



HAL
open science

Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment : une approche physique générique

Hela Bessaies-Bey

► **To cite this version:**

Hela Bessaies-Bey. Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment : une approche physique générique. Matériaux composites et construction. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PEST1042 . tel-01234556

HAL Id: tel-01234556

<https://theses.hal.science/tel-01234556v1>

Submitted on 27 Nov 2015

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.

THÈSE

Présentée à

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

par **Hela BESSAIES-BEY**

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité Génie Civil

Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment : une approche physique générique

Date de soutenance : 19 Janvier 2015

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe COUSSOT, Professeur-IFSTTAR

M. Robert FLATT, Professeur-ETH Zurich

M. Dimitris VLASSOPOULOS, Professeur-Université de Crète

M. Jean-Baptiste d'ESPINOSE DE LACAILLERIE, Docteur-ESPCI Paris Tech

M. Robert BAUMANN, Docteur-Dow Chemicals Zurich

M. Nicolas ROUSSEL, Directeur de recherche-IFSTTAR

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de Thèse

Résumé

Pour ajuster la rhéologie des matériaux cimentaires et modifier leurs principales propriétés d'écoulement, l'utilisation des polymères organiques est nécessaire. L'objectif de cette thèse est de définir un cadre général physique permettant de caractériser qualitativement les conséquences de l'introduction d'un ou plusieurs polymères dans une pâte de ciment. Nous identifions, dans le cas où les polymères n'introduisent pas de nouvelles forces dans le système, deux paramètres principaux, la distance inter-particulaire et la viscosité du fluide interstitiel, qui peuvent être ajustés par l'ajout de polymères et entraîner des changements majeurs dans la rhéologie d'une pâte de ciment standard. Nous montrons que la fraction volumique des polymères en solution est le paramètre principal qui est à même de capturer la physique dominante et commune à la majorité des polymères étudiés ici et régissant la viscosité du fluide interstitiel. Nous illustrons à partir de nos mesures de rhéologie et d'adsorption sur pâtes adjuvantées pour des polymères variés, les conséquences de l'introduction d'un polymère sur la distance inter-particulaire et sur le comportement du système en écoulement. Dans une dernière partie, nous étudions la compétition d'adsorption entre polymères à la surface des particules de ciment. Nous proposons un protocole expérimental basé sur des mesures de diffraction dynamique de la lumière nous permettant de distinguer les adsorptions respectives de deux polymères sur une même surface. Nous illustrons la compétition d'adsorption et l'utilisation potentielle qui peut être faite de cette technique. Nous étudions séparément les compétitions d'adsorption entre un superplastifiant et trois autres espèces adsorbantes : des ions sulfates, un retardateur de prise et un agent de viscosité.

Mots clés : matériaux cimentaires, polymères, rhéologie, compétition d'adsorption

Abstract

To fulfil the rheological requirements of cementitious materials, mix designer engineers use various polymers. These admixtures either stay in the suspending fluid modifying its viscosity or adsorb at the surface of cement particles modifying their surface properties or interactions.

In this work, we define a general physical frame characterizing the consequences of the addition of one or various polymers on the rheology of cement paste. We identify two main parameters affecting the rheology of cement paste and which can be modified by chemical admixtures. These parameters are the inter-particle distance and the viscosity of the suspending fluid. Our solution viscosity and hydrodynamic radii measurements in synthetic cement pore solution suggest that the volume fraction of polymers is the main parameter enhancing the viscosity of the suspending fluid. By means of rheological and adsorption measurements, we study the effects of polymers on the inter-particle distance and the rheological behavior of the suspension. Finally, we study the competitive adsorption between polymers at the surface of cement particles. We propose a technique by using dynamic light scattering allowing for the measurement of the adsorption of two polymers at the surface of cement particles. We then study the competitive adsorption between a superplasticizer and sulfate ions, retarder or viscosity enhancing admixtures.

Keywords: cementitious materials, polymers, rheology, competitive adsorption

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Nicolas Roussel qui plus qu'un directeur de thèse, fut un réel soutien tout au long de ces années. Il m'a transmis sa passion de la recherche, m'a encouragée et suivi mon travail avec une attention permanente. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience et pour la confiance qu'il m'a accordé. Je ne serai jamais assez reconnaissante pour tout ce qu'il m'a apporté. Je n'oublie pas, je n'oublierai rien.

Je souhaite remercier Philippe Cousot de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury. Je suis très reconnaissante envers Robert Flatt et Dimitris Vlassopoulos qui ont accepté de rapporter ce travail et qui par leurs remarques pertinentes l'ont beaucoup enrichi. Je tiens aussi à remercier Jean Baptiste d'Espinose de Lacaillerie qui a accepté d'examiner mon travail. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses conseils avisés.

Je remercie Robert Baumann et Marc Schmitz, mes encadrants industriels, pour la confiance qu'ils m'ont accordé, leur enthousiasme pour ce projet de recherche et leurs conseils éclairés. Cette collaboration m'a beaucoup apporté et enrichie.

Je remercie Julie Hot, Aurélie Favier et Guillaume Grampeix d'avoir facilité mon intégration au sein de l'équipe. Je les remercie pour leur gentillesse, conseils et pour toutes les discussions enrichissantes aussi bien scientifiques qu'humaines. Je garde un très bon souvenir de leur sympathie et bonne humeur.

Je remercie Jennifer Nael, Bob et Kevin d'avoir été présents lors des périodes de joie et de doutes accompagnant la fin de thèse et de m'avoir soutenu lors de la rédaction. Mes remerciements sincères à Patrick Belin, Rim Ragoug, Nadia Massoussi et Emmanuel Keita pour leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Je tiens à remercier Jean-Daniel Simitambe pour sa disponibilité, réactivité et énergie. Je remercie Jean-François Bouteloup pour ses services lors du déménagement du laboratoire.

J'adresse un grand merci à toute l'équipe de Navier : Paméla Faure, Claire Marlière, Mