'exclusion stérique.

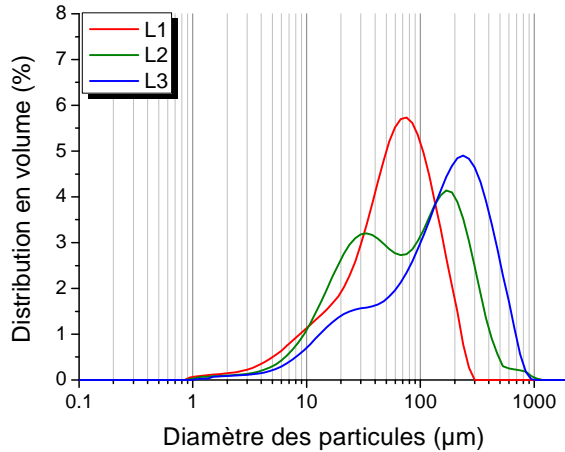
*Tableau III-10 : Paramètres moléculaires des éthers d'amidon.*

| Ether d'amidon | $\bar{M}_P$<br>10 <sup>3</sup> Da | Degré de polymérisation <sup>7</sup> |              | Rapport amylopectine / amylose <sup>7</sup> |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------|---|
|                |                                   | Amylose                              | Amylopectine |   |
| <b>M1</b>      | 860                               | 4 000                                | 2 000 000    | 80 / 20                                     |
| <b>M2</b>      | 850                               | 4 000                                | 2 000 000    | 80 / 20                                     |
| <b>M3</b>      | 880                               | 4 000                                | 2 000 000    | 80 / 20                                     |
| <b>M4</b>      | 830                               | 4 000                                | 2 000 000    | 80 / 20                                     |
| <b>L1</b>      | 870                               | -                                    | -            | -   |
| <b>L2</b>      | 780                               | 4 000                                | 2 000 000    | 80 / 20                                     |
| <b>L3</b>      | 850                               | 4 000                                | 2 000 000    | 80 / 20                                     |

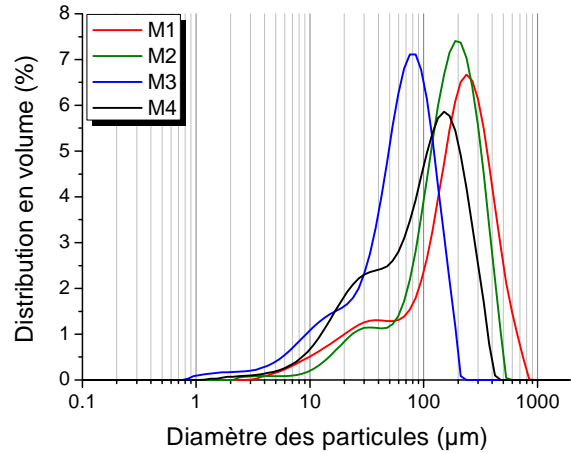
<sup>7</sup> Données fournies par les industriels

### III.2.3.2. La granulométrie

L'analyse granulométrique des dérivés de l'amidon est réalisée de manière identique à celle des éthers de cellulose, avec un indice de réfraction de 1,53. Les distributions des tailles de particules sont présentées sur les Figure III-10 et Figure III-11. Les paramètres granulométriques se trouvent quant à eux dans le Tableau III-11.



*Figure III-10 : Distribution de la taille des particules des dérivés de l'amidon (famille L) par granulométrie laser.*

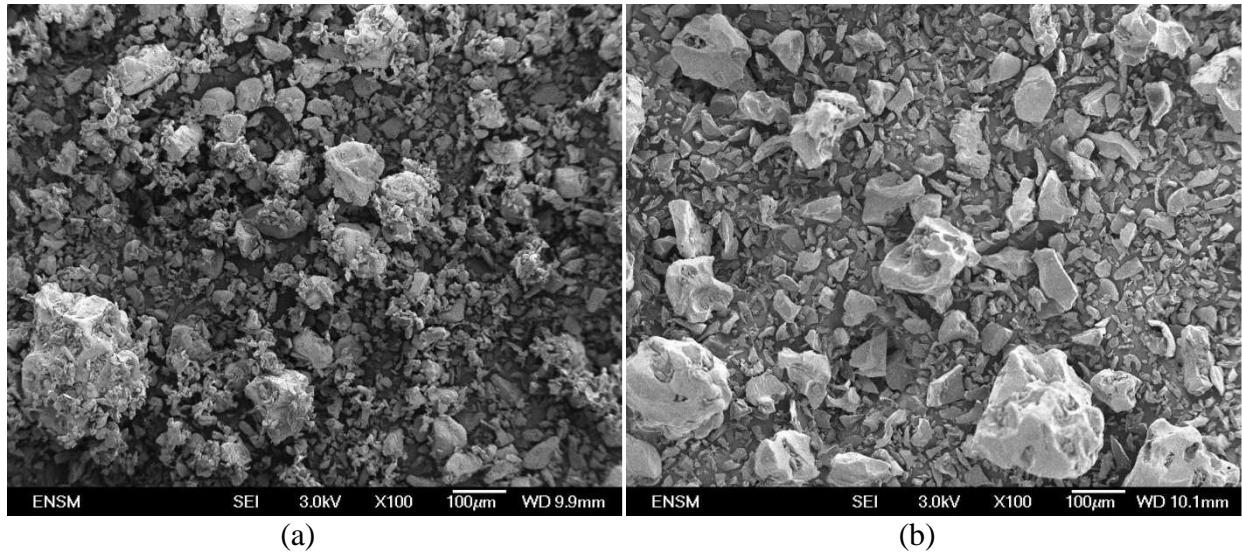


*Figure III-11 : Distribution de la taille des particules des dérivés de l'amidon (famille M) par granulométrie laser.*

*Tableau III-11 : Analyse de la granulométrie des dérivés de l'amidon.*

| <b>Éther d'amidon</b> | <b><math>D_{10}</math> (µm)</b> | <b><math>D_{50}</math> (µm)</b> | <b><math>D_{90}</math> (µm)</b> | <b>Span <math>(D_{90} - D_{10})/D_{50}</math></b> | <b>Mode (µm)</b> |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------|
| <b>L1</b>             | 12,2                            | 58,4                            | 142,3                           | 2,2   | 73,4             |
| <b>L2</b>             | 14,3                            | 73,2                            | 263,9                           | 3,4   | 173,7            |
| <b>L3</b>             | 19,2                            | 153,3                           | 423,3                           | 2,6   | 237,8            |
| <b>M1</b>             | 29,1                            | 195,4                           | 425,0                           | 2,0   | 240,9            |
| <b>M2</b>             | 37,2                            | 162,4                           | 325,4                           | 1,8   | 198,0            |
| <b>M3</b>             | 12,8                            | 64,5                            | 131,2                           | 1,8   | 82,1             |
| <b>M4</b>             | 19,0                            | 101,8                           | 240,5                           | 2,2   | 154,8            |

L'étude granulométrique des dérivés de l'amidon indique que les distributions ne sont pas toujours gaussiennes. Elles présentent généralement des épaulements indiquant que plusieurs populations de particules existent. Grâce aux observations réalisées au MEB, nous pouvons conclure que les particules sont élémentaires (Figure III-12). Contrairement aux éthers de cellulose, les dérivés de l'amidon ont globalement une forme relativement sphérique.



*Figure III-12 : Micrographies par MEB des dérivés de l'amidon (a : L1 ; b : L2).*

Outre les éthers de cellulose, des éthers d'amidon font également partie de cette étude. Connus pour leurs propriétés d'épaississant, ils permettront la comparaison avec les dérivés cellulosiques et l'amélioration de la compréhension des mécanismes de rétention d'eau.

# Chapitre IV. Les paramètres clés influençant la rétention d'eau

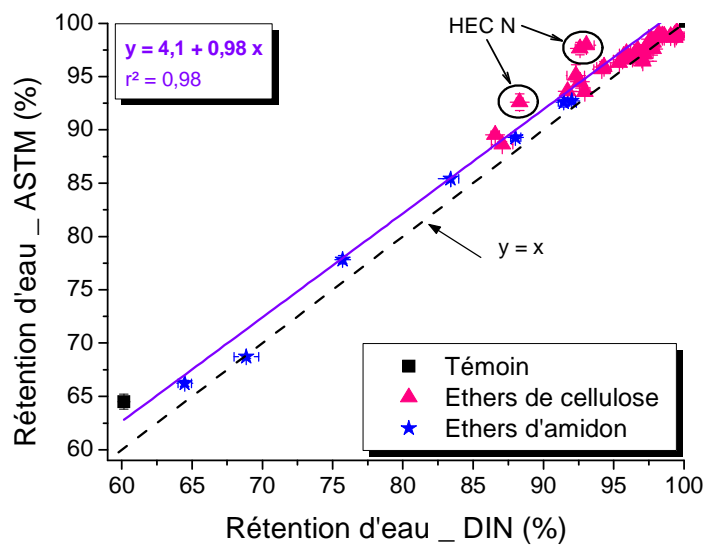
Très peu d'études ont été menées sur l'effet des paramètres moléculaires des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. Dans leurs travaux, Pourchez et *al.* montrent que cette propriété est améliorée en présence de dérivés cellulosiques [54, 93]. Capener a également mis en évidence l'influence d'une MHEC sur les propriétés de rétention d'eau des mortiers [91, 92]. Il montre que ces polymères sont capables d'accroître l'aptitude à retenir l'eau de ces matériaux cimentaires jusqu'à 97 %. Les paramètres structuraux des polysaccharides semblent jouer un rôle important mais aucun d'entre eux n'a été étudié séparément.

Ainsi, l'influence des paramètres physico-chimiques des éthers de cellulose sur la rétention d'eau reste mal connue. Ce chapitre a donc pour objectif d'identifier l'effet des différents paramètres de ces polymères sur la capacité d'un mortier à retenir l'eau lors d'un contact avec un support. Le grand nombre de polysaccharides dont les caractéristiques sont connues (Cf. § III.2) a permis de constituer des panels d'adjuvants dans lesquels chaque paramètre évolue indépendamment des autres. Il a donc été possible d'isoler l'effet d'un seul paramètre (masse moléculaire, nature des substitutions, degré de substitution ...) sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais.

Après avoir établi une corrélation entre les deux méthodes utilisées pour mesurer la rétention d'eau des mortiers, les effets de la masse moléculaire, de la nature des substitutions et des degrés de substitution des éthers de cellulose seront examinés. Puis, l'impact de la distribution des tailles de particules sur la rétention d'eau sera étudié. Enfin, l'étude du comportement rhéologique des mortiers adjuvantés aura pour objectif d'élucider la relation entre les propriétés rhéologiques et la rétention d'eau de ces matériaux cimentaires.

## IV.1. Corrélation des méthodes de mesure de rétention d'eau

La rétention d'eau d'un mortier peut être caractérisée à l'aide de deux essais normalisés (méthode DIN 18 555 - 7 et ASTM C 1506 - 09) définis dans la partie II.3.2. La première étape est donc de comparer les résultats obtenus par chacune de ces deux méthodes. Quel que soit l'essai utilisé, la formulation des mortiers demeure identique et respecte les valeurs fournies par le CEReM (Cf. § II.2.1). L'aspect visuel des mortiers diffère d'un adjuvant à l'autre. Malgré le rapport E / C élevé (E / C = 1), certains d'entre eux ont un aspect pâteux alors que d'autres se rapprochent de celui du mortier témoin sans adjuvant (c'est-à-dire très liquide). La comparaison des résultats obtenus par les méthodes DIN et ASTM est présentée sur la Figure IV-1.



*Figure IV-1 : Comparaison des résultats obtenus par les méthodes DIN 18 555-7 et ASTM C 1506-09 pour la rétention d'eau des mortiers à l'état frais.*

Le mortier témoin possède une valeur de rétention d'eau proche de 65 % pour la méthode ASTM et de 60 % pour la méthode DIN. La présence d'éther de cellulose engendre une augmentation variable de cette propriété allant de 89 % à 99 %. L'effet des dérivés de l'amidon est plus disparate (entre 66 % et 92 %). La comparaison des deux méthodes permet de conclure que les résultats sont comparables. La méthode employée affecte très peu la valeur de rétention d'eau obtenue.

Cependant, des écarts ont été notés pour certains polymères tels que les HEC N caractérisés par de faibles masses moléculaires moyennes. Ces molécules confèrent au mortier un aspect plus liquide et présentent des phénomènes de ségrégation (les grains les plus denses ou les plus volumineux sédimentent alors que les autres remontent vers la surface) et de ressuage (une pellicule d'eau claire apparaît progressivement à sa surface). L'écart entre les deux méthodes peut atteindre jusqu'à 5 %.

Par ailleurs, les valeurs obtenues avec la méthode ASTM sont globalement supérieures à celles obtenues par la méthode DIN (la droite se trouve au-dessus de la première bissectrice). Ce phénomène pourrait s'expliquer par un effet de sédimentation engendré par la dépression. En effet, la mesure avec la méthode ASTM est réalisée avec une dépression de 50 mmHg alors que la mesure avec la méthode DIN est une simple mesure d'absorption d'eau en contact avec le filtre. La dépression appliquée pourrait donc accroître les phénomènes de sédimentation et « boucher » les pores du filtre diminuant la quantité d'eau extraite du mortier lors de la mesure.

Le choix de la méthode n'a que très peu d'influence sur la valeur de la rétention d'eau. Les méthodes DIN 18 555 - 7 et ASTM C 1506 - 09 sont deux essais donnant des résultats comparables.



## IV.2. Effet de la masse moléculaire

Pour évaluer l'effet de la masse moléculaire, la méthodologie consiste à comparer les rétentions d'eau engendrées par des polymères présentant les mêmes paramètres de substitution (nature des substituants et degrés de substitution) mais des masses moléculaires moyennes différentes. Pour chaque famille d'éthers de cellulose (MHEC, MHPC et HEC), un ou plusieurs panels peuvent être formés pour étudier l'influence de la masse moléculaire moyenne de l'adjuvant sur la rétention d'eau du mortier.

### IV.2.1. MHEC

Pour les MHEC, les trois panels d'adjuvants choisis se composent de deux ou cinq molécules fournies par les industriels. Ces groupes d'éthers de cellulose présentent uniquement une variation de masse moléculaire. Pour les MHEC C, seuls les MHEC C1 et C6 possèdent un pourcentage en méthoxyle légèrement différent des trois autres molécules (Tableau IV-1).

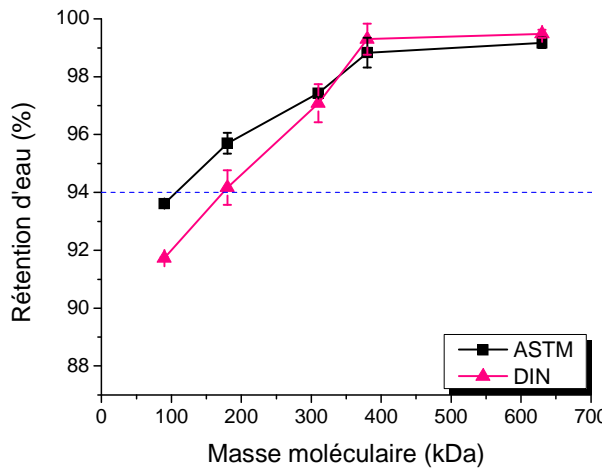
*Tableau IV-1 : Panels de MHEC ne présentant qu'une variation de masse moléculaire moyenne.*

| MHEC | $\bar{M}_p$ ( $10^3$ Da) | % OCH <sub>3</sub> (%) | $DS_M$ | % OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH (%) | $MS_{HE}$ |
|------|--------------------------|------------------------|--------|---|-----------|
| C1   | 90                       | 28,4                   | 1,8    | 4,7                                     | 0,15      |
| C2   | 180                      | 27,4                   | 1,7    | 4,8                                     | 0,15      |
| C3   | 310                      | 27,4                   | 1,7    | 4,8                                     | 0,15      |
| C4   | 380                      | 27,4                   | 1,7    | 4,8                                     | 0,15      |
| C6   | 630                      | 28,4                   | 1,8    | 4,7                                     | 0,15      |
| TV1  | 350                      | 29,3                   | 1,8    | 1,9                                     | 0,06      |
| TV4  | 390                      | 29,3                   | 1,8    | 1,9                                     | 0,06      |
| TV3  | 360                      | 27,6                   | 1,8    | 8,9                                     | 0,29      |
| TV6  | 410                      | 27,5                   | 1,8    | 9,4                                     | 0,31      |

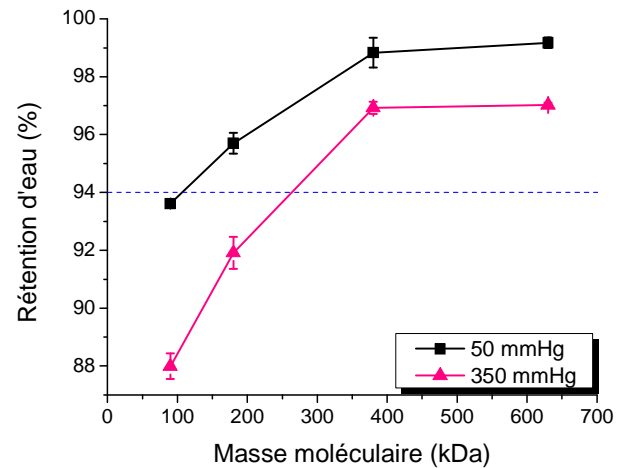
Pour une structure chimique identique, les résultats expérimentaux de rétention d'eau mettent en évidence l'impact de la masse moléculaire des MHEC pour les trois panels examinés (Figure IV-2 à Figure IV-5). Bien que les MHEC C1 et C6 possèdent un pourcentage en méthoxyle légèrement supérieur, ils suivent les mêmes tendances que celles des trois autres polysaccharides. Les résultats obtenus pour les MHEC C démontrent que la rétention d'eau tend à augmenter de manière importante avec la masse moléculaire de

l'adjuvant (Figure IV-2). Par ailleurs, il existe un seuil de masse moléculaire (proche de 400 kDa) à partir duquel la capacité à retenir l'eau n'évolue que très peu, voire pas du tout.

Ces résultats démontrent également que la MHEC C1, ayant un poids moléculaire très faible (90 kDa), procure aux mortiers une rétention d'eau intermédiaire, c'est-à-dire inférieure à 94 % selon la classification de la norme NF D.T.U 26.1 [10]. Au contraire, les MHEC C2, C3, C4 et C6 permettent d'atteindre de fortes capacités de rétention d'eau pour ces matériaux.



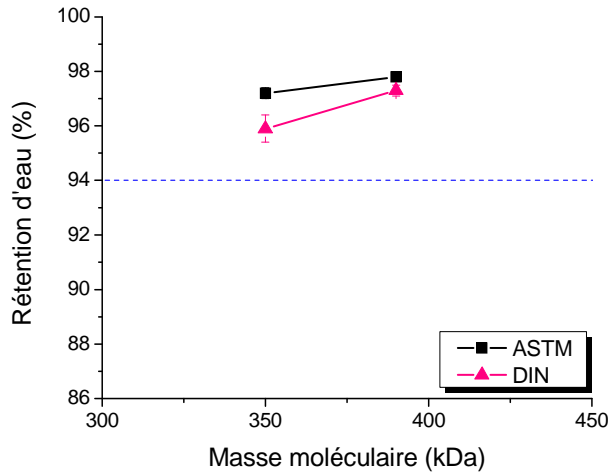
**Figure IV-2 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvés avec le panel des MHEC C.**



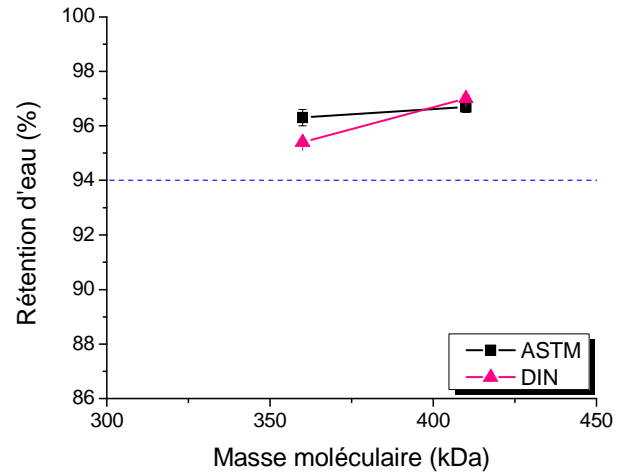
**Figure IV-3 : Effet de la dépression sur la mesure de rétention d'eau avec la méthode ASTM pour les MHEC C.**

Le seuil de rétention d'eau observé pour ces MHEC peut provenir d'un manque de discrimination des méthodes de mesures. Ainsi, pour s'en affranchir, nous avons choisi de réaliser les mesures avec la méthode ASTM pour des dépressions plus élevées (jusqu'à 350 mm Hg). La comparaison des rétentions d'eau à 50 mmHg et 350 mmHg est présentée sur la Figure IV-3. Cette figure montre que, même à dépression plus élevée, il existe une valeur seuil de masse moléculaire à partir de laquelle la rétention d'eau reste constante. En augmentant cette dépression de 50 à 350 mmHg, la valeur du plateau de rétention d'eau chute de 2 % environ.

De même, pour les deux autres couples de MHEC, la Figure IV-4 et la Figure IV-5 indiquent que la masse moléculaire du polymère a un impact sur la capacité de rétention d'eau d'un mortier à l'état frais. Il est difficile d'établir des conclusions avec seulement deux points, mais les tendances sont similaires à celles observées pour les MHEC C. Ces résultats permettent donc d'élargir les conclusions pour des modules de substitution plus faibles et plus élevés que celui des MHEC C.



**Figure IV-4 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV1 et TV4.**



**Figure IV-5 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV3 et TV6.**

Pour les trois panels de MHEC étudiées, les résultats révèlent l'importance de la masse moléculaire moyenne de ces polysaccharides pour leur propriété de rétention d'eau. Plus elle est élevée, plus la capacité du mortier à retenir l'eau lors d'un contact avec un support est forte. Un plateau de masse moléculaire (proche de 400 kDa) est observé pour les MHEC C.

#### IV.2.2. MHPC

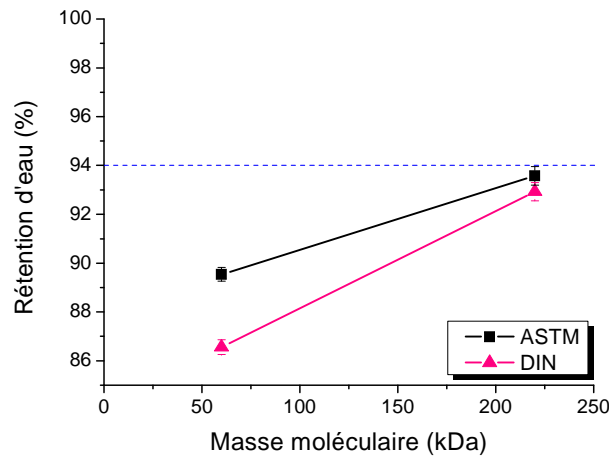
Pour cette catégorie d'adjuvants, deux panels ont été sélectionnés : les MHPC J ainsi que les MHPC A1 et A3. Dans ces deux familles, le  $MS_{HP}$  et le  $DS_M$  sont constants alors que la masse moléculaire augmente (Tableau IV-2).

**Tableau IV-2 : Panels de MHPC ne présentant qu'une variation de masse moléculaire moyenne.**

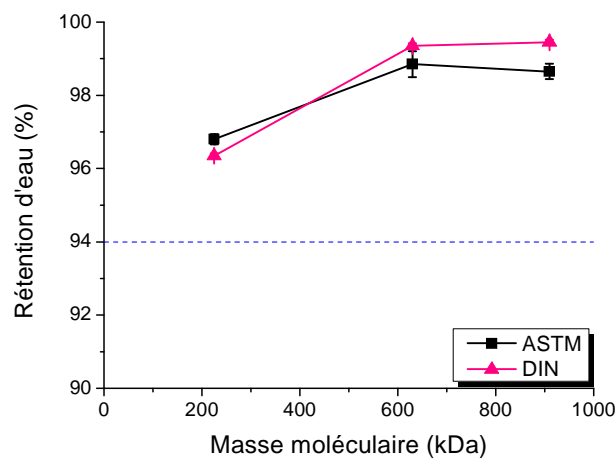
| MHPC | $\bar{M}_p$ ( $10^3$ Da) | % $OCH_3$ (%) | $DS_M$ | % $OC_3H_6OH$ (%) | $MS_{HP}$ |
|------|--------------------------|---------------|--------|-------------------|-----------|
| A1   | 50                       | 28,0          | 1,9    | 9,5               | 0,35      |
| A3   | 220                      | 28,0          | 1,9    | 9,5               | 0,35      |
| J1   | 225                      | 28,2          | 1,8    | 3,0               | 0,1       |
| J2   | 630                      | 28,2          | 1,8    | 3,0               | 0,1       |
| J3   | 910                      | 28,2          | 1,8    | 3,0               | 0,1       |

Les résultats de rétention d'eau sont représentés sur la Figure IV-6 et la Figure IV-7. Ces figures montrent que, dans les gammes étudiées, la masse moléculaire moyenne a un impact

majeur sur la capacité de rétention d'eau. Pour des dérivés cellulosiques ayant un  $MS_{HP}$  égal à 0,35 et un  $DS_M$  égal à 1,9, les résultats indiquent que pour ces faibles masses moléculaires, la rétention d'eau du mortier est intermédiaire (comprise entre 86 % et 94 %). En revanche, pour les masses moléculaires plus élevées, la rétention d'eau est forte et sa valeur tend vers un seuil.



**Figure IV-6 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvés avec les MHPC A1 et A3.**



**Figure IV-7 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvés avec les MHPC J.**

Pour les MHPC, la masse moléculaire moyenne apparaît comme un paramètre clé concernant le pouvoir rétenteur d'eau d'un mortier.

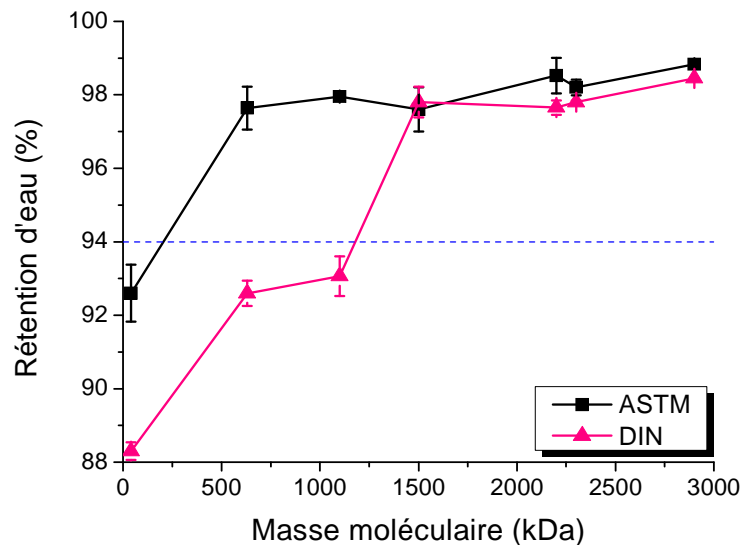
### IV.2.3. HEC

Grâce à la caractérisation des adjuvants (Chapitre III), il s'avère que deux groupes peuvent être constitués pour étudier l'effet de la masse moléculaire moyenne pour les HEC (Tableau IV-3).

*Tableau IV-3 : Panel de HEC ne présentant qu'une variation de masse moléculaire moyenne.*

| HEC | $\bar{M}_p$ ( $10^3$ Da) | % OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH (%) | $MS_{HE}$ |
|-----|--------------------------|---|-----------|
| N1  | 40                       | 56,0                                    | 2,5       |
| N2  | 630                      | 56,0                                    | 2,5       |
| N3  | 1 100                    | 56,0                                    | 2,5       |
| N4  | 1 500                    | 56,0                                    | 2,5       |
| N5  | 2 200                    | 56,0                                    | 2,5       |
| N6  | 2 300                    | 56,0                                    | 2,5       |
| N7  | 2 900                    | 56,0                                    | 2,5       |
| H5  | 720                      | 52,5                                    | 2,4       |
| H6  | 770                      | 52,5                                    | 2,4       |
| H7  | 790                      | 52,5                                    | 2,4       |

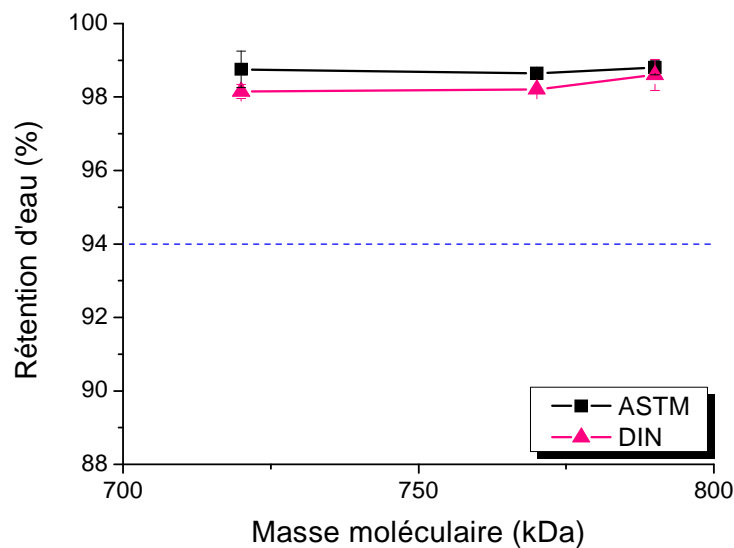
La rétention d'eau des mortiers adjuvés avec les HEC N est améliorée lorsque la masse moléculaire du polymère augmente (Figure IV-8).



*Figure IV-8 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvés avec les HEC N.*

De plus, une valeur limite de rétention d'eau apparaît pour de fortes masses moléculaires. Le seuil est atteint pour des valeurs proches de 630 kDa pour la méthode ASTM et 1 500 kDa pour la méthode DIN. L'écart observé entre les deux essais semble provenir de l'aspect du mortier. En effet, les adjuvants N1, N2 et N3 rendent les mortiers très fluides (proche du mortier non adjuvanté). Pour ces matériaux, il apparaît des phénomènes de ségrégation et de ressuage qui perturbent les mesures.

Quant aux trois HEC H, la Figure IV-9 montre que le palier de rétention d'eau semble être déjà atteint pour les valeurs de masses moléculaires étudiées. En effet, pour ces trois adjuvants, les capacités de rétention d'eau des mortiers sont voisines de 99 %.



**Figure IV-9 : Influence de la masse moléculaire sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les HEC H.**

La différence de comportement entre ces deux familles de HEC peut provenir de l'origine des éthers de cellulose. En effet, ils sont fournis par deux industriels différents. Il pourrait donc y avoir des différences au niveau du procédé de fabrication ou de l'origine de la cellulose.

Les résultats de rétention d'eau démontrent que la masse moléculaire moyenne des HEC est un paramètre clé : plus elle est élevée, plus la rétention d'eau est forte. Par ailleurs, un seuil de masse moléculaire moyenne apparaît à partir duquel la capacité du mortier à retenir l'eau n'évolue plus.

#### **IV.2.4. Conclusions sur l'influence de la masse moléculaire moyenne**

La masse moléculaire moyenne des éthers de cellulose est un paramètre clé dans les phénomènes de rétention d'eau des mortiers à l'état frais. Lorsque ce paramètre augmente, la capacité du matériau à retenir l'eau est de plus en plus forte. En outre, elle atteint un palier à partir duquel, elle demeure constante. Pour les MHPC, celui-ci ne semble pas provenir de la méthode puisque pour une dépression plus élevée (350 mmHg), il est également observé. Ce plateau a été mis en évidence pour les trois familles de dérivés cellulosiques utilisés dans ce travail (MHEC, MHPC et HEC). En revanche, bien que cette étude dispose d'un large panel d'éthers de cellulose, il est difficile de définir précisément la valeur de masse moléculaire seuil. Pour compléter ces panels, des polysaccharides de masses moléculaires intermédiaires à celles de cette étude permettraient de définir précisément ce seuil. Par exemple, pour les MHEC C, il serait pertinent d'avoir plusieurs adjuvants ayant des masses moléculaires comprises entre 380 et 630 kDa (sachant que  $DS_M = 1,7$  et  $MS_{HE} = 0,15$ ) pour pouvoir indiquer le seuil de masse moléculaire.

Les éthers de cellulose sont des polymères procurant aux solutions des comportements pseudoplastiques. De plus, la viscosité de la solution est d'autant plus importante que la masse moléculaire du polysaccharide augmente (§ I.3.2.1.6). Par conséquent, une première hypothèse peut être mise en avant pour comprendre les mécanismes de rétention d'eau : l'élévation de la masse moléculaire conduit à une augmentation de la viscosité de la pâte rendant les mouvements de la solution interstitielle plus difficiles. Ceci ralentit ainsi les phénomènes d'absorption de l'eau par un support. Le comportement rhéologique du matériau a-t-il une influence sur la capacité du mortier à retenir l'eau ? La vérification de cette hypothèse fait l'objet du paragraphe IV.7.

### IV.3. L'effet des degrés de substitution

Les degrés de substitution des éthers de cellulose sont au nombre de deux : le module de substitution ( $MS_{HE}$ , pour les MHEC et HEC, et  $MS_{HP}$  pour les MHPC) et le degré de substitution ( $DS_M$ , pour les MHEC et MHPC). Pour l'étude de ces paramètres, la méthodologie reste identique à celle employée pour la masse moléculaire, à savoir comparer les rétentions d'eau des mortiers procurées par des adjuvants dont un seul paramètre varie.

#### IV.3.1. Impact du $MS_{HE}$ sur la rétention d'eau

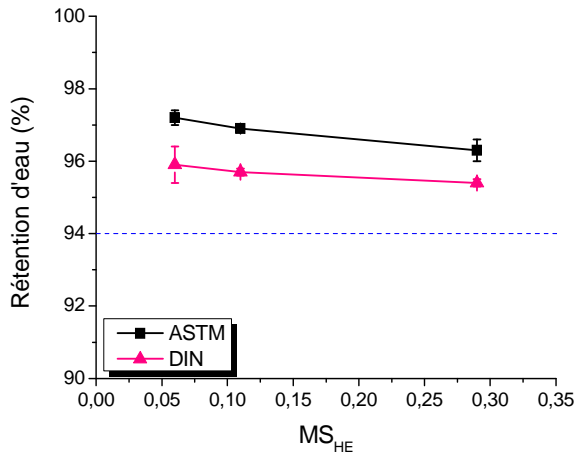
L'étude de l'influence du  $MS_{HE}$  a été entreprise à l'aide de trois groupes de molécules synthétisées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Panel d'adjuvants ne présentant qu'une variation du  $MS_{HE}$ .

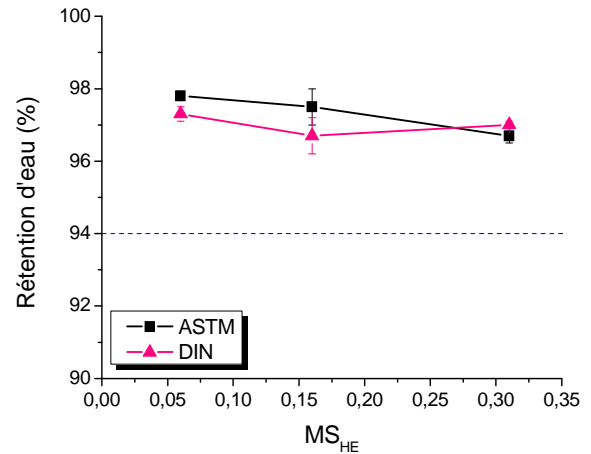
| Adjuvant | $\bar{M}_p$ ( $10^3$ Da) | % OCH <sub>3</sub> (%) | $DS_M$ | % OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH (%) | $MS_{HE}$ |
|----------|--------------------------|------------------------|--------|---|-----------|
| MHEC TV1 | 350                      | 29,3                   | 1,8    | 1,9                                     | 0,06      |
| MHEC TV2 | 360                      | 29,0                   | 1,8    | 3,2                                     | 0,11      |
| MHEC TV3 | 360                      | 27,6                   | 1,8    | 8,9                                     | 0,29      |
| MHEC TV4 | 390                      | 29,3                   | 1,8    | 1,9                                     | 0,06      |
| MHEC TV5 | 410                      | 28,4                   | 1,8    | 5,0                                     | 0,16      |
| MHEC TV6 | 410                      | 27,5                   | 1,8    | 9,4                                     | 0,31      |
| HEC H1   | 45                       | -                      | -      | 45,3                                    | 1,9       |
| HEC N1   | 40                       | -                      | -      | 56,0                                    | 2,5       |

Les tendances révélées par la Figure IV-10 et la Figure IV-11 pour les MHEC TV sont similaires : la rétention d'eau du mortier a tendance à diminuer légèrement lorsque le  $MS_{HE}$  augmente. Cependant, en prenant en compte les barres d'erreur associées à chacune des mesures, on peut conclure que le  $MS_{HE}$  a un très faible impact sur la capacité à retenir l'eau des mortiers. Sur la gamme de  $MS_{HE}$  étudiée (allant de 0,06 à 0,31), les résultats varient de 1 % au maximum. Le module de substitution ( $MS_{HE}$ ) semble donc avoir un impact négligeable sur la rétention d'eau des mortiers.



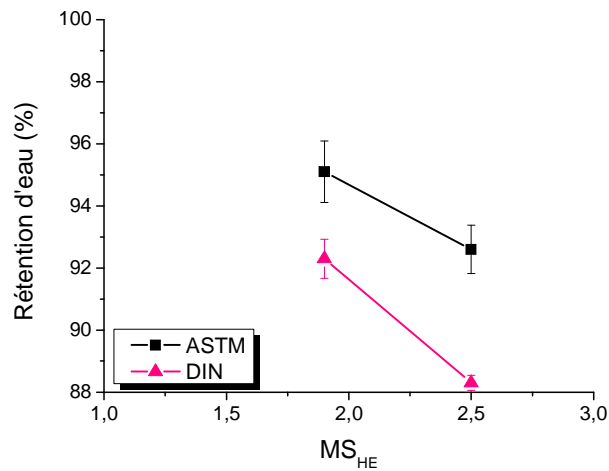


**Figure IV-10 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV1 à TV3.**



**Figure IV-11 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV4 à TV6.**

Pour les HEC, l'étude de l'influence du  $MS_{HE}$  est délicate car il est difficile de trouver deux molécules ayant la même masse moléculaire et un pourcentage en hydroxyéthoxyle différent. Ainsi, l'impact de ce paramètre a été évalué à l'aide d'un seul couple de HEC comme le montre la Figure IV-12. Pour des faibles masses moléculaires (proches de 40-45 kDa) et un module de substitution variant de 1,9 à 2,5, une chute de la rétention d'eau d'environ 3,3 % pour l'ASTM et d'environ 4 % pour la DIN est mise en évidence.



**Figure IV-12 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les HEC H1 et N1.**

Le module de substitution en hydroxyéthoxyle a un faible impact sur la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC. Cependant, pour les HEC, bien que le nombre de molécules soit réduit une augmentation du  $MS_{HE}$  a pour conséquence une diminution de la rétention d'eau.

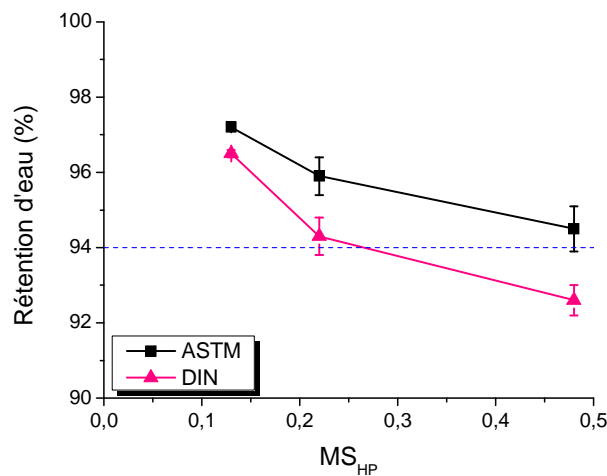
### IV.3.2. Impact du $MS_{HP}$ sur la rétention d'eau

Dans le Tableau IV-5, le module de substitution ( $MS_{HP}$ ) est le seul paramètre qui varie au sein de la famille des MHPC P. Le degré de substitution et la masse moléculaire sont similaires au sein de ce groupe.

*Tableau IV-5 : Panel d'adjuvants ne présentant qu'une variation du  $MS_{HP}$ .*

| MHPC | $\bar{M}_p$ ( $10^3$ Da) | % OCH <sub>3</sub> (%) | $DS_M$ | % OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH (%) | $MS_{HP}$ |
|------|--------------------------|------------------------|--------|---|-----------|
| P1   | 255                      | 28,2                   | 1,8    | 3,9                                     | 0,13      |
| P2   | 265                      | 27,2                   | 1,8    | 6,4                                     | 0,22      |
| P3   | 245                      | 24,5                   | 1,7    | 13,2                                    | 0,48      |

La Figure IV-13 met en évidence l'effet du  $MS_{HP}$  sur la rétention d'eau. Plus il augmente, plus la rétention d'eau diminue. En comparant les résultats de la méthode DIN, le pouvoir rétenteur d'eau chute de 96,5 % pour la MHPC P1 ( $MS_{HP} = 0,13$ ) à 92,6 % pour la MHPC P3 ( $MS_{HP} = 0,48$ ). Pour une multiplication par 4 du  $MS_{HP}$ , on note donc une chute de 4 % environ.



*Figure IV-13 : Influence du module de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvés avec les MHPC P1 à P3.*

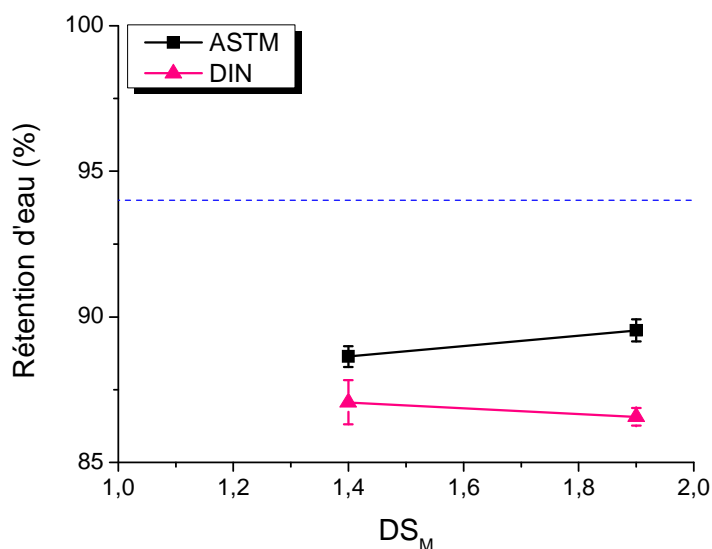
Le module de substitution relatif aux groupements hydroxypropoxyles semble être un facteur non négligeable pour la capacité à retenir l'eau des mortiers. Plus le polysaccharide est substitué, plus la rétention d'eau est faible.

### IV.3.3. Impact du $DS_M$ sur la rétention d'eau

L'étude de l'influence du degré de substitution  $DS_M$  s'est révélée délicate. Il a été difficile de réunir des molécules synthétisées par les industriels présentant des valeurs de  $DS_M$  différentes tout en ayant des masses moléculaires et des modules de substitution identiques. Ainsi, l'étude de l'effet du  $DS_M$  repose sur un seul couple de molécules (Tableau III-8). Les MHPC A1 et A2 possèdent des  $MS_{HP}$  et des masses moléculaires assez proches.

Deux tendances se distinguent en fonction de la méthode utilisée pour évaluer la rétention d'eau (Figure IV-14). Pour la méthode DIN, en considérant les barres d'erreur, aucun écart n'est observé entre les deux adjuvants lorsque le  $DS_M$  varie de 1,4 à 1,9. Sur cet intervalle, la différence de rétention d'eau atteint 0,5 % et n'est donc pas significative comparativement aux incertitudes expérimentales. En revanche, avec la méthode ASTM, la rétention d'eau semble être faiblement améliorée. L'augmentation du  $DS_M$  entraîne une augmentation de la capacité à retenir l'eau de 1,1 %.

En prenant en considération les erreurs associées aux mesures, il apparaît que le  $DS_M$  n'a pas d'influence significative sur la gamme de valeurs étudiées. Mais il faut rester prudent sur l'interprétation des résultats car cette étude ne porte que sur deux polysaccharides.

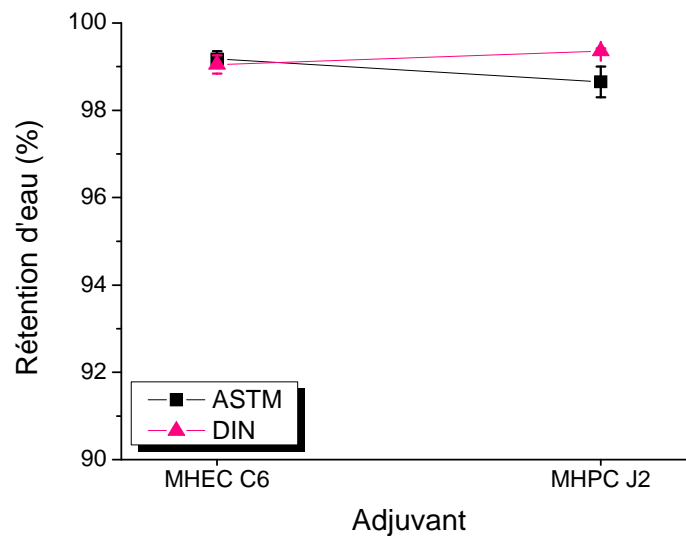


*Figure IV-14 : Influence du degré de substitution sur la rétention d'eau des mortiers adjuvés avec les MHPC A1 et A2.*

Bien que le nombre d'éthers de cellulose soit réduit à deux pour l'étude de l'influence du  $DS_M$ , ce facteur ne semble pas déterminant dans les phénomènes de rétention d'eau des matériaux cimentaires.

#### IV.3.4. Effet de la nature des substituants

Malgré le nombre important d'adjuvant, seuls deux d'entre eux permettent l'étude de l'influence de la nature des groupes substitués sur le motif d'anhydroglucopyranose. La MHEC C6 et la MHPC J2 ont des masses moléculaires moyennes identiques (630 kDa), et des degrés de substitution très proches ( $DS_{MC6} = DS_{MJ2} = 1,8$  et  $MS_{HEC6} = 0,15$  et  $MS_{HEJ2} = 0,10$ ). La Figure IV-15 illustre les résultats pour ces deux polymères. Avec ces deux points et étant données les fortes valeurs mesurées, il est très difficile d'émettre des conclusions. Les résultats sont très proches pour ces deux adjuvants. La nature des groupes substitués n'influe pas l'aptitude à retenir pour ces adjuvants. Mais cette conclusion ne peut être étendue à tous les éthers de cellulose.



*Figure IV-15 : Effet de la nature des groupes substitués sur la rétention d'eau des mortiers.*

Le panel de notre étude ne permet de conclure sur l'effet de la nature des substituants. D'autres éthers de cellulose sont nécessaires pour établir des conclusions pertinentes.

### IV.3.5. Conclusions sur l'influence des degrés de substitution

Bien que nous disposions d'un panel d'éthers de cellulose important, il s'est avéré difficile de réunir des molécules où un seul paramètre de substitution varie. Pour certains d'entre eux, seuls des couples d'adjuvants sont constitués pour étudier l'impact d'un facteur donné. Cette étude ne permet donc pas de conclure clairement sur l'effet de la structure des polymères sur la rétention d'eau.

Par contre, ce travail met en avant des tendances. Les paramètres de substitution des éthers de cellulose ne sont généralement pas déterminants. Contrairement à la masse moléculaire, le  $DS_M$  pour les MHPC et le  $MS_{HE}$  pour les MHEC n'ont pas ou peu d'influence sur la rétention d'eau des mortiers. Par contre, la rétention d'eau est améliorée lorsque le  $MS_{HE}$  pour les HEC ou le  $MS_{HP}$  pour les MHPC diminue. Enfin, la masse moléculaire moyenne est un facteur primordial dans les phénomènes de rétention d'eau : une augmentation de ce paramètre améliore la capacité d'un mortier à retenir l'eau.

Cette première partie a permis de mettre en évidence l'effet des paramètres structuraux des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers. Par ailleurs, d'un polymère à l'autre, les paramètres de taille et de forme varient. Le paragraphe suivant porte donc sur l'effet de la taille des particules d'éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers.

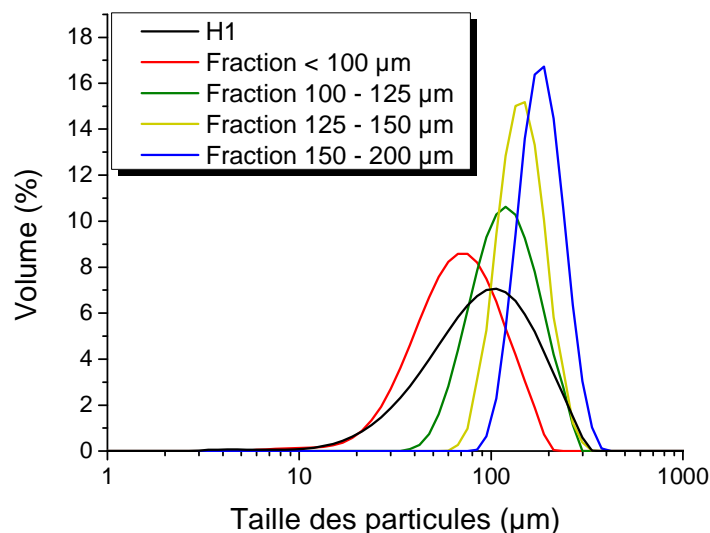
## IV.4. Effet de la taille des particules des éthers de cellulose

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier l'effet de la taille des particules des éthers de cellulose puisque ce paramètre peut avoir un effet sur la vitesse de dissolution et donc de la quantité de polymère présent dans la solution interstitielle [116]. Par ailleurs, pour des tailles équivalentes, la morphologie des dérivés cellulosiques pourrait influencer leur dissolution. Ainsi, leur impact sur l'aptitude à retenir l'eau a été étudié.

### IV.4.1. Séparation des poudres

Les poudres d'éthers de cellulose fournies par les partenaires industriels sont séparées en différentes classes granulométriques grâce à une tamiseuse. Les seuils de coupure des tamis employés sont 100  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , et parfois 200  $\mu\text{m}$ . La nomenclature est ensuite établie grâce à ces seuils. Les classes étudiées sont au nombre de quatre ou cinq en fonction des polymères. La première population correspond aux particules ayant un diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  ; la seconde se trouve entre les tamis à 100  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$  ; la troisième se situe entre 125  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$  ; la quatrième est entre 150  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  et finalement la cinquième correspond aux particules n'ayant traversé aucun tamis. La durée de tamisage s'élève à trois heures.

Les fractions granulométriques obtenues après tamisage ont fait l'objet d'une vérification avec des mesures par granulométrie laser, en voie sèche. Par exemple, pour le HEC H1, les distributions granulométriques de la poudre entière et de chaque fraction sont représentées sur la Figure IV-16.



*Figure IV-16 : Distributions granulométriques du HEC H1 et de ses quatre fractions granulométriques obtenues par granulométrie laser.*

Les valeurs des diamètres médians ( $D_{50}$ ) sont ensuite comparées aux seuils de coupure pour chaque fraction granulométrique. Le Tableau IV-6 indique que les valeurs de  $D_{50}$  concordent avec les diamètres des différents tamis utilisés, malgré la forme non sphérique des particules.

**Tableau IV-6 : Comparaison des tailles de particules entre la tamiseuse et la granulométrie laser en voie sèche.**

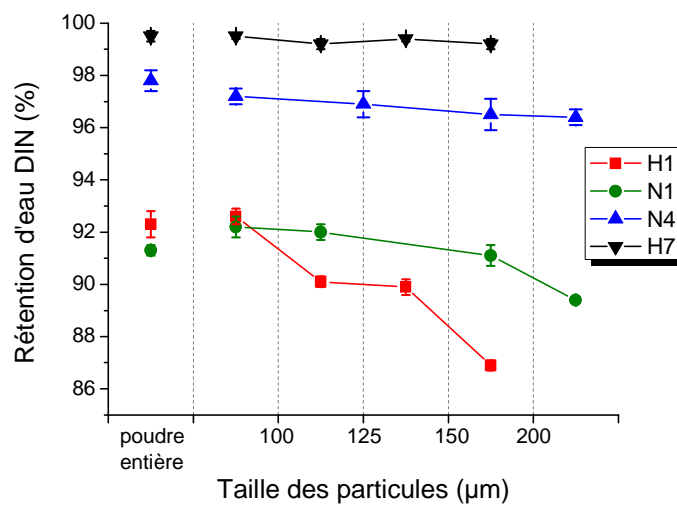
| Fraction granulométrique   | Poudre entière | < 100 $\mu\text{m}$ | 100-125 $\mu\text{m}$ | 125-150 $\mu\text{m}$ | 150-200 $\mu\text{m}$ |
|----------------------------|----------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 91             | 67                  | 115                   | 141                   | 181                   |

#### IV.4.2. Effet de la taille des particules sur la rétention d'eau

Pour chaque famille d'éthers de cellulose, l'effet de ce paramètre a été exploré grâce aux fractions granulométriques obtenues après tamisage. Pour limiter le nombre de points sur les graphs et sachant que les deux méthodes donnent des résultats très proches, la comparaison est entreprise avec les valeurs de rétention d'eau obtenues avec la méthode DIN 18 555 - 7.

##### IV.4.2.1. HEC

Pour cette famille de polymères, quatre molécules ont été sélectionnées : les HEC H1 et N1 dont les masses moléculaires sont faibles et voisines, et les HEC N4 et H7 ayant des masses moléculaires plus élevées. Ces deux derniers adjuvants sont capables de fournir aux mortiers de fortes rétentions d'eau alors que H1 et N1 ne procurent que des valeurs intermédiaires (proches de 92 %). L'effet de la taille des particules est mis en évidence sur la Figure IV-17.



**Figure IV-17 : Effet de la taille des particules des HEC sur la rétention d'eau des mortiers.**

Deux types de comportements peuvent être identifiés. Tout d'abord, pour les HEC de faibles masses moléculaires (H1 et N1), la taille des particules a un impact sur la rétention d'eau. En effet, pour le HEC H1, la rétention d'eau évolue de 86,9 % à 92,6 % lorsque la taille des particules varie de 150-200  $\mu\text{m}$  à des diamètres inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ . De même, pour le HEC N1, la capacité à retenir l'eau augmente de 89,4 % à 92,2 % entre la plus grande et la plus petite fraction. Ainsi, pour les HEC de faible masse moléculaire, plus les particules sont petites, meilleure est la rétention d'eau. Le second groupe de HEC (N4 et H7) procure aux mortiers des rétentions d'eau très fortes (proches de 98 – 99 %). Pour ces deux polymères, la taille des particules de l'éther de cellulose ne semble pas avoir d'impact sur la rétention d'eau. La rétention d'eau n'est que très faiblement influencée par ce paramètre. Pour toutes les fractions granulométriques du HEC H7, elle est proche de 99 %, et pour le HEC N4, on note une faible augmentation de la rétention d'eau pour une diminution de la taille des particules.

Pour les HEC ayant des masses moléculaires élevées (permettant d'atteindre de fortes rétentions d'eau), la taille des particules n'est pas un paramètre clé. En revanche, pour les HEC de faibles masses moléculaires, ce paramètre est déterminant.

#### IV.4.2.2. MHEC

Pour les MHEC, trois d'entre elles ont été étudiées (C2, C4 et C7). Pour ces trois MHEC, il est difficile de conclure (Figure IV-18). En effet pour C4 et C7, la taille des particules ne semble pas influencer la capacité de rétention d'eau du mortier. En revanche, pour C2, il est difficile de dégager une tendance puisque pour chaque fraction, la rétention d'eau est différente.

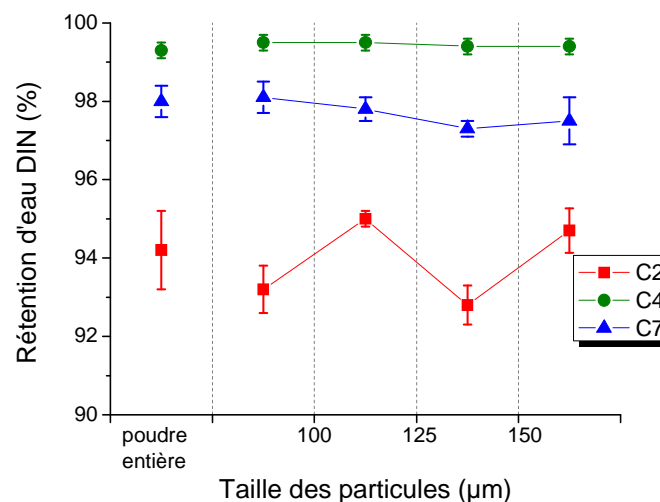


Figure IV-18 : Effet de la taille des particules des MHEC sur la rétention d'eau des mortiers.



Les différences de rétention d'eau pourraient s'expliquer par des différences de masse moléculaire. Chaque fraction a donc été analysée par chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats sont fournis dans le Tableau IV-7.

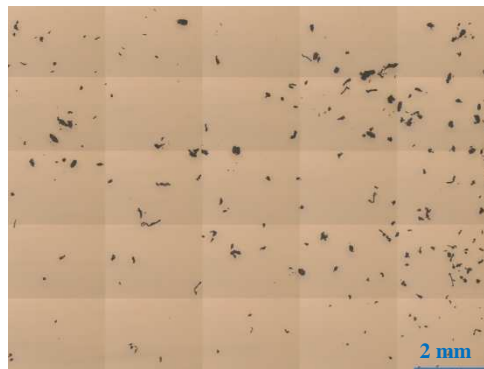
**Tableau IV-7 : Masse moléculaire de chaque fraction granulométrique de la MHEC C2.**

| Fraction                             | MHEC C2 | < 100 $\mu\text{m}$ | 100-125 $\mu\text{m}$ | 125-150 $\mu\text{m}$ | 150-200 $\mu\text{m}$ |
|--------------------------------------|---------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Masse moléculaire, $10^3 \text{ Da}$ | 180     | 180                 | 236                   | 230                   | 230                   |

Les résultats montrent que les particules ayant un diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  ont une masse moléculaire égale à celle du polymère n'ayant pas subi de tamisage. Les trois autres classes granulométriques ont une masse moléculaire supérieure.

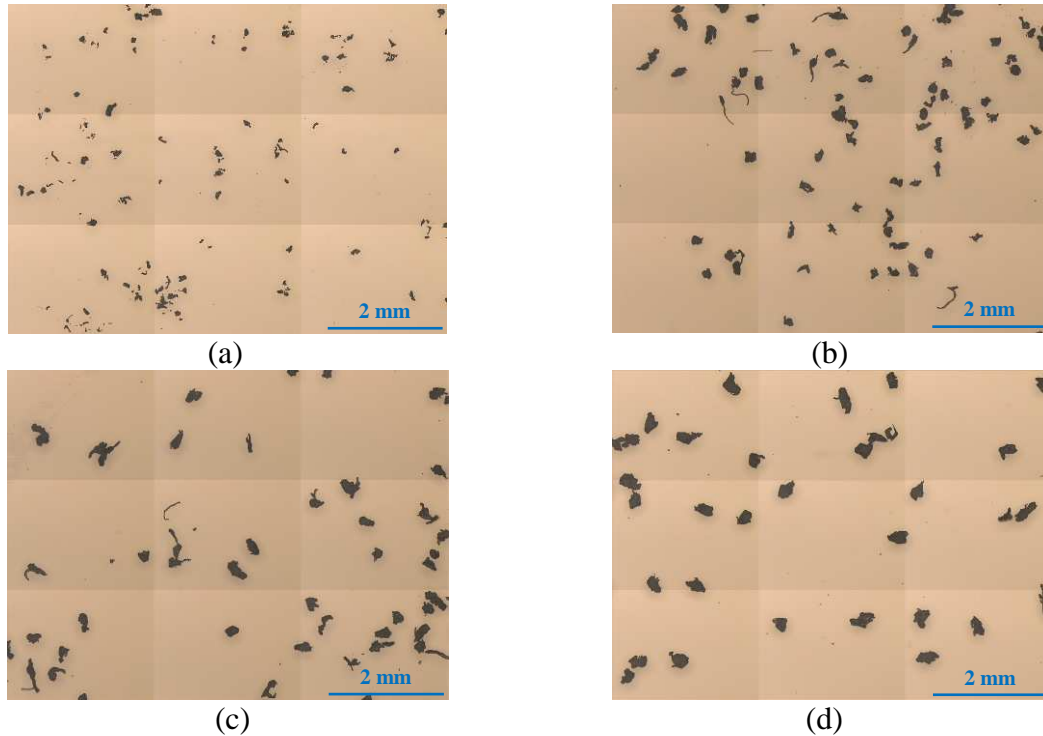
Ces valeurs ne permettent pas de comprendre complètement les résultats de rétention d'eau. En effet, dans le paragraphe IV.2., nous avons démontré que cette propriété est fortement liée à la masse moléculaire. Ainsi, pour les fractions 100-125  $\mu\text{m}$  et 150-200 $\mu\text{m}$ , les valeurs de rétention d'eau pourraient s'expliquer par une augmentation de la masse moléculaire de la fraction étudiée. En revanche, pour la fraction 125-150 $\mu\text{m}$ , la masse moléculaire est identique aux deux fractions précédentes alors que la rétention d'eau est plus faible.

La masse moléculaire ne permettant pas d'expliquer totalement les différences observées entre les différentes fractions granulométriques, les résultats obtenus proviennent soit d'une différence de substitution ( $MS_{HE}$ ,  $DS_M$ ), soit d'une différence de morphologie des particules. En effet, d'une classe à l'autre, l'évolution de la surface spécifique des particules peut être à l'origine des différences de vitesses de dissolution. Des observations au microscope ont donc été entreprises pour connaître les différences entre les fractions d'un point de vue morphologique. La Figure IV-20 représente la MHEC C2 avant tamisage et met en évidence la présence de plusieurs formes de particules (sphériques ou allongées) pouvant affecter leur dissolution.



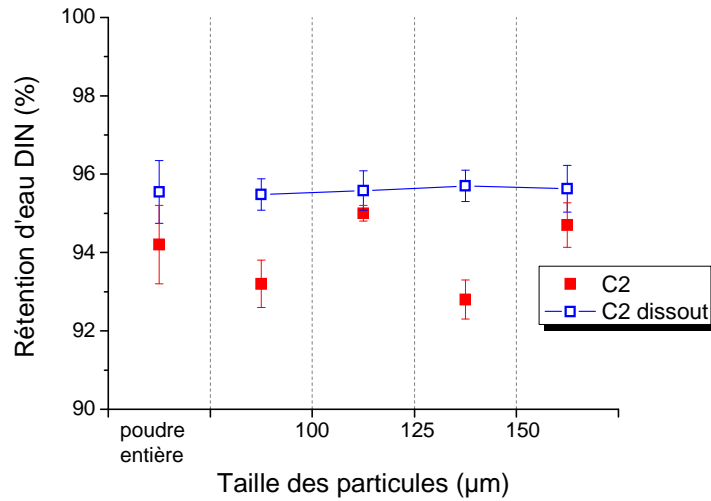
**Figure IV-19: Observation au microscope optique de la MHEC C2.**

Chaque fraction a donc été observée pour savoir si les formes de particules sont réparties de façon identique dans chacune d'entre elles (Figure IV-20). Seule la fraction 150-200  $\mu\text{m}$  se distingue des trois autres. Les particules de cette classe ont des formes relativement sphériques alors que les autres possèdent des particules de formes très disparates.



**Figure IV-20: Observation au microscope optique des fractions granulométriques de la MHEC C2 (a :  $< 100 \mu\text{m}$  ; b : 100-125  $\mu\text{m}$  ; c : 125-150  $\mu\text{m}$  ; d : 150-200  $\mu\text{m}$ ).**

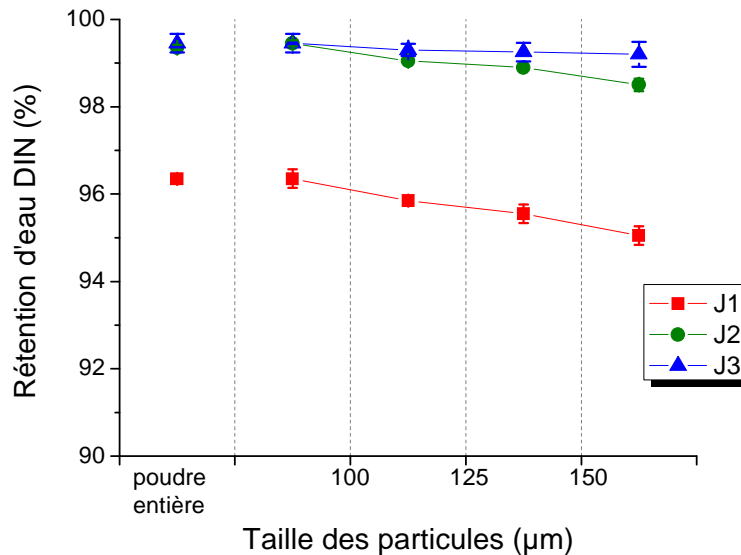
Les clichés obtenus au microscope démontrent la présence de plusieurs formes de particules. Ainsi, pour s'affranchir de l'impact des paramètres de forme, les fractions granulométriques ont été dissoutes dans l'eau avant introduction dans le mélange de poudres. Les résultats sont illustrés sur la Figure IV-21. Cette figure démontre qu'après dissolution dans l'eau, quelle que soit la taille des particules, les résultats de rétention d'eau sont très proches. Le résultat permet donc de conclure que les variations de rétention d'eau en fonction de la taille des particules sont liées à leur vitesse de dissolution, elle-même relative à leur morphologie.



*Figure IV-21 : Effet de la taille des particules de la MHEC C2 (après dissolution dans l'eau) sur la rétention des mortiers.*

#### IV.4.2.3. MHPC

De manière similaire, les MHPC J1, J2 et J3 ont été étudiées (Figure IV-22). Comme pour les HEC, deux comportements se distinguent. Pour la MHPC J1, la taille des particules a un impact sur la rétention d'eau. Une diminution de 1 % est notée entre la fraction la plus fine et les plus grosses particules. En revanche, pour la MHPC J2, l'effet est beaucoup moins marqué. Enfin, pour la MHPC J3, l'effet du paramètre de taille est négligeable. La rétention d'eau est similaire quelle que soit la taille des particules.



*Figure IV-22 : Effet de la taille des particules des MHPC sur la rétention d'eau des mortiers.*

#### IV.4.2.4. Conclusions sur l'effet de la taille des particules

Cette étude a permis de mettre deux comportements en évidence :

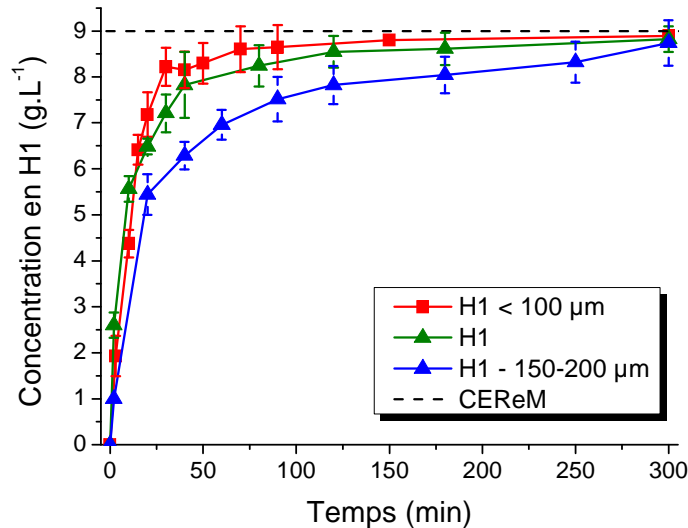
- ✓ les éthers de cellulose pour lesquels la granulométrie a une influence sur la rétention d'eau. Ce phénomène a été observé pour les polysaccharides ayant de faibles masses moléculaires moyennes et procurant des valeurs de rétention d'eau inférieures à 96,5 %. Cet effet pourrait s'expliquer par la vitesse de dissolution du polymère qui est plus ou moins rapide en fonction de la taille (plus les grains sont fins, plus la dissolution est rapide) ;
- ✓ les éthers de cellulose pour lesquels la taille des particules n'a pas d'influence sur la rétention d'eau du mortier. Ce comportement est remarqué pour les polymères ayant des masses moléculaires moyennes élevées et permettant d'atteindre de très fortes capacités de rétention d'eau. Les résultats pourraient provenir de la présence d'un seuil de concentration en polymère à partir duquel ce paramètre n'a pas d'impact sur la rétention d'eau. Ainsi, même s'il existe des différences de vitesse de dissolution des fractions granulométriques, cela n'aura pas d'effet sur la rétention d'eau (car la valeur maximale de rétention d'eau est déjà atteinte pour une concentration plus faible).

#### IV.4.3. Vitesse de dissolution des éthers de cellulose

Pour comprendre le premier comportement mis en évidence dans la partie précédente, la vitesse de dissolution des éthers de cellulose a été étudiée. En effet, les résultats semblent provenir d'une différence de concentration dans le mortier au moment de la mesure, et donc de la vitesse de dissolution des polymères.

Le protocole expérimental employé pour suivre la dissolution des polymères est le suivant. Le polysaccharide est introduit dans une solution de chaux saturée pour se rapprocher des conditions expérimentales du mortier. La quantité d'éther de cellulose correspond à la concentration présente dans le mortier CEReM (c'est-à-dire 9 g.L<sup>-1</sup>). La concentration est suivie grâce à des prélèvements réguliers. Le polymère est dosé grâce à la méthode colorimétrique à l'aide du phénol et de l'acide sulfurique (§ II.1.2). La réaction se déroule dans un réacteur double-enveloppe permettant de réguler la température à 23°C. Le mobile d'agitation est une turbine à quatre pâles inclinées à 45°C. Il est positionné à une hauteur correspondant au tiers de la hauteur totale de liquide.

Pour le HEC H1, la Figure IV-23 montre que la vitesse de dissolution du polymère est liée à la taille des particules. En effet, les particules ayant un diamètre inférieur à 100 µm se dissolvent plus rapidement que le polymère non tamisé. De même, les particules appartenant à la dernière classe (150-200 µm) possèdent une vitesse de dissolution inférieure à celle de la poudre entière.



*Figure IV-23 : Dissolution du HEC H1 et de ses fractions granulométriques dans une solution de chaux saturée.*

Ainsi, la vitesse de dissolution des polymères est un facteur important pour les propriétés de rétention d'eau des mortiers. Cette conclusion permet de comprendre l'effet de la taille des particules de certains polymères sur la rétention d'eau (§ IV.4.2.1). Cette dernière est donc proportionnelle à la quantité de polymère dissoute en solution qui dépend de la taille des particules à un instant donné.

Variable d'une fraction granulométrique à l'autre, la vitesse de dissolution des éthers de cellulose est un paramètre clé pour connaître la quantité de polymère en solution.

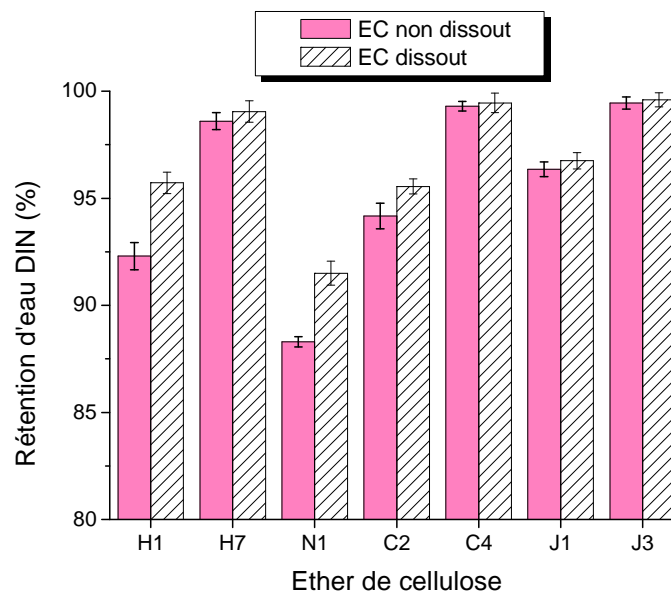
#### **IV.4.4. Effet de la concentration en éther de cellulose**

Dans le paragraphe IV.4.2, au sein de la deuxième famille de polymère, aucun effet de la taille des particules n'est remarqué. Quelle que soit la granulométrie de la poudre, la capacité de rétention d'eau est similaire. L'hypothèse proposée est la suivante : il existe un seuil de concentration en polymère à partir duquel la rétention d'eau du mortier n'évolue plus. Par conséquent, quelle que soit la taille des particules et donc la concentration en solution, si la valeur seuil est dépassée, la rétention d'eau sera identique.

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'effet de la concentration en éther de cellulose sur la rétention d'eau pour élucider les phénomènes observés.

#### IV.4.4.1. Protocole expérimental

La vitesse de dissolution des polymères étant un paramètre à ne pas négliger, il est nécessaire de s'affranchir des différences existant entre les polymères. Par conséquent, pour maîtriser la concentration introduite dans le mortier, l'adjuvant est dissout dans l'eau de gâchage avant d'être ajouté au mélange de poudres (ciment, filler et sable). Ce protocole appelé « modifié » est comparé avec le protocole habituel de préparation des mortiers. Pour ce dernier, toutes les poudres sont mélangées (ciment, sable, filler et adjuvant), puis l'eau est incorporée. La Figure IV-24 montre que, d'une manière générale, l'aptitude à retenir l'eau est meilleure en utilisant le protocole modifié. La dissolution du polymère a un effet plus ou moins marqué selon l'éther de cellulose. Pour les HEC H1, N1 et la MHEC C2, les écarts entre les deux méthodes sont assez importants alors que pour le HEC H7, la MHEC C4 et les MHPC J1, J3, les écarts sont moindres.



**Figure IV-24 : Influence de la dissolution préalable des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers.**

Pour l'étude de l'effet de la concentration de l'adjuvant sur la rétention d'eau, le protocole modifié est sélectionné pour préparer les mortiers afin de connaître la concentration « réelle » en éther de cellulose présent dans le mortier.

#### IV.4.4.2. Influence de la concentration sur la rétention d'eau

Sachant que la concentration en polymère dans le mortier CEReM est égale à 0,27 % (équivalent à  $9 \text{ g.L}^{-1}$ ), la gamme de concentration choisie varie de 0,1 à 0,4 % (3,3 à  $13,3 \text{ g.L}^{-1}$ ) de la masse sèche (composée de ciment, sable et filler). Il est difficile de travailler avec des concentrations plus élevées à cause de la solubilité des éthers de cellulose. Les expériences sont réalisées avec les HEC H1, N1 et H7 (Figure IV-25), les MHEC C2 et C4 (Figure IV-26) et les MHPC J1 et J3 (Figure IV-27).

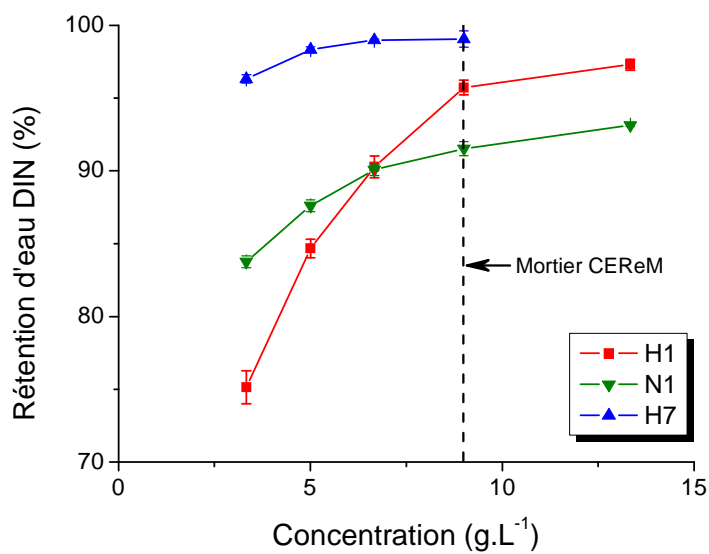


Figure IV-25 : Influence de la concentration en HEC sur la rétention d'eau des mortiers.

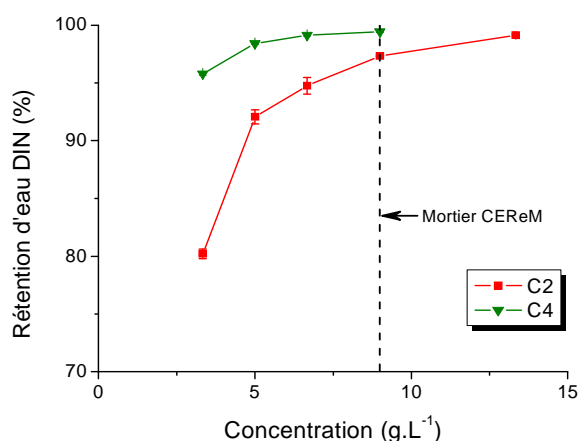


Figure IV-26 : Influence de la concentration en MHEC sur la rétention d'eau des mortiers.

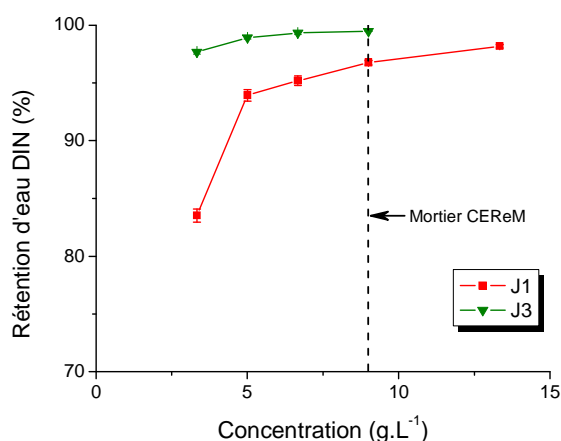


Figure IV-27 : Influence de la concentration en MHPC sur la rétention d'eau des mortiers.

Les figures précédentes montrent que deux types de comportements se distinguent :

✓ les adjuvants pour lesquels l'influence de la concentration est importante (H1, N1, C2 et J1). De façon générale, ce sont les adjuvants ayant les plus faibles masses moléculaires, et procurant des rétentions d'eau inférieures à 96 % pour la concentration correspondant au mortier CEReM ( $9 \text{ g.L}^{-1}$ ). Remarquons aussi qu'ils correspondent aux molécules pour lesquelles la taille des particules influence la rétention d'eau. Ces résultats confortent les faits observés auparavant (§ IV.4.2) ;

✓ pour les adjuvants de masses moléculaires plus élevées (H7, C4 et J3), l'influence de la concentration est beaucoup moins importante sur la gamme de concentrations étudiées. De plus, par exemple, pour H7, la capacité de rétention d'eau obtenue pour la concentration du mortier CEReM est atteinte pour une concentration plus faible (environ  $6 \text{ g.L}^{-1}$ ). Ceci montre bien que pour certains éthers de cellulose, il existe une valeur seuil de concentration à partir de laquelle la rétention d'eau n'évolue plus. Ainsi, cette conclusion pourrait expliquer le deuxième comportement (pas d'effet de la granulométrie) observé lors de l'étude sur l'influence de la taille des grains de polymère. La quantité d'adjuvant nécessaire pour atteindre la rétention d'eau du mortier CEReM est plus faible que la quantité introduite dans cette formulation. Pour ces adjuvants, la vitesse de dissolution n'a pas ou peu d'influence sur cette rétention d'eau puisque la quantité seuil d'éther de cellulose est atteinte très rapidement.

La quantité d'éther de cellulose introduite dans le mortier est un paramètre important. La rétention d'eau des mortiers croit lorsque la concentration en polysaccharide augmente. Un seuil de concentration en éther de cellulose apparaît à partir duquel l'aptitude à retenir l'eau n'évolue plus. Ce seuil dépend des paramètres physico-chimiques du polymère.

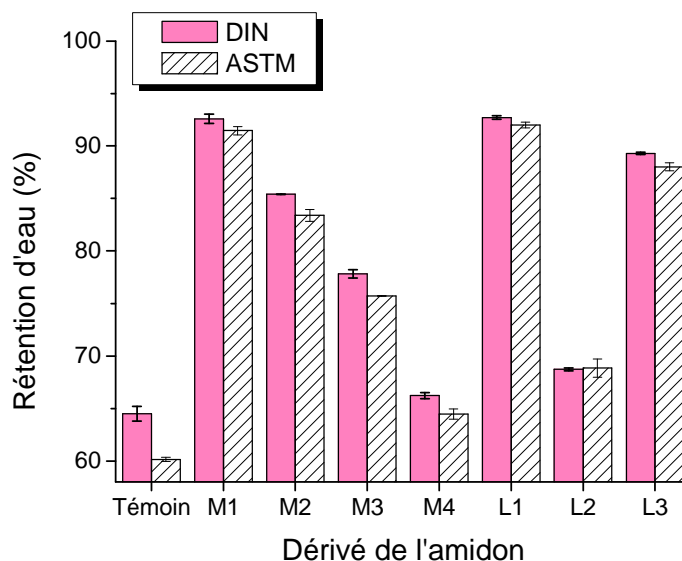


## IV.5. Effet des éthers d'amidon

Introduits dans les mortiers, les éthers cellulosiques apportent des propriétés de rétention d'eau et d'adhérence. Ces polysaccharides étant assez coûteux, les dérivés de l'amidon sont des produits de substitution très intéressants pour diminuer les coûts des matériaux cimentaires. L'unique différence avec les dérivés de la cellulose est le type de liaison entre les motifs d'anhydroglucopyranose. Ainsi, l'effet de quelques éthers d'amidon a été étudié pour approfondir les mécanismes d'interactions.

Les résultats sont présentés sur la Figure IV-28. Les effets des dérivés de l'amidon sont disparates. Déterminée avec la méthode DIN, la rétention d'eau des mortiers contenant ces polymères varie de 66,2 % (pour M4) à 92,7 % (pour M1). L'éther d'amidon M4 n'améliore que très peu cette propriété par rapport au mortier non-adjuvanté (64,5 %).

D'autre part, il est difficile de mettre en évidence l'influence de la structure de la molécule. En effet, M1 et M4 sont deux éthers d'amidons identiques (amidons hydroxypropylés et carboxyméthylés), et possédant des masses moléculaires voisines. De même, pour les adjuvants M2, M3, L2 et L3 (qui sont tous des amidons hydroxypropylés de masses moléculaires moyennes proches), cette propriété évolue de 68,7 % (L2) à 89,3 % (L3).



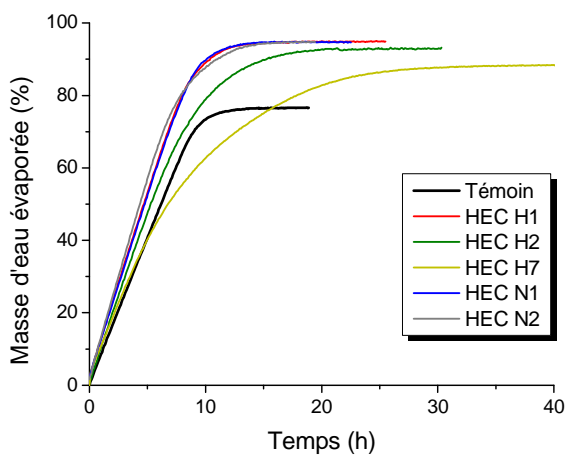
*Figure IV-28 : Effet des dérivés de l'amidon sur la rétention d'eau des mortiers.*

Généralement introduits pour leurs propriétés d'épaississants, les rétentions d'eau apportées par les éthers d'amidon sont disparates. Ces résultats permettront d'apporter des éléments de réponse à une hypothèse couramment employée pour expliquer les mécanismes de rétention d'eau (§ IV.7) : la rétention d'eau provient-elle du comportement rhéologique du matériau cimentaire ?

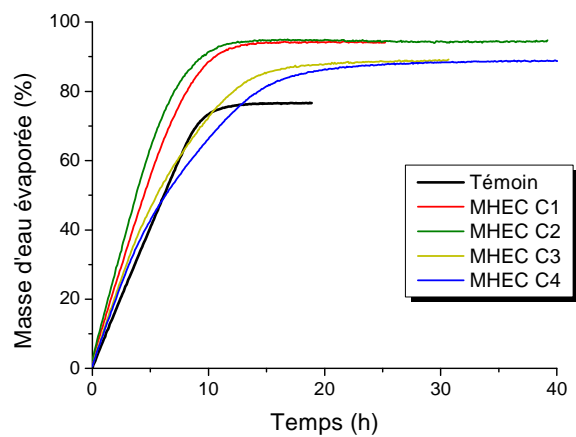
## IV.6. Effet des polymères sur l'évaporation

Les éthers de cellulose sont des composés systématiquement introduits dans les formulations de mortiers car ils permettent d'éviter un départ trop rapide d'eau par succion par le support. Mais qu'en est-il de leur influence sur l'évaporation de l'eau dans les mortiers ? Cette partie a pour objectif d'évaluer l'effet des polymères sur ce phénomène, en utilisant le protocole décrit dans le paragraphe II.2.3.

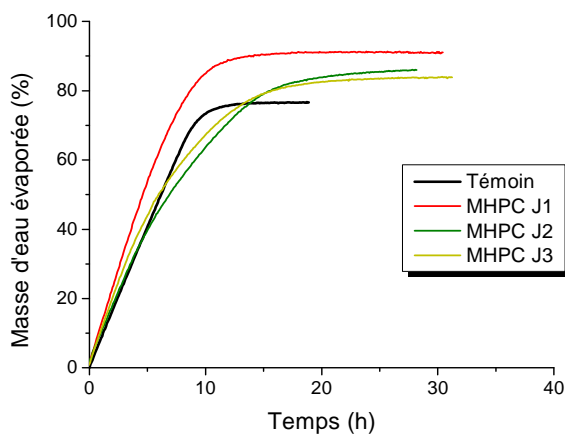
La quantité d'eau totale évaporée du mortier témoin s'élève à 76,6 %. Les courbes d'évaporation d'eau obtenues sont présentées sur les figures suivantes.



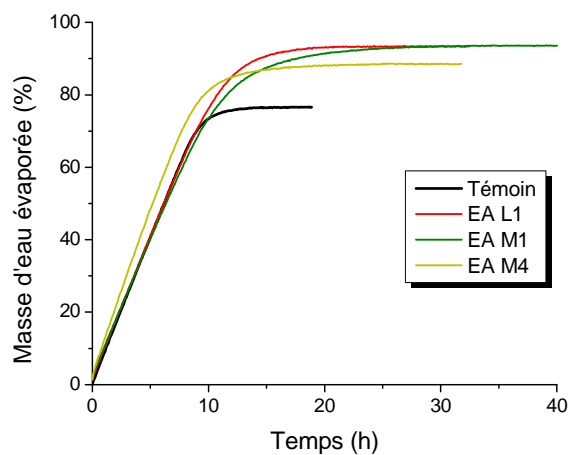
*Figure IV-29 : Influence des HEC sur l'évaporation d'eau des mortiers.*



*Figure IV-30 : Influence des MHEC sur l'évaporation d'eau des mortiers.*



*Figure IV-31 : Influence des MHPC sur l'évaporation d'eau des mortiers.*



*Figure IV-32 : Influence des éthers d'amidon sur l'évaporation d'eau des mortiers.*

Ces figures mettent en évidence une hausse de la quantité d'eau totale évaporée en présence de polymère (éthers de cellulose ou éthers d'amidon). Par rapport au mortier témoin, l'augmentation d'eau évaporée totale varie entre 9,4 % et 23,8 %. Ce type de polymère n'est donc pas adapté pour limiter l'évaporation de l'eau lors de l'hydratation du matériau.

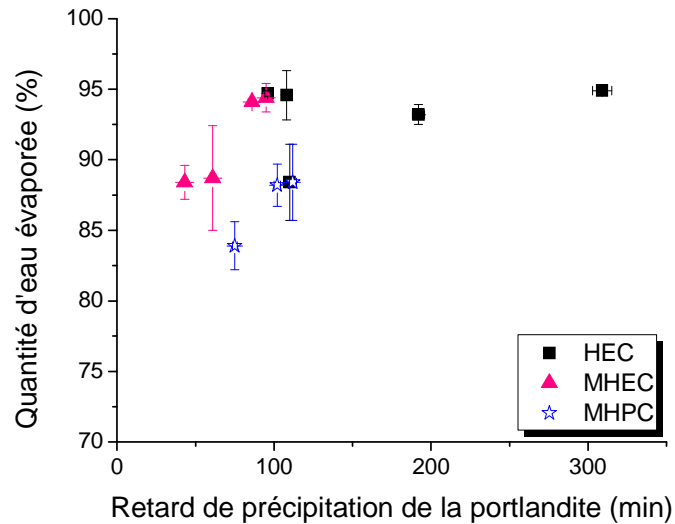
Grâce à ces courbes, nous pouvons également voir que les adjuvants ont un effet sur la cinétique d'évaporation de l'eau. Etant donné l'allure des courbes, il reste difficile de déterminer une vitesse d'évaporation. En effet, pour certains systèmes, ce paramètre est en constante évolution (par exemple, pour les MHEC C3 et C4). Quelques tendances peuvent tout de même être mises en évidence. En général, pour les éthers de cellulose, plus la quantité d'eau évaporable est grande, plus la vitesse d'évaporation est rapide. Par contre, pour les dérivés de l'amidon, la tendance est inversée : l'eau s'évapore d'autant plus vite que la quantité d'eau évaporable est faible.

En revanche, d'après ces résultats, aucune tendance ne peut être dégagée sur l'influence des paramètres structuraux des polymères sur la capacité à retenir l'eau vis-à-vis de l'air.

Tous ces résultats permettent de dire que les éthers de cellulose ne jouent pas le rôle de rétenteurs d'eau vis-à-vis de l'évaporation. De plus, la quantité d'eau totale évaporée est plus importante en présence de polymère (dérivés de la cellulose ou de l'amidon).

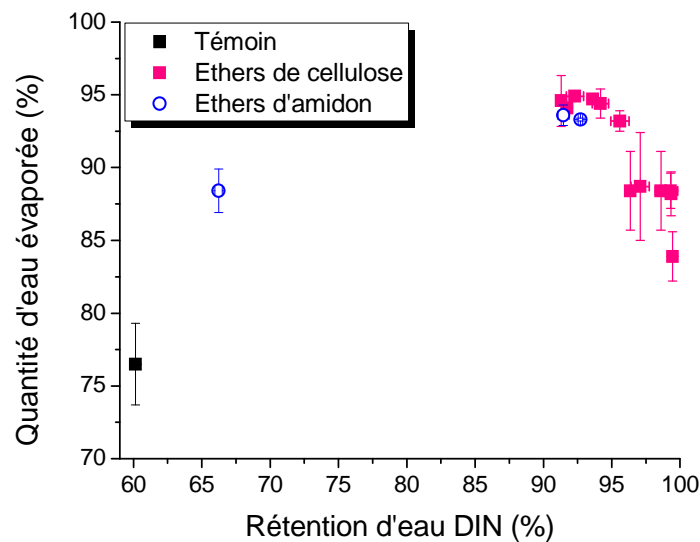
De plus, pour les mortiers contenant des éthers de cellulose, plus la quantité d'eau évaporable est grande, plus la vitesse d'évaporation est grande. Pour les dérivés de l'amidon, le phénomène inverse est observé.

La capacité du mortier à retenir l'eau vis-à-vis de l'air semble fortement liée à la vitesse d'hydratation du ciment. En effet, la Figure IV-33 montre que plus le polymère retarde la précipitation de la portlandite (déterminé par conductimétrie, Cf. Annexe A), plus la quantité d'eau totale évaporée est grande. Le retard d'hydratation engendré par l'adjuvant permettrait donc d'avoir une quantité d'eau disponible à l'évaporation plus importante. Cependant, cette hypothèse ne peut pas à elle seule expliquer les phénomènes observés. Par exemple, pour le HEC H1 présentant un retard très important (de l'ordre de 30 minutes), la quantité d'eau évaporée n'est pas plus importante que celle du mortier contenant le HEC N2 (retard proche de 100 minutes). D'autres mécanismes sont donc à prendre en considération. La microstructure de la pâte pourrait élucider les différents comportements mis en évidence concernant l'effet des EC sur le séchage des mortiers.



*Figure IV-33 : Corrélation entre la séchage d'un mortier et le retard d'hydratation du ciment.*

D'autre part, pour les éthers de cellulose, nous observons que plus leur rétention d'eau vis-à-vis d'un support est élevée, plus la quantité d'eau totale évaporée est faible (Figure IV-34). En revanche pour les éthers d'amidon, la tendance inverse est observée.



*Figure IV-34 : Corrélation entre la rétention d'eau vis-à-vis d'un support et de l'évaporation.*

Les éthers de cellulose sont d'excellents rétenteurs d'eau lors d'un contact avec un support mais ils ne retiennent pas l'eau vis-à-vis de l'évaporation. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que ces adjuvants engendrent des retards d'hydratation plus ou moins importants [52, 53]. Ainsi, la quantité d'eau disponible pour l'évaporation est plus importante que pour un matériau non-adjuvanté. Cependant d'autres hypothèses, telle que la microstructure de la pâte, pourraient contribuer à expliquer ces effets.

## **IV.7. La rétention d'eau est-elle liée à la consistance du mortier ?**

La maniabilité des mortiers (notion empirique) est à associer à leur comportement rhéologique (notion scientifique). La connaissance de la rhéologie des mortiers permet donc d'optimiser leurs conditions de mise en œuvre (écoulement sous leur propre poids, projection d'un enduit sur une façade, étalement d'une colle à carrelage...) tout en conservant leur homogénéité (sans ségrégation ni ressuage). Elle consiste à étudier la relation existant entre la contrainte appliquée au matériau et le gradient de vitesse de déformation qui en résulte. Les éthers de cellulose sont des polymères capables de modifier le comportement rhéologique d'une solution mais sont aussi sensibles aux paramètres expérimentaux tels que le pH, la température, la force ionique ... Leur introduction dans les mortiers a donc une influence sur leurs propriétés rhéologiques.

Dans un premier temps, les résultats de consistance obtenus avec la méthode du Consistor Baronnie seront comparés à ceux de la rhéologie. Ensuite, nous détaillerons la mise au point d'un protocole permettant la caractérisation de tous les mortiers, en particulier ceux qui ont tendance à sédimenter. Enfin, nous tenterons d'élucider les mécanismes de rétention d'eau à l'aide du comportement rhéologique des matériaux. La rétention d'eau déterminée dans notre étude est une propriété macroscopique du mortier. Une modification du réseau créée par le polymère et donc des propriétés rhéologiques du mortier pourrait être à l'origine des bonnes capacités de rétention d'eau procurées par les polymères dans ces matériaux.

### **IV.7.1. Corrélation Consistor Baronnie – rhéologie**

La méthode du Consistor Baronnie a été utilisée puisqu'elle permet une caractérisation rapide et simple de la consistance des matériaux cimentaires. Décrite dans le paragraphe II.3.1, elle nécessite un matériel rudimentaire. Tous les mortiers adjuvantés de cette étude ont été caractérisés avec cette technique. Etant donnée la valeur élevée du rapport E / C, les mortiers sont d'une façon générale peu consistants. Les valeurs de consistance, notée  $c$ , varient de  $f$  (matériaux pour lesquels la mesure n'est pas réalisable) à 3.

Pour la famille des MHEC C, les mortiers présentent d'assez bonnes consistances et aucun phénomène de sédimentation n'est observé à l'œil nu. Les résultats sont fournis dans le Tableau IV-8.

*Tableau IV-8 : Consistance déterminée par la méthode du Consistor Baronnie pour les mortiers adjuvantés avec les MHEC C (C1 à C4).*

| MHEC             | C1 | C2 | C3 | C4 |
|------------------|----|----|----|----|
| Consistance, $c$ | 1  | 1  | 2  | 3  |

Cette technique n'étant pas très rigoureuse, nous avons entrepris des mesures à l'aide d'un rhéomètre à vitesse de déformation imposée. Des travaux antérieurs ayant démontré que la géométrie vane était adaptée aux matériaux cimentaires, elle a été choisie pour confirmer les mesures fournies par la méthode du Consistor Baronnie [118]. Dans cette partie, les résultats sont présentés uniquement pour les MHEC C (C1 à C4) ayant les mêmes degrés de substitution, seule la masse moléculaire augmente de C1 à C4. Les rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$  obtenus pour ces quatre mortiers adjuvantés sont tracés sur la Figure IV-35. Ils démontrent que ces matériaux sont rhéofluidifiants.

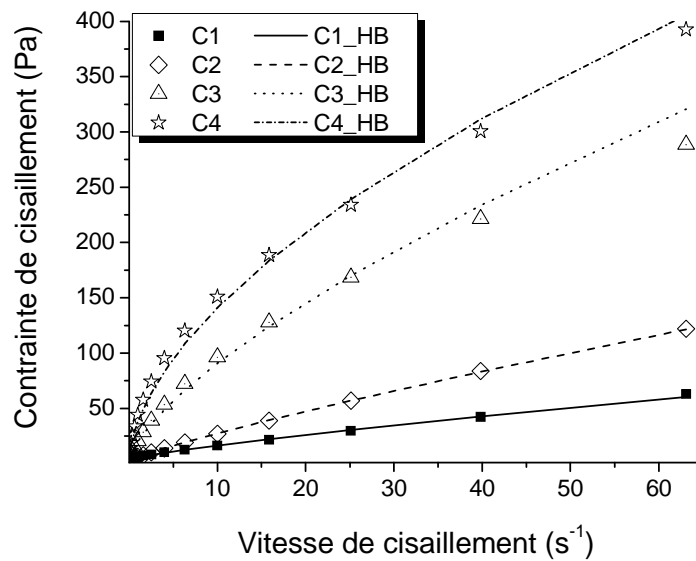


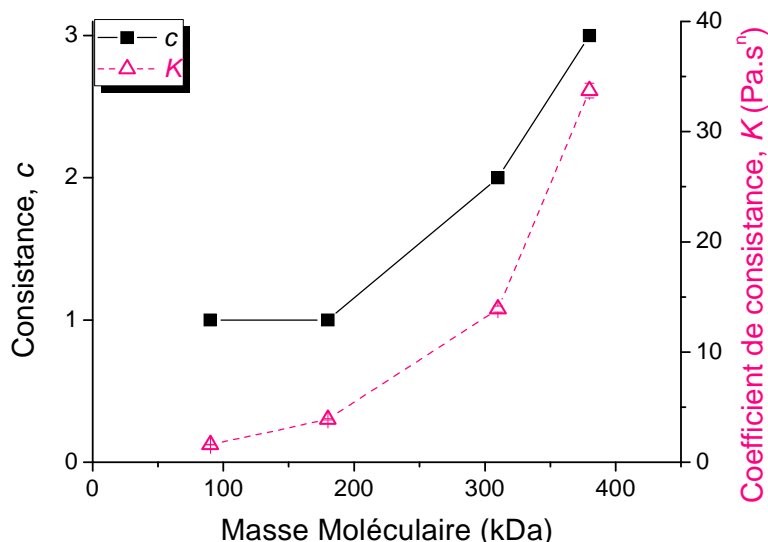
Figure IV-35 : Rhéogrammes pour des mortiers adjuvantés avec les MHEC C.

Les matériaux cimentaires sont souvent assimilés, par souci de simplification, à des fluides de Bingham [63] (Cf. § I.3.4.1). En revanche, dans le cas des pâtes de ciment et des mortiers de sable fin, le modèle d'Herschel Bulkley semble plus adapté pour décrire les rhéogrammes expérimentaux [119]. C'est pourquoi ce modèle a été choisi pour déterminer les paramètres rhéologiques. Pour rappel, la contrainte de cisaillement peut s'exprimer sous la forme :

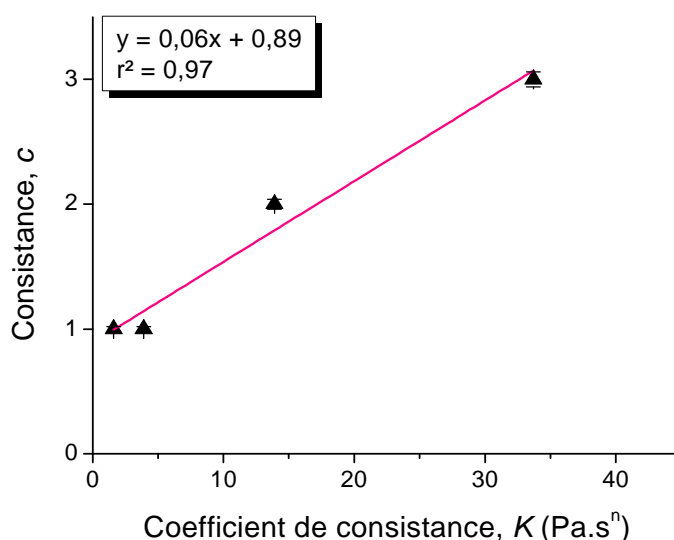
$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad IV-1$$

Ce modèle fournit trois paramètres : le seuil d'écoulement ( $\tau_0$ ), le coefficient de consistance ( $K$ ) et l'indice d'écoulement ( $n$ ).

La Figure IV-36 montre que la consistance ( $c$ ) déterminée par la méthode du Consistor Baronnie a une évolution similaire à celle du coefficient de consistance ( $K$ ). Lorsque la masse moléculaire de l'éther de cellulose augmente, la consistance et le coefficient de consistance augmentent de manière analogue. La consistance évolue de 1 à 3 alors que le coefficient de consistance passe de 2 à 37.



**Figure IV-36 : Comparaison des deux méthodes (Consistor Baronnie et rhéologie) pour la détermination de la consistance des mortiers adjuvantés avec les MHEC C.**



**Figure IV-37 : Corrélation entre la consistance et le coefficient de consistance pour les mortiers adjuvantés avec les MHEC C.**

La valeur du coefficient de régression linéaire (0,97) indique une parfaite corrélation entre les deux paramètres (Figure IV-37).

Les mesures entreprises avec la méthode du Consistor Baronnie ont été validées à l'aide des mesures rhéologiques. Ainsi, même si cette méthode est rudimentaire, elle permet une évaluation simple et rapide de la consistance du mortier à l'état frais. Par ailleurs, la sensibilité de cette méthode pourrait être améliorée en ajoutant des tubes de diamètres intermédiaires à ceux déjà existants.

Grâce à l'enregistrement des rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , nous avons pu tracer sur la Figure IV-38 l'évolution de la viscosité apparente ( $\tau/\dot{\gamma}$ ) du milieu pour plusieurs vitesses de cisaillement pour les quatre MHEC C. Cette figure démontre que le mortier est de plus en plus visqueux lorsque la masse moléculaire de l'éther de cellulose augmente et ce, quelle que soit la vitesse de cisaillement (entre  $0,1 \text{ s}^{-1}$  et  $25 \text{ s}^{-1}$ ). D'après Khayat et *al.*, trois hypothèses peuvent expliquer cette augmentation de viscosité [120, 76] :

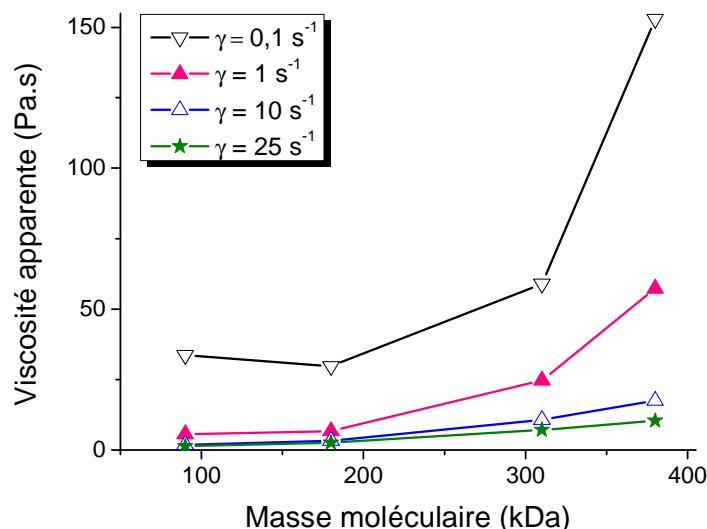
- ✓ **Adsorption** : les longues chaînes de polymère adsorbent les molécules d'eau et gonflent, fixant ainsi une partie de l'eau de gâchage. La viscosité de l'eau interstitielle et celle du matériau cimentaire se trouvent donc augmentées ;

- ✓ **Association** : les chaînes de polymères développent des forces attractives (Van der Waals, ponts hydrogènes) avec les particules de ciment et s'adsorbent sur celles-ci. Ce phénomène a pour conséquence la diminution des mouvements d'eau et la formation d'un gel. A des concentrations plus élevées, le polymère peut « ponter » les particules de ciment et donc contribuer à la formation d'un réseau relativement rigide ;

- ✓ **Entrelacement** : à faibles vitesses de cisaillement et fortes concentrations, les chaînes de polymère peuvent s'entrelacer et s'enchevêtrer, avec pour résultat une augmentation de la viscosité apparente. Pour des vitesses de cisaillement élevées, cet enchevêtrement peut se désagréger car les chaînes de polymère s'alignent dans la direction de l'écoulement, donnant au matériau un caractère rhéofluidifiant.

Dans un article sur les bétons autoplaçants, Collepardi définit les adjuvants modificateurs de rhéologie comme les agents les plus innovants dans ces matériaux puisqu'un dosage de 0,2 % de la masse de ciment permet de réduire la présence de particules fines dans le béton [121]. Il émet des hypothèses quant à leur action sur le comportement rhéologique des bétons autoplaçants. De par leur structure moléculaire, les polysaccharides présentent des liaisons hydrogènes entre les motifs de glucose, capables d'accroître la viscosité du milieu. De plus, à cause de la capacité d'adsorption des adjuvants sur les particules de ciment, ils pourraient créer un effet de « pontage » entre les grains de ciment. Selon Collepardi, ce phénomène serait à l'origine de l'augmentation du seuil d'écoulement et de ses propriétés de cohésion qui en découlent. Dès que la contrainte est supérieure au seuil d'écoulement, les liaisons hydrogènes sont cassées, le matériau devient donc plus fluide car les chaînes de polymères s'alignent avec la direction de l'écoulement.





**Figure IV-38 : Evolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les MHEC C.**

D'après la relation de Mark-Houwink-Sakurada (§ I.3.2.1.6), la viscosité intrinsèque d'un polymère est proportionnelle à sa masse moléculaire. Mais quel est l'effet d'une augmentation de masse moléculaire moyenne des éthers de cellulose sur la viscosité apparente d'un mortier ?

La Figure IV-38 confirme que la présence d'éther de cellulose rhéofluidifie les mortiers. Comme pour les solutions de polymères, la viscosité qui est élevée à faibles vitesses de cisaillement chute avec une augmentation de la vitesse de déformation. Les molécules de polymères s'entrelacent donnant lieu à une augmentation de la viscosité. Par contre, si la vitesse de cisaillement augmente, un phénomène de déstructuration apparaît dû à l'alignement des chaînes de polymères dans la direction de l'écoulement [120].

La présence d'éther de cellulose dans les mortiers leur apporte un caractère rhéofluidifiant. D'autre part, ces premiers résultats démontrent une influence de la masse moléculaire des polymères sur la rhéologie des mortiers.

## **IV.7.2. Mise au point du protocole**

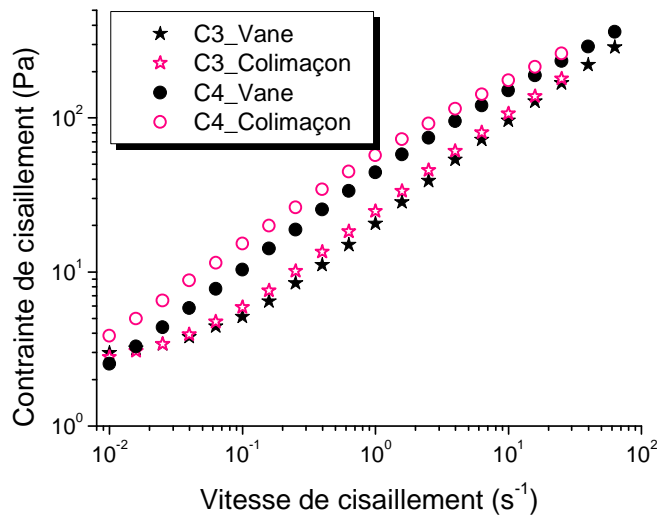
La quantité d'eau introduite dans nos mortiers est identique à celle du ciment. Ainsi, certains d'entre eux sont très liquides. Un des principaux problèmes rencontrés lors des mesures rhéologiques est la sédimentation des particules. Nous avons donc été contraints de mettre au point un protocole (choix du mobile et du régime) permettant la caractérisation de tous les mortiers.

### *IV.7.2.1. Choix du mobile*

La géométrie vane est couramment employée pour l'étude de la rhéologie des matériaux cimentaires. Ainsi, elle a été sélectionnée comme référence pour les mortiers ne présentant pas de sédimentation.

Dans la mesure où elle génère un pompage vertical, la géométrie hélicoïdale a été utilisée pour minimiser la sédimentation des particules lors des essais rhéologiques [122]. Cette géométrie de type mélangeur appartient à la catégorie des géométries utilisées en génie des procédés. Elle offre la possibilité d'extraire des informations directement à partir des mesures de la vitesse de couple du rotor, pendant et à la fin de la préparation d'un produit rhéologiquement complexe. En utilisant une analogie Couette, il a été démontré que les données de vitesse de couple du rotor peuvent être transformées en courbes de contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement, qui sont en assez bon accord avec des mesures hors ligne obtenues avec des rhéomètres classiques [123].

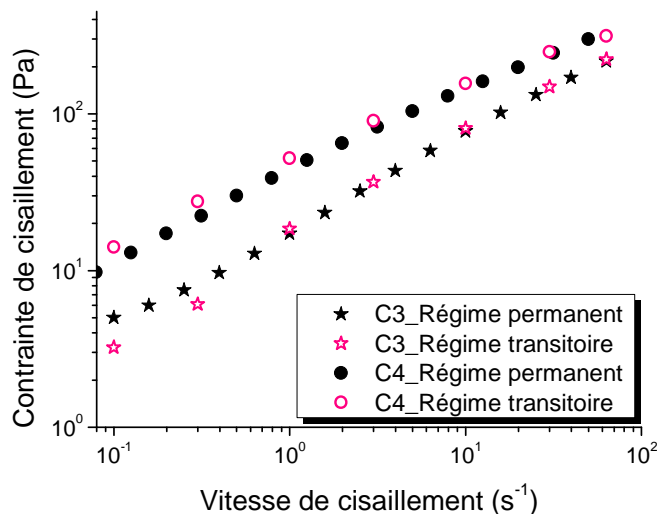
Une géométrie en colimaçon a donc été sélectionnée pour pallier les phénomènes de sédimentation. La validation des résultats obtenus avec cette géométrie hélicoïdale a été réalisée à l'aide de mortiers adjuvantés avec des polysaccharides restant homogènes durant l'intégralité d'une mesure. Par exemple, pour les MHEC C3 et C4 (Figure IV-39), les résultats montrent que les rhéogrammes sont similaires pour les deux mobiles. Ils confirment que le mobile en colimaçon peut être utilisé sans effet sur la structure du mortier.



**Figure IV-39 : Effet du mobile (vane ou colimaçon) sur les rhéogrammes des mortiers adjuvés avec les MHEC C3 et C4.**

#### IV.7.2.2. Choix du régime

Bien que la géométrie en colimaçon assure une meilleure homogénéisation, certains mortiers sédimentent trop rapidement au cours de l'expérience pour obtenir des résultats cohérents à basses vitesses de cisaillement. Ainsi, tout en conservant la géométrie hélicoïdale, nous avons expérimenté un second régime : le régime transitoire avec séquence à hautes vitesses de cisaillement. Comme cela a été décrit dans le chapitre 2 (§ II.3.2.4), entre chaque vitesse de cisaillement étudiée, le milieu est homogénéisé grâce à l'introduction d'une séquence à haute vitesse de cisaillement ( $63,1 \text{ s}^{-1}$ ) pendant 30 secondes. Pour valider cette nouvelle procédure, les résultats ont été comparés à ceux obtenus en régime permanent. En effet, il a été nécessaire de vérifier que le matériau ne se déstructurait pas suite à ces fortes vitesses. La Figure IV-40 illustre cette comparaison pour les MHEC C3 et C4.



**Figure IV-40 : Effet du régime (permanent ou transitoire) sur les rhéogrammes des mortiers adjuvés avec les MHEC C3 et C4.**

Les résultats montrent que la remise en suspension à l'aide de hautes vitesses de cisaillement n'influence pas de manière significative le comportement rhéologique des échantillons. De plus, pour les faibles vitesses de cisaillement, un écart entre les deux types de régimes est observé. Cette comparaison démontre que le seuil d'écoulement noté dans le cas du MHEC C3 en régime permanent n'est pas un seuil d'écoulement réel, il est probablement dû à la sédimentation. Ces résultats confirment des observations à l'œil nu : des phénomènes de sédimentation apparaissent pour les mesures aux faibles vitesses.

#### IV.7.2.3. Protocole expérimental choisi

L'étude préliminaire sur le choix du mobile et du régime à adopter pour obtenir la meilleure caractérisation possible de nos mortiers aboutit à la conclusion suivante : la géométrie hélicoïdale associée au régime transitoire, avec séquences à haute vitesse de cisaillement, semblent être les meilleurs outils pour définir le comportement rhéologique des mortiers présentant des problèmes de sédimentation. Ils permettent une meilleure homogénéisation des matériaux.

L'effet des adjuvants sur le comportement rhéologique des mortiers adjuvantés a été entrepris pour la majorité des polymères de ce travail. Les effets des paramètres moléculaires (masse moléculaire moyenne et degrés de substitution) seront étudiés.

### IV.7.3. Effet de la masse moléculaire des éthers de cellulose

#### IV.7.3.1. MHEC

Les MHEC C (de C1 à C4) se distinguent principalement par leur masse moléculaire moyenne (Tableau III-7). La présence de ces adjuvants a une forte influence sur les paramètres rhéologiques calculés à l'aide du modèle Herschel Bulkley. Le Tableau IV-9 fournit les résultats de cette modélisation.

*Tableau IV-9 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHEC (C1 à C4).*

| MHEC   | $\bar{M}_p$<br>( $10^3$ Da) | Seuil d'écoulement<br>(Pa) | Coefficient de<br>consistance (Pa.s <sup>n</sup> ) | Indice<br>d'écoulement |
|--------|-----------------------------|----------------------------|--|------------------------|
| Témoin | -                           | 5,4                        | 2,4  | 0,64                   |
| C1     | 90                          | 5,4                        | 1,6  | 0,86                   |
| C2     | 180                         | 2,5                        | 3,9  | 0,79                   |
| C3     | 310                         | 2,6                        | 13,9   | 0,70                   |
| C4     | 380                         | 2,0                        | 33,7   | 0,59                   |

L'augmentation de la masse moléculaire moyenne des MHEC conduit à la diminution du seuil d'écoulement. Il diminue de 5,4 Pa pour la MHEC C1 à 2,0 Pa pour la MHEC C4. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont étudié l'effet des agents viscosants dans les matériaux cimentaires et ont mis en évidence une augmentation du seuil d'écoulement en présence de ce type d'adjuvant [67, 83, 124-126]. Cependant, les conditions expérimentales étant très différentes, il est difficile d'entreprendre une comparaison. Par ailleurs, aucun de ces travaux ne présente des conclusions sur l'effet d'un paramètre moléculaire sur le seuil d'écoulement ou la viscosité du matériau cimentaire.

En ce qui concerne l'indice d'écoulement, le Tableau IV-9 montre que ce paramètre diminue de 0,86 pour C1 à 0,59 pour C4. Ce changement signifie que les échantillons sont d'autant plus rhéofluidifiants que la masse moléculaire moyenne de la MHEC augmente. Les mortiers adjuvantés s'éloignent du modèle de Bingham ( $n = 1$ ) pour des MHEC de hauts poids moléculaires.

Enfin, les résultats indiquent un effet de la masse moléculaire sur le coefficient de consistance. Le coefficient de consistance est accru par la présence d'éther de cellulose dans le mortier. Ce comportement est d'autant plus marqué que la masse moléculaire du polymère est élevée. On retrouve donc le caractère viscosant que les éthers de cellulose sont capables d'apporter en solution.

### IV.7.3.2. MHPC

L'étude de la masse moléculaire a été rendue possible grâce à la famille J pour laquelle les deux degrés de substitution sont identiques ( $MS_{HP} = 0,1$  et  $DS_M = 1,8$ ).

Une augmentation de la masse moléculaire de 225 à 910 kDa conduit à une augmentation du coefficient de consistance de 0,6 à 71,5 (Tableau IV-10). De plus, comme pour les MHEC, on note une diminution voire même une disparition du seuil d'écoulement et un écart avec le modèle de Bingham de plus en plus marqué (indice d'écoulement plus petit) pour les fortes masses moléculaires.

*Tableau IV-10 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHPC J.*

| MHPC      | $\bar{M}_p$<br>( $10^3$ Da) | Seuil d'écoulement<br>(Pa) | Coefficient de<br>consistance (Pa.s <sup>n</sup> ) | Indice<br>d'écoulement |
|-----------|-----------------------------|----------------------------|--|------------------------|
| <b>J1</b> | 225                         | 4,2                        | 0,6  | 0,99                   |
| <b>J2</b> | 630                         | 0,6                        | 27,9   | 0,62                   |
| <b>J3</b> | 910                         | ≈ 0                        | 71,5   | 0,47                   |

### IV.7.3.3. HEC

Enfin, pour les HEC N, seule la masse moléculaire varie ; tout ce groupe possède un module de substitution égal à 2,5. Le Tableau IV-11 fournit les résultats pour ces molécules.

*Tableau IV-11 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les HEC N.*

| HEC       | $\bar{M}_p$<br>( $10^3$ Da) | Seuil d'écoulement<br>(Pa) | Coefficient de<br>consistance (Pa.s <sup>n</sup> ) | Indice<br>d'écoulement |
|-----------|-----------------------------|----------------------------|--|------------------------|
| <b>N1</b> | 40                          | ≈ 0                        | 0,7  | 0,99                   |
| <b>N2</b> | 630                         | 0,6                        | 1,1  | 0,90                   |
| <b>N3</b> | 1 100                       | 1,5                        | 3,7  | 0,73                   |
| <b>N4</b> | 1 500                       | ≈ 0                        | 22,3   | 0,58                   |
| <b>N5</b> | 2 200                       | 0,5                        | 31,7   | 0,58                   |
| <b>N6</b> | 2 300                       | 1,9                        | 33,6   | 0,56                   |
| <b>N7</b> | 2 900                       | 0,6                        | 29,2   | 0,67                   |

Pour ces sept adjuvants, on note que le seuil d'écoulement est très faible voire proche de zéro. Ils procurent donc au mortier un comportement proche de celui des fluides d'Ostwald de Waele (loi puissance,  $\tau = K\dot{\gamma}^n$ ).

L'indice d'écoulement diminue lorsque la masse moléculaire du HEC augmente. Le mortier a donc un comportement qui s'écarte de celui de Bingham (de plus en plus rhéofluidifiant). Plus les chaînes des éthers de cellulose sont longues, plus leur capacité à enrober les particules de ciment est grande.

Comme pour les MHEC et MHPC, la présence des HEC augmente la valeur du coefficient de consistance. Cette amélioration est plus importante lorsque la masse moléculaire moyenne du polysaccharide est grande.

Notons que pour le HEC N7, le coefficient de consistance et l'indice d'écoulement chutent par rapport aux valeurs du HEC N6. Toutes choses étant égales par ailleurs, seule la masse moléculaire varie entre ces polymères. Ainsi, on peut suggérer un problème de comportement lié au vieillissement du polymère qui aurait une influence directe sur sa longueur de chaîne.

#### *IV.7.3.4. Conclusions*

Les dérivés de la cellulose font partie de la famille des agents viscosants. Dans la littérature, l'ajout de ces derniers a pour conséquence une augmentation de la viscosité plastique, du seuil d'écoulement et de la viscosité apparente des mortiers [67, 83, 124-126, 76]. Dans nos mortiers adjuvantés avec les dérivés cellulosiques, on pourrait donc s'attendre à des effets similaires sur leur comportement rhéologique.

Deux phénomènes sont à l'origine d'une augmentation du seuil d'écoulement. Le premier cas correspond à la formation d'un gel dans la phase continue. Or dans notre cas, aux concentrations étudiées (0,27 % de polymère par rapport à la masse sèche totale), les éthers de cellulose ne forment pas de gel en solution aqueuse. En effet, la concentration est inférieure à la concentration de gélification. Le polymère peut gélifier localement, mais en prenant la solution dans son ensemble, elle n'est pas à l'état de gel. La seconde explication concorde avec la formation de ponts entre les particules de ciment par le polysaccharide. Dans cette situation, le polymère doit avoir une chaîne suffisamment longue pour être capable de créer ces ponts. Dans notre cas, nous n'observons pas une augmentation du seuil d'écoulement, les éthers de cellulose ne sont donc pas assez longs pour créer des ponts entre les particules. Ils semblent enrober simplement les grains de ciment et agir comme des dispersants pour la formulation utilisées dans ce travail.

Contrairement à ce qu'on pouvait attendre d'après les travaux antérieurs (augmentation du seuil d'écoulement avec la masse moléculaire du polymère), l'effet sur le seuil d'écoulement

est donc inversé. En revanche, nos observations sont similaires à celles de Lachemi et *al.* décrites dans le premier chapitre de ce mémoire [75].

Quant à l'augmentation du coefficient de consistance, elle peut s'expliquer par la formation d'un réseau tridimensionnel grâce aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes [76, 81]. Plus la masse moléculaire moyenne est grande plus l'enchevêtrement des molécules de polymère est importante, ce qui conduit à une augmentation de la consistance du matériau cimentaire. La seconde hypothèse est que le polymère agit comme un dispersant. En s'adsorbant sur les phases hydratées du ciment, ils forment une « chevelure » dans laquelle l'eau peut se fixer. Ainsi, le volume occupé est plus important. La fraction volumique est accrue, ce qui augmente la viscosité du milieu [127].

En conclusion, quel que soit le type d'éther de cellulose (MHEC, MHPC ou HEC), la masse moléculaire moyenne de la molécule s'avère déterminante pour le comportement rhéologique du mortier à l'état frais. Dans les conditions de cette étude ( $E / C = 1$ ), une augmentation de ce paramètre conduit à :

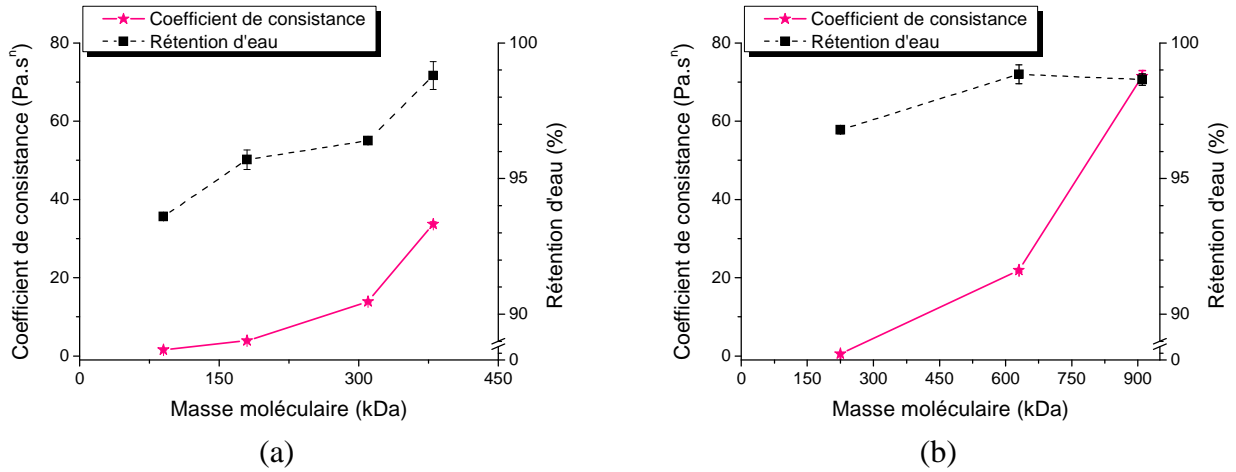
- une faible diminution voire une disparition du seuil d'écoulement ;
- une augmentation du coefficient de consistance ;
- une diminution de l'indice d'écoulement.

Les éthers de cellulose, en s'adsorbant sur les phases hydratées, semblent avoir un comportement dans les mortiers proche de celui d'un dispersant. Par ailleurs, ils permettent d'augmenter la viscosité du matériau à l'état frais.

#### IV.7.3.5. Effet du coefficient de consistance sur la rétention d'eau

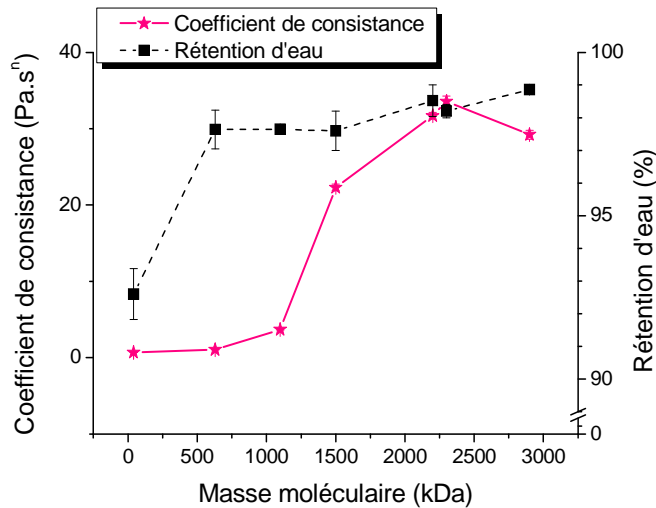
D'après le paragraphe précédent, le coefficient de consistance est fortement lié à la masse moléculaire du polysaccharide. Une des hypothèses émises pour expliquer les phénomènes de rétention d'eau consiste à dire que cette propriété varie dans le même sens que la viscosité du mortier. Pour explorer cette hypothèse, nous avons donc tenté de corréler les résultats de rhéologie avec ceux de rétention d'eau pour les trois familles d'éthers de cellulose (MHEC, MHPC et HEC). Pour chacune de ces familles, la rétention d'eau et le coefficient de consistance sont tracés en fonction de la masse moléculaire (Figure IV-41 a et b).





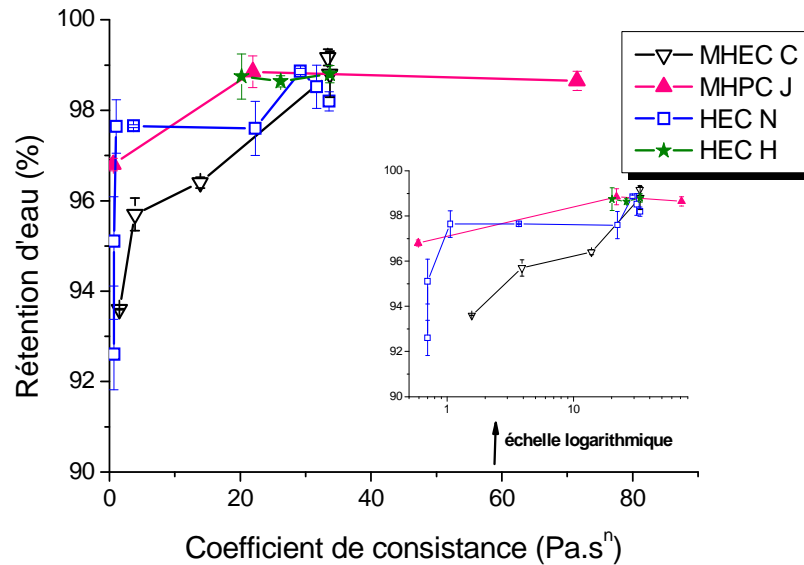
**Figure IV-41 : Effet de la masse moléculaire des MHEC C(a) et des MHPC J (b) sur le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers.**

Pour ces groupes de MHEC et MHPC, le coefficient de consistance du mortier et la rétention d'eau augmentent lorsque la masse moléculaire de l'adjuvant augmente. Cette même évolution peut être notée pour les HEC N (Figure IV-42).



**Figure IV-42 : Effet de la masse moléculaire des HEC N sur le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers.**

Pour tous les éthers de cellulose, la consistance du mortier et la rétention d'eau augmentent avec la masse moléculaire de l'adjuvant. Par conséquent, la rétention d'eau du mortier a été tracée en fonction du coefficient de consistance obtenu par les mesures de rhéologie (Figure IV-43).



**Figure IV-43 : Relation entre la rétention d'eau et le coefficient de consistance des mortiers adjuvantés avec les éthers de cellulose.**

Pour les dérivés cellulosiques étudiés, la consistance du mortier semble être un facteur déterminant pour sa rétention d'eau. Sur la Figure IV-43, pour chaque famille, la rétention d'eau est plus forte pour des valeurs élevées du coefficient de consistance. Par exemple, pour les MHEC, tandis que le coefficient de consistance est multiplié par 46 (de 1,6 à 73), la capacité de rétention d'eau a été améliorée de 5,6 % (de 93,6 % à 99,2 %). Cela peut s'expliquer par la capacité des éthers de cellulose à former une solution plus ou moins visqueuse lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau [76, 81, 128]. Par conséquent, une masse moléculaire élevée permet d'augmenter la viscosité de l'eau interstitielle avec pour résultat une vitesse d'absorption d'eau par le support plus lente et donc une plus forte rétention d'eau [90].

Cependant, ces résultats sont valables au sein d'une famille de polymères donnés. En effet, d'un groupe à l'autre, des variations peuvent être relevées : pour des valeurs similaires de coefficient de consistance, les résultats de rétention d'eau peuvent être relativement éloignés. Par exemple, en comparant la MHPC J1 et le HEC N1, les coefficients de consistance sont proches ( $K_{J1} = 0,6$  et  $K_{N1} = 0,7$ ) alors que les capacités de rétention d'eau présentent un large écart (96,8 % pour J1 et 92,6 % pour N1).

Dans un groupe d'éthers de cellulose donné, l'aptitude à retenir l'eau d'un mortier est sensible à la viscosité de la pâte. Toutefois, une forte capacité de rétention d'eau ne peut être que partiellement expliquée par la forte viscosité du mortier.

#### IV.7.4. Effet du module de substitution

Le second paramètre moléculaire étudié est le module de substitution. La méthodologie adoptée demeure identique à celle du paragraphe précédent, c'est-à-dire, comparer les paramètres rhéologiques entre des adjuvants pour lesquels un seul paramètre structural varie.

##### IV.7.4.1. MHEC

Comme pour l'étude de la rétention d'eau (§ IV.3.1), le module de substitution ( $MS_{HE}$ ) est étudié avec les deux familles de MHEC TV. Ce paragraphe a mis en évidence une faible influence du  $MS_{HE}$  sur la rétention d'eau des mortiers. Les résultats de l'étude du comportement rhéologique des mortiers contenant ces adjuvants sont présentés dans le Tableau IV-12.

*Tableau IV-12 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV.*

| MHEC | $MS_{HE}$ | Seuil d'écoulement (Pa) | Coefficient de consistance (Pa.s <sup>n</sup> ) | Indice d'écoulement |
|------|-----------|-------------------------|---|---------------------|
| TV1  | 0,06      | 1,6                     | 32,3  | 0,60                |
| TV2  | 0,11      | 2,3                     | 25,4  | 0,61                |
| TV3  | 0,29      | 1,4                     | 26,8  | 0,60                |
| TV4  | 0,06      | ≈ 0                     | 52,3  | 0,56                |
| TV5  | 0,16      | ≈ 0                     | 49,1  | 0,55                |
| TV6  | 0,36      | ≈ 0                     | 72,7  | 0,51                |

Le  $MS_{HE}$  a très peu d'influence sur les valeurs du seuil d'écoulement et de l'indice d'écoulement. Quant au coefficient de consistance, il varie faiblement avec la valeur du  $MS_{HE}$ . Pour le premier groupe (TV1 à TV3), il est légèrement plus élevé pour  $MS_{HE} = 0,06$  puis devient sensiblement constant pour des valeurs supérieures (0,11 et 0,29). Pour le second groupe (TV4 à TV6), le coefficient de consistance est relativement proche pour les deux premiers points ( $MS_{HE} = 0,06$  et 0,16), puis il augmente pour  $MS_{HE} = 0,36$ . L'influence du  $MS_{HE}$  sur le coefficient de consistance d'un mortier adjuvanté avec des MHEC varie donc d'une famille à l'autre.

##### IV.7.4.2. MHPC

De la même façon, l'effet du  $MS_{HP}$  sur les propriétés rhéologiques du mortier a été étudié avec les trois MHPC P appropriées (Tableau IV-13). Pour ce groupe, les seuils d'écoulement et les indices d'écoulement sont proches pour les MHPC P1 et P2 (Tableau IV-13). Seule la

MHPC P3 possède un comportement qui s'écarte légèrement. En ce qui concerne le coefficient de consistance, une valeur minimale a été observée lorsque le  $MS_{HP}$  est égal à 0,22.

**Tableau IV-13 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les MHPC P.**

| MHEC      | MS   | Seuil d'écoulement (Pa) | Coefficient de consistance (Pa.s <sup>n</sup> ) | Indice d'écoulement |
|-----------|------|-------------------------|---|---------------------|
| <b>P1</b> | 0,13 | 2,8                     | 38,5  | 0,63                |
| <b>P2</b> | 0,22 | 2,5                     | 23,3  | 0,62                |
| <b>P3</b> | 0,48 | ≈ 0                     | 33,5  | 0,54                |

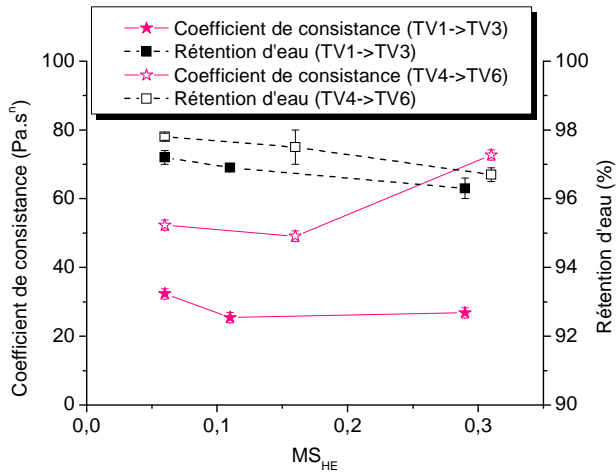
#### IV.7.4.3. HEC

Pour les HEC, l'effet du  $MS_{HE}$  a été étudié grâce aux HEC N1 et H1. Ils ont des masses moléculaires équivalentes alors que le  $MS_{HE}$  diminue de 2,5 (N1) à 1,9 (H1). L'influence de ce paramètre sur le comportement rhéologique des mortiers est négligeable. En effet, pour ces deux polymères, le seuil d'écoulement est proche de zéro, l'indice d'écoulement est égal à 0,99 et les coefficients de consistance sont égaux ( $K_{H1} = K_{N1} = 0,7$ ).

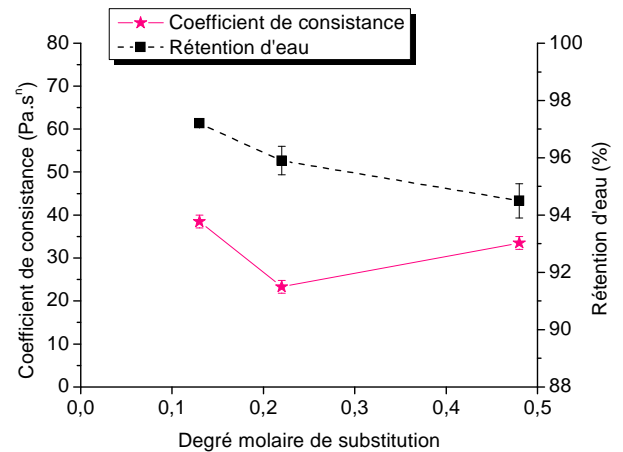
En conclusion, le module de substitution (par rapport au contenu en hydroxyéthoxyle ou hydroxypropoxyle) a un impact variable d'une famille de polymère à l'autre sur le comportement rhéologique des mortiers adjuvantés. Cependant, d'une manière générale, l'effet du module de substitution est moins important que celui de la masse moléculaire moyenne.

#### IV.7.4.4. Relation entre la consistance et la rétention d'eau

Le paragraphe précédent a donc montré que l'effet du  $MS_{HE}$  était faible devant celui de la masse moléculaire. Les capacités de rétention d'eau étant faiblement dépendantes du  $MS_{HE}$ , la rétention d'eau et le coefficient de consistance sont tracés sur une même figure pour comparer leurs évolutions respectives pour les deux groupes de MHEC (Figure IV-44).



**Figure IV-44 : Relation entre le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHEC TV.**



**Figure IV-45 : Relation entre le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les MHPC P.**

Pour les MHEC TV1, TV2 et TV3, le coefficient de consistance et la rétention d'eau sont quasi constants quelle que soit la valeur du  $MS_{HE}$ . En revanche, pour le second groupe de MHEC, on note une évolution différente des deux paramètres. Alors que la rétention d'eau est similaire pour les trois mortiers adjuvantés (à 1 % près), le coefficient de consistance est identique pour les MHEC TV4 et TV5 et une brutale augmentation est constatée pour la MHEC TV6 ( $MS_{HE} = 0,31$ ). Ce comportement permet de démontrer que la rétention d'eau n'est pas uniquement liée à la viscosité du mortier.

Pour les MHPC, la même comparaison est entreprise (Figure IV-45). Pour ces trois MHPC, le coefficient de consistance et la rétention du mortier évoluent de la même façon. Dans ce cas, la capacité à retenir l'eau du mortier semble liée à son comportement rhéologique.

La comparaison du comportement rhéologique des mortiers et de leur rétention d'eau a permis de confirmer que la rhéologie du matériau ne peut pas à elle seule expliquer les mécanismes de rétention d'eau.

#### IV.7.5. Effet du degré de substitution ( $DS_M$ )

L'influence du degré de substitution  $DS_M$  est évaluée avec les MHPC A1 et A2. En effet, ces deux polymères présentent des masses moléculaires proches (60 et 80 kDa, respectivement) ainsi que des modules de substitution voisins (0,33 et 0,35). La valeur de  $DS_M$  évolue de 1,88 pour A1 à 1,39 pour A2.

L'étude rhéologique révèle un faible impact du  $DS_M$  sur les trois paramètres calculés à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley. Le seuil d'écoulement est négligeable pour les deux MHPC (0,1 et 0,7 Pa). Les indices d'écoulement indiquent que ces mortiers adjuvantés ont des comportements proches des fluides de Bingham ( $n_{A1} = 0,96$  et  $n_{A2} = 0,94$ ). Finalement, un faible écart est remarqué pour le coefficient de consistance. Pour la MHPC A1, sa valeur s'élève à 0,96 alors que pour la MHPC A2, elle atteint 2,0.

Comme pour l'étude de la rétention d'eau, ces résultats montrent un faible impact du degré de substitution  $DS_M$ , pour la gamme étudiée, sur le comportement rhéologique des mortiers adjuvantés. Cependant, cette étude restreinte a été menée sur deux molécules, cette conclusion ne peut donc pas être étendue à tous les éthers de cellulose.

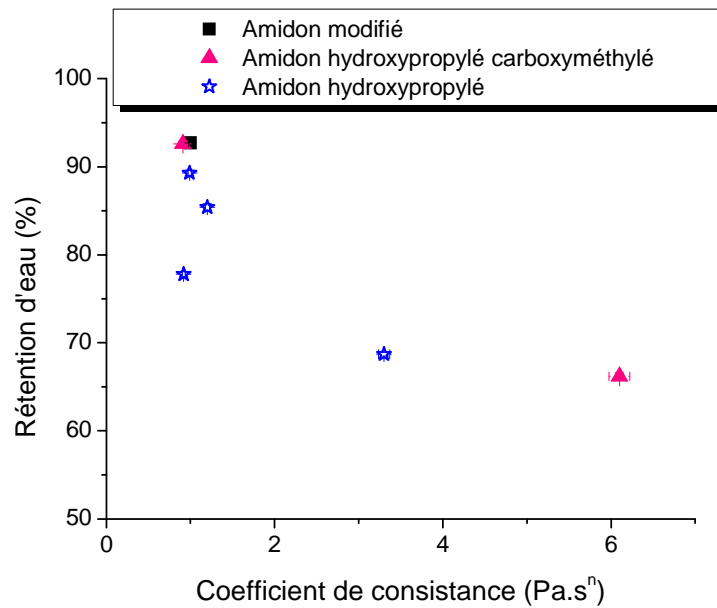
#### IV.7.6. Effet des dérivés de l'amidon

Les éthers d'amidon ont été choisis car ils sont employés comme agents épaississants dans les matériaux cimentaires. Les mortiers contenant ces molécules ont de fortes tendances à sédimenter. Ainsi, le régime transitoire avec séquence à hautes vitesses de cisaillement a permis de caractériser les dérivés de l'amidon. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV-14. Ces mortiers ont des comportements en loi de puissance (seuil d'écoulement proche de zéro). La méthode du Consistor Baronnie a rendu possible l'évaluation de la consistance et indique que les adjuvants M4 et L2 ont une consistance élevée ( $c = 3$ ). Les expériences de rhéologie confirment que M4 et L2 permettent d'atteindre des coefficients de consistance plus élevés par comparaison aux autres dérivés de l'amidon. Cependant, contrairement à l'observation à l'œil nu et avec la méthode du Consistor Baronnie, elles montrent que toutes ces molécules procurent au mortier un mauvais comportement rhéologique sous cisaillement. En effet, les coefficients de consistance sont très petits alors que l'aspect de certains mortiers est proche d'une pâte (M4 et L2).

*Tableau IV-14 : Paramètres de la modélisation Herschel-Bulkley des rhéogrammes des mortiers adjuvantés avec les dérivés de l'amidon.*

| <b>Ether d'amidon</b> | <b>Seuil d'écoulement (Pa)</b> | <b>Coefficient de Consistance (Pa.s<sup>n</sup>)</b> | <b>Indice d'écoulement</b> |
|-----------------------|--------------------------------|--|----------------------------|
| <b>M1</b>             | ≈ 0                            | 0,91   | 0,89                       |
| <b>M2</b>             | ≈ 0                            | 1,2  | 0,86                       |
| <b>M3</b>             | ≈ 0                            | 0,92   | 0,95                       |
| <b>M4</b>             | ≈ 0                            | 6,1  | 0,48                       |
| <b>L1</b>             | ≈ 0                            | 1,0  | 0,83                       |
| <b>L2</b>             | 6,1                            | 3,3  | 0,66                       |
| <b>L3</b>             | ≈ 0                            | 0,99   | 0,88                       |

Comme pour les dérivés de la cellulose, la corrélation entre les résultats de rhéologie et ceux de rétention d'eau a été entreprise (Figure IV-46).



**Figure IV-46 : Relation entre le coefficient de consistance et la rétention d'eau des mortiers contenant des éthers d'amidon.**

Cette figure démontre que la rétention d'eau n'est pas uniquement liée au comportement rhéologique du mortier. En effet, pour les dérivés de l'amidon, une tendance opposée à celle des éthers de cellulose est mise en évidence. Plus le coefficient de consistance est grand, plus la rétention est faible et inversement. Ainsi, la rétention d'eau ne peut pas être directement déterminée grâce à la consistance du matériau. Même si, au sein d'une même famille d'éthers de cellulose, la rétention d'eau semble être fortement liée à la consistance du mortier, ce n'est pas le seul critère à prendre en considération pour tout type d'adjuvants.

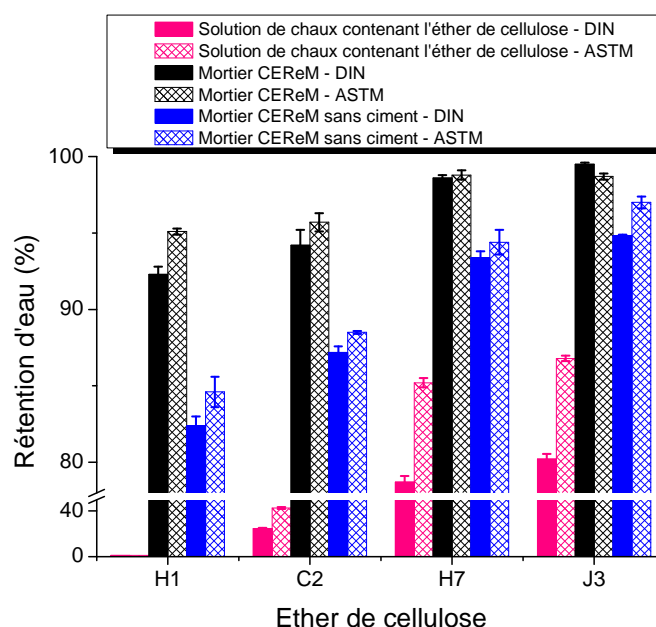
Les dérivés de l'amidon ont mis en évidence que la rhéologie d'un mortier n'est pas la seule propriété responsable des fortes valeurs de rétention d'eau. Un mortier peut posséder des capacités à retenir l'eau intermédiaires alors que sa consistance est voisine de celle d'un matériau non adjuvanté.



### IV.7.7. Relation consistance – rétention d’eau du mortier

Les paragraphes précédents ont mis en évidence que la rétention d’eau des mortiers n’est pas uniquement gouvernée par la viscosité du milieu (notamment pour les éthers d’amidon).

Pour des éthers de cellulose appartenant à une famille de polymères homologues, *i.e.* ayant les mêmes degrés de substitution, ces deux propriétés sont fortement liées. L’effet viscosant des éthers de cellulose apparaît donc comme un facteur important. Des mesures effectuées sur des compositions simplifiées ont conforté cette observation. Les trois configurations étudiées sont les suivantes : une solution de chaux contenant du polymère, le mortier CEReM, et le mortier CEReM auquel le ciment a été retiré. Ce dernier système est gâché avec une solution de chaux pour atteindre des pH voisins de ceux d’un système contenant du ciment (Figure IV-47).



**Figure IV-47 : Mesures de rétention d’eau sur des systèmes simplifiés (solution de polymère et mortier sans ciment).**

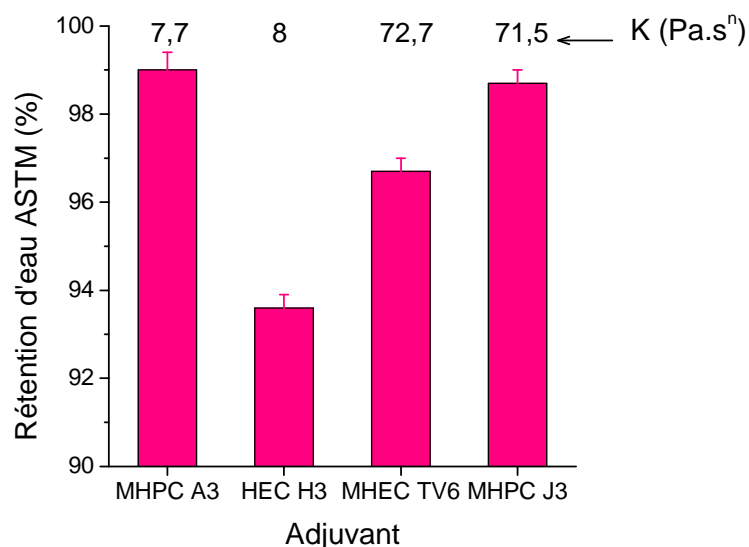
Les résultats démontrent que les solutions d’éthers de cellulose sont capables de retenir l’eau. Pour la MHEC C2 ; l’HEC H7 et la MHPC J3, les rétentions d’eau mesurées avec la méthode ASTM atteignent des valeurs proches de 43 %, 85 % et 87 % respectivement. Ceci montre bien que, le polymère lui-même retient l’eau. En revanche, pour les solutions de HEC H1, les mesures ne sont pas réalisables car la solution est trop liquide et passe entièrement à travers les filtres quelle que soit la méthode employée.

Par ailleurs, les résultats sur des systèmes sans ciment montrent des capacités à retenir l’eau relativement élevées. Ces fortes valeurs de rétention d’eau peuvent s’expliquer par une quantité d’eau importante nécessaire au mouillage du filler et du sable. Cependant, la présence

de ciment permet d'atteindre des rétentions d'eau encore plus fortes. Par ailleurs, plus la rétention d'eau du mortier CEReM est forte, plus l'écart avec le système sans ciment est faible.

Les interactions entre le ciment et le polymère sont donc responsables des très fortes rétentions d'eau dans les mortiers.

D'autre part, la relation entre la consistance et la rétention d'eau n'est pas si évidente. Nous avons montré précédemment qu'au sein d'une famille d'éthers de cellulose dans laquelle seule la masse moléculaire varie (§ IV.7.3.5), la rétention d'eau et la consistance du mortier évoluent de façon parallèle. En revanche, pour des consistances voisines, les capacités de rétention d'eau peuvent varier. La Figure IV-48 montre que pour un coefficient de consistance voisin de 8 Pa.s<sup>n</sup> (déterminé avec la rhéologie et le modèle d'Herschel-Bulkley), la rétention d'eau varie de 93,6 à 99,0 % pour l'HEC H3 et la MHPC A3 respectivement. Ceci est également vrai pour des coefficients de consistance plus élevés. Pour des valeurs proches de 72 Pa.s<sup>n</sup>, la rétention d'eau varie de 96,7 à 98,7 % pour la MHEC TV6 et la MHPC J3 respectivement.



*Figure IV-48 : Rétention d'eau des mortiers ayant des consistances voisines de 8 et 72 Pa.s<sup>n</sup>.*

L'augmentation de viscosité due à la présence de polymère semble participer aux mécanismes de rétention d'eau. Par contre, la rétention d'eau d'un mortier ne peut pas être déterminée seulement grâce à sa consistance préalablement évaluée.

### **IV.7.8. Conclusions sur l'étude rhéologique**

L'étude rhéologique a permis de mettre en évidence l'importance des paramètres structuraux sur le comportement rhéologique des mortiers à l'état frais. Tout d'abord, la masse moléculaire est un paramètre clé. Lorsqu'elle augmente, le seuil d'écoulement diminue et la consistance augmente. Les dérivés cellulosiques agissent comme des agents viscosants dans les mortiers. D'après la littérature, ils s'adsorbent sur les phases hydratées du ciment [54]. Ces molécules peuvent former un réseau dans lequel l'eau peut se fixer avec pour conséquence l'augmentation du volume occupé. La fraction volumique étant accrue, la viscosité du milieu augmente elle aussi [127]. Cette augmentation est d'autant plus marquée que la longueur (masse moléculaire moyenne) du polymère est élevée. Ceci nous amène à penser que les éthers de cellulose agissent comme des agents dispersants. Au contraire, les degrés de substitution ont un impact négligeable sur la rhéologie des mortiers. Néanmoins, la rétention d'eau est légèrement améliorée lorsque le module de substitution de l'éther de cellulose augmente.

Au vue des méthodes expérimentales employées pour mesurer la rétention d'eau, les résultats de cette étude représentent une propriété macroscopique du mortier. Une conclusion importante, liée aux mécanismes de rétention d'eau, est que les propriétés rhéologiques du mortier ont un rôle important, mais ne peuvent pas à elles seules expliquer entièrement les résultats de rétention d'eau. Pour des mortiers contenant un rapport eau / ciment constant, la rétention d'eau du mortier évolue, en général, parallèlement à sa consistance. Ceci a été observé au sein d'un groupe de polysaccharides homologues dans lequel un seul paramètre varie. Toutefois, d'un groupe de polymères à l'autre, cette tendance n'est pas forcément respectée. Pour les éthers d'amidon, le comportement inverse est constaté. Par conséquent, la viscosité du mortier n'est pas le seul paramètre responsable d'excellentes capacités de rétention d'eau.

Considérons que la rétention d'eau est une propriété microscopique. Dans ce cas-là, l'aptitude à retenir l'eau pourrait être à l'origine du comportement rhéologique procuré par les éthers de cellulose. Ainsi, l'augmentation de la viscosité de ce milieu complexe s'explique par une augmentation de la quantité d'eau retenue par le polymère. Plus le polysaccharide retient l'eau autour de lui, plus le matériau cimentaire aura une viscosité élevée.

Si le mécanisme est celui proposé ci-dessus alors l'hypothèse mise en avant serait que le polymère réduit la mobilité de l'eau dans le milieu. Mais quelle est l'influence de ce type d'adjuvant sur la diffusion de l'eau dans le matériau cimentaire ? Pour répondre à cette question, deux techniques de résonance magnétique nucléaire sont employées et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

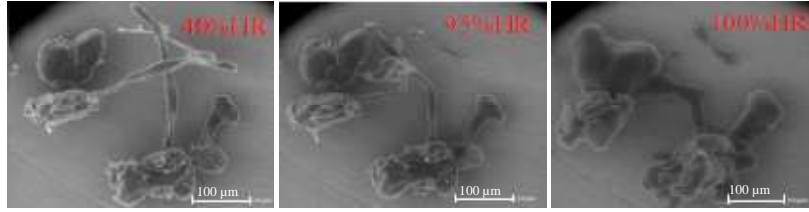
## **IV.8. Conclusions du chapitre**

L'étude de la rétention d'eau dans les mortiers à l'état frais met en évidence l'amélioration de cette propriété en présence d'éthers de cellulose. Quelle que soit la nature du dérivé cellulosique, l'aptitude à retenir l'eau est plus forte que celle d'un mortier non adjuvanté. Les résultats obtenus sur un large panel d'éthers de cellulose montrent l'importance de la masse moléculaire moyenne des polysaccharides. En revanche, les degrés de substitution apparaissent comme des paramètres mineurs concernant les propriétés de rétention d'eau des matériaux cimentaires.

La viscosité intrinsèque d'une solution de polymère étant fortement liée à sa masse moléculaire moyenne, il semble pertinent de penser que le comportement rhéologique du mortier influence la capacité à retenir l'eau du mortier. Ainsi, la vérification de cette hypothèse a été entreprise. Les résultats expérimentaux ont démontré que, dans une famille de polymères homologues (paramètres de substitution identiques), plus la consistance est élevée, meilleure est la rétention d'eau. Dans un groupe d'éthers de cellulose semblables, l'aptitude à retenir l'eau du matériau cimentaire est fortement liée à la capacité du polymère à augmenter la viscosité du milieu. En revanche, pour une même consistance, les capacités de rétention d'eau peuvent être très disparates. Le comportement rhéologique ne peut donc pas à lui seul élucider les mécanismes de rétention d'eau. Par ailleurs, l'étude sur les éthers d'amidon, choisis pour leur capacité à épaissir les milieux, indique que la rétention d'eau et la viscosité évoluent de manière opposée. Ainsi, même si un mortier présente une très bonne viscosité, sa capacité de rétention d'eau ne sera pas forcément très forte. Une synthèse de ce chapitre sur l'effet des paramètres structuraux des éthers de cellulose sur la capacité de rétention d'eau et sur le comportement rhéologique des mortiers a fait l'objet d'une publication [129].

Les éthers de cellulose sont connus pour leur capacité de rétention d'eau vis-à-vis d'un support. En revanche, ces adjuvants ne limitent pas l'évaporation de l'eau. Des essais ont permis de mettre en évidence ces effets mais méritent d'être approfondis.

En solution aqueuse, les dérivés de la cellulose forment des hydrogels. La quantité d'eau retenue dans les gels apparaît comme un des facteurs importants pour déterminer les propriétés de ces structures. En effet, dès leur contact avec l'eau, ces polymères présentent la particularité de gonfler. L'évolution de l'hydratation d'une MHEC a été étudiée par microscopie environnementale sous vapeur d'eau contrôlée [130]. Entre 40 % et 100 % d'humidité relative, aucune condensation n'est observée sur la platine, la MHEC agit comme une « éponge » et absorbe l'eau en se déformant et en gonflant (Figure IV-49).



**Figure IV-49 : Evolution d'une MHEC en fonction de l'humidité relative [130].**

La nature hydrophile des éthers de cellulose fait que l'eau se lie à eux. Les états thermodynamiques de l'eau en présence de polymères associatifs ont été étudiés dans le cadre de nombreuses études [131-134]. Ils distinguent l'eau « liée » qui est incapable de geler à 0°C, l'eau « libre » (eau qui gèle à 0°C) et l'eau « faiblement libre » (eau interfaciale). Ford et *al.* [131] et Mc Crystal [132, 133] ont axé leurs études sur l'eau dans les solutions d'éther de cellulose (MHPC et MC). Les trois états de l'eau ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermique différentielle (ATD). L'eau « liée » représente l'eau en interaction avec le polymère. On pourrait donc imaginer que plus la quantité d'eau « liée » est importante, plus la rétention d'eau des mortiers est importante. Pourchez a quantifié cette eau par cryo-DSC dans un mélange constitué d'eau pure et de polymère [54]. Pour tous les éthers de cellulose étudiés, il montre que la quantité d'eau « liée » est faible, constante et du même ordre de grandeur que la masse du polymère sec. Sachant que la quantité de dérivé cellulosique est faible dans le mortier CEReM, l'eau « liée » participe peu aux mécanismes de rétention d'eau par les éthers de cellulose dans les mortiers.

En solution, les dérivés cellulosiques sont capables de former des films couramment utilisés en galénique pour contrôler la diffusion des principes actifs. Par ailleurs, Jenni et *al.* ont mis en évidence la formation de films par une MHEC [95]. Ces polymères sont donc susceptibles de jouer le rôle de « barrière de diffusion ». Cet axe d'étude fait l'objet du chapitre suivant.

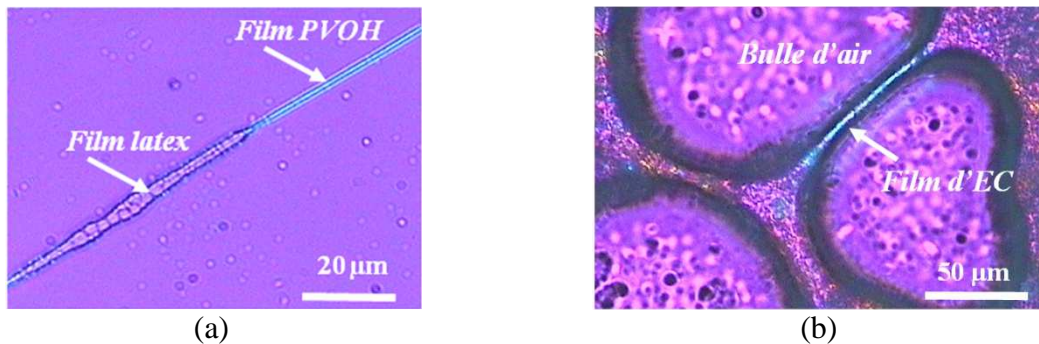
# Chapitre V. Les éthers de cellulose forment-ils une barrière de diffusion ?

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la masse moléculaire de l'éther de cellulose est un paramètre majeur pour atteindre de fortes rétentions d'eau. De plus, pour une famille de polymères homologues (mêmes nature et pourcentages de substitution, mais masses moléculaires variables), la rétention d'eau du mortier est étroitement liée avec sa consistance. En revanche, ce paramètre rhéologique ne peut pas à lui seul expliquer l'aptitude à retenir l'eau. En effet, pour des matériaux à consistance équivalente, la rétention d'eau peut varier. D'autres phénomènes entrent donc en jeu dans les mécanismes de rétention d'eau induite par les éthers de cellulose dans les mortiers à l'état frais.

La capacité des éthers de cellulose à former des films dans les mortiers à l'état frais et à créer un effet barrière de diffusion sont des hypothèses crédibles pour expliquer les phénomènes de rétention d'eau. Largement utilisés en galénique mais également dans l'industrie alimentaire, ils sont employés pour leur capacité à former un gel contrôlant la diffusion du principe actif dans l'eau [135, 136]. L'objectif de ce chapitre est donc de vérifier si les éthers de cellulose forment une barrière de diffusion à l'eau dès les premiers instants après la gâchée. Dans un premier temps, la propension des polymères à former un film en solution sera observée par microscopie à lumière polarisée. Puis, l'effet de ces polysaccharides sur la diffusion de l'eau en volume et à la surface des interfaces solides sera étudié via la résonance magnétique nucléaire à haut champ et la relaxométrie RMN à bas champ respectivement. Les techniques de RMN sont des outils de caractérisation capables de suivre l'évolution d'un même échantillon au cours du temps sans le perturber car elles sont non-invasives, non destructrices et n'utilisent aucun traceur.

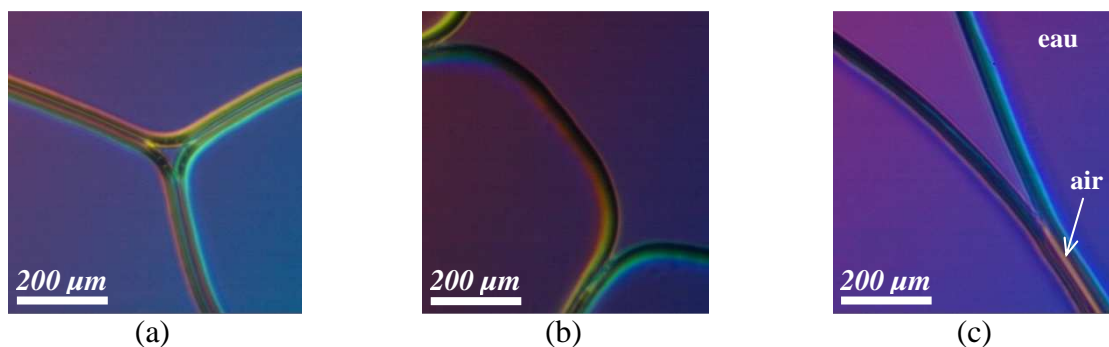
### V.1. Observations microscopiques des solutions d'EC

Dans la littérature, la formation de films de polymère dans les mortiers à l'état frais a été mise en évidence par Jenni et *al.*, grâce à des observations au microscope électronique à balayage après un marquage fluorescent (isothiocyanate de fluorescéine) [95]. Des solutions aqueuses de différents polymères (éther de cellulose, latex et alcool polyvinylique) ont été étudiées dans des milieux modèles (grilles de métal et entre deux plaques de verre). Ces auteurs ont démontré que les films d'éther de cellulose (en bleu) se forment autour des bulles d'air dès les premiers instants suivant le mélange (Figure V-1). Pendant la déshydratation de la solution, l'évolution des films a également été suivie au cours du temps.



**Figure V-1 : Formation des films de polymères : a : solution aqueuse contenant 2 % d'alcool polyvinylique ; b : mélange filler, eau et éther de cellulose à 1 %, selon Jenni [95].**

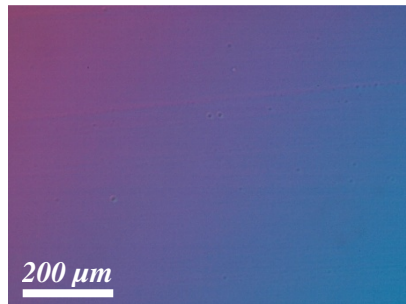
Cependant dans leurs travaux, Jenni et *al.* ont étudié une seule MHPC. Ainsi une question se pose : ce comportement est-il généralisable à tous les éthers de cellulose ? Pour connaître la capacité des dérivés cellulosiques à former des films, l'observation de solutions contenant  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de polymère a été entreprise. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un microscope à lumière polarisée entre deux lames de verre. Des films d'éther de cellulose sont présents dans les solutions aqueuses et notamment à l'interface eau / air (Figure V-2).



**Figure V-2 : Observation des solutions aqueuses contenant  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de trois éthers de cellulose (a : MHEC C1 ; b : MHEC C4 et c : MHEC J1) par microscopie à lumière polarisée.**

Pour toutes les MHEC et les MHPC de cette étude, des films comparables à ceux observés par Jenni et *al.* sont visibles. Par conséquent, ces deux familles d'EC forment des films à

l'interface eau / air dans les solutions aqueuses. En revanche, pour tous les HEC, aucune structure de ce type n'a pu être mise en évidence. Il semble donc que les éthers de cellulose ne se comportent pas tous de la même manière vis-à-vis de la filmification. La formation d'une barrière de diffusion à l'eau et / ou à d'autres espèces joue peut-être un rôle significatif dans les mécanismes de rétention d'eau par certains éthers de cellulose (en particulier les MHEC et MHPC).



*Figure V-3 : Observation d'une solution à 1 g.L<sup>-1</sup> du HEC H1 par microscopie à lumière polarisée.*

Contrairement aux HEC, les MHEC et MHPC forment des films à l'interface eau / air. Ces deux familles de polymères pourraient donc agir comme des barrières de diffusion à l'eau et / ou à d'autres espèces participant ainsi aux capacités de rétention d'eau des mortiers. Par ailleurs, les éthers de cellulose sont capables de gélifier le milieu dans lequel ils sont introduits. C'est pourquoi, l'effet de ces polymères sur le processus de diffusion de l'eau en volume a été exploré grâce à la RMN à gradient de champ pulsé.



## **V.2. RMN à gradient de champ pulsé**

### **V.2.1. Etat de l'art : utilisation de la RMN à gradient de champ pulsé dans les matériaux poreux**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé est une technique non destructive, non invasive et n'altérant pas les propriétés du matériau étudié. En outre, dans les matériaux anisotropes, le tenseur d'autodiffusion peut être extrait à partir d'un ensemble de mesures effectuées le long des trois directions de l'espace [137, 138]. Cette technique est utilisée dans de nombreux domaines tels que le médical, la biologie et les sciences des matériaux [139]. La RMN à gradient de champ pulsé s'est particulièrement développée depuis une vingtaine d'années. Elle est notamment utilisée pour la mesure des coefficients d'autodiffusion de fluides en situation de confinement dans les pores d'un matériau [106, 139]. En effet, le confinement engendré par le réseau de pores influence les mouvements du fluide. Ainsi, la mesure de ce coefficient permet de rendre compte de l'organisation du réseau « poreux » et d'obtenir des informations structurales sur celui-ci telles que la tortuosité. L'échelle de tailles de pores étudiés avec cette technique varie de 1 à 100  $\mu\text{m}$  environ.

La RMN à gradient de champ pulsé est largement utilisée pour l'étude de nombreux milieux poreux [109, 139-141]. Dans les matériaux cimentaires, elle permet de contrôler le transport d'humidité et des sels à l'intérieur d'un béton [142], et de suivre l'absorption d'eau dans les mortiers [143]. En se servant de l'eau comme molécule-sonde, le développement de la microstructure poreuse des pâtes cimentaires depuis les échelles submicroniques jusqu'aux échelles macroscopiques peut également être suivi [144]. De plus, la RMN à haute-résolution permet d'étudier la structure des hydrates et les phénomènes de transport dans le matériau. A ce jour, le suivi des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  (définis dans l'Annexe B) est une technique capable de suivre l'évolution de la microstructure durant l'hydratation et la prise du ciment [143, 145].

Comparativement à la RMN à gradient de champ pulsé, l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est utilisée pour suivre la diffusion de l'eau à des échelles plus grandes allant jusqu'au centimètre. Si l'IRM est couramment utilisée pour l'imagerie des tissus humains, elle est également reconnue comme un outil performant pour les matériaux et le génie des procédés [139]. Beaucoup de ses applications s'intéressent aux propriétés des fluides dans les matériaux poreux inorganiques et mettent en évidence la dynamique de ces fluides en flux capillaire [146]; le fluide le plus largement utilisé est l'eau. De manière générale, l'IRM est une technique appropriée pour suivre la diffusion d'un solvant dans des structures complexes. Par exemple, afin d'étudier la diffusion de l'eau dans des gels

colloïdaux par IRM  $^1\text{H}$ , Duval et *al.* ont suivi l'évolution temporelle du proton ( $^1\text{H}$ ) au cours du processus d'interdiffusion engendré par la mise en contact d'un gel de Laponite à base d'eau avec un autre gel de Laponite à base d'eau lourde [109]. Malgré la structure complexe de ce type de gel, le coefficient d'autodiffusion de l'eau n'est que légèrement inférieur à celui de l'eau pure.

Les séquences d'IRM utilisées pour l'étude des matériaux cimentaires sont relativement complexes et longues. En effet, ces matériaux cimentaires rendent les mesures d'IRM plus difficiles pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les temps de relaxation sont généralement plus courts à cause de la présence d'impuretés paramagnétiques (telles que le fer). En outre, la faible quantité d'eau et le développement continu de la surface spécifique (hydratation du ciment) rendent les mesures plus difficiles. En IRM, un paramètre supplémentaire intervient pour localiser spatialement le signal : des gradients de champ magnétiques sont appliqués.

La RMN est une méthode expérimentale originale pour l'étude du développement de la structure poreuse de la pâte et des phénomènes d'hydratation. Cette technique permet de mesurer les coefficients d'autodiffusion mais également de déterminer la teneur en eau et la localisation de celle-ci dans le matériau grâce à l'imagerie. En effet, l'IRM peut fournir une cartographie de la densité de liquide au sein d'un milieu permettant ainsi d'étudier les transferts (séchage, drainage) dans les matériaux cimentaires. Par ailleurs, le RMN n'est pas destructive et n'utilise aucun traceur, elle permet donc de suivre l'évolution d'un même échantillon au cours du temps. La structuration de la pâte conduit à une évolution continue de l'environnement de l'eau et de la valeur du temps de relaxation longitudinale.

## **V.2.2. Coefficient d'autodiffusion du proton de l'eau**

La première étape est de connaître l'effet des éthers de cellulose sur le temps de relaxation longitudinal et sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les solutions aqueuses et en pâte de ciment. Ces mesures permettront de conclure sur l'effet des adjuvants sur la mobilité de l'eau en solution et en pâte.

### **V.2.2.1. Dans les solutions**

La présence de polymère dans un solvant peut engendrer des modifications drastiques en termes de comportement rhéologique pouvant s'expliquer par une réduction du coefficient d'autodiffusion du solvant. Deux effets peuvent être à l'origine de la réduction de ce coefficient [109]. Le premier est l'effet d'« obstruction » pour lequel les particules agissent comme des obstacles à la diffusion du solvant. Le second est dû au confinement des molécules d'eau près de la surface des polymères. Dans ce dernier cas, les mouvements de rotation et de translation des molécules de solvant interagissant avec la surface du polymère sont ralentis. Ainsi, sachant que les éthers cellulosiques sont capables de former des gels, il nous a semblé pertinent de connaître l'effet de ceux-ci sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau en solution.

Au cours de ces expériences, des solutions de polymère à différentes concentrations sont préparées avec de l'eau ultrapure. Deux éthers de cellulose ont été sélectionnés : le HEC H1 procurant une rétention d'eau intermédiaire (92,3 %, avec la méthode DIN) et la MHEC C4 permettant d'atteindre des valeurs supérieures à 99 % (DIN). La sélection de ces deux polymères est dictée par leurs capacités de rétention d'eau et par leur différence de comportement vis-à-vis de la formation des films observables au microscope à lumière polarisée (§ V.1). Le HEC H1 est le dérivé cellulosique retenant le moins l'eau et ne formant pas de film alors que la MHEC C4 fait partie des plus forts rétenteurs d'eau et présente en solution des structures caractéristiques de la filmification. Pour le HEC H1, les expériences sont entreprises pour deux concentrations :  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $9 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette dernière correspond à la quantité de polymère introduite dans le mortier de référence CEReM. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-1.

La présence du polymère pourrait affecter la mobilité de l'eau, pour autant, son effet sur la vitesse de relaxation longitudinale est négligeable. En effet, compte-tenu des erreurs dues à l'expérience, les valeurs de  $R_1$  peuvent être considérées comme identiques pour les trois solutions. La valeur de référence du coefficient d'autodiffusion de l'eau ultrapure est égale à  $2,02 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à température ambiante ( $T = 20^\circ\text{C}$ ). Cette valeur est mesurée pour le liquide (les molécules d'eau), et est désignée comme  $D_0$  « bulk ». Le coefficient d'autodiffusion varie de  $2,02 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'eau ultrapure à  $1,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la solution contenant  $9 \text{ g.L}^{-1}$  du

HEC H1. En considérant les erreurs expérimentales (de l'ordre de 2 %), cette faible différence observée ne peut donc pas être considérée comme une diminution significative.

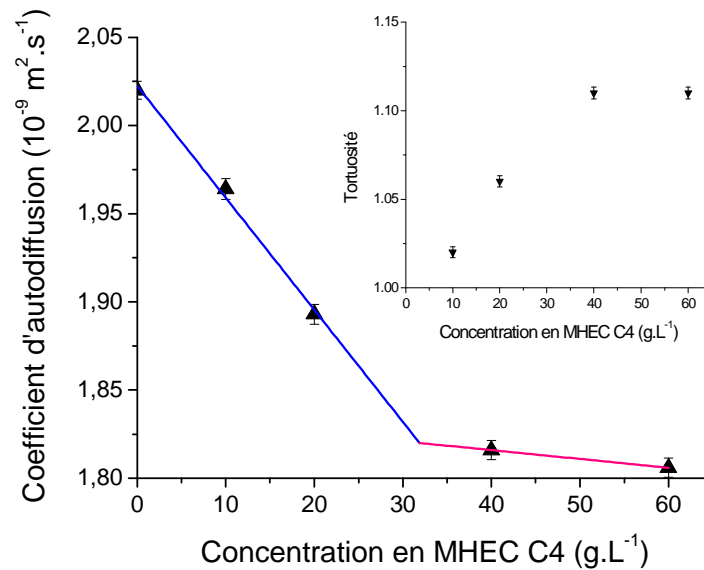
**Tableau V-1 : Temps de relaxation et coefficients d'autodiffusion du proton dans les solutions d'HEC H1 obtenus en RMN à gradient de champ pulsé.**

|                             | Temps de relaxation<br>$T_1$ (s) | Vitesse de relaxation<br>$R_1 = \frac{1}{T_1}$ ( $s^{-1}$ ) | Coefficient<br>d'autodiffusion<br>$D$ ( $10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ ) |
|-----------------------------|----------------------------------|---|--|
| Eau ultrapure               | $2,77 \pm 0,11$                  | $0,361 \pm 0,015$   | $2,02 \pm 0,08$  |
| $[H1] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ | $2,78 \pm 0,11$                  | $0,360 \pm 0,015$   | $2,05 \pm 0,08$  |
| $[H1] = 9 \text{ g.L}^{-1}$ | $2,74 \pm 0,11$                  | $0,365 \pm 0,015$   | $1,98 \pm 0,08$  |

D'après les observations microscopiques, le HEC H1 n'a aucun effet de filmification dans une solution aqueuse. Les mesures en RMN à gradient de champ pulsé sont donc en accord avec ces observations et montrent que ce HEC ne gêne pas l'autodiffusion de l'eau en solution pour des concentrations allant jusqu'à  $9 \text{ g.L}^{-1}$ .

Pour amplifier les effets observés, la MHEC C4 a été choisie car elle engendre de fortes rétentions d'eau dans les mortiers. Les concentrations étudiées varient de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $60 \text{ g.L}^{-1}$  pour accentuer les effets du polysaccharide. La Figure V-4 présente l'impact de la MHEC C4 sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau en fonction de la concentration en solution. Deux régions sont mises en évidence. Dans la première, il existe un très faible effet du polymère sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau (inférieur à 10 %). Dans la seconde partie (concentrations supérieures à  $30 \text{ g.L}^{-1}$ ), le coefficient d'autodiffusion de l'eau n'est plus du tout affecté par la présence du polysaccharide.

Par comparaison avec l'eau ultrapure, une faible diminution proche de 10 % est notée. Ainsi, dans la gamme de concentration allant de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $60 \text{ g.L}^{-1}$ , le coefficient d'autodiffusion de l'eau décroît de  $1,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1,81 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement.



**Figure V-4 : Effet de la MHEC C4 sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau et sur la tortuosité (dans l'encadré) dans les solutions aqueuses de polymères.**

La tortuosité du milieu est définie par le rapport  $D_0/D$ . Cette quantité est donc toujours supérieure ou égale à l'unité. La tortuosité d'un système poreux permet de rendre compte de l'organisation dans l'espace du réseau de pores ou en d'autres termes de son degré d'enchevêtrement. Ainsi, très simplement, plus la tortuosité est grande, plus ce réseau de pores s'éloigne d'une configuration de pores rectilignes selon une direction donnée. Dans le cas de gels ou de pâtes, il ne s'agit évidemment pas à proprement parler d'un système poreux puisqu'il n'y a pas de matrice solide, mais le système « poreux » désigne alors l'espace dans lequel la molécule d'eau peut se déplacer par le processus de diffusion brownienne. Grâce aux mesures de coefficients d'autodiffusion de l'eau, la tortuosité fictive du système a donc été calculée pour chaque concentration. L'insert dans la Figure V-4 montre que la tortuosité fictive du système est légèrement affectée par la présence du polymère.

Les éthers de cellulose ne modifient pas le coefficient d'autodiffusion de l'eau en solution, aux concentrations correspondant à celle d'un mortier CEReM.

#### V.2.2.2. Dans les pâtes de ciment

Précédemment, nous avons pu conclure que la présence de polymère ne perturbait pas l'autodiffusion de l'eau en solution. Pour connaître l'effet de ces adjuvants dans les matériaux cimentaires, l'expérience a été menée dans une pâte de ciment pour limiter les interactions entre tous les composants présents dans un mortier (sable et filler). Le ciment blanc est sélectionné pour limiter la présence d'impuretés ferromagnétiques. En effet, les temps de

relaxation dans les ciments gris sont plus courts à cause de la quantité plus importante en fer. Le rapport E / C est fixé à 0,7. La quantité d'eau donnée par le CEReM (E / C = 1) étant très importante, elle n'a pas pu être respectée. Pour certaines formulations, des phénomènes de sédimentation peuvent perturber les mesures. De plus, pour la suite et en particulier pour les expériences de collage (§ V.2.3 et V.2.4), des essais réalisés avec différentes valeurs de E / C (1 ; 0,7 ; et 0,4) ont permis de sélectionner le rapport le plus adéquat pour ces mesures. La quantité de polymère introduite s'élève à 0,27 % par rapport à la masse de ciment pour conserver le rapport adjuvant / particules solides (composées de ciment, sable et filler pour les mortiers) constant. Comme dans le paragraphe précédent, les deux éthers de cellulose sélectionnés sont le HEC H1 et la MHEC C4 auxquels la MHPC J2 est ajoutée. Comme l'ont montré Nestlé et *al.*, les résultats contenus dans le Tableau V-2 révèlent un effet important du ciment [147].

**Tableau V-2 : Coefficients d'autodiffusion du proton dans les pâtes de ciment blanc pur et adjuvanté avec le HEC H1, la MHEC C4 et la MHPC J2.**

| Milieu           | Coefficient d'autodiffusion<br>$D$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|------------------|--|
| Eau ultrapure    | $2,02 \pm 0,10$  |
| Ciment seul      | $1,41 \pm 0,07$  |
| Ciment + HEC H1  | $1,40 \pm 0,07$  |
| Ciment + MHEC C4 | $1,42 \pm 0,07$  |
| Ciment + MHPC J2 | $1,43 \pm 0,07$  |

La présence du ciment engendre une diminution de 30 % de la valeur du coefficient d'autodiffusion du proton. En revanche, quelle que soit la nature du polymère et ses propriétés de rétention d'eau dans les mortiers, les coefficients d'autodiffusion de l'eau sont proches de celui du ciment seul. Par conséquent, en pâte de ciment, l'autodiffusion de l'eau en volume n'est pas affectée par la présence d'éther de cellulose.

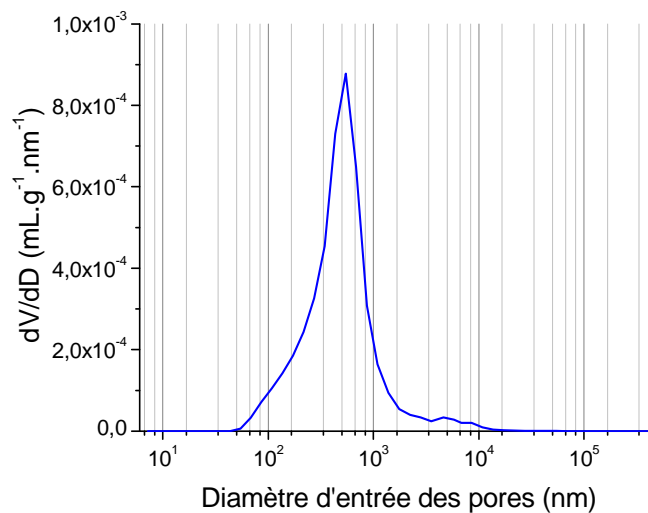
Tout comme en solution et malgré des effets considérables sur la capacité à retenir l'eau des mortiers, l'autodiffusion de l'eau n'est pas affectée par la présence des éthers de cellulose dans les pâtes de ciment.

### V.2.3. Mobilité de l'eau à l'interface pâte de ciment / substrat

Sachant que les dérivés de la cellulose ne modifient pas ou que très peu le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les pâtes de ciment et en solution, le suivi de la diffusion de l'eau entre une pâte de ciment et un support a été mené. Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'un « pompage » par un substrat sur le coefficient de diffusion de l'eau. Le substrat sert de pompe à eau comme lors de la mesure de la rétention d'eau avec la méthode DIN.

#### V.2.3.1. Choix du support

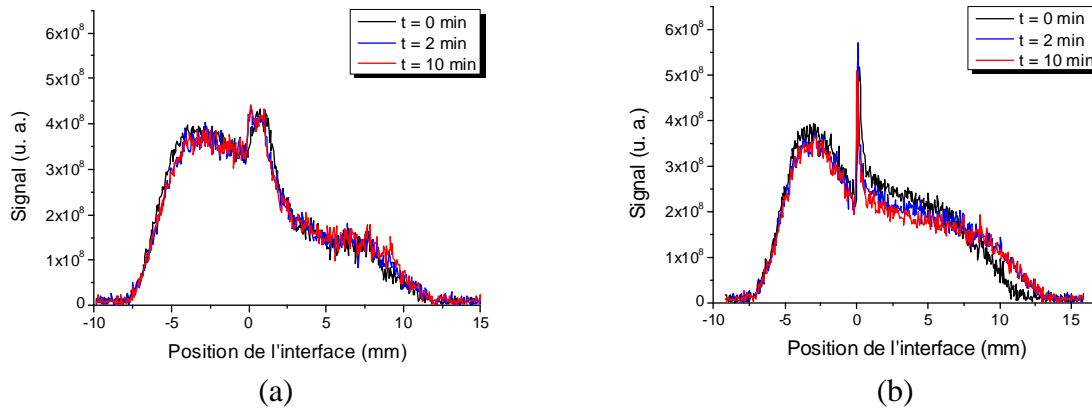
La première étape consiste à trouver le support adapté à ces mesures. Deux types de matériaux ont été sélectionnés : le plâtre de Paris (issu d'une plaque de Placoplatre) et le verre fritté. Utilisé dans le domaine de la construction, le plâtre présente des propriétés hydrophiles. Par conséquent, s'il est en contact avec une pâte de ciment fraîchement gâchée, l'affinité du plâtre avec l'eau facilitera l'intrusion de l'eau par capillarité et sa diffusion entre les deux milieux. Par contre, le plâtre ne possède pas un réseau poreux uniforme. En effet, à l'œil nu, des gros pores sont observés. Pour connaître le diamètre moyen des pores, une analyse en porosimétrie à intrusion de mercure a été entreprise. Les résultats montrent que le diamètre moyen des pores est de 544 nm (Figure V-5). La porosité totale du plâtre est de 67,4 %. Pour être inséré dans les tubes de RMN, le plâtre a été découpé en petits cylindres. Ces cylindres ont pour dimensions 8 mm de diamètre et 15 mm de longueur.



**Figure V-5 : Distribution du diamètre d'entrée des pores du plâtre utilisé pour les expériences de RMN.**

Des verres frittés ont été également testés en tant que matériaux « modèles ». Les deux types de verres sont appelés P2 et P3 et présentent des gammes de pores allant de 16 à 40  $\mu\text{m}$  pour P2 et de 40 à 100  $\mu\text{m}$  pour P3. Leurs dimensions sont identiques à celles du plâtre.

Dans un premier temps, il convient de choisir le type de support le plus adéquat pour étudier les phénomènes de diffusion entre une pâte de ciment et un support. Grâce à l'IRM, les profils unidimensionnels de concentration en eau, selon l'axe z, sont enregistrés entre une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 et des verres frittés cylindriques (P2 et P3). L'éther de cellulose choisi est capable de procurer des rétentions d'eau supérieures à 99 %.



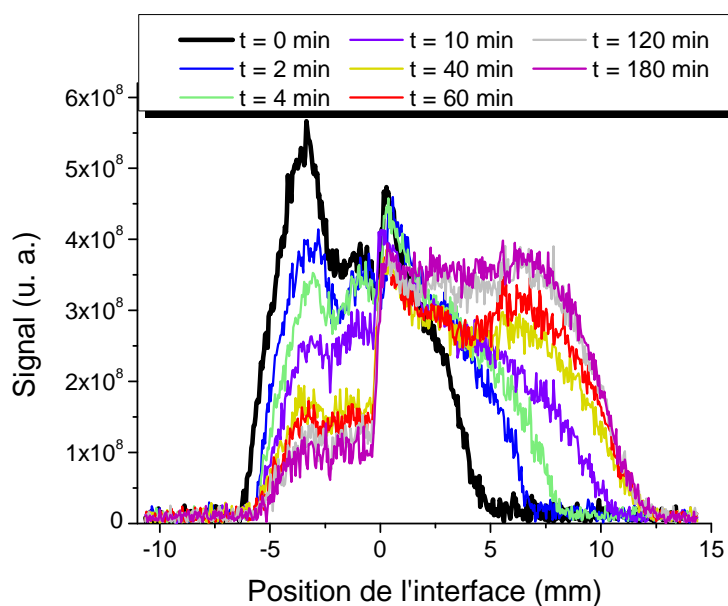
**Figures V-6 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 sur des verres frittés cylindriques (a : P2 ; b : P3) à différents temps d'observation.**

Les résultats sur les verres frittés cylindriques sont présentés sur les Figures V-6. La partie de gauche (coordonnées négatives) représente la pâte de ciment et celle de droite (coordonnées positives) celle du verre fritté. Pour chaque expérience, l'interface est repositionnée à 0 et représente la limite entre les deux milieux. Dès que la pâte est en contact avec le verre, les transferts d'eau commencent jusqu'à ce que le système tende vers l'équilibre. Le temps  $t = 0$  correspond au premier profil enregistré, soit environ une minute après le contact entre les deux systèmes. En effet, il faut de l'ordre de 60 secondes pour positionner l'échantillon dans la sonde RMN, insérer la sonde dans l'aimant du spectromètre RMN et lancer la première acquisition du profil unidimensionnel. Cette considération justifie la présence d'eau dans le verre fritté dès le premier profil ; la suction ayant alors débuté depuis une minute. Le profil n'évolue que très peu au cours du temps, quel que soit les caractéristiques du verre fritté. Après 10 minutes, le système a atteint son état d'équilibre.

Les essais sur les verres frittés cylindriques ne sont pas très concluants car l'équilibre est atteint trop rapidement, aucune différence ne peut être observée entre deux pâtes de ciment. Ces matériaux « modèles » ont des porosités parfaitement définies et maîtrisées mais ne conviennent pas pour l'étude de la diffusion de l'eau entre une pâte de ciment et un support.



Le plâtre semble être le support le mieux adapté pour notre étude. Sur la Figure V-7, les profils unidimensionnels de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 en contact avec un cylindre de plâtre sont tracés.



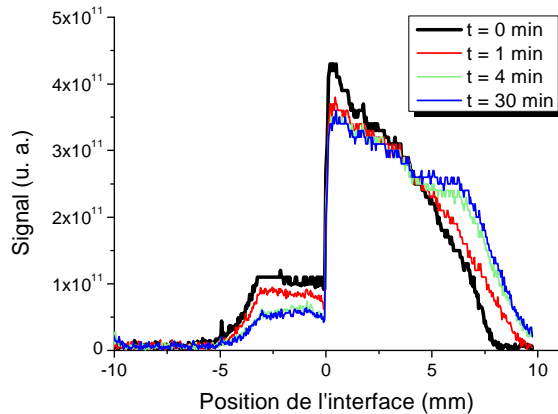
*Figure V-7 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 sur le plâtre à différents temps d'observation.*

La diffusion de l'eau de la pâte de ciment (partie gauche) vers le plâtre (partie droite) peut être suivie au cours du temps. La courbe noire représente l'eau présente initialement dans les deux compartiments (une minute après le contact). Au fil des minutes, la quantité d'eau présente dans la pâte de ciment diminue alors que, du côté du plâtre, cette quantité augmente pour atteindre une valeur maximale d'équilibre. Pour cet éther de cellulose, le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre est de 178 minutes.

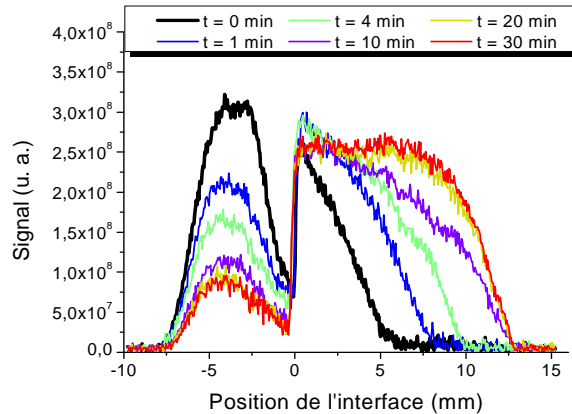
Pour étudier la diffusion de l'eau dans une pâte de ciment vers un support, le plâtre de Paris a été sélectionné, bien que sa porosité ne semble pas très homogène. Les cylindres de verres frittés présentent une porosité maîtrisée et parfaitement connue mais ne conviennent pas pour ce type de mesures. Le phénomène de transport par capillarité est trop rapide ; la différence entre deux adjuvants n'est donc pas réalisable.

### V.2.3.2. Effet des adjuvants

Pour évaluer l'impact des adjuvants sur la diffusion de l'eau lors du contact avec un support, une série de profils est enregistrée pour huit dérivés cellulosiques (HEC : H1, H4, H7 ; MHEC : C2, C4, C6 ; MHPC : J1, J2) et un éther d'amidon (M1). Pour le ciment non adjuvanté et le ciment adjuvanté avec le HEC H1, les profils unidimensionnels sont présentés sur la Figure V-8 et la Figure V-9 respectivement. Les profils pour les autres pâtes de ciment adjuvanté étant semblables à ces derniers, ils sont présentés en Annexe D.

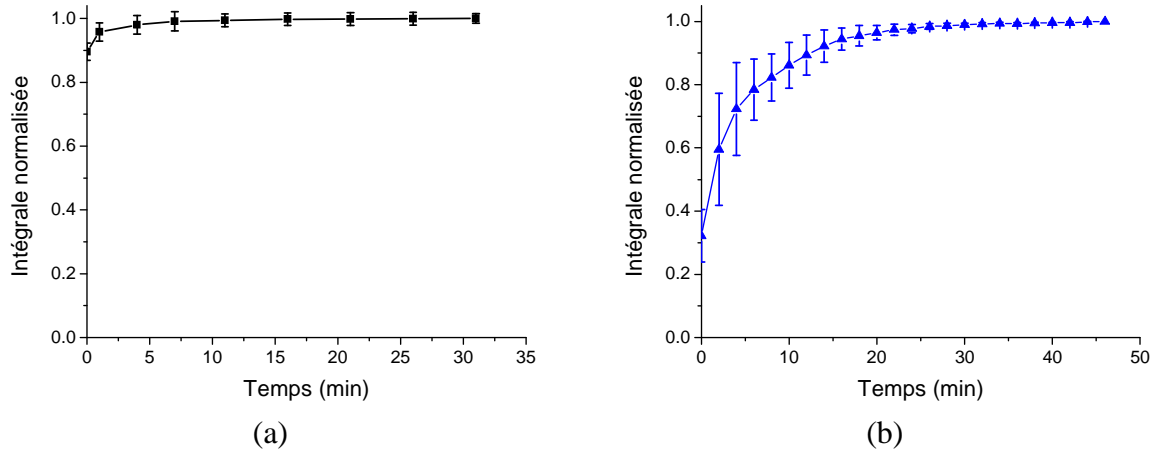


**Figure V-8 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment non adjuvanté sur le plâtre à différents temps d'observation.**



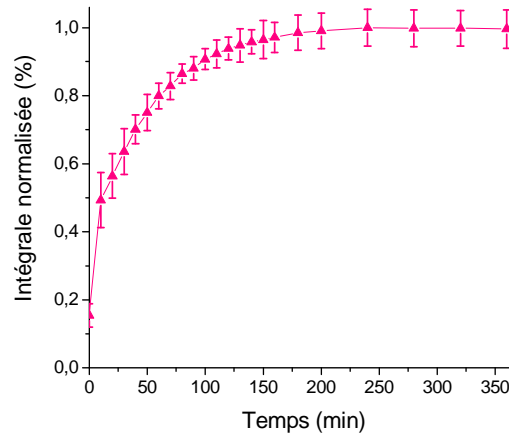
**Figure V-9 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec le HEC H1 sur le plâtre à différents temps d'observation.**

Pour estimer l'effet de ces polymères sur le processus de diffusion de l'eau entre un matériau cimentaire et un support, les profils sont intégrés. A noter que l'augmentation de l'intégrale du profil ne veut pas dire que la quantité globale d'eau dans la pâte ou dans le support augmente. L'évolution s'explique par le fait que les temps de relaxation des protons sont différents dans la pâte et dans le substrat. En d'autres termes, les profils à une dimension de concentration de protons sont pondérés par la relaxation transversale  $T_2$  propre à chaque partie de l'échantillon. Cette pondération conduit à une sensibilité différente dans chaque milieu. Les intensités des différents profils ne peuvent donc pas être directement comparées entre elles. C'est pourquoi, les courbes sont normalisées par rapport au profil final afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre qui correspond au plateau et de les comparer. Comme l'illustrent les Figures V-10 a et b, la valeur normalisée de l'intégrale du profil augmente rapidement, atteignant une valeur plateau après quelques minutes pour le ciment seul et environ 30 minutes pour le ciment adjuvanté avec le HEC H1.



**Figures V-10 : Intégration des profils unidimensionnels du proton en fonction du temps pour deux configurations (a : ciment seul / plâtre et ciment adjuvanté avec le HEC H1 / plâtre).**

Le temps nécessaire pour atteindre 99 % de la valeur finale est appelé  $T_{\text{éq}}$ . Ce temps correspond au temps de mise à l'équilibre du système. Pour le ciment adjuvanté avec la MHPC J2, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre s'élève à 178 minutes (Figure V-11).



**Figure V-11 : Intégration du profil unidimensionnel du proton en fonction du temps pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J2 en contact avec un morceau de plâtre.**

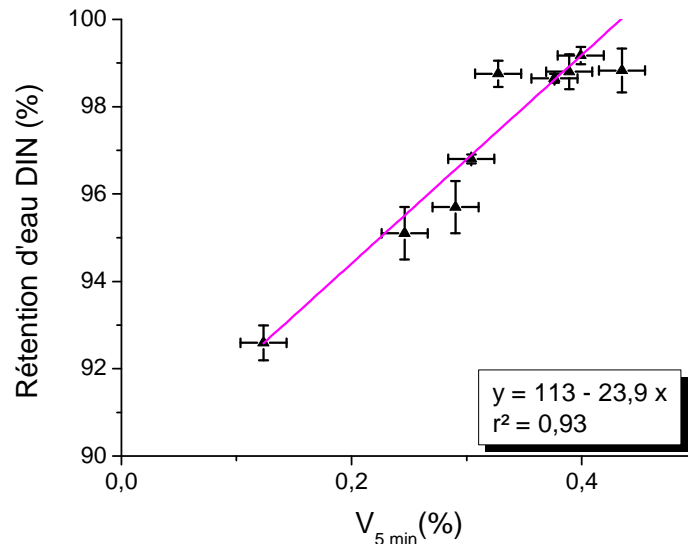
Pour la pâte de ciment seul,  $T_{\text{éq}}$  est égal à 4 minutes alors que pour le ciment adjuvanté avec le HEC H1, il est égal à 28 minutes. Les valeurs des autres polymères sont données dans le Tableau V-3.

*Tableau V-3 : Temps de mise à l'équilibre et pourcentage d'eau absorbée par le plâtre obtenus par imagerie par résonance magnétique lors du contact entre une pâte de ciment et un morceau de plâtre.*

| Adjuvant              |    | $T_{\text{éq}}$ (min) | $V_{5 \text{ min}}$ (%) |
|-----------------------|----|-----------------------|-------------------------|
| <b>HEC</b>            | H1 | $28 \pm 2$            | $25 \pm 2$              |
|                       | H4 | $130 \pm 2$           | $33 \pm 2$              |
|                       | H7 | $106 \pm 2$           | $39 \pm 2$              |
| <b>MHEC</b>           | C2 | $92 \pm 3$            | $29 \pm 2$              |
|                       | C4 | $162 \pm 3$           | $43 \pm 2$              |
|                       | C6 | $185 \pm 3$           | $40 \pm 2$              |
| <b>MHPC</b>           | J1 | $132 \pm 3$           | $30 \pm 2$              |
|                       | J2 | $178 \pm 3$           | $38 \pm 2$              |
| <b>Ether d'amidon</b> | M1 | $16 \pm 2$            | $12 \pm 2$              |

Le paramètre  $V_{5 \text{ min}}$  caractérise la capacité de rétention d'eau de la pâte de ciment en contact avec un substrat poreux 5 minutes après la mise en contact avec le plâtre. Par conséquent, une forte corrélation peut être attendue entre  $V_{5 \text{ min}}$  et la capacité de rétention d'eau déterminée par la méthode standard DIN. Avec cette technique, la quantité d'eau absorbée par un papier filtre en contact, pendant 5 minutes, avec le mortier est mesurée. En traçant la capacité de rétention d'eau du mortier en fonction de la valeur  $V_{5 \text{ min}}$  déterminée par IRM, une bonne régression linéaire est obtenue entre ces deux quantités (Figure V-12,  $R^2 = 0,93$ ). Ainsi, cette corrélation valide la norme DIN comme méthode de détermination de la rétention d'eau dans les configurations réelles d'application d'un matériau cimentaire sur un substrat.

Grâce au suivi de la quantité d'eau lors du contact entre une pâte de ciment et un support, l'effet des adjuvants sur la capacité de rétention d'eau a pu être mis très clairement en évidence. Comparativement au ciment seul, le temps nécessaire pour que le système atteigne son état d'équilibre est plus long pour les ciments adjuvés. De plus, ces résultats ont été corrélés aux méthodes classiques utilisées par les cimentiers pour déterminer la rétention d'eau d'un matériau.



*Figure V-12 : Corrélation entre la méthode DIN et les résultats d'IRM lors du contact entre une pâte de ciment et un support (plâtre).*

#### **V.2.4. Interdiffusion de l'eau entre deux pâtes de ciment**

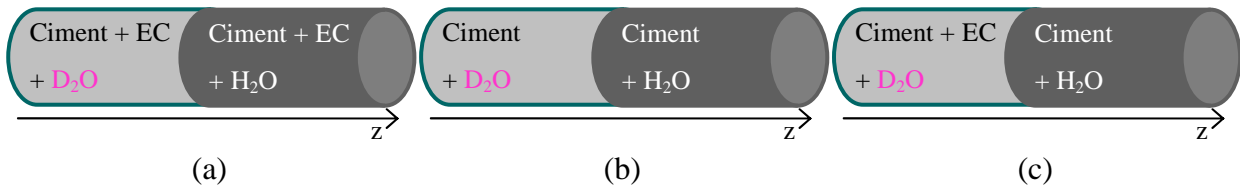
L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des éthers de cellulose sur la mobilité de l'eau lors d'une mise en contact de deux pâtes de ciment.

La méthode utilisée, issue des travaux de Duval *et al.* [109], est décrite dans le paragraphe II.5.2.3. Elle consiste à suivre les profils unidimensionnels de concentration en eau dans des gels de Laponite préparés avec de l'eau, d'une part, et de l'eau lourde, d'autre part. Cette technique a permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans la Laponite par une analyse de séries de profils unidimensionnels macroscopiques obtenus à des intervalles de temps réguliers après collage.

Dans notre cas, deux compartiments de ciment (un gâché avec de l'eau et un avec de l'eau lourde) sont mis en contact et introduits dans le spectromètre RMN. Les profils unidimensionnels sont enregistrés au cours du temps permettant de suivre l'évolution de la diffusion des protons de l'eau ( $H_2O$ ) entre les deux pâtes.

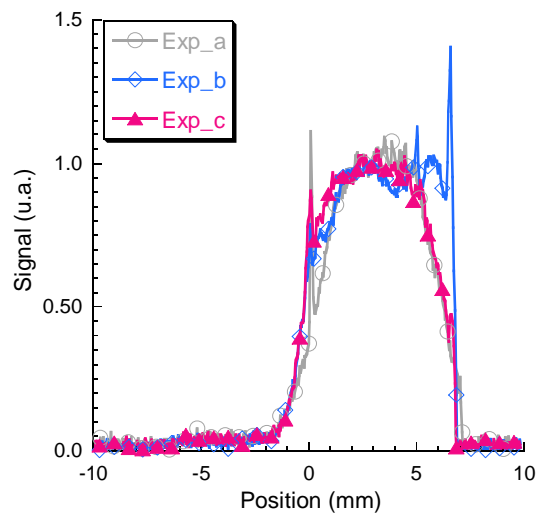
Comme expliqué dans la section II.4.2.3, trois types d'expériences d'interdiffusion  $H_2O / D_2O$  à l'interface entre deux pâtes de ciment sont réalisés (Figure V-13). Ils ont tous en commun deux compartiments dont l'un contient de l'eau et l'autre de l'eau lourde. Dans la configuration (a), les deux parties contiennent de l'éther de cellulose à la même concentration. Le polymère choisi est la MHPC J2, comme pour le suivi de la diffusion de l'eau lors du contact avec un support. Dans la disposition (b), les deux compartiments contiennent du

ciment non adjuvanté. Quant à l'expérience (c), un des compartiments est gâché sans adjuvant et avec de l'eau (à droite) et l'autre avec un éther de cellulose et de l'eau lourde (à gauche).



**Figure V-13 : Expériences de collage de deux pâtes de ciment.**

On peut remarquer que les profils représentant l'intensité du signal sont perturbés aux différentes interfaces des échantillons (Figure V-14). Ces perturbations sont dues à la présence de petites gouttes de liquide (au niveau de la surface de collage et aux deux extrémités des échantillons) qui sont générées lorsque les deux parties sont mises en contact et / ou lorsque les tubes sont remplis. L'effet de ces gouttes de liquide étant disproportionné par rapport au volume, il peut s'expliquer par un contraste local de susceptibilité magnétique ou par le pas d'échantillonnage dans la direction ( $Oz$ ). Ces profils d'intensité sont normalisés afin de pouvoir les comparer les uns aux autres. La Figure V-14 illustre les profils d'intensité du signal après normalisation par rapport au temps initial le long de l'axe  $z$ .

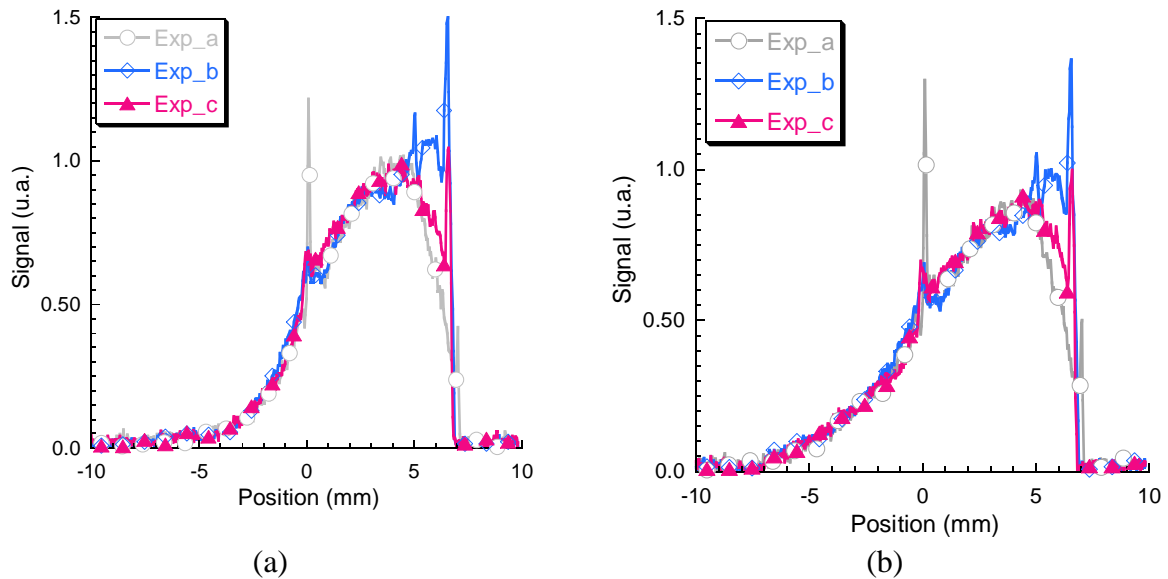


**Figure V-14 : Profils IRM 1D normalisés de concentration en eau d'une pâte de ciment gâchée avec de l'eau lourde (à gauche) vers une pâte de ciment gâchée avec de l'eau (à droite), au temps  $t = 0$  pour les 3 expériences.**

Au temps initial (environ une minute après la mise en contact), quel que soit le type d'expérience, les profils sont identiques. De plus, les protons de l'eau sont uniquement présents dans le compartiment de droite (contenant l'eau).

Au cours du temps, les molécules d'eau diffusent d'un compartiment à l'autre. Les Figures V-15 a et b représentent les profils unidimensionnels du proton à 25 minutes et à 75 minutes,

respectivement, après la mise en contact. Sur ces figures, l'intensité du profil du côté droit (pâte de ciment gâché avec de l'eau) diminue au fil du temps alors que sur la partie de gauche (pâte de ciment gâché avec de l'eau deutérée), l'intensité augmente, démontrant la diffusion de l'eau entre les deux compartiments. Pour ces trois temps ( $t = 0$  ;  $t = 25$  min ;  $t = 75$  min), les profils sont identiques quelle que soit la composition de la pâte de ciment. Ainsi, lors du collage de deux pâtes de ciment, la diffusion de l'eau n'est pas affectée par la présence d'éther de cellulose. Cette conclusion est valable lorsque le polymère est introduit dans un seul ou dans les deux compartiments.



**Figure V-15 : Profils IRM 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment gâchée avec de l'eau lourde à gauche vers une pâte de ciment gâchée avec de l'eau à droite (a :  $t = 25$  minutes et b :  $t = 75$  minutes.**

Les expériences de collage ont démontré que les éthers de cellulose ne gênent pas la diffusion de l'eau en pâte de ciment. Malgré leur propension à augmenter la viscosité des matériaux, ces polymères n'ont aucun effet sur la mobilité de l'eau dans le volume. Ces conclusions sont valables pour les concentrations étudiées (rapport P / C = 0,27 %).

### **V.2.5. Conclusions sur la RMN à haut champ**

Cette première partie de chapitre a permis de présenter l'imagerie par résonance magnétique et son application dans les matériaux cimentaires. L'IRM apparaît comme un outil de caractérisation pertinent pour suivre les processus de transport de l'eau au sein de matériaux complexes comme le ciment. Grâce à cette technique, une des hypothèses permettant d'expliquer les phénomènes de rétention induits par les éthers de cellulose dans les mortiers à l'état frais a pu être explorée. Ces dérivés cellulosiques sont connus dans le domaine de la pharmacie pour leur capacité à former des films et à limiter la diffusion des principes actifs. Lorsqu'ils sont partiellement hydratés, ils sont susceptibles de former des gels agissant comme des barrières de diffusion vis-à-vis de l'eau. Ainsi, dans les matériaux cimentaires, les éthers de cellulose pourraient être capables de former des films faisant barrière aux transferts de l'eau. Ces films pourraient être l'origine des capacités de rétention d'eau des mortiers contenant des polysaccharides. Ces mesures avaient donc pour objectif de déterminer l'effet des polymères sur la diffusion de l'eau en volume.

Une conclusion importante liée au(x) mécanisme(s) de rétention d'eau est qu'aux concentrations utilisées dans le mortier CEReM et même au-delà, les éthers de cellulose ne modifient pas significativement le coefficient d'autodiffusion de l'eau. Ce résultat est valable dans les solutions de polymères (§ V.2.2.1) et dans les pâtes de ciment adjuvanté (§ V.2.2.2 et V.2.4 : comparaison des configurations a et b). Ces remarques sont similaires à celles énoncées dans des études antérieures sur les solutions diluées ou semi-diluées de polymères, des solutions colloïdales et même des gels (Laponite, polyacrylamide) [109, 141, 148]. Malgré leur viscosité potentiellement très élevée et la limite d'élasticité, ces milieux sont en fait très « ouverts ». Les pelotes de polysaccharides forment un réseau avec des vides remplis de solvant. Ces pores sont suffisamment grands pour être capables de laisser diffuser l'eau.

Plus surprenant encore, le coefficient d'autodiffusion de l'eau n'est pas modifié en présence d'un gradient osmotique de sens contraire au flux de diffusion. Ceci est illustré par les résultats des expériences de la configuration c (avec gradient osmotique) dans le paragraphe V.2.4, identiques à ceux des expériences b (sans gradient osmotique). Bien sûr, cela ne signifie pas que des effets osmotiques resteraient négligeables à des concentrations supérieures en adjuvant.

Par ailleurs, l'expérience c démontre que l'ajout d'éther de cellulose dans le matériau à l'état frais n'induit pas de propriété de rétention d'eau supplémentaire lorsqu'il est appliqué sur une surface saturée en eau. En effet, la pâte de ciment gâchée avec de l'eau lourde n'est autre qu'un substrat saturé.



Considérés dans leur ensemble, les résultats des expériences conduisent à la conclusion que la seule configuration où la mobilité de l'eau est fortement modifiée par de petites quantités d'éther de cellulose est celle d'une pâte appliquée sur un substrat insaturé. Il s'agit d'une configuration où la perte d'eau est entraînée par aspiration capillaire, et non par diffusion. Les flux induits par aspiration capillaire sont eux-mêmes contrôlés par la différence de pression entre l'air des pores et le liquide, qui dépend du diamètre des pores et de la tension interfaciale via l'équation de Laplace, et par la viscosité du fluide [149]. Ceci suggère que les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses des dérivés cellulosiques peuvent être la clé des propriétés de rétention d'eau. Toutefois, cette hypothèse a été explorée, en partie, dans le chapitre précédent qui a permis de démontrer que la viscosité des mortiers ne pouvait pas à elle seule expliquer la capacité de rétention d'eau des mortiers adjuvantés.

### **V.3. Relaxométrie RMN à champ variable**

Deux types de protons peuvent être différenciés : les protons se trouvant dans les cavités (c'est-à-dire dans un volume d'eau) et les protons se trouvant à l'interface ciment / eau. La RMN classique ne permet pas de distinguer ces deux types de protons. Avec l'imagerie IRM, l'évolution de l'eau dans le volume a été suivie dans les matériaux cimentaires. Une des façons de différencier les deux types d'eau est d'étudier les différentes vitesses de relaxation. C'est pourquoi la relaxométrie a été choisie car elle permet d'accéder à la valeur de la vitesse de relaxation longitudinale ( $1/T_1$ ) en fonction du champ magnétique appliqué [111]. Grâce à cette technique, les contributions de la surface et du volume peuvent être séparées.

La relaxométrie par résonance magnétique nucléaire appliquée aux milieux poreux est une technique récente mais en fort développement. Elle est utilisée pour l'étude de la dynamique des fluides dans les pores et du confinement poreux [150, 151]. Cette technique permet de mesurer quantitativement les caractéristiques physiques du réseau poreux puisque les temps de relaxation sont sensibles à la forme du pore et à l'évolution de la taille du pore [152]. La relaxométrie à champ variable est une technique capable d'obtenir la dépendance des temps de relaxation en fonction de la fréquence (ou du champ magnétique) [113]. Celle-ci est également dénommée relaxation nucléaire magnétique de dispersion (NMRD). Le terme « relaxométrie » est généralement utilisé dans le cadre de mesures de relaxation spin-réseau.

Le modèle de Brownstein and Tarr décrit les distributions des temps de relaxation  $T_1$  au sein des cellules biologiques [153]. Dans un premier temps, cette théorie sera présentée. Puis, l'utilisation de la relaxométrie et de ce modèle, basé sur l'échange biphasique rapide, dans les matériaux cimentaires sera exposée. Enfin, nous tenterons d'expliquer les mécanismes de rétention d'eau grâce aux courbes de dispersion et à l'évolution temporelle du temps de relaxation longitudinale à 10 kHz.

#### **V.3.1. Modèle d'échange biphasique**

Dans un pore, on distingue deux contributions : celle du volume (notée *bulk*) et celle de la surface des pores (notée *surf*). La vitesse de relaxation à la surface des pores est beaucoup plus élevée que dans le *bulk* à cause des impuretés paramagnétiques présentes en surface. Par exemple, pour les protons de l'eau pure, le  $T_1^{bulk}$  est de l'ordre de 3 secondes alors que dans une pâte de ciment, le  $T_1^{surf}$  est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes [144].

Le modèle d'échange biphasique repose sur l'hypothèse suivante : la vitesse d'échange du noyau étudié entre la surface et le *bulk* est supérieure à la plus grande vitesse de relaxation (correspondant au plus petit  $T_1$ ). Malgré la présence de deux phases, un seul  $T_1$  est mesuré. La vitesse de relaxation ( $R_1$ ) peut s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire des vitesses de relaxation associées au *bulk* et à la surface [153, 154] :

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{f_{bulk}}{T_1^{bulk}} + \frac{f_{surf}}{T_1^{surf}} \quad V-1$$

où  $f_{bulk}$  et  $f_{surf} = 1 - f_{bulk}$  sont les fractions volumiques relatives des phases de *bulk* et de surface (Figure V-16). Sur cette figure,  $x\varepsilon$  est l'épaisseur de la couche d'eau d'environ 3 fois ( $x = 3$ ) la taille d'une molécule d'eau ( $\varepsilon = 3 \text{ \AA}$ ), donc  $x\varepsilon = 10 \text{ \AA}$  (évaluée selon les mesures calorimétriques et RMN [155]).

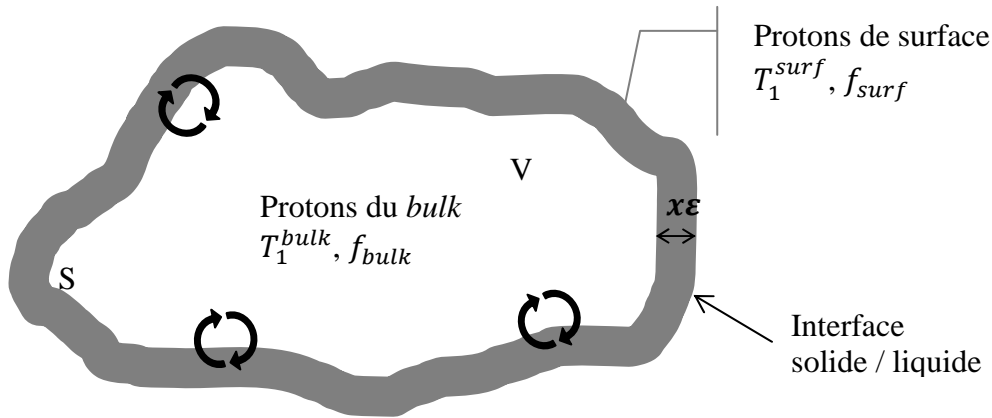


Figure V-16 : Schéma d'un pore vu en coupe dans lequel coexistent les phases *bulk* ( $T_1^{bulk}$ ,  $f_{bulk}$ ) et surface d'épaisseur  $x\varepsilon$  ( $T_1^{surf}$ ,  $f_{surf}$ ).

La relation V-1 peut également s'écrire :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + f_{surf} \left( \frac{1}{T_1^{surf}} - \frac{1}{T_1^{bulk}} \right) \quad V-2$$

Or, comme  $T_1^{bulk} \gg T_1^{surf}$ , la vitesse de relaxation du *bulk* devient négligeable devant celle de la surface. On peut simplifier cette dernière équation :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{f_{surf}}{T_1^{surf}} \quad V-3$$

En considérant que la géométrie du pore étudié est régulière et proche d'une sphère, la fraction volumique de la phase de surface est donnée par la relation V-4, dans laquelle,  $S$  est la surface totale développée du pore et  $V$  est le volume total d'eau saturant le pore.

$$f_{surf} = x\varepsilon \frac{S}{V} \quad V-4$$

Par conséquent, le temps de relaxation mesuré peut s'écrire :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{x\varepsilon S}{V} \frac{1}{T_1^{surf}} \approx \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{10S}{V} \frac{1}{T_1^{surf}} \quad V-5$$

Pour des faibles fréquences (10 kHz), on sait que  $1/T_{1,bulk} \ll 1/T_{1,surf}$  :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{x\varepsilon S}{V} \frac{1}{T_1^{surf}} \approx \frac{10S}{V} \frac{1}{T_1^{surf}} \quad V-6$$

Dans ces équations, le rapport moyen  $S/V$  est inversement proportionnel à la taille moyenne des pores  $\langle R \rangle$  ( $S/V = 3/\langle R \rangle$ ). On obtient :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{30}{\langle R \rangle} \frac{1}{T_1^{surf}} \quad V-7$$

La relaxométrie à champ variable et à faibles fréquences (de l'ordre d'une dizaine de kilohertz sans perte de sensibilité) est une technique puissante pour l'étude de la dynamique de l'eau. Cette technique permet de concilier les contraintes de champs faibles pour observer les protons de surface et de champ élevé pour la précision des mesures. Grâce à ce modèle d'échange biphasique rapide, elle permet l'étude du comportement de l'eau aux interfaces des solides.

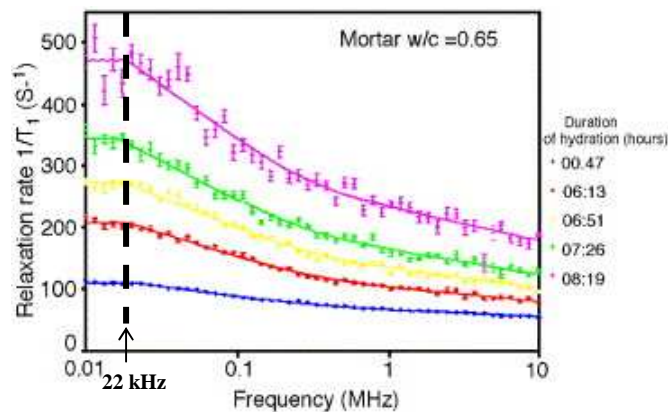
### V.3.2. Relaxation dans les matériaux cimentaires

Dans la littérature, on retrouve plusieurs études portant sur l'évolution des temps de relaxation dans une pâte de ciment. En effet, l'eau piégée dans le réseau poreux ou l'eau des hydrates peut être évaluée à l'aide des temps de relaxation RMN, en particulier par le temps de relaxation longitudinale  $T_1$ . Ce paragraphe s'attache à dégager les applications de cette technique dans les matériaux cimentaires.

#### V.3.2.1. Coefficient de diffusion surfacique

Différents travaux ont cherché à caractériser le coefficient de diffusion surfacique de l'eau dans les matériaux cimentaires [144, 156-159]. La Figure V-17, issues de travaux cités précédemment, représente la vitesse de relaxation ( $R_1 = 1/T_1$ ) en fonction de la fréquence. Deux régions ont été mises en évidence par les auteurs :

- ✓ à faibles fréquences, un plateau est observé jusqu'à une valeur seuil de 22 kHz. Il correspond à l'interaction dipôle-dipôle entre les protons présents à la surface des grains de ciment ;
- ✓ pour des fréquences plus élevées ( $> 22$  kHz), une évolution bilogarithmique est observée. Un rapport de pente (entre les deux zones de la courbes) égal à  $10/3$  est déterminé quel que soit le temps d'hydratation. Dans cette zone, la relaxation par diffusion surfacique des espèces de protons mobiles contrôle la relaxation des protons.



**Figure V-17 : Mesure de la vitesse de relaxation du proton en fonction de la fréquence de Larmor dans un mortier ( $E/C = 0,65$ ) pour différents temps d'hydratation [144, 160].**

Le rapport de pente noté pour des fréquences élevées ( $> 22$  kHz) provient de la dépendance en fréquence du temps de relaxation mise en évidence par Korb *et al.* dans les matériaux cimentaires en cours d'hydratation [160]. Grâce au modèle d'échange biphasique rapide, l'évolution du temps de relaxation longitudinale des protons à la surface des pores peut se décomposer en deux termes : la contribution du *bulk* et celle des surfaces [156, 157].

$$R_{1,\omega} = R_{1,bulk} + \frac{N_s}{N} R_{1,surf} \quad V-8$$

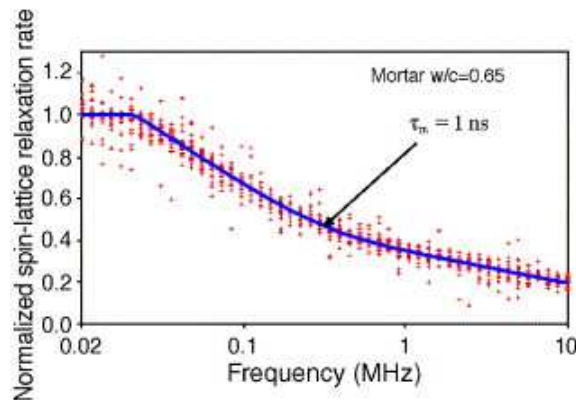
$N_s/N$  est la fraction de molécules d'eau à la surface d'un pore sachant que  $N$  est le nombre total de molécules d'eau et  $N_s$  représente les molécules d'eau échangeables à la surface du pore. La fréquence étudiée est notée  $\omega$ .

Selon Barberon *et al.*, la relation V-8 peut s'écrire en fonction du temps de corrélation de translation ( $\tau_m$ ) du spin (I) à la surface du pore [156].

$$R_{1,\omega} = R_{1,bulk} + \frac{N_s}{N} \frac{\pi}{60} (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{\sigma_S}{\delta_{IS}^4} \tau_m \left[ 7 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_S^2 \tau_m^2} \right) + 3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_I^2 \tau_m^2} \right) \right] \quad V-9$$

Dans cette dernière relation,  $\sigma_S$  est la densité surfacique en ions paramagnétiques,  $\gamma_I$  et  $\gamma_S$  sont les rapports gyromagnétiques des protons et des espèces paramagnétiques ( $\text{Fe}^{3+}$ ), avec  $\gamma_S = 659 \gamma_I$ . Le spin  $S$  du fer  $\text{Fe}^{3+}$  est égal à  $5/2$  ;  $\omega_I$  et  $\omega_S$  sont les fréquences de Larmor des protons et des espèces paramagnétiques.

Grâce à l'expression V-9, la vitesse de relaxation, dépendant de la fréquence, s'exprime en fonction de nombreuses constantes et du temps de corrélation de diffusion surfacique  $\tau_m$ . Ainsi, en traçant la vitesse de relaxation en fonction de la fréquence pour différentes durées d'hydratation, le temps de corrélation  $\tau_m$  peut être calculé. Pour un mortier de ciment blanc contenant du sable, de la fumée de silice et un superplastifiant, pour un rapport  $E/C = 0,65$ , Korb *et al.* ont établi les courbes de dispersion de relaxation RMN  $R_1 = f(\omega)$  au cours de l'hydratation (Figure V-17). Après normalisation, ces profils convergent vers une courbe maîtresse universelle montrant que la relaxation magnétique nucléaire est identique quel que soit le degré d'avancement de la réaction d'hydratation (Figure V-18).



**Figure V-18 : Normalisation des courbes obtenues pour différents temps d'hydratation [144, 160].**

La courbe maîtresse est modélisée en utilisant l'équation décrite dans la publication de Korb *et al.* [160]. Ainsi grâce à cette modélisation, la valeur du temps de corrélation de translation de surface peut être déterminée, permettant d'accéder au coefficient de diffusion

surfactive (relation de Stokes-Einstein). Dans leurs travaux, Korb *et al.* ont évalué ce temps à une nanoseconde et le coefficient de diffusion de l'eau à la surface du pore à  $3,6.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour leur mortier [160]. La valeur de ce coefficient représente donc  $1 / 61^{\text{ème}}$  du coefficient de diffusion de l'eau en volume  $D_{bulk} = 2,2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

La relaxométrie à champ variable permet de quantifier le coefficient de diffusion de l'eau à la surface des interfaces des pores. Ce paramètre est complémentaire au coefficient de diffusion de l'eau en volume déterminé par la RMN à gradient de champ pulsé.

### V.3.2.2. Caractérisation de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre important caractérisant la microstructure des matériaux cimentaires. Il s'agit de la surface développée par les hydrates et les anhydres restants à l'interface avec l'eau des pores. Grâce à la relaxation magnétique nucléaire et dans le cas où le liquide vérifie l'hypothèse d'un échange biphasique rapide limité par l'interaction avec la surface (fréquences proches de 10 kHz), il est possible de déterminer la surface totale développée par la structure poreuse.

Barberon *et al.* ont démontré que la relaxométrie à basses fréquences est capable de fournir une mesure directe de la surface spécifique d'un matériau cimentaire au cours de son hydratation et de sa prise [156]. Dans la relation V-9, le ratio  $N_s/N$  peut s'exprimer en fonction de la surface spécifique ( $S_{p,RMN}$ ) selon l'équation suivante.

$$\frac{N_s}{N} = x\varepsilon\rho_w S_{p,RMN} \quad V-10$$

Où  $x\varepsilon$  est la couche d'eau dont l'épaisseur est évaluée à  $10 \text{ \AA}$ , et  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau. Ainsi, en injectant la relation V-10 dans la relation V-9 et sachant que pour des faibles fréquences  $R_{1,bulk} \ll R_{1,surf}$ , l'équation V-11 est obtenue.

$$R_1 = \frac{x\varepsilon}{60} \sigma_S \rho_w S_{p,RMN} (\gamma_I \gamma_S \bar{h})^2 S(S+1) \frac{\pi}{\delta_{IS}^4} \tau_m \left[ 7 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_S^2 \tau_m^2} \right) + 3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\omega_I^2 \tau_m^2} \right) \right] \quad V-11$$

La relation linéaire entre la surface spécifique obtenue par relaxométrie et le degré d'avancement déterminé avec la calorimétrie prouve que les valeurs de cette grandeur ont un sens vis-à-vis de la croissance des hydrates (Figure V-19).

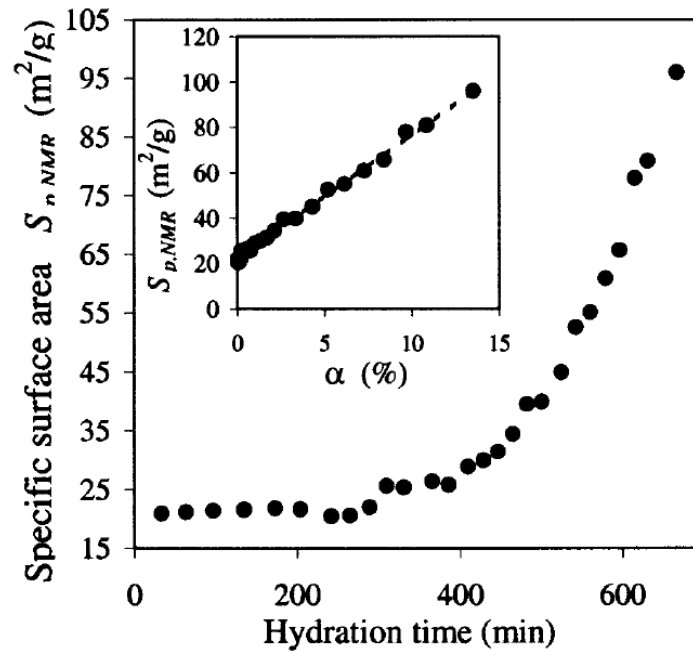


Figure V-19 : Evolution de la surface spécifique RMN d'un mortier à base de ciment en fonction du temps d'hydratation et du degré d'avancement, selon Barberon et al. [156].

Ainsi, pour des faibles fréquences (10 kHz), le comportement des protons au voisinage des particules, notamment des C-S-H est suivi. A 10 kHz, l'effet du *bulk* est négligeable. Korb et al. ont démontré que la vitesse de relaxation est uniquement due à la présence d'hydrates [158, 161] et donc au développement de la surface spécifique [156].

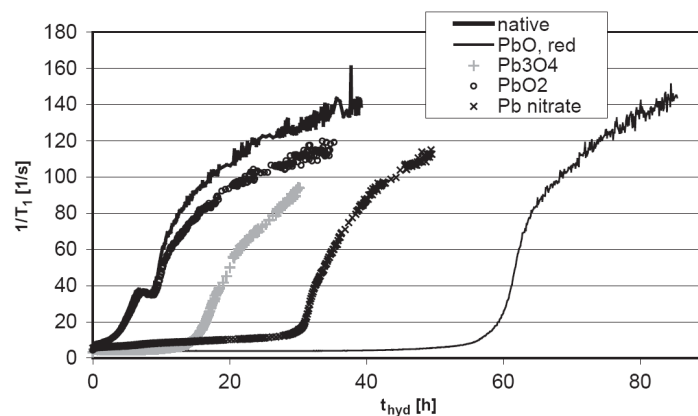
La surface spécifique est une des caractéristiques microscopiques des ciments accessible de manière précise par RMN à bas champ. Aux faibles fréquences, le terme de volume devient faible. Ainsi, l'effet des protons situés dans les pores peut être négligé. On obtient donc des informations en continu sur la surface spécifique en constante évolution. La valeur du plateau de la courbe de dispersion de relaxation ( $R_1 = f(\omega)$ ) observé entre 10 et 22 kHz est donnée par les processus de relaxation croisée entre les protons « liquides » que l'on mesure et les protons « solides » des hydrates. La valeur du plateau est donc représentative de la surface spécifique [156].



### V.3.2.3. Suivi de l'hydratation du ciment

Comme expliqué précédemment, la mesure de la vitesse de relaxation à 10 kHz est caractéristique de la surface spécifique du matériau étudié. Au cours de l'hydratation, la croissance des hydrates contribue à son développement. Ainsi, comme le montre la Figure V-20, l'étude de la vitesse de relaxation en fonction du temps à 10 kHz permet de suivre l'hydratation du ciment. Trois phases marquent l'évolution de la microstructure du matériau cimentaire pendant les premières heures. La première phase dure jusqu'à 500 minutes environ et correspond à la phase de nucléation / croissance. Ensuite, vient la phase de transition suivie par la dernière étape : la phase de diffusion.

La relaxométrie a été utilisée par plusieurs auteurs pour évaluer le caractère retardateur ou accélérateur d'un adjuvant vis-à-vis de l'hydratation. Nestle et *al.* ont caractérisé le retard engendré par la présence d'oxydes de Plomb dans les matériaux cimentaires [162]. La Figure V-20 montre que plus le retard est important, plus les courbes sont translatées vers des temps plus longs par rapport au ciment seul. Le retard d'hydratation dû à la présence de superplastifiant a été également mis en évidence par Faure et *al.* [163].



**Figure V-20 : Vitesses de relaxation observées dans des pâtes de ciment blanc contenant différentes sources de Plomb [162].**

La technique de relaxométrie par RMN permet de suivre l'hydratation d'une pâte de ciment et de quantifier le retard induit par l'ajout d'un adjuvant. Le retard se traduit par une translation de la courbe  $1/T_1 = f(\text{temps})$  vers les temps plus longs. Cette méthode permet de suivre l'hydratation avec une bonne précision (de l'ordre de la minute).

#### V.3.2.4. Distribution de tailles de pores

Les mesures des temps de relaxation ( $T_1$  et  $T_2$ ) peuvent être corrélées aux tailles de pores dans les pâtes de ciment en s'appuyant sur la théorie de l'échange rapide (§ V.3.1). Plusieurs travaux ont porté sur la distribution de tailles de pores dans les matériaux cimentaires [164-167]. Le nombre de temps de relaxation dans ces milieux poreux diffèrent d'un auteur à l'autre. Au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, Halperin *et al.* ont identifié deux populations de pores grâce à des mesures de temps de relaxation transversale : les pores capillaires (10 à 20 nm) et les pores du gel de C-S-H (environ 2,5 nm) [165]. Plus récemment, Plassais *et al.* et Korb ont déterminé trois ou quatre tailles moyennes de pores en fonction du spectromètre utilisé et du protocole développé [159, 164, 166]. Ces temps de relaxation sont attribués aux protons mobiles contenus dans des environnements poreux différents. Le premier rayon de pore de l'ordre du nanomètre correspond aux pores intra et inter-cristallites. Les défauts d'empilement des C-S-H sont identifiés grâce aux deux valeurs intermédiaires (comprises entre 5 et 50 nm). Le dernier rayon (proche de 400 à 600 nm) regroupe les espaces entre les particules de C-S-H. Les différences entre chaque résultat proviennent de la méthode, du matériel et du matériau étudié.

En utilisant le modèle d'échange biphasique, la distribution de tailles de pores peut être suivie par relaxométrie par résonance magnétique nucléaire à bas champ sans perturber l'échantillon.

Après avoir détaillé la méthode de relaxométrie RMN à champ variable et ses applications pour les matériaux cimentaires, les résultats expérimentaux vont être présentés. Les profils de dispersion des vitesses de relaxation longitudinale en fonction de la fréquence et l'évolution de cette grandeur en fonction du temps à 10 kHz font l'objet des deux paragraphes suivants.

### V.3.3. Profils de dispersion : $1/T_1$ en fonction de la fréquence de Larmor

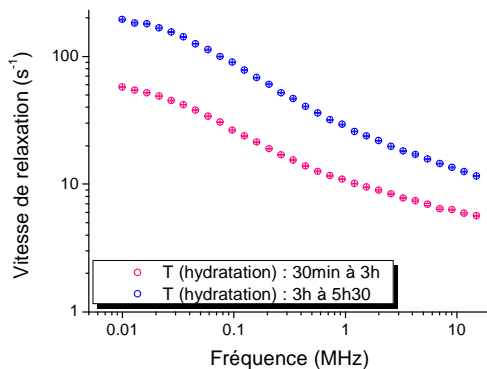
L'étude de l'évolution temporelle des profils de dispersion de 10 kHz à 15 MHz a pour objectif de déterminer le temps de corrélation de translation surfacique dans des pâtes de ciment ( $\tau_m$ ). Par la suite, la connaissance de ce paramètre permet de calculer le coefficient de diffusion de l'eau à la surface des interfaces solides / liquides et d'étudier ainsi l'effet des adjuvants sur celui-ci. En effet, avec la RMN à gradient de champ pulsé, nous avons démontré qu'ils n'avaient aucun impact sur le coefficient de diffusion dans le volume. Cependant, la RMN à haut champ ne distingue pas les effets de volume de ceux de surface contrairement à la relaxométrie à bas champ.

Après avoir mis en place les conditions pour établir un profil de dispersion, nous présenterons les résultats et concluons sur l'effet des polymères.

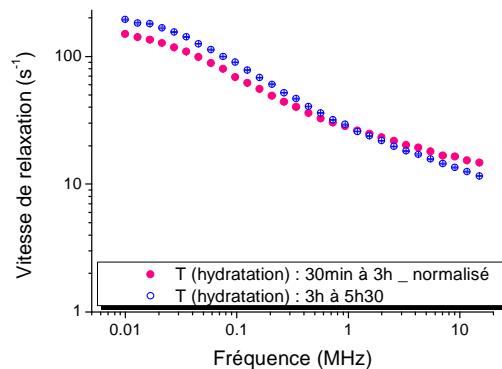
#### V.3.3.1. Mise au point du protocole

L'évolution des vitesses de relaxation ( $1/T_1$ ) en fonction de la fréquence à différents temps d'hydratation pour une pâte de ciment blanc non-adjuvanté et une pâte de ciment blanc adjuvanté avec la MHPC J3 sont donnés sur la Figure V-21 et la Figure V-23 respectivement.

Cette première série d'expériences est perturbée par la cinétique d'hydratation. En effet, comme le temps d'acquisition d'un profil dure entre 2 h et 2 h 30 (selon le nombre de points réalisés), les profils évoluent pendant ce temps de mesure à cause de l'hydratation du ciment.



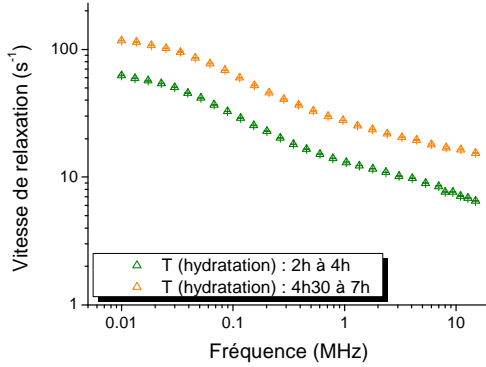
**Figure V-21 : Profils  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment non-adjuvanté à 2 temps d'hydratation (30 min et 3 h).**



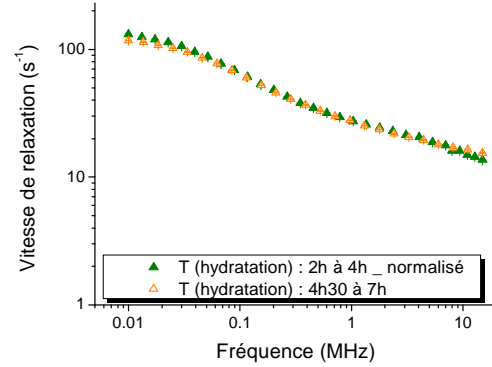
**Figure V-22 : Profils normalisés  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment non-adjuvanté à 2 temps d'hydratation (30 min après normalisation et 3 h).**

Néanmoins, les données peuvent être normalisées en une seule et même courbe maîtresse (Figure V-22 et Figure V-24). Ces courbes ont une forme bilogarithmique pour les deux types d'échantillons et présentent un plateau à basse fréquence. La conséquence est que, pour les deux pâtes de ciment adjuvanté ou non, le coefficient de diffusion surfacique de l'eau est

conservé quel que soit le degré d'hydratation. Par ailleurs, la superposition des profils des matériaux adjuvantés (Figure V-24) est meilleure que celle obtenue pour les ciments non-adjuvantés (Figure V-22). En effet, les perturbations dues à la cinétique d'hydratation du ciment est moindre car la MHPC J3 retarde l'hydratation du ciment.

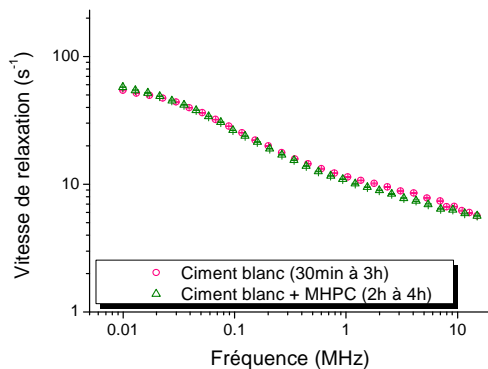


**Figure V-23 : Profils  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3 à 2 temps d'hydratation (2 h et 4 h 30).**

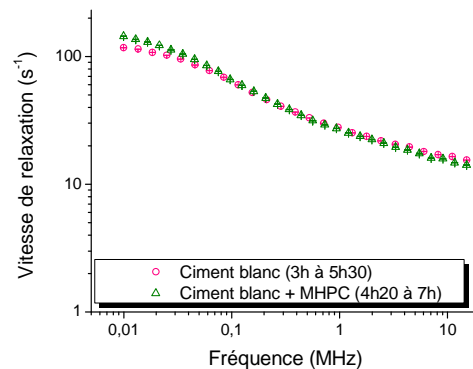


**la réteV-24 : Profils normalisés  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3 à 2 temps d'hydratation (2 h après normalisation et 4 h 30).**

De plus, les profils des pâtes de ciment avec ou sans éther de cellulose ont été comparés (Figure V-25.a) et là encore, ils peuvent être normalisés en une seule courbe maîtresse. Cette superposition des profils démontre que le processus de relaxation par diffusion de translation aux interfaces solides n'est pas modifié par l'adjuvantage. Le mécanisme d'hydratation est conservé par l'ajout d'un polysaccharide.



(a)

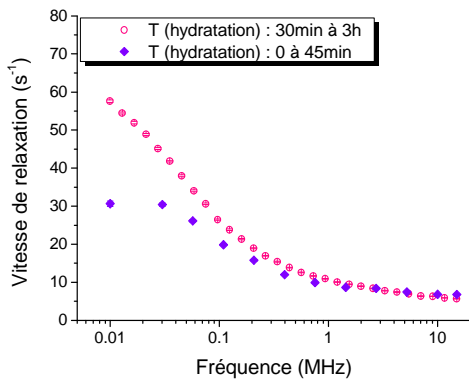


(b)

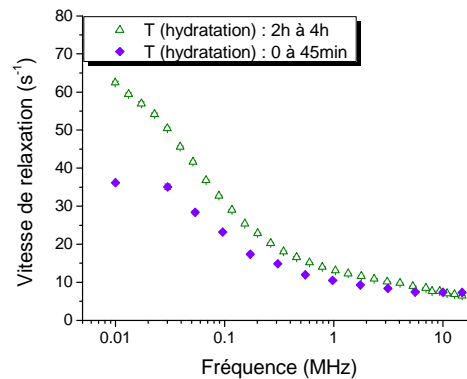
**Figure V-25 : Comparaison des profils  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3 et une pâte de ciment non-adjuvanté à deux temps d'hydratation.**

La comparaison des profils pour des temps plus longs est plus délicate à cause des perturbations dues à la cinétique d'hydratation du ciment (Figure V-25.b) et à cause des retards engendrés par la MHPC (75 minutes sur la précipitation de la portlandite, Figure V-32). Sur les graphiques précédents, 30 points sont nécessaires pour établir l'évolution de la

vitesse de relaxation en fonction de la fréquence. Pour éviter ces effets cinétiques qui viennent modifier les valeurs des vitesses de relaxation spin-réseau ( $1/T_1$ ) au cours des mesures, le nombre de fréquences étudiées a été limité (12 points entre 10 kHz et 15 MHz en échelle logarithmique). Chaque point nécessite 3,50 minutes, un profil complet est donc obtenu en moins de 45 minutes. Notons que, quel que soit le nombre de points choisi, tous les profils sont tracés en allant des basses fréquences vers les hautes fréquences. Sur la Figure V-26 et la Figure V-27, la comparaison entre les profils obtenus avec 30 points (durée : 2 h 30) et ceux obtenus avec 12 points (45 min) montre que les perturbations dues à la cinétique sont limitées. De plus, les premiers points des profils (fréquences élevées) se superposent très bien, puis, au fur et à mesure de l'hydratation du ciment, l'écart entre les deux courbes s'accroît. De plus, les profils  $R_1$  en fonction du temps (Figure V-30) confirment que les valeurs de la vitesse de relaxation ne varient pratiquement pas pendant ces 45 premières minutes, les effets cinétiques apparaissant après une heure.



**Figure V-26 : Effet de la cinétique d'hydratation sur les profils  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment non adjuvanté.**



**Figure V-27 : Effet de la cinétique d'hydratation sur les profils  $R_1 = f(\omega)$  pour une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J3.**

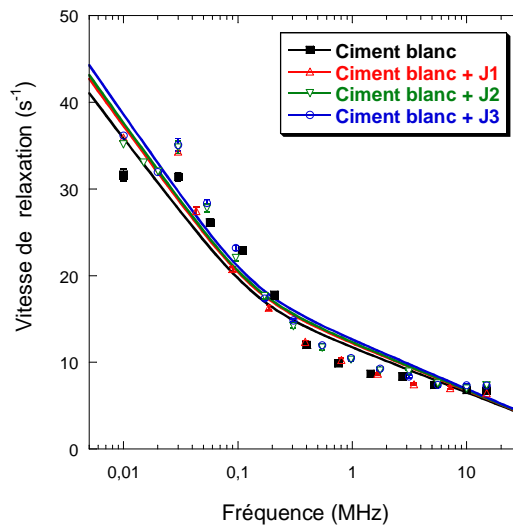
La microstructure du ciment est en perpétuelle évolution à cause de son hydratation. Pour obtenir des profils de dispersions  $R_1 = f(\text{fréquence})$  non perturbés par cette cinétique, le nombre de fréquences étudiées a été limité à 12. Un échantillonnage logarithmique entre 10 kHz et 15 MHz a été choisi pour enregistrer les points. Cette limitation du nombre de points permet de limiter les erreurs sur la détermination du coefficient de diffusion de surface.

### V.3.3.2. Effet des polysaccharides

L'effet des adjuvants a été étudié grâce à la famille des MHPC J pour lesquelles seule la masse moléculaire varie entre les trois molécules J1, J2, et J3. Deux éthers d'amidon font également partie des polymères testés. Ils ont été choisis puisque leurs effets sur la rétention d'eau sont différents de ceux des dérivés cellulosiques.

#### V.3.3.2.1. Les éthers de cellulose

Les profils de dispersion en fréquence des pâtes de ciment adjuvanté avec les MHPC J, mesurés sur les premières 45 minutes, sont identiques (Figure V-28). Seules les valeurs absolues des vitesses de relaxation changent légèrement.



**Figure V-28 :  $R_1 = f(\text{fréquence})$  pour un ciment blanc et pour 3 pâtes de ciment adjuvanté avec les MHPC J1, J2 et J3.**

Un ajustement raisonnable a été obtenu avec un modèle de relaxation induite par la modulation des interactions dipôle-dipôle par diffusion de translation des espèces protonées (principalement l'eau) au voisinage des interfaces des hydrates (§ V.3.2.1). Cette modélisation donne un profil bilinéaire en fréquence avec un rapport 10 / 3 entre les deux pentes, conforme à la littérature [144, 156]. Les valeurs des temps de corrélation représentant la diffusion des espèces protonées à la surface des pores sont fournies dans le Tableau V-4.

**Tableau V-4 : Temps de corrélation et coefficient de diffusion de surface des espèces protonées pour des pâtes de ciment non adjuvanté et adjuvanté avec les MHPC J.**

| Composition de la pâte de ciment             | Ciment seul | Ciment + MHPC J1 | Ciment + MHPC J2 | Ciment + MHPC J3 |
|--|-------------|------------------|------------------|------------------|
| $\tau_m$ (ns)                                | 0,94        | 0,95             | 0,97             | 0,99             |
| $D_{surface}$ ( $10^{-11}m^2 \cdot s^{-1}$ ) | 2,39        | 2,37             | 2,32             | 2,27             |

Pour les quatre pâtes de ciment, les temps de corrélation sont proches de la nanoseconde. Ces résultats sont en accord avec ceux de Korb *et al.* ; ils ont montré que cette valeur est universelle pour les matériaux cimentaires de leurs travaux [144, 160]. Ce temps est associé au coefficient de diffusion de translation à la surface des interfaces solides présentes. Il se calcule grâce à l'expression de Stokes-Einstein (V-12).

$$D_{surface} = \frac{\varepsilon^2}{4\tau_m} \quad V-12$$

où  $\varepsilon = 3 \text{ \AA}$  est la taille d'une molécule d'eau.

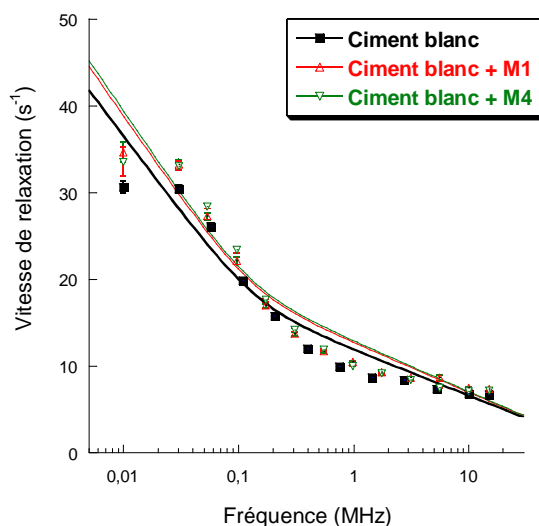
Dans notre cas, pour les quatre matériaux, les calculs aboutissent à une valeur moyenne égale à  $2,34 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces trois éthers de cellulose ne modifient donc pas significativement le coefficient de diffusion de surface de l'eau aux interfaces solides. De plus, on peut remarquer que cette valeur représente environ 1/100 du coefficient de diffusion de l'eau dans le *bulk* ( $D_{bulk} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C).

D'autre part, la modélisation des profils de dispersion  $R_1 = f(\text{fréquence})$  présente un faible écart pour les hautes fréquences (de 1 MHz à 10 MHz, Figure V-28). Cette remarque est en accord avec des travaux antérieurs sur des ciments blancs [160]. Les valeurs absolues des vitesses de relaxation sont également bien en accord avec ces observations préalables.

La présence des EC ne modifie donc pas la dynamique des espèces protonées mobiles à la surface des interfaces solides. Ainsi, que ce soit aux échelles microscopiques (relaxométrie) ou macroscopiques (RMN à gradient de champ pulsé), les dérivés cellulosiques ne gênent pas la diffusion de l'eau dans les matériaux cimentaires.

#### V.3.3.2.2. Les éthers d'amidon

Les deux polymères testés sont les éthers d'amidon M1 et M4. Ce sont des amidons hydroxypropylés procurant des rétentions d'eau extrêmes : 92,6 % pour M1 et 66,2 % pour M4. Comme pour les pâtes de ciment contenant des éthers de cellulose, les profils de dispersion sont enregistrés en 45 minutes environ (Figure V-29). Concernant la modélisation de courbes, la méthode utilisée demeure identique.



**Figure V-29 :  $R_1 = f(\text{fréquence})$  pour un ciment blanc et pour 3 pâtes de ciment adjuvanté avec les éthers d'amidon M1 et M4.**

Le modèle de relaxation induite par la modulation des interactions dipôle-dipôle par diffusion de translation des espèces protonées au voisinage des interfaces des hydrates est appliqué aux profils. Les temps de corrélation de translation déterminés par cette modélisation sont de 0,96 ns pour la pâte de ciment adjuvanté avec M1 et 0,97 ns pour la pâte de ciment contenant M4. Encore une fois, la modélisation des profils donne également des valeurs de  $\tau_m$  proches de la nanoseconde pour les deux matériaux contenant les éthers d'amidon. Cela démontre que le coefficient de diffusion de translation à la surface des interfaces solides n'est pas modifié par la présence d'éther d'amidon dans la pâte. La valeur du coefficient de diffusion surfacique de l'eau a également une valeur moyenne proche  $2,33 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour ces deux matériaux cimentaires contenant un dérivé de l'amidon.

Comme pour les dérivés cellulosiques, les éthers d'amidon ne modifient pas le coefficient de diffusion de l'eau à la surface des interfaces solides.

D'après l'équation V-9, la vitesse de relaxation dépend du temps de corrélation de translation et du rapport  $\frac{N_s}{N}$  représentant la fraction de molécules d'eau transitoirement à la surface des pores. Etant donnée la constance des résultats de dispersion, l'évolution temporelle des vitesses de relaxation obtenues à fréquence fixe (10 kHz) peut être associée à l'évolution de la quantité d'eau présente à proximité des interfaces solide / liquide. Korb et *al.* ont montré que cette quantité d'eau est proportionnelle à la surface spécifique des hydrates [158, 161].

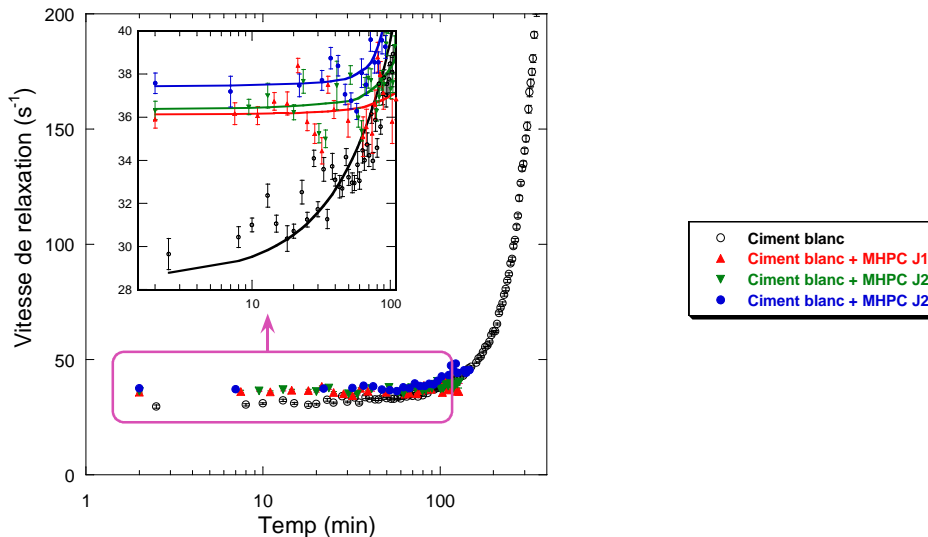


### V.3.4. Evolution temporelle de la vitesse de relaxation

Korb a montré que la vitesse de relaxation à 10 kHz dépend de la quantité d'eau présente transitoirement à la surface des interfaces solides [150]. L'effet des trois éthers de cellulose et des deux dérivés de l'amidon sur ce paramètre est présenté dans les paragraphes suivants.

#### V.3.4.1. Effet des éthers de cellulose

La Figure V-30 montre l'évolution temporelle de  $1/T_1$  à 10 kHz pour les différents matériaux étudiés (ciment blanc seul, et ciment blanc adjuvanté avec les MHPC J1, J2 et J3). Pour les trois matériaux adjuvantés, un plateau est observé sur les 100 premières minutes après la gâchée. Ensuite, la vitesse de relaxation augmente. Ce phénomène est dû au début de la prise du ciment.



**Figure V-30 : Vitesse de relaxation en fonction du temps pour un ciment blanc et pour 3 pâtes de ciment adjuvanté avec les MHPC J1, J2 et J3.**

Le « zoom » réalisé entre  $t = 0$  et  $t = 110$  min permet de comparer les résultats observés pour les différents matériaux. Les traits continus permettent de visualiser l'évolution temporelle de  $1/T_1$  ; cette modélisation est basée sur la méthode des moindres carrés. La durée  $d_{EC}$  pendant laquelle le plateau reste constant est choisie pour comparer l'effet des polymères ( $d_0$  correspond au ciment seul). Elle indique le temps pour lequel une augmentation de 3 % (valeur choisie arbitrairement pour la comparaison des profils) par rapport à la valeur du plateau est observée. Pour le ciment seul, il n'existe pas de plateau, ainsi, on prend la valeur du premier point. L'analyse des résultats montre :

$$d_0 = 11 \text{ min} < d_{J3} = 60 \text{ min} < d_{J2} = 79 \text{ min} < d_{J1} = 107 \text{ min}$$

A 10 kHz, la vitesse de relaxation est reliée à la surface spécifique. Pour le ciment seul, cette vitesse est en constante évolution. En revanche, pour les ciments adjuvantés, on a une valeur constante de  $1/T_1$  pendant une centaine de minutes, la surface spécifique reste donc constante. Ces durées  $d_{EC}$  peuvent donc être assimilées aux retards d'hydratation engendrés par les éthers de cellulose. Ces résultats de relaxométrie caractérisent la surface spécifique du matériau dans son ensemble, ils ne sont pas spécifiques à une catégorie d'hydrate en particulier.

D'autre part, la valeur de la vitesse de relaxation à ce plateau (durant environ 100 minutes pour les MHPC J) est différente d'un matériau à l'autre. Ces valeurs de vitesse de relaxation à 10 kHz sur le plateau sont déterminées et notées  $R_{EC}$ . Pour le ciment seul, elle est appelée  $R_0$ . Les résultats sont les suivants :

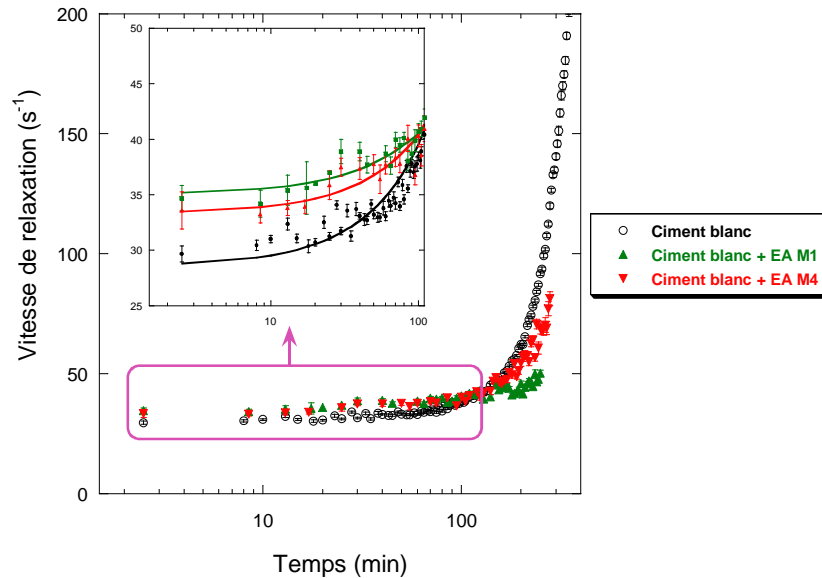
$$R_0 = 30 \text{ s}^{-1} < R_{J1} = 35,9 \text{ s}^{-1} < R_{J2} = 36,3 \text{ s}^{-1} < R_{J3} = 37,6 \text{ s}^{-1}$$

D'après l'équation V-9, cette valeur  $R_{EC}$  est directement reliée à la quantité relative d'eau présente au voisinage des interfaces solides. En effet, la vitesse de relaxation est proportionnelle au temps de corrélation  $\tau_m$  et au rapport  $\frac{N_s}{N}$  représentant la fraction de molécules d'eau transitoirement à la surface des pores. Or, précédemment, nous avons montré que  $\tau_m$  est identique et proche de la nanoseconde quelle que soit la composition de la pâte (§ V.3.3). La vitesse de relaxation est donc directement liée au rapport  $\frac{N_s}{N}$  qui est la fraction de molécules d'eau mobiles aux interfaces. La constance de sa valeur (plateau) pendant la durée  $d_{EC}$  permet d'associer cette valeur à une quantité relative d'eau « retenue » à la surface des pores. Elle pourrait donc être la cause des capacités de rétention d'eau des mortiers adjuvantés. On note également que la quantité d'eau « retenue » à la surface augmente lorsque la masse moléculaire moyenne des MHPC J augmente (croissant de J1 à J3).

L'étude sur l'évolution temporelle de la vitesse de relaxation à 10 kHz permet de mettre en avant l'effet des éthers de cellulose à deux niveaux. La présence de ces polymères agit sur la durée et sur la valeur du plateau pendant les 100 premières minutes. Cette dernière, relative à la fraction de molécules d'eau transitoirement aux interfaces, semble être liée avec la rétention d'eau des mortiers.

### V.3.4.2. Effet des dérivés de l'amidon

Sur la Figure V-31, l'évolution temporelle de la vitesse de relaxation à 10 kHz pour les différents matériaux adjuvantés par des éthers d'amidon est présentée. Globalement, comme pour le ciment seul, les valeurs de  $R_1$  augmentent dès les premiers points, du fait de la prise du ciment.



**Figure V-31 : Evolution temporelle de la vitesse de relaxation pour un ciment blanc et pour 2 pâtes de ciment adjuvanté avec les éthers d'amidon M1 et M4.**

Le « zoom » réalisé entre  $t = 0$  et  $t = 110$  min permet de comparer les résultats observés pour les différents matériaux et de déterminer la durée  $d_{EC}$ . L'analyse des résultats montre :

$$d_0 = 11 \text{ min} < d_{M4} = 19 \text{ min} < d_{M1} = 22 \text{ min}$$

Comme pour les éthers cellulosiques, ces durées peuvent être associées au retard d'hydratation (Cf. § V.3.2). Les valeurs  $R_{EC}$  à 10 kHz des différents matériaux sont les suivantes :

$$R_0 = 30 \text{ s}^{-1} < R_{M4} = 33,6 \text{ s}^{-1} < R_{M1} = 35,2 \text{ s}^{-1}$$

Pour les éthers d'amidon, comme pour les dérivés cellulosiques, l'évolution des vitesses de relaxation en fonction du temps à 10 kHz a permis d'extraire deux paramètres : la durée et la valeur du plateau observé (pendant les 100 premières minutes pour les MHPC J). La durée  $d_{EC}$  pourrait caractériser le retard engendré par le polymère alors que la valeur  $R_{EC}$  pourrait être reliée à la capacité de rétention interfaciale d'eau du matériau. Ces deux corrélations font l'objet des paragraphes suivants.

### V.3.5. Corrélation de la relaxométrie avec d'autres méthodes

D'après le paragraphe précédent, les valeurs de la durée et de la hauteur des profils de dispersion ( $R_1 = f(\text{temps})$ ) pourraient être corrélées au retard d'hydratation du ciment et à la rétention d'eau respectivement. Nous allons vérifier ces deux hypothèses.

#### V.3.5.1. Le retard d'hydratation

L'influence des adjuvants sur le retard d'hydratation du ciment est couramment étudiée par deux techniques : le suivi conductimétrique en milieu dilué et la calorimétrie en pâte de ciment [16, 52, 53, 168].

##### V.3.5.1.1. *Etude conductimétrique*

Cette technique est classique pour caractériser les ciments et l'effet des adjuvants sur leur hydratation. La méthode est décrite en Annexe A, et utilisée par de nombreux auteurs [45, 52, 53, 168, 169]. L'effet des éthers de cellulose MHPC J (J1, J2, et J3) sur l'hydratation du ciment gris est reportée sur la Figure V-32. L'allure des courbes est relativement similaire pour les quatre milieux. Deux différences majeures sont notées. La présence des MHPC J1 et J3 a un impact sur la phase de dissolution pure du  $C_3S$ . En effet, l'augmentation instantanée de la conductivité pendant les premiers instants de l'analyse est plus importante pour ces ciments adjuvés. D'autre part, la conductivité maximale avant la chute brutale augmente avec l'ajout d'un polymère et varie d'un éther de cellulose à l'autre. D'après Pourchez, ce résultat indique que la couche de C-S-H est plus épaisse en présence de ce type de polymères [54].

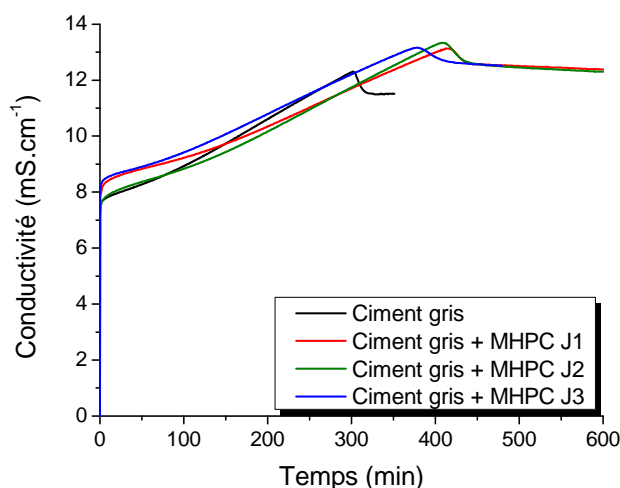


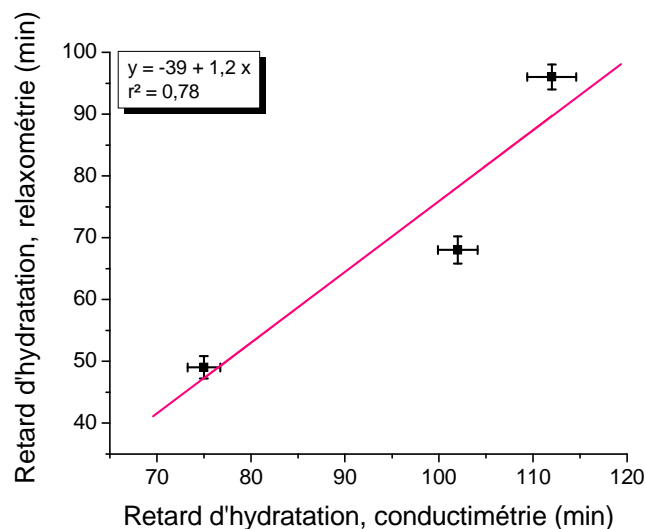
Figure V-32 : Effet des MHPC J sur l'hydratation du ciment en solution de chaux saturée ( $L/S = 20$  ;  $P/C = 0,02$ ).

Le retard engendré par ces trois polysaccharides est déterminé en utilisant, comme point de repère, la précipitation de la portlandite (la conductivité maximale avant la chute brutale). Sachant que pour le ciment seul, la précipitation de la portlandite intervient au bout de 303 minutes d'hydratation, les retards engendrés par les polymères sont reportés dans le Tableau V-5.

**Tableau V-5 : Retard d'hydratation des MHPC J par rapport au ciment seul, en milieu dilué.**

|                                   | MHPC J1 | MHPC J2 | MHPC J3 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| <b>Retard d'hydratation (min)</b> | 112 ± 2 | 102 ± 2 | 75 ± 2  |

Avec la conductimétrie, le retard d'hydratation est estimé grâce à la précipitation d'une seule phase hydratée (la portlandite). En revanche, la relaxométrie mesure une évolution de la surface spécifique de toutes les phases hydratées. Par conséquent, bien que ces deux méthodes n'aient pas le même point de repère ni les mêmes conditions opératoires (rapport E / C et type de ciment), il nous a semblé pertinent de les comparer. La Figure V-33 montre des évolutions parallèles et une corrélation moyenne ( $r^2 = 0,78$ ) lorsque les matériaux adjuvés avec les MHPC J1, J2 et J3 sont comparés.



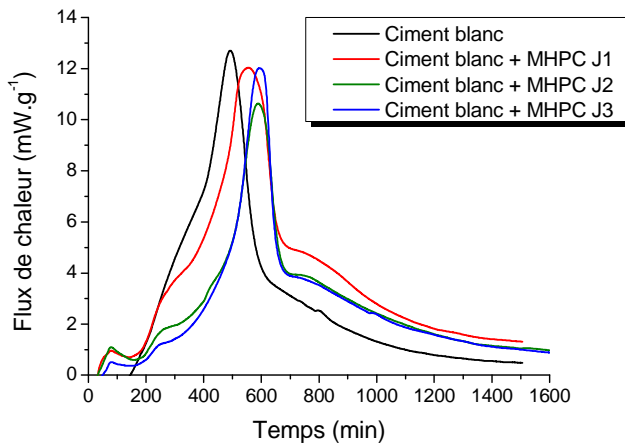
**Figure V-33 : Corrélation entre les retards d'hydratation déterminés en conductimétrie et par relaxométrie à bas champ.**

La corrélation entre la relaxométrie et la conductimétrie n'est pas très bonne. Cependant, les tendances sont similaires : les trois MHPC engendrent des retards d'hydratation décroissants de J1 à J3.

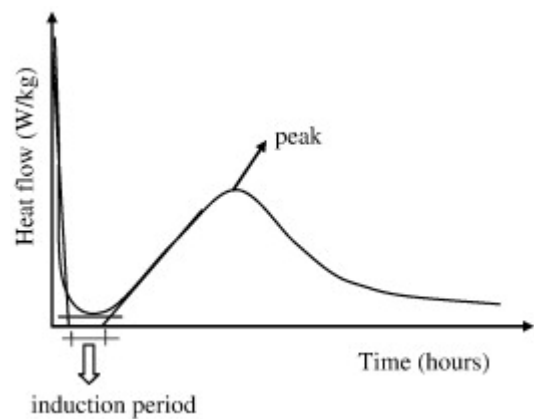
Cependant, les expériences de conductimétrie ont été réalisées en milieu dilué ( $E / C = 20$ ) et avec du ciment gris alors que la relaxométrie est réalisée sur du ciment blanc avec  $E / C = 0,4$ . Ainsi, le suivi de l'hydratation par calorimétrie isotherme est entrepris pour déterminer le retard d'hydratation en pâte de ciment et être dans les mêmes conditions expérimentales que lors des mesures de relaxométrie ( $E / C = 0,4$  et  $P / C = 0,27 \%$ ).

### V.3.5.1.2. Etude par calorimétrie isotherme

Le suivi de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme permet d'établir le pouvoir retardateur d'un adjuvant en pâte de ciment blanc ( $E / C = 0,4$ ). Les analyses sont réalisées après un mélange externe (Figure V-34). Le premier pic exothermique est le pic de mouillage ; il est suivi par la période dormante. Le second pic coïncide avec la précipitation des C-S-H et de la portlandite. Le point de repère pris pour estimer le retard engendré par les MHPC est le point d'intersection entre le plateau correspondant à la période d'induction et la tangente au deuxième pic (Figure V-35) [7, 49, 170]. En effet, dans ses travaux de thèse, Nachbaur a corrélé le flux de chaleur déterminé par calorimétrie avec la prise définie par l'aiguille Vicat (NF EN 196-3, [170]). Il a démontré que le temps de prise initiale mesurée avec le test de Vicat se produit au début de la phase d'accélération du flux de chaleur.



**Figure V-34 : Effet des MHPC J sur l'hydratation du ciment en milieu concentré ( $E / C = 0,4$  ;  $P / C = 0,27 \%$ ).**



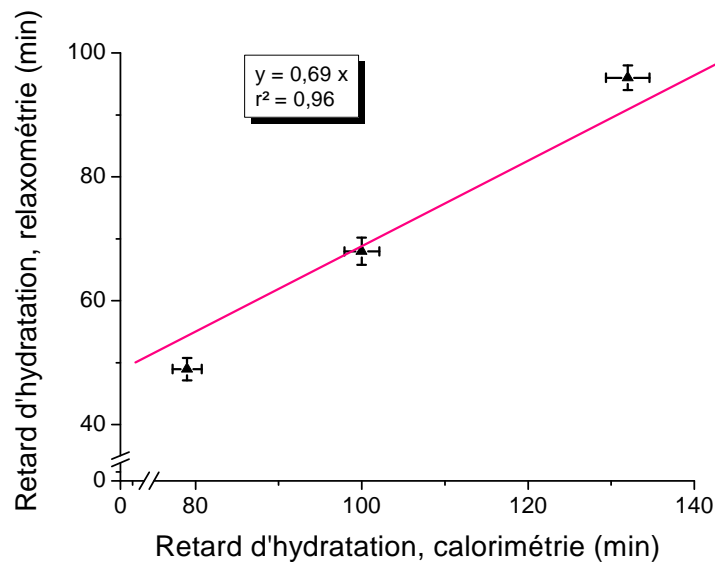
**Figure V-35 : Détermination graphique de la durée de la période dormante, selon Betioli et al. [49].**

Les retards engendrés par les 3 éthers de cellulose sur l'hydratation du ciment blanc sont donnés dans le Tableau V-6.

**Tableau V-6 : Impact des MHPC J sur l'hydratation du ciment en milieu concentré.**

|                                   | MHPC J1 | MHPC J2 | MHPC J3 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| <b>Retard d'hydratation (min)</b> | 132 ± 2 | 100 ± 2 | 79 ± 2  |

Comme pour les mesures de conductimétrie, ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus par relaxométrie à bas champ. La Figure V-36 indique une meilleure corrélation entre les retards obtenus par calorimétrie isotherme et par relaxométrie à bas champ. Cette relation entre ces deux méthodes permet de valider les résultats obtenus en utilisant la relaxométrie à champ variable avec une technique couramment employée pour les matériaux cimentaires.



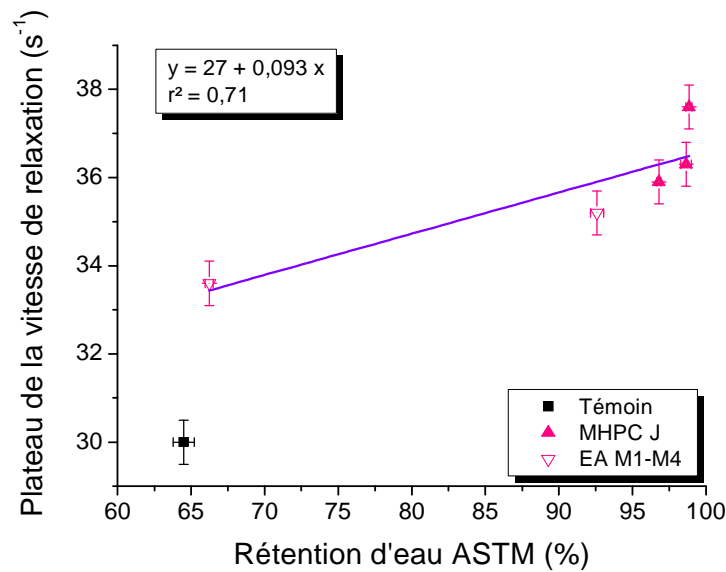
**Figure V-36 : Corrélation entre les retards d'hydratation déterminés par calorimétrie isotherme et par relaxométrie à bas champ.**

En conclusion, grâce à la calorimétrie isotherme, les résultats obtenus par relaxométrie à champ variable ont pu être confirmés. Le suivi du comportement de l'eau au voisinage des interfaces solides permet de caractériser le développement de la surface spécifique et de déterminer le retard d'hydratation du ciment.

### V.3.5.2. La rétention d'eau

#### V.3.5.2.1. *Effet des polymères MHPC J*

Le rapport de quantité d'eau transitoirement à la surface des interfaces, a été extrait des profils de vitesse de relaxation en fonction du temps. Cette valeur peut être associée à la quantité relative d'eau « retenue » au voisinage des interfaces solides. C'est pourquoi, sur la Figure V-37, ces résultats ont été comparés à la rétention d'eau obtenue avec une des méthodes classiques (ASTM C 1506-09) pour les MHPC J. Sur cette figure, les deux éthers d'amidon M1 et M4 sont également ajoutés. Cette figure montre que ces deux méthodes sont en bon accord : plus la rétention d'eau est forte, plus la vitesse de relaxation est élevée.



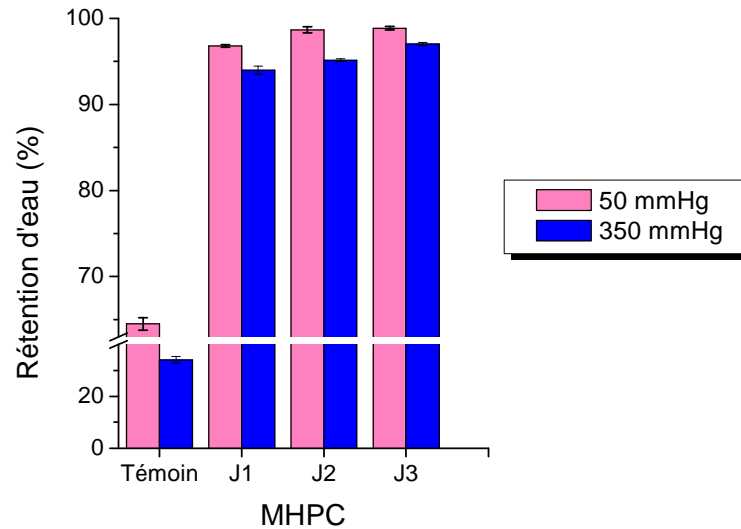
**Figure V-37 : Corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode décrite dans la norme ASTM C 1506-09 et les résultats de relaxométrie à bas champ.**

Pour les rétentions d'eau très fortes (> 99 %), les méthodes classiques ne sont pas capables de différencier deux polymères. En effet, pour la MHPC J3, le point n'est pas aligné avec les 4 autres. Lorsque l'on compare les résultats du ciment adjuvanté avec J2 et celui contenant J3, la valeur maximale de rétention d'eau semble être atteinte (proche de 99 % pour les deux matériaux), alors que la valeur de la vitesse de relaxation est améliorée ( $R_{J2} = 36,3 \text{ s}^{-1}$  et  $R_{J3} = 37,6 \text{ s}^{-1}$ ).

Les capacités de rétention d'eau des mortiers semblent être fortement liées à la quantité d'eau transitoirement aux interfaces des solides. Cependant, pour de fortes valeurs de rétention d'eau, il semble que les techniques classiques (ASTM C 1506-09) ne soient pas assez discriminantes. La relaxométrie quant à elle permet de différencier les polymères même pour des valeurs de rétention d'eau très fortes.



Pour essayer de différencier les rétentions d'eau engendrées par les éthers de cellulose, nous avons modifié les paramètres de la méthode ASTM C 1506-09. La norme préconise une dépression de 50 mmHg pendant l'essai. Cette valeur a été augmentée jusqu'à 350 mmHg pour créer des conditions plus « extrêmes » afin de séparer les polymères induisant des rétentions d'eau supérieures à 99 %. Les résultats sont présentés sur la figure suivante pour les MHPC J.

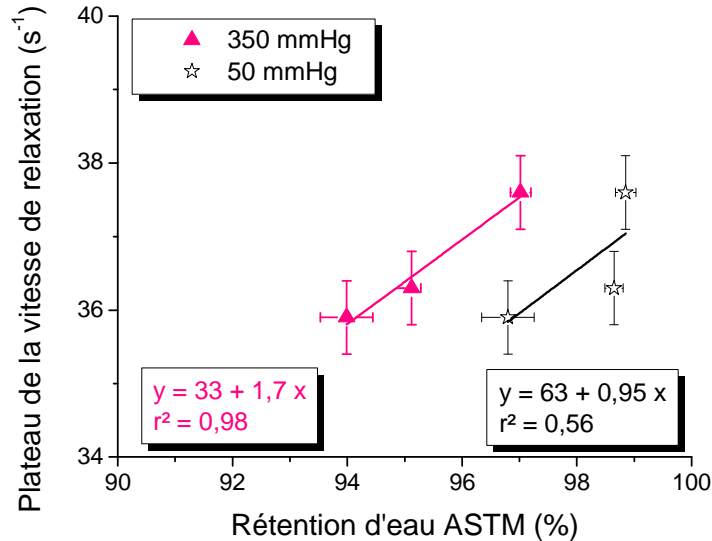


*Figure V-38 : Effet de la dépression sur la rétention d'eau lors des mesures avec la méthode issue de la norme ASTM C 1506-09.*

La Figure V-38 montre que plus la dépression est élevée, plus la rétention est faible. Cet écart est d'autant plus marqué que la capacité à retenir l'eau est faible. Par exemple, pour le témoin, l'écart entre les deux dépressions s'élève à 30 %.

La corrélation entre les mesures réalisées à des dépressions de 350 mmHg et les résultats de relaxométrie montre un bon indice de régression entre ces deux techniques (Figure V-39). Par ailleurs, on note que la corrélation est meilleure pour une dépression plus élevée. Le coefficient de régression est de 0,98 à 350 mmHg et de 0,55 à 50 mmHg.

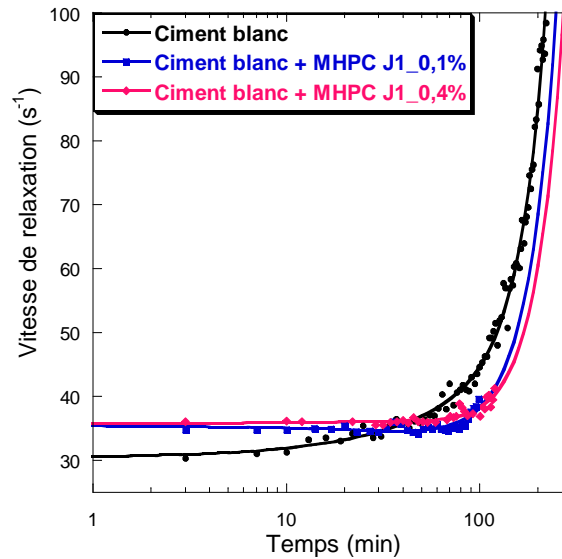
La modification des conditions expérimentales de la méthode issue de la norme ASTM C 1506-09 a permis d'obtenir une meilleure discrimination des résultats de rétention d'eau. Ainsi, nous avons pu corréler la quantité d'eau transitoirement aux interfaces des particules solides à la rétention d'eau du mortier.



**Figure V-39 : Corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode issue la norme ASTM C 1506-09 avec des dépresseurs de 50 et 350 mmHg et les résultats de relaxométrie à bas champ pour les MHPC J1, J2 et J3.**

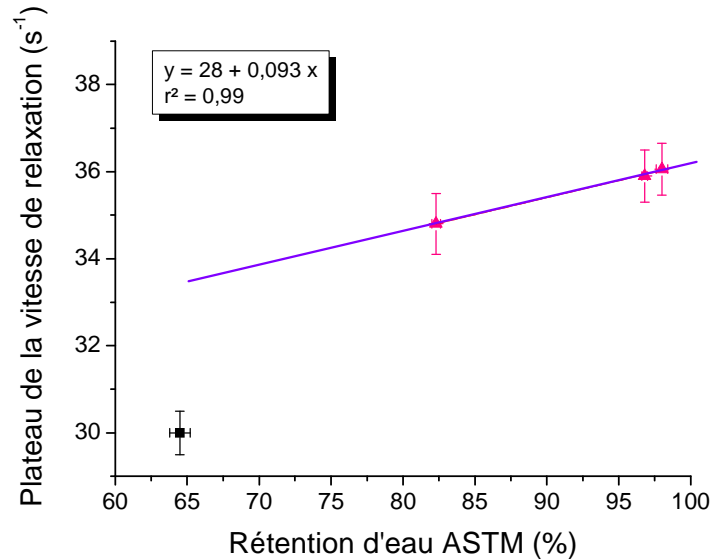
#### V.3.5.2.2. Effet de la concentration en polymère

Pour compléter ces résultats qui sont nouveaux dans ce domaine, nous avons choisi d'étudier l'effet de la concentration en éther de cellulose sur la valeur de la vitesse de relaxation à 10 kHz. La MHPC J1 a été choisie à cet effet. En effet, le paragraphe IV.4.4 a mis en évidence l'effet de la concentration en polymère sur la capacité du mortier à retenir l'eau. Les concentrations étudiées sont les suivantes : 0,1 %, 0,27 % et 0,4 % permettant d'atteindre des capacités de rétention d'eau égales à 82,3 %, 96,8 % et 98,0 % respectivement. Pour une meilleure lisibilité, seuls les profils des vitesses de relaxation pour le ciment seul et les concentrations de 0,1 % et 0,4 % en MHPC J1 sont tracés au cours du temps (Figure V-40).



**Figure V-40 :  $R1 = f(\text{temps})$  pour un ciment blanc et pour 2 pâtes de ciment adjuvanté avec la MHPC J1 à deux concentrations différentes : 0,1 % et 0,4 %.**

Les résultats sont conformes au paragraphe précédent. En augmentant la concentration en polymère, la valeur initiale de la vitesse de relaxation est accrue. Cette augmentation étant similaire à celle observée pour les capacités de rétention d'eau définies précédemment, les résultats des deux techniques sont corrélés (Figure V-41).



**Figure V-41 : Corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode décrite dans la norme ASTM C1506-09 et les résultats de relaxométrie à bas champ - Effet de la concentration en MHPC J1.**

Cette figure montre une très bonne corrélation entre les deux techniques. Ainsi, l'augmentation de la concentration en polymère dans une pâte de ciment améliore la rétention d'eau et augmente la vitesse de relaxation à 10 kHz aux premiers instants. De plus, l'équation

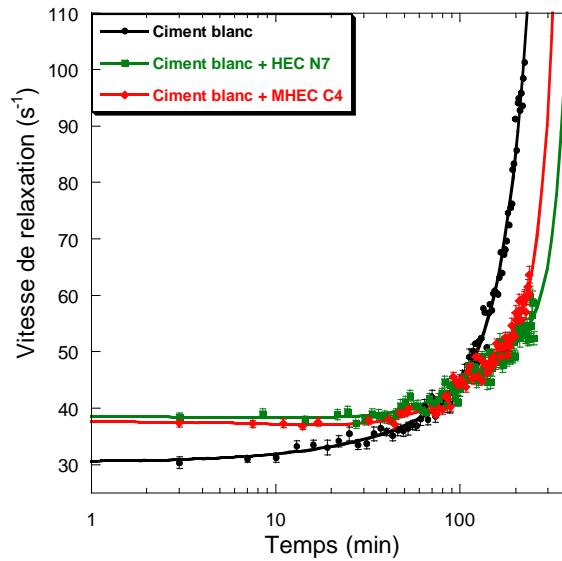
de la régression linéaire est très proche de celle de la Figure V-37. L'augmentation de la vitesse de relaxation peut donc être liée à l'augmentation du nombre de sites capables de se lier à l'eau à la surface.

Une augmentation de la concentration en éther de cellulose a pour effet d'augmenter la quantité d'eau transitoirement présente à la surface des interfaces solides. Cette évolution a été corrélée à la rétention d'eau procurée par ces polymères dans les mortiers. Ainsi, nous avons pu démontrer que, comme pour la rétention d'eau, la masse moléculaire et la concentration en éther de cellulose dans la pâte de ciment sont des paramètres clés influençant la vitesse de relaxation à 10 kHz.

Dans le paragraphe suivant, l'objectif est de connaître l'effet d'une variation de la chimie des éthers de cellulose sur ce paramètre de relaxation.

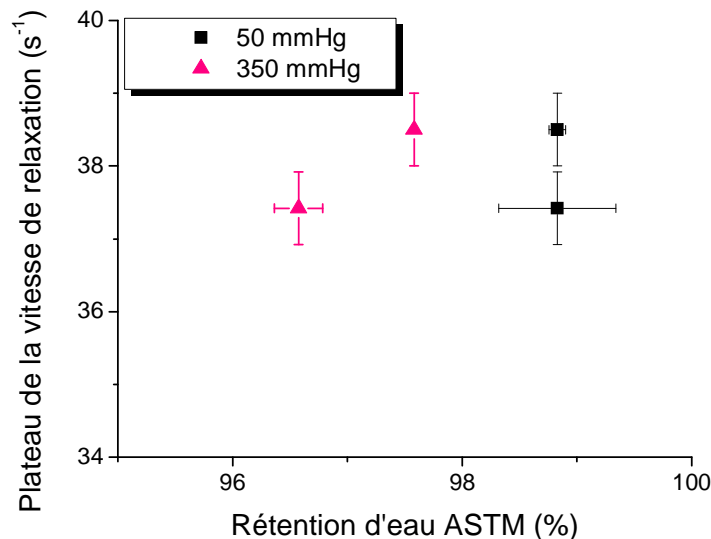
#### V.3.5.2.3. *Effet de la substitution des polymères*

Pour connaître l'effet de la nature de la substitution de l'éther de cellulose sur la quantité d'eau présente aux interfaces, nous avons élargi cette étude avec le HEC H7 et la MHEC C4. Ces deux polymères ont été choisis pour mettre en évidence l'effet des groupements méthoxyles (hydrophobes) présents sur la MHEC et absents sur le HEC. Ces deux adjuvants procurent des rétentions fortes et similaires (98,8 %). L'objectif est de voir si la relaxométrie est capable de différencier ces deux adjuvants. Par ailleurs, grâce à ces polymères, nous avons cherché à étudier l'effet de la présence de groupements hydrophobes pour une même concentration d'éther de cellulose. Les profils sont présentés sur la Figure V-42. Cette figure indique une augmentation de la vitesse de relaxation initiale avec le caractère hydrophile de la molécule. La molécule qui ne possède pas de groupements méthoxyles (HEC H7) possède la plus grande valeur de  $R_1$  initiale, c'est-à-dire la plus grande capacité à retenir l'eau lors d'un contact avec un support.



**Figure V-42 :  $R_1 = f(\text{temps})$  pour un ciment blanc et pour 2 pâtes de ciment adjuvanté avec les HEC N7 et MHEC C4.**

D'après la relaxométrie à bas champ, le HEC N7 est un meilleur « rétenteur » d'eau que la MHEC C4. Ces résultats sont en accord avec les résultats de rétention d'eau obtenus à dépression plus élevée (350 mmHg). La Figure V-43 montre que les deux méthodes procurent des tendances similaires. La relaxométrie permet donc de déterminer le meilleur rétenteur d'eau alors que les méthodes classiques (DIN ou ASTM à 50 mmHg) fournissent des valeurs identiques.



**Figure V-43 : Effet de la dépression sur la corrélation entre les rétentions d'eau déterminées selon la méthode décrite dans la norme ASTM C1506-09 et les résultats de relaxométrie à bas champ pour le HEC N7 et la MHEC C4.**

Par ailleurs, l'évolution des profils dans le temps montre que ces deux dérivés celluloseux retardent l'hydratation du ciment. La courbe obtenue pour le HEC N7 étant

translatée vers des temps plus longs, nous pouvons conclure que ce HEC retarde plus l'hydratation que la MHEC C4. Ces résultats sont en accord avec ceux de la conductimétrie indiquant un temps de précipitation de la portlandite plus important pour le HEC H7 que pour la MHEC C4.

Quand on augmente la teneur de substitution ( $\text{CH}_3$ ), la valeur de la vitesse de relaxation initiale est diminuée, la capacité de rétention d'eau déterminée par la relaxométrie est donc plus faible. Cette technique permet donc de différencier deux polymères procurant la même rétention d'eau. Ces résultats montrent bien la sensibilité de cette méthode à la nature chimique des molécules d'éthers de cellulose.

### **V.3.6. Conclusions sur la relaxométrie RMN**

La relaxation magnétique nucléaire est un outil particulièrement adapté à l'observation des propriétés microscopiques des ciments. Les expériences de relaxation RMN à champ variable que nous avons réalisées consistent à mesurer l'évolution temporelle au jeune âge de la surface spécifique d'une pâte de ciment. L'objectif était de tenter d'expliquer le(s) mécanisme(s) de rétention d'eau des éthers de cellulose utilisés dans les mortiers.

En utilisant plusieurs polymères, nous avons pu mettre en évidence que l'éther de cellulose ne modifie pas la dynamique des espèces protonées mobiles à la surface des interfaces solides.

Le coefficient de diffusion de translation à la surface des interfaces solides est identique que ce soit en pâte de ciment seul ou en pâte de ciment adjuvanté. Cette conclusion est majeure et totalement nouvelle dans ce domaine. Elle permet de compléter l'étude en RMN à gradient de champ pulsé et de conclure que les éthers de cellulose ne modifient ni le coefficient de diffusion volumique, ni le coefficient de diffusion surfacique de l'eau.

La spectroscopie RMN n'a pas assez de sensibilité pour détecter la présence de 0,27 % d'adjuvant par rapport aux signaux du proton de l'eau introduite dans le ciment. Ceci limite l'intérêt de la spectroscopie RMN du proton pour suivre l'effet de l'adjuvantation des ciments. Par contre, on a pu voir une très grande sensibilité de la relaxométrie magnétique nucléaire à champ variable aux effets de l'adjuvantation des ciments. En effet, même un ajout de 0,1 % d'adjuvant peut être discerné.

Aux faibles fréquences, l'étude de la vitesse de relaxation spin-réseau en fonction du temps permet de caractériser la surface spécifique développée par les hydrates (principalement des C-S-H) au cours de l'hydratation. Cette technique permet de quantifier le retard d'hydratation des éthers de cellulose et de voir que les résultats sont assez bien corrélés à ceux obtenus avec les méthodes classiques (calorimétrie).

D'autre part, comme les adjuvants n'ont pas (ou très peu) d'effet sur la valeur du coefficient de diffusion de surface, la vitesse de relaxation est donc liée à la quantité de molécules d'eau à la surface des interfaces solides. Nous avons ainsi pu corréler la valeur de la vitesse de relaxation à la capacité de rétention d'eau des mortiers.

Deux effets sont visibles par la relaxométrie magnétique nucléaire. D'un point de vue quantitatif, l'effet de la concentration en EC sur les courbes  $R_{1,surface} = f(t)$  a pu être mis en évidence. Plus la teneur en polymère est importante, plus la quantité d'eau transitoirement à la

surface des interfaces solide / liquide est importante. D'autre part, qualitativement, l'effet des groupements hydrophiles / hydrophobes a été partiellement étudié avec deux molécules. Plus la quantité de groupements hydrophobes ( $\text{CH}_3$ ) augmente, plus l'eau « retenue » au voisinage des interfaces est faible. Ces observations montrent bien que les modifications drastiques engendrées dans les pâtes de ciment par les adjuvants se font aux niveaux des interfaces des solides.



#### **V.4. Conclusions du chapitre**

Ce chapitre a permis de présenter la RMN et son application dans les matériaux cimentaires. Cette technique apparaît comme un outil complet de caractérisation. En effet, il est possible de suivre un même échantillon au cours du temps de manière non invasive. La puissance de cette technique réside dans la double caractérisation du matériau :

✓ avec l'**imagerie** : malgré les limitations de signal et de durée de temps de relaxation liées aux matériaux cimentaires, il est possible d'effectuer des profils d'intensité (informations souvent quantitatives) permettant de suivre les mouvements d'eau dans les pâtes de ciment. Cette technique a permis de démontrer que les éthers de cellulose n'ont aucun effet sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau en volume. L'effet de ces polymères sur la rétention d'eau lors du contact entre une pâte de ciment et un support a également été évalué ;

✓ avec la **relaxation** : la mesure des vitesses de relaxation permet de caractériser la surface spécifique et d'en suivre l'évolution au cours du temps. Les adjuvants ne modifient pas l'évolution de la surface spécifique au cours du temps. De plus, grâce à cette technique, le coefficient de diffusion de l'eau transitoirement à la surface des interfaces solides a été déterminé. Nous avons prouvé que les adjuvants testés ne le modifient pas.

Le couplage relaxation et imagerie permet une approche originale d'investigation des matériaux cimentaires. Il donne la possibilité de répondre à de nombreuses problématiques liées à ces matériaux telles que l'évolution des coefficients de diffusion en volume et en surface (juste après gâchage), mais aussi d'amorcer la compréhension des mécanismes de rétention d'eau.

Cette étude permet donc de répondre à la problématique posée en début de chapitre concernant l'effet barrière de diffusion des polymères dans les matériaux cimentaires à l'état frais. La RMN a montré que les polysaccharides de l'étude n'influencent pas la diffusion de l'eau dans les pâtes de ciment que ce soit en volume ou à la surface des interfaces solides. Cette hypothèse peut donc être éliminée dans les mécanismes de rétention d'eau dans les mortiers à l'état frais. En revanche, la relaxométrie RMN a mis en évidence l'effet des adjuvants sur la quantité d'eau relative transitoirement présente à la surface des grains. Cette eau semble jouer un rôle majeur dans les mécanismes de rétention d'eau dans les mortiers adjuvantés.

# Conclusion générale

L'objectif de ce projet était d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interactions des éthers de cellulose présents dans les mortiers, notamment du point de vue de la rétention d'eau. En effet, ces adjuvants représentent une part importante du coût de production des mortiers. La connaissance de l'action des dérivés cellulosiques est donc primordiale pour le monde industriel.

Aujourd'hui, les éthers de cellulose sont des adjuvants très couramment utilisés pour la formulation des mortiers. Sachant qu'ils retardent l'hydratation du ciment, ils sont choisis pour améliorer la maniabilité, la résistance au délavage et les propriétés de rétention d'eau des matériaux cimentaires. En revanche, leur(s) mécanisme(s) d'action demeure(nt) mal compris. Ce travail avait donc un double enjeu : mettre en évidence les paramètres physico-chimiques de ces polysaccharides ayant un rôle clé, et améliorer la connaissance des interactions entre ces polymères et la matrice cimentaire à l'état frais.

Grâce à un large panel d'éthers de cellulose, l'effet de la masse moléculaire et des deux paramètres de substitution a pu être analysé. Cette étude a montré une influence primordiale de la masse moléculaire. La capacité à retenir l'eau du mortier est d'autant plus forte que la masse moléculaire du polymère est élevée. Néanmoins, un seuil a été identifié à partir duquel la rétention d'eau est indépendante de la masse moléculaire. Ce seuil n'a pas pu être déterminé avec précision pour toutes les familles de dérivés cellulosiques.

En revanche, la substitution des éthers de cellulose semble être un paramètre mineur. Il serait tout de même important de compléter cette étude sur les paramètres de substitution. Le large panel n'a pas toujours permis d'établir des conclusions avec un nombre suffisant de molécules.

A cause de l'origine de la cellulose, la taille et la morphologie des particules de ses dérivés peuvent être très variables. Notre étude a révélé l'importance de ces paramètres sur la dissolution des polymères et donc sur la rétention d'eau des mortiers. L'effet est d'autant plus marqué pour les mortiers ayant une rétention d'eau moyenne.

Les éthers de cellulose confèrent aux mortiers d'excellentes propriétés de rétention d'eau lors d'un contact avec un support (sol, mur..). Cependant, ces adjuvants ne jouent aucun rôle sur la rétention d'eau vis-à-vis du séchage. Au contraire, en présence de ceux-ci, la quantité d'eau évaporée est plus importante. Le retard d'hydratation et la microstructure de la pâte semblent être à l'origine des résultats observés.

Pour comprendre les mécanismes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers, deux hypothèses ont été approfondies :

Le comportement rhéologique du mortier est-il à l'origine de sa capacité à retenir l'eau ?

Grâce à la rhéologie systémique et au choix des meilleures conditions expérimentales (mobile, régime), les propriétés des mortiers de ce travail ont été caractérisées. Dans une famille d'éthers de cellulose homologues (paramètres de substitution identiques), la rétention d'eau du matériau augmente avec sa consistance. Cependant, la relation n'est pas aussi évidente. A même consistance, les valeurs de rétention d'eau peuvent être éloignées. D'autres polysaccharides, tels que les éthers d'amidon, apportent un effet viscosant aux mortiers sans induire de bonnes capacités de rétention d'eau. Ainsi, d'autres phénomènes entrent en jeu et doivent être pris en compte.

Les éthers de cellulose forment-ils une barrière de diffusion à l'eau ?

Les dérivés cellulosiques sont couramment employés en galénique car, en présence d'eau, ils sont capables de former des hydrogels ou des films. Ces derniers pourraient donc générer une résistance au transfert d'eau, contribuant ainsi aux excellentes propriétés de rétention d'eau du mortier adjuvanté. En utilisant la résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé (haut champ) et la relaxométrie RMN à champ variable (bas champ), la mobilité de l'eau en milieu cimentaire a pu être suivie en volume et à la surface des solides, respectivement. Que ce soit à l'échelle macroscopique (volume) ou microscopique (surface), la diffusion de l'eau n'est pas perturbée par la présence d'éther de cellulose. Malgré la formation de structures associatives, les mailles de celles-ci sont trop larges pour modifier les mouvements d'eau.

La relaxométrie RMN à champ variable a cependant permis de montrer que la quantité d'eau transitoirement à la surface des interfaces solides est un paramètre clé dans les mécanismes de rétention d'eau induite par les éthers de cellulose. Plus cette quantité est grande, meilleure sera la capacité de rétention d'eau du matériau cimentaire lors d'un contact avec un support.

# Perspectives

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Ce projet a permis de révéler les paramètres physico-chimiques clés des éthers de cellulose ayant un effet sur la rétention d'eau des mortiers. Cependant, malgré un large nombre de molécules, l'influence de certains paramètres (tels que le type de substitution) reste mal identifiée. Il serait donc pertinent de poursuivre cette étude avec des dérivés cellulose dont les paramètres structuraux sont parfaitement maîtrisés.

Ce projet a apporté des réponses en termes de mécanismes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers mais ne l'a pas totalement élucidée. Il a même permis de mettre en avant de nouvelle hypothèse. Afin de pouvoir maîtriser l'emploi de ce type d'adjuvants et d'être capable de choisir une molécule en fonction de l'application, il apparaît primordial de poursuivre les recherches dans ce domaine.

Ce travail a mis en évidence l'effet des dérivés cellulose sur le séchage des mortiers. Cependant, ces résultats méritent d'être approfondis dans le but d'améliorer la connaissance des mécanismes d'action de ces adjuvants sur le séchage des matériaux.

Aujourd'hui, d'autres adjuvants tels que les gommes naturelles et leurs dérivés sont également employés par le milieu industriel comme agents rétenteurs d'eau. L'étude de ce type de molécules permettrait d'élargir les connaissances dans ce domaine. De plus, elle pourrait apporter des informations complémentaires sur les mécanismes d'interactions entre la matrice cimentaire et ces polysaccharides.

Par ailleurs, pour approfondir les connaissances sur ce sujet, il serait important d'étudier l'effet du type de ciment et de sa composition sur l'aptitude à retenir l'eau du mortier.



# Références bibliographiques

- [1] *Infociments : Industrie cimentière française.* disponible sur : <<http://www.infociments.fr/>> (date de consultation : 2010).
- [2] *Site des mortiers, animé par le Syndicat national des mortiers industriels (SNMI).* disponible sur : <<http://www.desmortiersdesidees.com/>> (date de consultation : 2010).
- [3] EN 197-1. *Cement. Part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements.* (2001).
- [4] NF EN 13139. *Granulats pour mortiers - Spécifications des caractéristiques des granulats et fillers utilisés dans les mortiers.* (2003).
- [5] NF EN 12620. *Granulats pour bétons hydrauliques et mortiers.* (2008).
- [6] NF EN 934-2. *Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage.* (2009).
- [7] H.F.W. Taylor. *Cement Chemistry, 2nd edition.* Academic Press Thomas Telford (1997).
- [8] P.A. Claisse, P. Lorimer, M. Al Omari. *Workability of cement pastes.* ACI Mater. J., **98** (6) (2001).
- [9] N. Roussel. *Correlation between yield stress and slump: comparison between numerical simulations and concrete rheometers results.* Mat. Struct., **39** (4) (2006).
- [10] NF DTU 26.1. *Travaux d'enduits de mortiers.* (2008).
- [11] A. Nonat, J. C. Mutin, X. Lecoq, S. P. Jiang. *Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements.* Solid State Ionics, **101-103** (Part 2) (1997).
- [12] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat. *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation.* Journal of Crystal Growth, **200** (3-4) (1999).
- [13] I. Odler, H. Dörr. *Early hydration of tricalcium silicate I. Kinetics of the hydration process and the stoichiometry of the hydration products.* Cem. Concr. Res., **9** (2) (1979).
- [14] I. Odler, H. Dörr. *Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period.* Cem. Concr. Res., **9** (3) (1979).
- [15] P. Barret, D. Bertrandie. *Fundamental hydration kinetics features of the major cement constituents - CA<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> and béta-CA<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.* J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., **83** (11-12) (1986).
- [16] V.S. Ramachandran. *Concrete admixtures handbook, Second Edition.* Noyes Publications (1995).
- [17] S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat. *Early C<sub>3</sub>A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate.* Cem. Concr. Res., **39** (11) (2009).
- [18] E. Breval. *C<sub>3</sub>A hydration.* Cem. Concr. Res., **6** (1) (1976).
- [19] Sandrine Garrault. *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium pendant l'hydratation du silicate tricalcique et bicalcique.* Thèse de doctorat. Université de Bourgogne (1998),
- [20] André Nonat. *The structure and stoichiometry of C-S-H.* Cem. Concr. Res., **34** (9) (2004).
- [21] C. Jolicoeur, M.-A. Simard. *Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts.* Cem. Concr. Comp., **20** (2-3) (1998).

- [22] M. Vénuat. *Adjuvants et traitements*. M. Venuat (1984).
- [23] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. *Comprehensive Cellulose Chemistry - Volume 1: Fundamentals and analytical methods*. Wiley-VCH (1998).
- [24] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. *Comprehensive Cellulose Chemistry - Volume 2: Functionalization of Cellulose*. Wiley-VCH (1998).
- [25] S. Richardson, L. Gorton. *Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives*. *Analytica Chimica Acta*, **497** (1-2) (2003).
- [26] G. Bartelmus, R. Ketterer. *Die Analytik von Celluloseäthergruppen*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **286** (3) (1977).
- [27] Ashland - Division Aqualon. disponible sur : <<http://www.aqualon.ashland.com/>> (date de consultation : 2010).
- [28] M. Fontanille, Y. Gnanou. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod (2002).
- [29] C. Clasen, W.-M. Kulicke. *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*. *Prog. Polym. Sci.*, **26** (9) (2001).
- [30] R.L. Whistler, J.N. BeMiller. *Industrial gums, polysaccharides and their derivatives*. Academic Press (1973).
- [31] R.L. Feller, M. Wilt. *Evaluation of cellulose ethers for conservation*. Getty Conservation Institute (1990).
- [32] D.F. Evans, H. Wennerström. *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*. Wiley-VCH (1999).
- [33] Catherine Esquenet. *Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs*. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier de Grenoble (2003), 155 p.
- [34] Sabrina Paillet. *Polyélectrolytes associatifs: Synthèse, Caractérisation, Propriétés en Ecoulement et Application pétrolière*. Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de L'Adour (2009), 230 p.
- [35] C. Carotenuto, N. Grizzuti. *Thermoreversible gelation of hydroxypropylcellulose aqueous solutions*. *Rheologica Acta*, **45** (4) (2006).
- [36] S. Guido. *Phase behavior of aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose*. *Macromolecules*, **28** (13) (1995).
- [37] L.-M. Zhang. *Cellulosic associative thickeners*. *Carbohydr. Polym.*, **45** (1) (2001).
- [38] J.M. Herrero-Martínez, P.J. Schoenmakers, Wim Th. Kok. *Determination of the amylose-amylopectin ratio of starches by iodine-affinity capillary electrophoresis*. *Journal of Chromatography A*, **1053** (1-2) (2004).
- [39] A.M.L. Huijbrechts. *Multifunctional starch derivatives: synthesis, characterization and properties*. Thèse de doctorat. Wageningen University, The Netherlands (2008), 135 p.
- [40] M. Gudmundsson. *Retrogradation of starch and the role of its components*. *Thermochimica Acta*, **246** (2) (1994).
- [41] J. Pal, R.S. Singhal, P.R. Kulkarni. *A comparative account of conditions of synthesis of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch*. *Carbohydr. Polym.*, **43** (2) (2000).
- [42] H.R. Kim, A.C. Eliasson. *The influence of molar substitution on the thermal transition properties of hydroxypropyl potato starches*. *Carbohydr. Polym.*, **22** (1) (1993).
- [43] A.M.L. Huijbrechts, M. Desse, T. Budtova, M.C.R. Franssen, G.M. Visser, C.G. Boeriu, E.J.R. Sudhölter. *Physicochemical properties of etherified maize starches*. *Carbohydr. Polym.*, **74** (2) (2008).
- [44] Arnaud Peschard. *Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-polysaccharides*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2003), 196 p.

- [45] A. Peschard, A. Govin, P. Grosseau, B. Guilhot, R. Guyonnet. *Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages*. Cem. Concr. Res., **34** (11) (2004).
- [46] A. Peschard, A. Govin, J. Pourchez, E. Fredon, L. Bertrand, S. Maximilien, B. Guilhot. *Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension*. J. Eur. Ceram. Soc., **26** (8) (2006).
- [47] Jean-Luc Wolf. *Valorisation des amidons et des amidons modifiés comme adjuvants des mortiers et des bétons*. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1996), 243 p.
- [48] J.L. Wolf, J. Pera. *Valorization of Modified Starch in Mortars*. 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, **195** (2000).
- [49] A.M. Betioli, P.J.P. Gleize, D.A. Silva, V.M. John, R.G. Pileggi. *Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry*. Cem. Concr. Res., **39** (5) (2009).
- [50] D.A. Alderman, P.J.M. Monteiro. *The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy*. Cem. Concr. Res., **36** (8) (2006).
- [51] E. Knapen, D. Van Gemert. *Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers*. Cem. Concr. Res., **39** (1) (2009).
- [52] J. Pourchez, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Ruot. *HEC influence on cement hydration measured by conductometry*. Cem. Concr. Res., **36** (9) (2006).
- [53] J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, F. Vallée. *HPMC and HEMC influence on cement hydration*. Cem. Concr. Res., **36** (2) (2006).
- [54] Jérémie Pourchez. *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2006), 285 p.
- [55] H.J. Weyer, I. Müller, B. Schmitt, D. Bosbach, A. Putnis. *Time-resolved monitoring of cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **238** (1-4) (2005).
- [56] Ingo Müller. *Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration*. Thèse de doctorat. Universitätsverlag Karlsruhe (2006), 110 p.
- [57] N.L. Thomas, J.D. Birchall. *The retarding action of sugars on cement hydration*. Cem. Concr. Res., **13** (6) (1983).
- [58] M.C. Garci Juenger, H.M. Jennings. *New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes*. Cem. Concr. Res., **32** (3) (2002).
- [59] S. Chandra, P. Flodin. *Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration*. Cem. Concr. Res., **17** (6) (1987).
- [60] Y. Ohama. *Polymer-based admixtures*. Cem. Concr. Comp., **20** (2-3) (2-3) (1998).
- [61] J. Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, B. Ruot. *Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration*. Cem. Concr. Res., **36** (7) (2006).
- [62] P. Coussot, C. Ancy. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP Sciences (1999).
- [63] P.F.G. Banfill. *Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials*. Const. Build. Mater., **8** (1) (1994).
- [64] W.M. Herschel, R. Bulkley. *Measurements of consistency as applied to rubber-benzene solutions*. Am. Soc. Test. Mat., **Proc. 26** (1926).
- [65] B. Ildefonse, C. Allain, P. Coussot. *Des grands écoulements naturels à la dynamique*



- du tas de sable*. Editions Quae (1997).
- [66] A. Yahia, K.H. Khayat. *Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout*. Cem. Concr. Res., **31** (5) (2001).
- [67] M. Nehdi, M.-A. Rahman. *Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction*. Cem. Concr. Res., **34** (11) (2004).
- [68] R. Shaughnessy, P. E. Clark. *The rheological behavior of fresh cement pastes*. Cem. Concr. Res., **18** (3) (1988).
- [69] C.K. Park, M.H. Noh, T.H. Park. *Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures*. Cem. Concr. Res., **35** (5) (2005).
- [70] C.F. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill. *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete*. Cem. Concr. Res., **31** (2) (2001).
- [71] G.H. Tattersall, P.F.G. Banfill. *The rheology of fresh concrete*. Pitman Advanced Pub. Program (1983).
- [72] N. Mikanovic, C. Jolicoeur. *Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes*. Cem. Concr. Res., **38** (7) (2008).
- [73] R.J. Flatt, I. Schober, E. Rhaepael, E. Lesniewska, C. Plassard. *Polymer Physics and Superplasticizers*. Proceedings of the 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete - Séville, Espagne, (2009).
- [74] R.J. Flatt, Y.F. Houst. *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. Cem. Concr. Res., **31** (8) (2001).
- [75] M. Lachemi, K.M.A. Hossain, V. Lambros, P.-C. Nkinamubanzi, N. Bouzoubaâ. *Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste*. Cem. Concr. Res., **34** (2) (2004).
- [76] K.H. Khayat. *Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials - An overview*. Cem. Concr. Comp., **20** (2-3) (1998).
- [77] H. Paiva, L.M. Silva, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira. *Effects of a water-retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar*. Cem. Concr. Res., **36** (7) (2006).
- [78] H. Paiva, L.P. Esteves, P.B. Cachim, V.M. Ferreira. *Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents*. Const. Build. Mater., **23** (2) (2009).
- [79] M.P. Seabra, H. Paiva, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira. *Admixtures effect on fresh state properties of aerial lime based mortars*. Const. Build. Mater., **23** (2) (2009).
- [80] K.M. Green, M.A. Carter, W.D. Hoff, M.A. Wilson. *The effects of lime and admixtures on the water-retaining properties of cement mortars*. Cem. Concr. Res., **29** (11) (1999).
- [81] V. Kontogiorgos, H. Vaikousi, A. Lazaridou, C.G. Biliaderis. *A fractal analysis approach to viscoelasticity of physically cross-linked barley [beta]-glucan gel networks*. Coll. Surf. B: Biointerf., **49** (2) (2006).
- [82] Tania Goto. *Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex*. Thèse de doctorat. Université Paris VI - Pierre et Marie Curie (2006), 206 p.
- [83] A. Leemann, F. Winnefeld. *The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete*. Cem. Concr. Comp., **29** (5) (2007).
- [84] M.C. Vieira, D. Klemm, L. Einfeldt, G. Albrecht. *Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides*. Cem. Concr. Res., **35** (5) (2005).
- [85] X. Ouyang, X. Jiang, X. Qiu, D. Yang, Y. Pang. *Effect of molecular weight of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde condensate on the properties of cementitious system*. Cem. Concr. Res., **39** (4) (2009).

- [86] A. Izaguirre, J. Lanas, J.I. Álvarez. *Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars*. Carbohydrate Polymers, **80** (1) (2010).
- [87] Y. Sebaibi, R. M. Dheilly, M. Queneudec. *Study of the water-retention capacity of a lime-sand mortar: Influence of the physicochemical characteristics of the lime*. Cem. Concr. Res., **33** (5) (2003).
- [88] Yahya Sebaibi. *Influence d'une chaux magnésienne de type "S" sur les propriétés d'un mortier de ciment Portland, comparaison avec d'autres chaux*. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000), 156 p.
- [89] M.U.K. Afridi, Y. Ohama, M.Z. Iqbal, K. Demura. *Water retention and adhesion of powdered and aqueous polymer-modified mortars*. Cem. Concr. Comp., **17** (2) (1995).
- [90] H.B. Wagner. *Polymer modification of portland-cement systems*. Chemtech, (FEB) (1973).
- [91] Carl-Magnus Capener. *Properties of modern rendering systems based on mineral binders*. Thèse de doctorat. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2007), 182 p.
- [92] C.M. Capener. *Properties of modern rendering systems based on mineral binders modified by organic admixtures*. Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II, (2009).
- [93] J. Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, P. Grosseau. *Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials*. Cem. Concr. Res., **40** (2) (2010).
- [94] S. Hucko. *Hot climate render additive*. Proceedings of the V SBTA (Simpósio Brasileiro De Tecnologia Das Argamassas), São Paulo, Brazil, (2003).
- [95] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh. *Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars*. Cem. Concr. Res., **35** (1) (2005).
- [96] A. De Gasparo, M. Herwegh, R. Zurbriggen, K. Scrivener. *Quantitative distribution patterns of additives in self-leveling flooring compounds (underlayments) as function of application, formulation and climatic conditions*. Cem. Concr. Res., **39** (4) (2009).
- [97] M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith. *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*. Analytical Chemistry, **28** (3) (1956).
- [98] B. Ruot, T. Goto, J. Pourchez. *Some aspects of cellulose ethers and latexes influence on the properties of cement-based materials - Examples of results obtained within the CReM*. Proceedings of the VII SBTA (7<sup>o</sup> Symposio Brasileiro De Tecnologia Das Argamassas), (2007).
- [99] EN 196-1. *Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength*. (2006).
- [100] Standard DIN 18555-7. *Testing of mortars containing mineral binders; part 7: Determination of water retentivity of freshly mixed mortar by the filter plate method*. Deutsches Institut für Normung (2000).
- [101] Standard C1506-09. *Standard test Method fo Water Retention of Hydraulic Cement-Based Mortars and Plasters*. Am. Soc. Test. Mat. (2009).
- [102] Franck Vallée. *Durabilité des composites polymères / ciment : application au cas des enduits minces sur isolants*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble (1999), 206 p.
- [103] CSTB. *Certificat CSTBat - Mortiers-colle de montage pour maçonnerie*. CSTBat R.T. 21 - Annexe 7 (1999).
- [104] J.M. Piau, M. Piau. *Le prix Maurice COUETTE du GFR*. Rhéologie, **8** (2005).
- [105] L. Choplin, P. Marchal. *La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits*. Rhéologie, **12** (2007).
- [106] E.O. Stejskal, J.E. Tanner. *Spin diffusion measurements - Spin echoes in presence of*

- time-dependent field gradient*. J. Chem. Phys., **42** (1) (1965).
- [107] E.L. Hahn. *Spin echoes*. Phys. Rev., **80** (4) (1950).
- [108] H.Y. Carr, E.M. Purcell. *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*. Phys. Rev., **94** (3) (1954).
- [109] F.P. Duval, P. Porion, H. Van Damme. *Microscale and Macroscale Diffusion of Water in Colloidal Gels. A Pulsed Field Gradient and NMR Imaging Investigation*. J. Phys. Chem. B, **103** (27) (1999).
- [110] T.C. King, C.M. Dobson, S.A. Rodger. *Hydration of tricalcium silicate with D2O*. J. Mater. Sci. Lett., **7** (8) (1988).
- [111] F. Noack. *NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., **18** (3) (1986).
- [112] A.G. Redfield, W. Fite, H.E. Bleich. *Precision high speed current regulators for occasionally switched inductive loads*. Rev. Sci. Instrum., **39** (5) (1968).
- [113] R. Kimmich, E. Anordo. *Field-cycling NMR relaxometry*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., **44** (3-4) (2004).
- [114] F. Noack. *Basic and novel aspects of NMR field-cycling spectroscopy*. Universität Stuttgart, Physikalisches Institut, (1993).
- [115] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, C.J. Haecker, O.M. Jensen. *Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials*. Cem. Concr. Res., **29** (10) (1999).
- [116] D.A. Alderman. *A review of cellulose ethers in hydrophilic matrices for oral controlled-release dosage forms*. International Journal of Pharmaceutical Technology and Product Manufacture, **5** (3) (1984).
- [117] *Tylovis - thickener for building industry*. Document Interne SE-Tylose, (2007).
- [118] H.A. Barnes, Q.D. Nguyen. *Rotating vane rheometry -- a review*. J. Non-Newton. Fluid, **98** (1) (2001).
- [119] F. Larrard, C.F. Ferraris, T. Sedran. *Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material*. Mat. Struct., **31** (7) (1998).
- [120] K.H. Khayat. *Effects of antiwashout admixtures on fresh concrete properties*. ACI Mater. J., **92** (2) (1995).
- [121] M. Collepardi. *Self compacting concrete: What is new?* In Proceedings of Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures In Concrete, Berlin, Germany, (2003).
- [122] L. Nachbaur, J.C. Mutin, A. Nonat, L. Choplin. *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*. Cem. Concr. Res., **31** (2) (2001).
- [123] A. Ait-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A.S. Chrissemant, M. Bousmina. *Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy*. Can. J. Chem. Eng., **80** (6) (2002).
- [124] K.H. Khayat, A. Yahia. *Effect of Welan Gum-High-Range Water Reducer Combinations on Rheology of Cement Grout*. ACI Materials Journal, **94** (5) (1997).
- [125] A. Yahia, K.H. Khayat. *Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture*. Materials and Structures, **36** (6) (2003).
- [126] M. Sonebi. *Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash*. Cem. Concr. Res., **36** (9) (2006).
- [127] G.K. Batchelor. *The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles*. Journal of Fluid Mechanics, **83** (1977).
- [128] S.M.C. Silva, F.V. Pinto, F.E. Antunes, M.G. Miguel, J.J.S. Sousa, A.A.C.C. Pais. *Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions*. J. Colloid Interf. Sci., **327** (2) (2008).

- [129] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès. *Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars*. Cem. Concr. Res., **41** (1) (2011).
- [130] Lionel Bertrand. *Etude de l'adhérence de l'enduit sur une pierre de tuffeau*. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2004), 184 p.
- [131] J.L. Ford. *Thermal analysis of hydroxypropylmethylcellulose and methylcellulose: powders, gels and matrix tablets*. International Journal of Pharmaceutics, **179** (2) (1999).
- [132] C.B. McCrystal, J.L. Ford, A.R. Rajabi-Siahboomi. *Water distribution studies within cellulose ethers using differential scanning calorimetry. 1. Effect of polymer molecular weight and drug addition*. Journal of Pharmaceutical Sciences, **88** (8) (1999).
- [133] C.B. McCrystal, J.L. Ford, A.R. Rajabi-Siahboomi. *Water distribution studies within cellulose ethers using differential scanning calorimetry. 2. Effect of polymer substitution type and drug addition*. Journal of Pharmaceutical Sciences, **88** (8) (1999).
- [134] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama. *Interaction between water and hydrophilic polymers*. Thermochimica Acta, **308** (1-2) (1998).
- [135] S. Baumgartner, J. Kristl, N. A. Peppas. *Network Structure of Cellulose Ethers Used in Pharmaceutical Applications During Swelling and at Equilibrium*. Pharmaceutical Research, **19** (8) (2002).
- [136] C.-L. Chen, P.-Y. Li, W.-H. Hu, M.-H. Lan, M.-J. Chen, H.-H. Chen. *Using HPMC to improve crust crispness in microwave-reheated battered mackerel nuggets: Water barrier effect of HPMC*. Food Hydrocolloids, **22** (7) (2008).
- [137] P. Porion, A.-M. Faugère, A. Delville.  *$^1\text{H}$  and  $^7\text{Li}$  NMR Pulsed Gradient Spin Echo Measurements and Multiscale Modeling of the Water and Ionic Mobility within Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Nanoparticles*. J. Phys. Chem. C, **112** (31) (2008).
- [138] P. Porion, S. Rodts, M. Al-Mukhtar, A.-M. Faugère, A. Delville. *Anisotropy of the Solvent Self-Diffusion Tensor as a Probe of Nematic Ordering within Dispersions of Nanocomposites*. Phys. Rev. Lett., **87** (20) (2001).
- [139] P.T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford (1991).
- [140] V. Busignies, P. Porion, B. Leclerc, P. Evesque, P. Tchoreloff. *Application of PGSTE-NMR technique to characterize the porous structure of pharmaceutical tablets*. Eur. J. Pharm. Biopharm., **69** (3) (2008).
- [141] F.P. Duval, P. Porion, A.-M. Faugère, H. Van Damme. *An NMR Investigation of Water Self-Diffusion and Relaxation Rates in Controlled Ionic Strength Laponite Sols and Gels*. J. Colloid Interf. Sci., **242** (2) (2001).
- [142] G.H.A. Van Der Heijden, R.M.W. Van Bijnen, L. Pel, H.P. Huinink. *Moisture transport in heated concrete, as studied by NMR, and its consequences for fire spalling*. Cem. Concr. Res., **37** (6) (2007).
- [143] L. Pel, K. Hazrati, K. Kopinga, J. Marchand. *Water absorption in mortar determined by NMR*. Magn. Res. Imag., **16** (5-6) (1998).
- [144] J.-P. Korb. *NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials*. Curr. Opin. Coll. In., **14** (3) (2009).
- [145] P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K (1998).
- [146] R.J. Gummerson, C. Hall, W.D. Hoff, R. Hawkes, G.N. Holland, W.S. Moore. *Unsaturated water flow within porous materials observed by NMR imaging*. Nature, **281** (5726) (1979).

- [147] Nikolaus Nestle, Petrik Galvosas, Jörg Kärger. *Liquid-phase self-diffusion in hydrating cement pastes -- results from NMR studies and perspectives for further research*. Cem. Concr. Res., **37** (3) (2007).
- [148] B. Penke, S. Kinsey, S.J. Gibbs, T.S. Moerland, B.R. Locke. *Proton Diffusion and T1 Relaxation in Polyacrylamide Gels: A Unified Approach Using Volume Averaging*. J. Magn. Reson., **132** (2) (1998).
- [149] Y. Guéguen, V. Palciauskas. *Introduction to the physics of rocks*. Princeton University Press (1994).
- [150] J.-P. Korb. *Surface dynamics of liquids in porous media*. Magn. Res. Imag., **19** (3-4) (2001).
- [151] S. Godefroy, J.-P. Korb, M. Fleury. *Dynamics of water and oil at the solid-liquid interface in macroporous media and reservoir rocks*. Compte-Rendus De l'Académie Des Sciences - Chemistry, **4** (11) (2001).
- [152] E. Laganas, G. Papavassiliou, M. Fardis, A. Leventis, F. Milia, E. Chaniotakis, C. Meletiou. *Analysis of complex 1H nuclear magnetic resonance relaxation measurements in developing porous structures: A study in hydrating cement*. J. Appl. Phys., **77** (7) (1995).
- [153] K.R. Brownstein, C.E. Tarr. *Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells*. Phys. Rev. A, **19** (6) (1979).
- [154] J. Korringa, D.O. Seevers, H.C. Torrey. *Theory of Spin Pumping and Relaxation in Systems with a Low Concentration of Electron Spin Resonance Centers*. Phys. Rev., **127** (4) (1962).
- [155] J.J. Fripiat, M. Letellier, P. Levitz, J.M. Thomas. *Interaction of Water with Clay Surfaces*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., **A 311** (1984).
- [156] F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, E. Bermejo. *Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion*. Phys. Rev. Lett., **90** (11) (2003).
- [157] J.-P. Korb, M. W. Hodges, T. Gobron, R.G. Bryant. *Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores*. Phys. Rev. E, **60** (3) (1999).
- [158] J.-P. Korb, M. Whaley-Hodges, R.G. Bryant. *Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: Theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements*. Phys. Rev. E, **56** (2) (1997).
- [159] J.-P. Korb. *Microstructure and texture of cementitious porous materials*. Magn. Res. Imag., **25** (4) (2007).
- [160] J.-P. Korb, L. Monteilhet, P.J. McDonald, J. Mitchell. *Microstructure and texture of hydrated cement-based materials: A proton field cycling relaxometry approach*. Cem. Concr. Res., **37** (3) (2007).
- [161] J.-P. Korb, P.J. McDonald, L. Monteilhet, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick. *Comparison of proton field-cycling relaxometry and molecular dynamics simulations for proton-water surface dynamics in cement-based materials*. Cem. Concr. Res., **37** (3) (2007).
- [162] N. Nestle. *NMR relaxometry study of cement hydration in the presence of different oxidic fine fraction materials*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, **25** (1-3) (2004).
- [163] P.F. Faure, S. Rodts. *Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes*. Magn. Res. Imag., **26** (8) (2008).
- [164] Arnaud Plassais. *Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments*. Thèse de doctorat. Université Paris VI (2003), 167 p.
- [165] W.P. Halperin, J.Y. Jehng, Y.Q. Song. *Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste*.

- Magn. Res. Imag., **12** (2) (1994).
- [166] A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J.-P. Korb, D. Petit, F. Barberon. *Micropore size analysis by NMR in hydrated cement*. Magnetic Resonance Imaging, **21** (3-4).
- [167] Julie Magat. *Développement de méthodes IRM pour l'étude de la structuration de matériaux à matrice cimentaire*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (2008), 192 p.
- [168] C. Comparet, A. Nonat, S. Pourchet, J.P. Guicquero, E. Gartner. *Chemical interaction of di-phosphonate terminated monofunctional polyoxethylene superplasticizer with hydrating tricalcium silicate*. Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, (1997).
- [169] S. Maximilien, J. Péra, M. Chabannet. *Study of the reactivity of clinkers by means of the conductometric test*. Cem. Concr. Res., **27** (1) (1997).
- [170] Laurent Nachbaur. *Etude du mécanisme de la prise des liants hydrauliques. Analyse de l'influence d'ajout d'électrolytes et poly-électrolytes sur l'hydratation du silicate tricalcique et les processus fondamentaux de coagulation et rigidification déterminant la prise*. PhD Thesis. Institut Carnot de Bourgogne (1997),
- [171] P. Galtier, B. Guilhot. *Conductimétrie, hydratation, réactivité de l'aluminate monocalcique*. Cem. Concr. Res., **14** (5) (1984).
- [172] V.S. Ramachandran, M.S. Lowery. *Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement*. Thermochemica Acta, **195** (1992).
- [173] J. Bensted. *Some applications of conduction calorimetry to cement hydration*. Adv. Cem. Res., **1** (1) (1987).
- [174] *The Nobel Prize in Physics 1944*. disponible sur : <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1944/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1944/index.html)> (date de consultation : 2010).
- [175] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard. *The Nuclear Induction Experiment*. Phys. Rev., **70** (7-8) (1946).
- [176] Stéphane Rodts. *Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP*. Thèse de doctorat. Ecole nationale des ponts et chaussées - Marne La Vallée (2001), 524 p.
- [177] Gaël Le Bec. *Détection et traitement de signaux RMN en champ inhomogène*. Université Joseph Fourier de Grenoble (2007), 123 p.



# Annexes

|   |     |
|---|-----|
| Annexe A. Suivi de l'hydratation du ciment                  | 213 |
| Annexe B. La résonance magnétique nucléaire                 | 219 |
| Annexe C. Fiches produits                                   | 227 |
| Annexe D. Influence des adjuvants sur la diffusion de l'eau | 229 |





# Annexe A. Suivi de l'hydratation du ciment

La conductimétrie en milieu dilué et la calorimétrie en milieu concentré sont deux méthodes permettant d'évaluer le retard d'hydratation induit par les polysaccharides.

## A.1. Suivi de l'hydratation en milieu dilué

La conductimétrie est une technique expérimentale utilisée pour suivre l'hydratation du ciment et déterminer le retard dû à un adjuvant. Lors de l'hydratation du ciment en milieu dilué ( $E / C = 20$ ), les concentrations ioniques évoluent. Ce phénomène entraîne une variation de la conductance électrique  $G$  de la solution. La conductance d'un objet est directement proportionnelle à sa surface  $S$  et inversement proportionnelle à sa longueur :

$$G = \lambda \frac{S}{l}$$

Dans cette relation,  $G$  est la conductance en siemens (S),  $\lambda$  est la conductivité ( $S \cdot cm^{-1}$ ),  $S$  est la surface ( $cm^2$ ) et  $l$  la longueur (cm).

La conductivité d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à transporter une charge. Elle dépend de plusieurs paramètres : de la concentration en espèces ioniques, de la mobilité des ions présents, de la température.

En solution diluée, la conductivité est la somme des conductivités individuelles de chaque ion (Tableau A-1) multipliées par leur concentration respective selon la loi de Kohlrausch :

$$\kappa = \frac{\sum \lambda_i^0 C_i}{1000}$$

Avec :  $\kappa$  : conductivité mesurée ( $S \cdot cm^{-1}$ )

$\lambda_i^0$  : conductivité ionique équivalente ( $S \cdot cm^2 \cdot \text{éq}^{-1}$ )

$C_i$  : concentration de l'ion  $i$  ( $\text{éq} \cdot L^{-1}$ )

**Tableau A-1 : Valeur des conductivités équivalentes de quelques ions à 25°C.**

| Cations          | $\lambda_i^0$ (S.cm <sup>2</sup> .éq <sup>-1</sup> ) | Anions                        | $\lambda_i^0$ (S.cm <sup>2</sup> .éq <sup>-1</sup> ) |
|------------------|--|-------------------------------|--|
| H <sup>+</sup>   | 350  | OH <sup>-</sup>               | 198  |
| K <sup>+</sup>   | 74   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 80   |
| Ca <sup>2+</sup> | 60   | Cl <sup>-</sup>               | 76   |
| Na <sup>+</sup>  | 50   | HCOO <sup>-</sup>             | 55   |

Lors de l'hydratation du ciment, deux phénomènes sont observés : la dissolution des anhydres qui libère des ions, et la précipitation des hydrates consommant des ions ; ainsi les concentrations ioniques évoluent. L'ajout d'un adjuvant peut induire un ralentissement d'hydratation qui se traduit par une diminution de la pente conductimétrique et / ou par l'augmentation de la période initiale de faible activité.

#### **A.1.1. Préparation des mélanges de poudres**

Dans le milieu industriel, les adjuvants sont préalablement mélangés au ciment et à d'autres poudres dont la composition est définie par la formulation du matériau. Ainsi, les éthers de cellulose et les éthers d'amidon sont utilisés sous forme de poudres mélangées au ciment gris à l'aide d'un agitateur à mouvement planétaire WAB de type TURBULA pendant 5 minutes. Ce protocole sera utilisé pour tout mélange de poudres dans notre étude.

#### **A.1.2. Mesure conductimétrique**

Pour les mesures de conductimétrie en milieu dilué, le rapport polymère sur ciment (noté P / C) est égal à 2 %. Pour se placer dans des conditions de germination-croissance des C-S-H similaires à celles obtenues en pâte de ciment, les expériences sont réalisées dans des solutions de chaux saturée avec un rapport liquide sur solide (noté L / S) égal à 20. Les mesures sont réalisées dans une cellule à double enveloppe constituée de deux électrodes circulaires en acier inoxydable, reliées à un conductimètre Radiometer CDM220 (Figure A-1). La cellule est thermostatée à 25°C et la suspension est continuellement sous agitation magnétique.

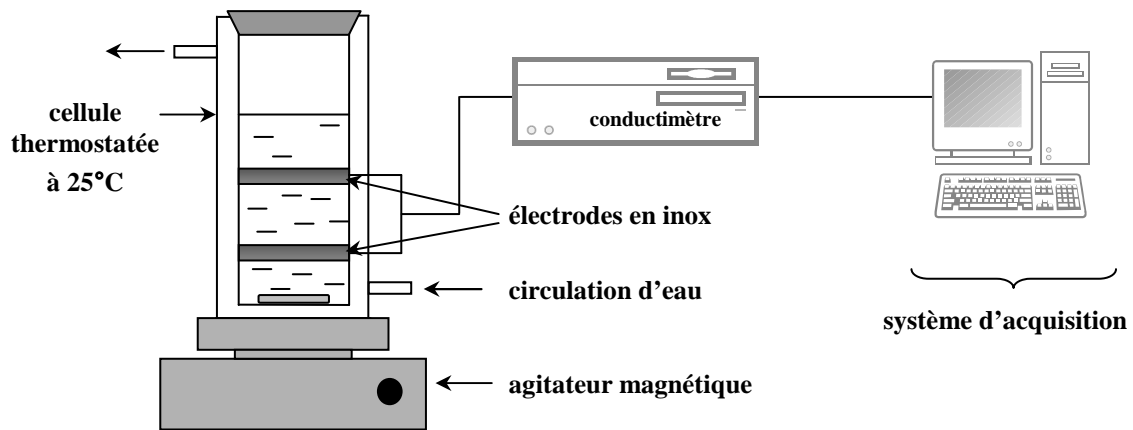


Figure A-1 : Schéma d'une cellule de conductimétrie.

Le suivi conductimétrique a déjà été utilisé par de nombreux auteurs et l'analyse des courbes obtenues permet de déterminer les différentes étapes de l'hydratation (Figure A-2) [45, 52, 53, 171, 168]. La première étape correspond à une augmentation instantanée de la conductivité due à la dissolution des différentes phases anhydres du ciment. Puis, l'incurvation de la courbe coïncide avec la germination des premiers hydrates tels que l'ettringite et les C-S-H. Ces derniers apparaissent de manière ponctuelle à la surface des grains. La croissance libre des hydrates n'est limitée que par le nombre de germes ayant précipité (pente 1). Par la suite, le régime de croissance évolue, dès que la surface des grains est recouverte, la croissance est gouvernée par la diffusion des espèces à travers la couche d'hydrates (pente 2). Enfin, la précipitation de la Portlandite est un point de repère pour évaluer l'impact des adjuvants sur la cinétique d'hydratation (Figure A-2). En effet, la précipitation massive de la Portlandite conduit à un décrochement de conductivité [169].

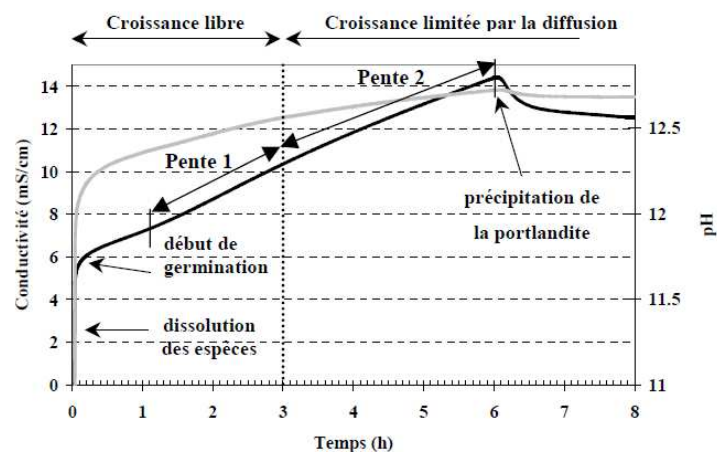


Figure A-2 : Suivi conductimétrique utilisé pour la détermination du retard d'hydratation.

## **A.2. Suivi de l'hydratation en milieu concentré : microcalorimétrie isotherme**

Cette technique permet de suivre la chaleur dégagée au cours de l'hydratation du ciment.

### **A.2.1. Préparation des pâtes de ciment**

Les poudres sont mélangées selon le protocole défini dans la partie II.2.1.1. Par contre, le rapport P / C est égal à 0,27 % pour conserver le rapport imposé par le CEReM et pour être dans les mêmes conditions que celles des mesures réalisées en relaxométrie RMN. Le ciment utilisé est un ciment blanc (Cf. § III.1.1). Le rapport eau sur ciment, noté E / C, est maintenu à 0,4.

Même si le pic de mouillage ne pourra pas être observé, le mélange externe sera préféré au mélange interne pour améliorer la reproductibilité [172, 173]. La séquence d'agitation est conforme à la norme EN196-1 [99]. Après 60 secondes à une vitesse de 140 tour.min<sup>-1</sup>, suivi de 30 secondes à 280 tour.min<sup>-1</sup>, la pâte est laissée au repos pendant 90 secondes pour permettre le raclage du fond de la cuve. Le mélange est ensuite agité pendant 60 secondes à 280 tour.min<sup>-1</sup>. L'échantillon est alors pesé et la masse réelle de ciment introduite calculée afin de déterminer la quantité de chaleur dégagée en joules par gramme de ciment. La cellule est introduite dans le calorimètre 9 minutes après la gâchée, et l'acquisition est lancée une minute après.

### **A.2.2. Microcalorimétrie isotherme**

Un calorimètre différentiel de type Calvet, Setaram C80, constitué de fluxmètres semi-conducteurs a été utilisé. L'appareil thermorégulé permet de travailler de manière isotherme (25°C). Pour limiter le déséquilibre lié à l'introduction de l'échantillon, le dispositif initial a été modifié : les pièces en contact avec les fluxmètres sont fixées à l'intérieur du calorimètre. Seule la cellule est introduite au fond du calorimètre à l'aide d'une tige en Téflon (Figure A-3).

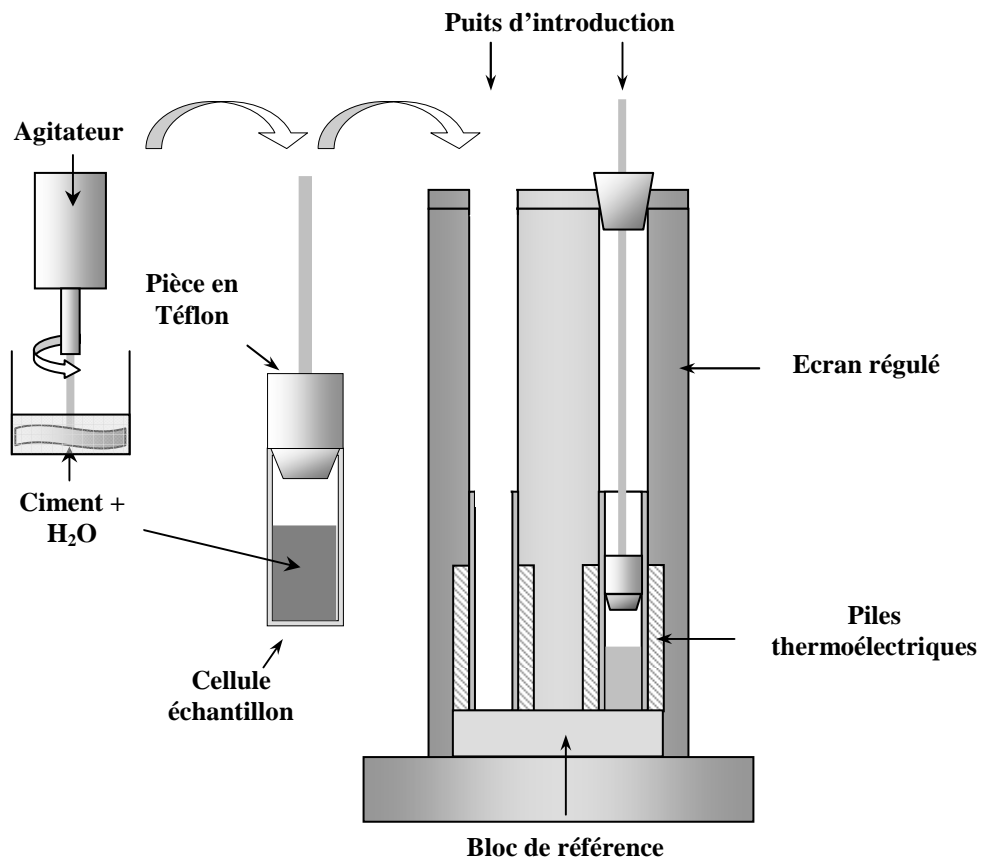


Figure A-3 : Schéma du microcalorimètre et de la préparation de l'échantillon.



# Annexe B. La résonance magnétique nucléaire

## B.1. Généralités

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un phénomène auquel sont sensibles les noyaux de certains atomes. Seuls les noyaux possédant un spin nucléaire non nul sont concernés par cette technique spectroscopique. Isidor Isaac RABI a découvert ce phénomène en 1938 et a reçu le prix Nobel pour sa méthode de résonance servant à l'enregistrement des propriétés magnétiques des noyaux atomiques [174]. La résonance magnétique a été, par la suite, appliquée à la détection des atomes légers tels que l'hydrogène. Ses domaines d'application sont multiples, ils concernent la physique, la chimie et l'imagerie médicale. Le spin du noyau d'un atome ou spin nucléaire dépend de son nombre de protons et de neutrons : les atomes dont les noyaux sont composés d'un nombre pair de protons et de neutrons possèdent un spin nul. Ils seront invisibles en RMN puisque cette technique ne s'applique qu'aux particules de spin non nul. A contrario, le noyau d'hydrogène, composé que d'un seul proton, a un moment magnétique nucléaire (celui du proton isolé) égal à  $\frac{1}{2}$ , et sera donc visible en RMN.

La fréquence caractéristique de résonance,  $\omega_0$ , appelée fréquence de résonance est liée au champ magnétique  $\vec{B}_0$  :  $\omega_0 = \gamma \vec{B}_0$  (où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique<sup>8</sup>, pour le proton :  $\gamma_H = 2,6752 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ).

En RMN à gradient de champ pulsé, en plus du champ magnétique statique ( $\vec{B}_0$ ), il est possible d'appliquer un gradient de champ magnétique pour entraîner une dépendance spatiale de la fréquence ( $\omega$ ). Un gradient de champ magnétique peut ainsi être utilisé pour marquer la position d'un spin le long d'une direction au travers de la fréquence de Larmor. Les systèmes d'imagerie permettent d'appliquer des gradients dans les trois dimensions d'espace (x, y et z) mais la plupart des sondes conçues pour mesurer la diffusion par RMN ne fonctionnent selon

---

<sup>8</sup> Le moment magnétique formé par un noyau s'écrit :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ , où S est le moment cinétique. Placé dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , le noyau interagit, et son énergie potentielle induite par ce champ est :  $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ , appelé effet Zeeman.



qu'un seul axe. Dans notre cas, le gradient est appliqué de façon colinéaire à  $\vec{B}_0$ , la diffusion est donc mesurée selon la direction (Oz).

Lorsqu'un échantillon est inséré dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  auquel un champ radiofréquence perpendiculaire  $\vec{B}_1$  est ajouté, trois phénomènes se produisent : la polarisation, la résonance et la relaxation.

### B.1.1. La polarisation

L'application d'un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  oriente les spins qui vont s'aligner avec celui-ci. Les protons soumis à un champ magnétique externe ne peuvent présenter que deux orientations de spin : la parallèle et l'antiparallèle (Figure B-1).

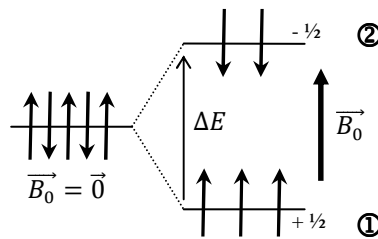


Figure B-1 : Application du champ magnétique statique.

Les deux conformations correspondent à deux niveaux d'énergie : le proton parallèle ( $E_2 = -\frac{1}{2}\gamma\frac{h}{2\pi}B_0$ , où  $h$  est la constante de Planck :  $1,05459 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ ) et le proton antiparallèle ( $E_1 = +\frac{1}{2}\gamma\frac{h}{2\pi}B_0$ ). La différence énergétique  $\Delta E = E_1 - E_2$  est proportionnelle à  $B_0$  :  $\Delta E = \gamma\frac{h}{2\pi}B_0$ .

Du fait du léger excès de la population des spins du niveau 2 par rapport aux spins du niveau 1, il se crée une aimantation caractérisée par le vecteur  $\vec{M}$ . Lorsque l'échantillon est plongé dans un champ magnétique statique, les spins ne sont pas parfaitement alignés avec  $\vec{B}_0$ . Ils effectuent un mouvement de précession autour du champ  $\vec{B}_0$  à la vitesse angulaire de Larmor,  $\nu_0 = \gamma\frac{B_0}{2\pi}$  (Figure B-2).

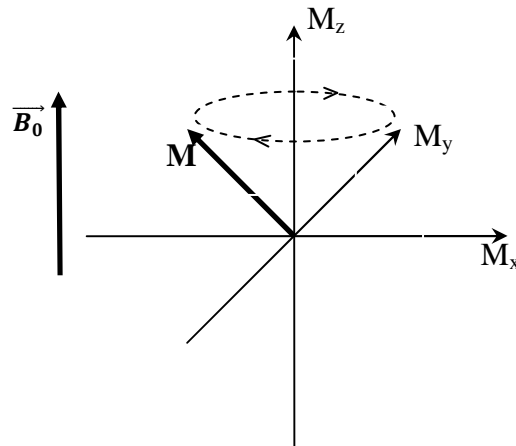


Figure B-2 : Précession du vecteur d'aimantation autour du champ magnétique principal  $\vec{B}_0$ .

### B.1.2. La résonance

Lorsque l'énergie des photons qui constituent ces champs magnétiques correspond à l'énergie de transition d'un niveau d'énergie à l'autre, ces photons peuvent être absorbés par le noyau : il y a alors *résonance*. De façon imagée, on peut se représenter la résonance comme si les photons faisaient « basculer » le spin du noyau d'une orientation à une autre. L'énergie des photons d'un champ électromagnétique est directement dépendante de la fréquence de ce champ (relation de Bohr) :

$$E_1 - E_2 = h\nu \quad (V-13)$$

Où  $\nu$  est la fréquence en Hertz.

Pour les champs magnétiques usuels (de l'ordre de quelques Tesla), la résonance du proton a lieu dans le domaine des ondes radio (100 MHz environ pour un champ magnétique d'une intensité de 2,35 T).

### B.1.3. La relaxation

La relaxation nucléaire correspond au phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers l'équilibre thermodynamique suite aux interactions avec son environnement. La relaxation dans un champ  $\vec{B}_0$  statique fait intervenir deux processus du premier ordre, qui possèdent chacun leur propre temps caractéristique.

✓  $T_1$  est le temps caractéristique de la relaxation suivant l'axe Oz (parallèle au champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ ). Il est également caractéristique de la relaxation énergétique du système. En effet, un retour à l'équilibre de l'aimantation sous-entend un transfert de population du niveau excité vers le niveau d'énergie minimum. On parle d'un temps de relaxation spin-réseau, ou longitudinal.

✓  $T_2$  est le temps caractéristique de la relaxation de l'aimantation dans le plan  $xOy$  perpendiculaire au champ principal  $\vec{B}_0$  (ce temps est aussi appelé temps de relaxation spin-spin). Un retour à l'équilibre de l'aimantation sous-entend une perte de cohérence entre les différents spins afin qu'au bout d'un certain temps cette aimantation macroscopique soit nulle en moyenne.

La RMN est donc basée sur la propriété que présentent certains noyaux atomiques, plongés dans un champ magnétique intense, à être excités (résonance) par une onde électromagnétique, puis à se désexciter (relaxation) au cours du temps.

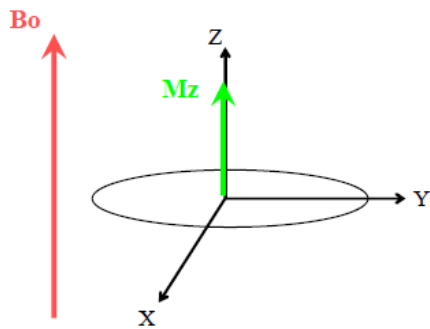
## **B.2. Expérience de RMN à gradient de champ pulsé**

L'expérience de RMN consiste à observer le phénomène de précession, après une impulsion de champ radiofréquence (RF) qui écarte l'aimantation nucléaire de sa position d'équilibre. L'échantillon est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$  intense, de l'ordre de quelques Tesla. Ce champ a pour effet d'orienter les spins des noyaux d'hydrogène des molécules d'eau, et fait ainsi apparaître en chaque point du réseau poreux de l'échantillon une densité d'aimantation  $\vec{M}_z$  colinéaire à  $\vec{B}_0$  (Figure B-3).

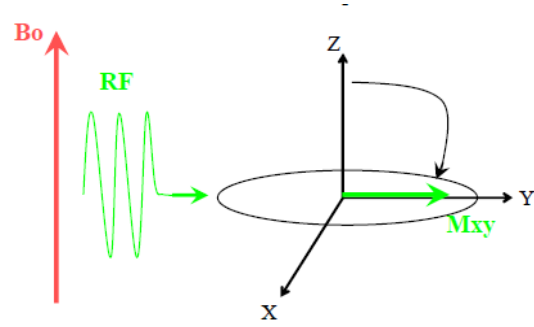
L'expérience de RMN peut être décomposée en 3 étapes :

1) Les atomes sont plongés dans un champ magnétique principal  $\vec{B}_0$  orienté selon l'axe Oz. Dans ce champ magnétique  $\vec{B}_0$ , les protons sont donc animés d'un mouvement de précession autour d'un axe parallèle à  $\vec{B}_0$  caractérisé par leur fréquence de Larmor. Après interaction des noyaux avec ce champ, il en résulte une aimantation macroscopique  $\vec{M}_0$  parallèle à  $\vec{B}_0$ .

2) Cet état d'équilibre peut être perturbé par un champ magnétique tournant ( $\vec{B}_1$ ), appliqué dans le plan  $xOy$  (Figure B-4). Grâce à ce champ  $\vec{B}_1$ , perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ , tournant à la fréquence  $\nu_1$ , de durée égale à  $t_\theta$  de l'ordre de quelques microsecondes), l'aimantation est basculée d'un angle  $\theta$ . Souvent  $\theta$  est choisi égal à  $\pi/2$  radians afin de basculer l'aimantation  $M_z$  dans le plan  $xOy$ . Au niveau macroscopique, l'impulsion RF permet le basculement de la composante transversale  $M_z$  dans le plan  $xOy$ . La norme de la projection de l'aimantation  $M_z$  basculée dans ce plan  $xOy$  dépend de l'intensité et de la durée de l'onde RF.



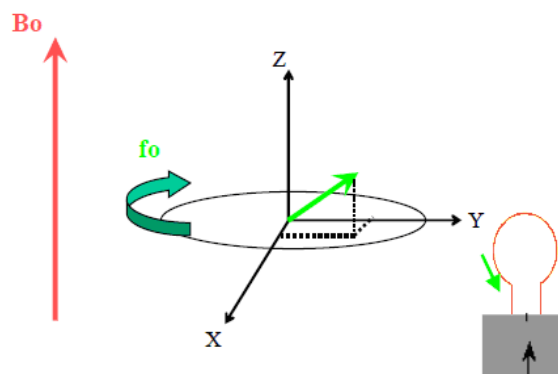
**Figure B-3 : Aimantation longitudinale maximale.**



**Figure B-4 : Bascule de l'aimantation par une onde RF.**

Au cours d'une expérience de RMN pulsée, on peut basculer l'aimantation plusieurs fois. Cette succession d'impulsions RF est appelée séquence RMN.

3) A l'arrêt de l'onde RF, l'aimantation transversale diminue et l'aimantation longitudinale retourne à l'état d'équilibre par des mécanismes de relaxation (Figure B-5). La rotation de l'aimantation induit une onde de radiofréquence. C'est ce signal de radiofréquence qui est recueilli par une bobine ou antenne de réception placée dans le plan xOy. Le signal est ainsi transformé en signal électrique mesurable.



**Figure B-5 : Enregistrement d'un courant dans la bobine de réception.**

L'énergie délivrée lors de cette phase se traduit par une induction, dans la bobine qui a créé  $\vec{B}_1$ , dont la force électromotrice est proportionnelle à la variation de l'aimantation  $M_z$  et dont la décroissance est exponentielle avec le temps. Ce signal RMN est appelé signal de précession libre ou FID, Free Induction Decay en anglais (Figure B-6).

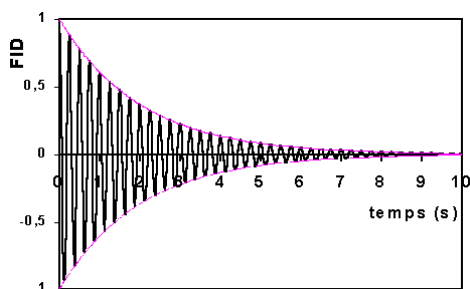


Figure B-6 : FID.

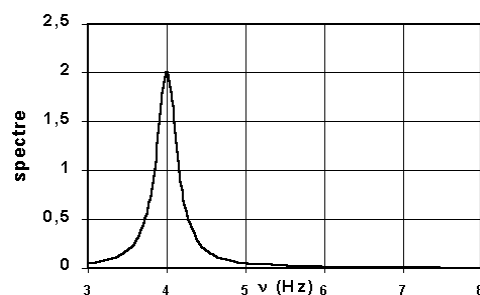


Figure B-7 : Transformée de Fourier de la FID.

Le spectre issu de la transformée de Fourier du signal du FID est donné sur la Figure B-7. Il est constitué d'une seule raie car dans l'eau pure à l'état liquide, les molécules d'eau sont toutes, en moyenne, dans le même environnement.

L'évolution du signal dans le temps après une impulsion RF peut être décrite par l'équation phénoménologique de Bloch [175] :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \left( B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} - \frac{1}{T_2} (M_x \vec{i} + M_y \vec{j}) - \frac{1}{T_1} (M_z + M_0) \vec{k} \quad (V-14)$$

Cette équation introduit deux temps de relaxation distincts, notés  $T_1$  et  $T_2$  (cf. § B.1.3).

### B.3. Mesure des temps de relaxation

#### B.3.1. Mesure de la relaxation longitudinale

La relaxation longitudinale correspond au phénomène de reconstruction de l'aimantation dans la direction du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . Elle se caractérise par un comportement exponentiel et une constante de temps caractéristique  $T_1$ . Elle correspond au retour de la composante « verticale » ( $M_z$ ) de l'aimantation vers la valeur à l'équilibre.

$$M_{z_0} = N\gamma\hbar \frac{\gamma\hbar}{4k_B T} B_0 \quad (V-15)$$

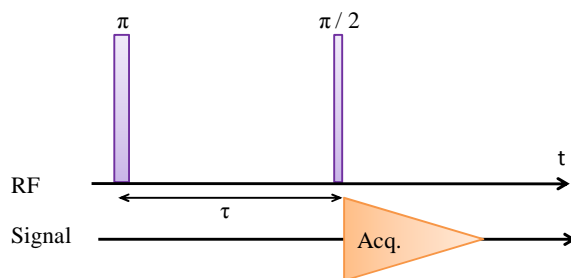
Ce paramètre est important puisqu'il détermine le temps à attendre après une séquence RMN avant de disposer de l'aimantation totalement relaxée nécessaire pour entreprendre la séquence suivante. Dans la littérature, ce temps d'attente est très souvent pris égal à  $5 \times T_1$ . En effet, l'aimantation revient à plus de 98 % de sa valeur initiale après  $5 \times T_1$ . Afin d'optimiser le temps de travail et la précision des mesures, il convient donc d'estimer en priorité ce délai.

La séquence utilisée pour mesurer la relaxation longitudinale  $T_1$  est celle dite d'inversion-récupération ( $\pi - \tau - \pi/2$ , Figure B-8). Elle consiste à basculer dans tout l'échantillon l'aimantation vers le bas au moyen d'une impulsion RF à un angle de  $\pi$  radians, puis à la

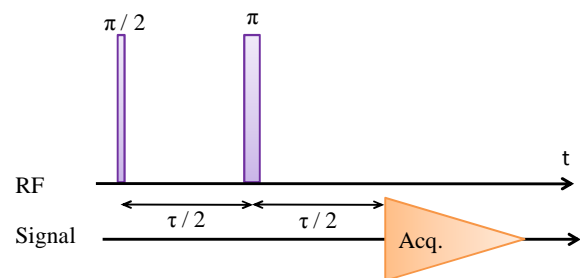
laisser relaxer vers sa valeur d'équilibre. La composante  $M_z$  relaxe pendant l'intervalle de temps  $\tau$  selon une loi exponentielle décroissante avec un temps caractéristique  $T_1$ . Pour une impulsion RF  $\pi$  radians, la solution de l'équation de Bloch s'écrit :

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (V-16)$$

Pour chaque valeur du temps  $\tau$ , on détermine la quantité d'aimantation  $M_z$  qui s'est recréée, en basculant celle-ci dans le plan de lecture (plan xOy) avec une impulsion RF à  $\pi/2$ .



*Figure B-8 : Séquence inversion-récupération pour la mesure de la relaxation longitudinale ( $T_1$ ).*



*Figure B-9 : Séquence de Hahn pour la mesure de la relaxation transversale ( $T_2$ ).*

### **B.3.2. Mesure de la relaxation transversale**

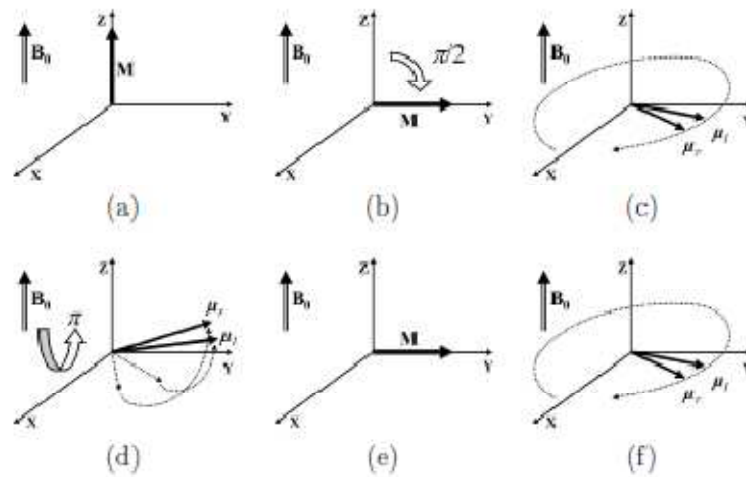
Le temps de relaxation transversal  $T_2$  correspond au temps caractéristique de disparition de l'aimantation dans le plan orthogonal (plan xOy) à la direction du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . Ce phénomène traduit une défocalisation des spins au niveau microscopique. Il ne met en jeu aucun transfert d'énergie, mais simplement une augmentation d'entropie du système ; son temps caractéristique est noté  $T_2$ , et il est toujours inférieur ou égal à  $T_1$ . Il est égal à  $T_1$  pour un liquide.

La manière la plus simple de mesurer le temps de relaxation  $T_2$  est d'utiliser la séquence d'écho de Hahn [176]. Cette séquence constituée de deux impulsions RF est aussi appelée séquence d'écho de spin (Figure B-9), elle s'écrit de la façon suivante :

$$\pi/2 - \tau/2 - \pi - \tau/2 - \text{FID}$$

Le principe de la séquence est décrit sur la Figure B-10. La première impulsion RF de  $\pi/2$  radians bascule le signal (a) dans le plan transversal (plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ ) avant de la laisser évoluer pendant un temps  $\tau$  (b). Les spins précessent à des vitesses différentes (déphasage, c), et à une fréquence moyenne  $\nu_0$ . Au bout du temps  $\tau/2$ , une impulsion d'angle  $\pi$  permet d'inverser les moments magnétiques (d) : les moments « rapides » rattrapent

les moments « lents » et forment un écho de spin (e) avant de se déphaser (f). Après le temps  $\tau/2$ , les spins sont à nouveau en phase, et l'acquisition du signal du FID est lancée.



**Figure B-10 : Echo de spin : système à l'équilibre (a), impulsion  $\pi/2$  (b), déphasage des moments magnétiques lents  $\mu_l$  et rapides  $\mu_r$  (c), inversion par une impulsion  $\pi$  (d), écho (e), déphasage des moments magnétiques (f) [177]**

# Annexe C. Fiches produits

## C.1. Le sable

La Figure C-1 présente la fiche technique du sable utilisé dans notre étude.

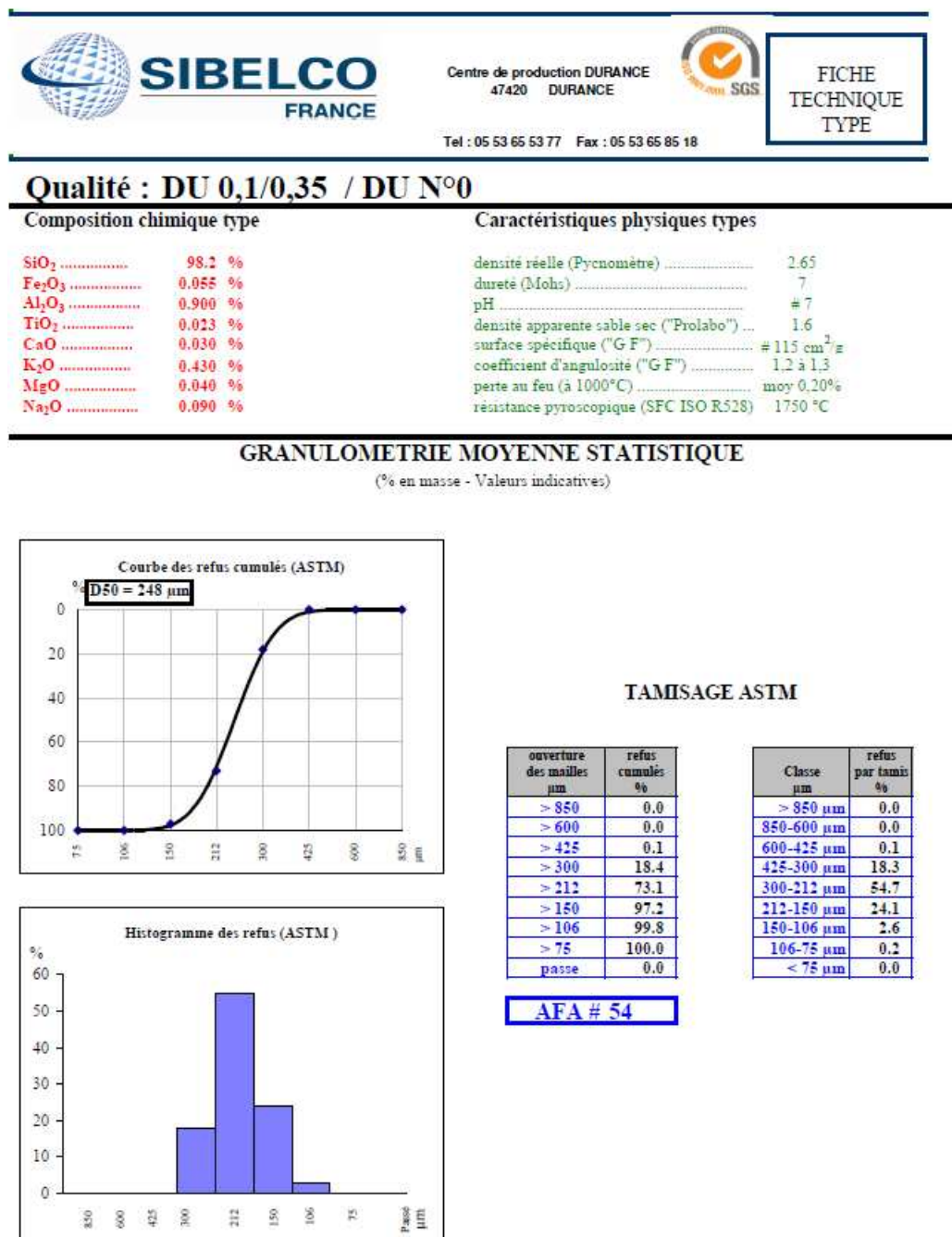
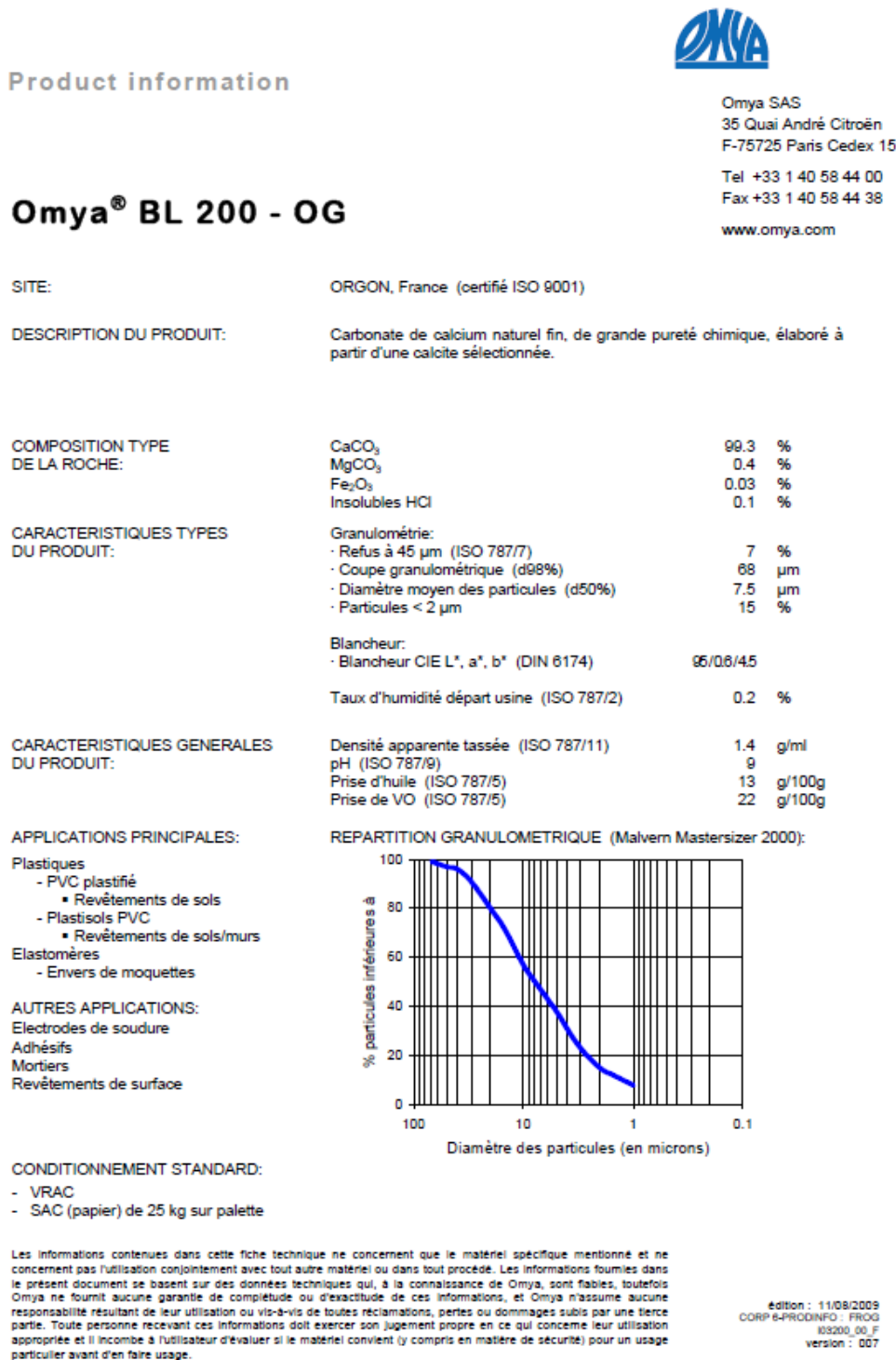


Figure C-1 : Fiche technique du sable SIBELCO DU 0,1 / 0,35.



## C.2. Le filler calcaire

La Figure C-2 présente la fiche technique du filler calcaire utilisé dans notre étude.

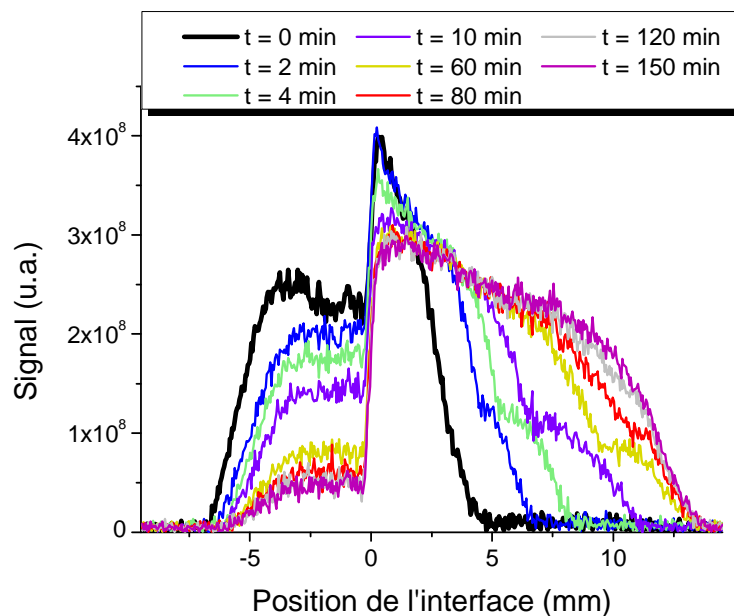


*Figure C-2 : Fiche technique du filler calcaire OMYA BL 200.*

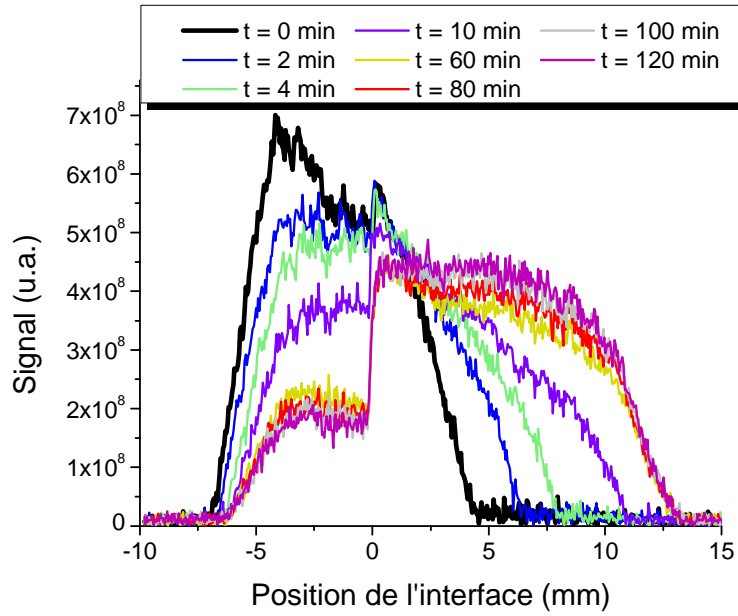
# Annexe D. Influence des adjuvants sur la diffusion de l'eau

## la diffusion de l'eau

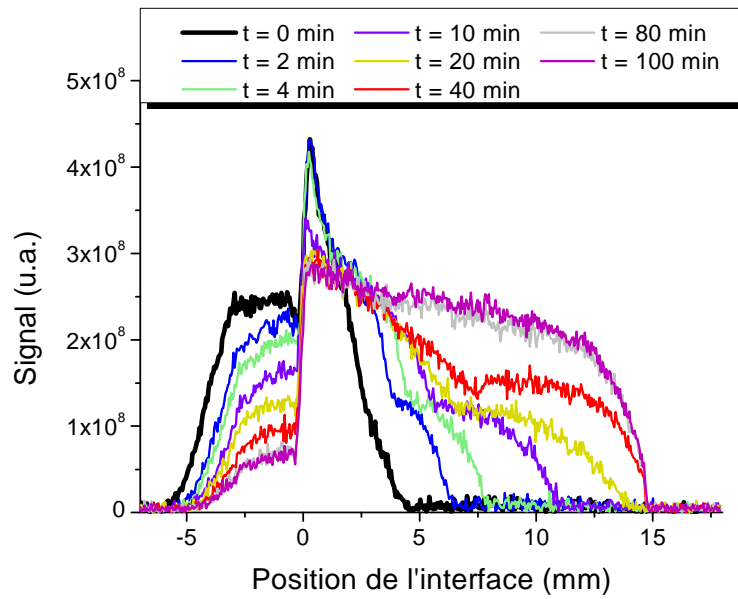
Dans le chapitre V (§ V.2.3), l'effet des adjuvants sur la diffusion de l'eau entre une pâte de ciment adjuvanté et le plâtre est examinée grâce à la résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé. Les résultats obtenus pour différents polymères sont donnés sur les figures suivantes.



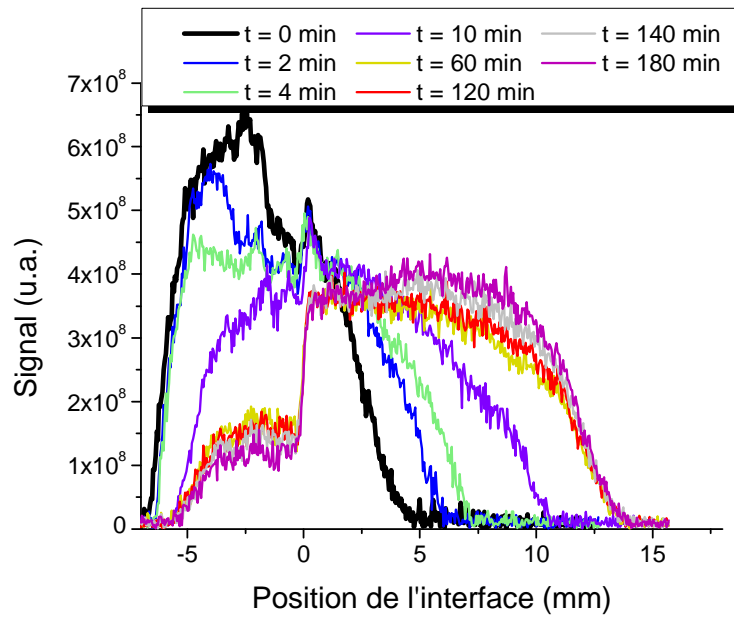
*Figure D-1 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec le HEC H4 sur le plâtre à différents temps d'observation.*



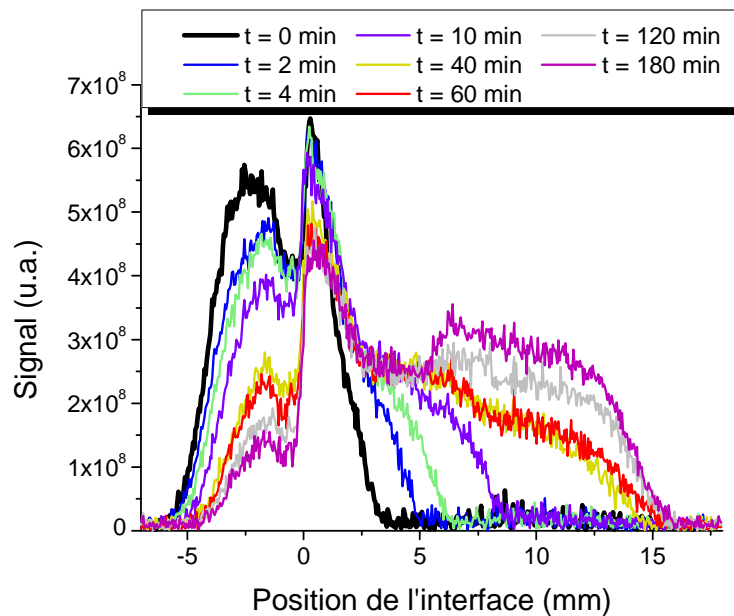
*Figure D-2 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec le HEC H7 sur le plâtre à différents temps d'observation.*



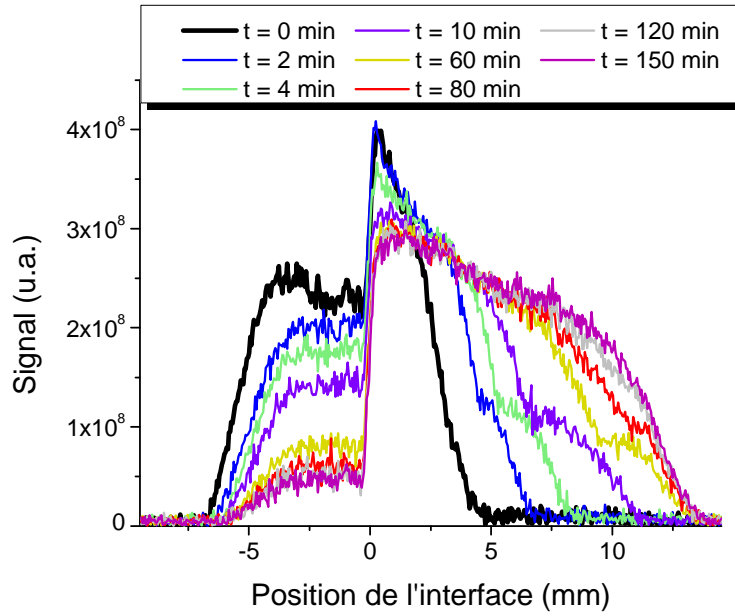
*Figure D-3 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHEC C2 sur le plâtre à différents temps d'observation.*



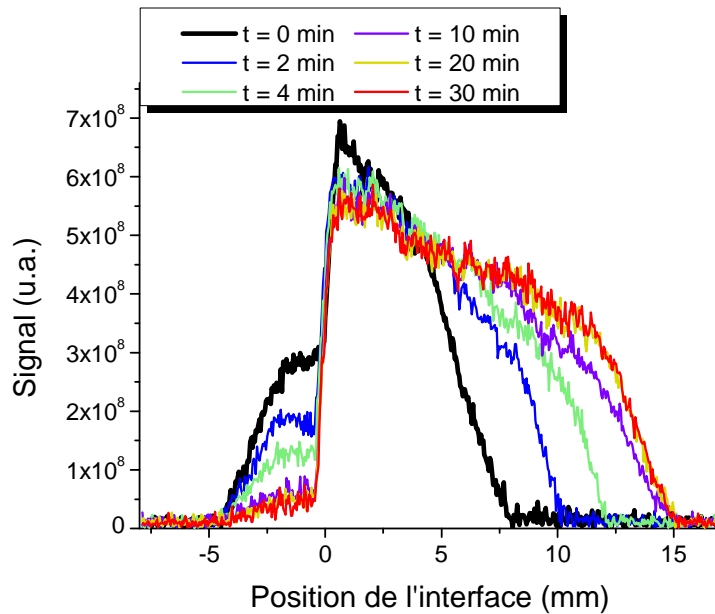
*Figure D-4 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHEC C4 sur le plâtre à différents temps d'observation.*



*Figure D-5 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHEC C6 sur le plâtre à différents temps d'observation.*



**Figure D-6 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec la MHPC J1 sur le plâtre à différents temps d'observation.**



**Figure D-7 : Profils 1D de concentration en eau d'une pâte de ciment adjuvanté avec l'éther d'amidon M1 sur le plâtre à différents temps d'observation.**

**École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 2011 EMSE 0605

**Laetitia PATURAL**

WATER RETENTION MECHANISMS OF CELLULOSE ETHERS IN FRESHLY MIXED MORTARS

**Speciality:** Process Engineering

**Keywords:** Cellulose ethers, mortar, water retention, consistency, nuclear magnetic resonance

**Abstract**

Cellulose ethers (CE) are commonly used as additives to improve the quality of cement-based materials. As admixtures, they improve the properties of mortars such as workability, open time and water retention.

This study is devoted to improve the knowledge on the influence of cellulose ethers on the freshly-mixed mortars water retention. The aims of this study are to identify they key structural parameters of the CE which influence the water retention and to clarify the water retention mechanisms of CE in freshly mixed mortars.

In this frame, the influence of cellulose ethers molecular parameters was investigated. The results demonstrated that molecular weight is the key parameter concerning the water retention capacity of mortars. On the contrary, the substitution degrees seem to have a lower impact on this property. Rheological measurements showed that CE increase mortars' consistency. Besides, for CE with the same substitution degrees, the water retention capacity seems to be linked to the rheological behavior of the material. However, for the same consistency, water retention can be different. Moreover, the comparison with starch ethers proved that, for those admixtures, water retention is not directly linked to mortar's viscosity. CE used to form film, thus, they could acts as diffusion barrier to the water. The ability of polymers to reduce water mobility was investigated using two techniques of nuclear magnetic resonance (NMR): NMR field gradient and relaxometry NMR. Using these two techniques, it was shown that the CE have no effect on the diffusion coefficient of water in the volume and surface of solids. A study conducted by relaxometry NMR highlighted the importance of the amount of water trapped temporarily at the surface of solids.

**École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 2011 EMSE 0605

**Laetitia PATURAL**

**MODES D'ACTION DES ETHERS DE CELLULOSE SUR LA RETENTION D'EAU DES  
MORTIERS A L'ETAT FRAIS**

**Spécialité :** Génie des procédés

**Mors clefs :** Ethers de cellulose, mortier, rétention d'eau, consistance, résonance magnétique nucléaire

**Résumé :**

Les éthers de cellulose (EC) sont des adjuvants couramment introduits dans les mortiers pour améliorer leurs propriétés. Malgré le retard d'hydratation du ciment engendré par ces polysaccharides, ils sont capables d'améliorer la maniabilité et la rétention d'eau des matériaux cimentaires.

Cette étude a été initiée afin d'accroître les connaissances sur l'effet des EC sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. L'objectif est double : identifier les paramètres physico-chimiques jouant un rôle clé et clarifier le(s) mécanisme(s) d'action de dérivés cellulosiques.

Pour ce faire, grâce à un large panel d'EC, l'influence des paramètres structuraux des molécules a été élucidée. Les résultats ont démontré que la masse moléculaire était un paramètre primordial alors que les degrés de substitution des groupements greffés sur la molécule ont un impact négligeable sur la rétention d'eau des mortiers. L'étude rhéologique a montré que les EC sont des agents viscosants et que pour des EC ayant des degrés de substitution identique, la viscosité et la rétention d'eau du mortier semblent aller de paire. Cependant, cette relation n'est pas aussi évidente. A même consistance, la capacité du mortier à retenir l'eau peut varier ; les dérivés de l'amidon ont démontré une relation opposée. La seconde hypothèse testée est la capacité des polymères à former une barrière de diffusion à l'aide de deux techniques de RMN. Les EC n'ont aucun effet sur le coefficient de diffusion de l'eau que ce soit dans le volume ou à la surface des solides. Finalement, la relaxométrie RMN à champ variable a mis en avant l'importance de la quantité d'eau transitoirement présente à la surface des hydrates.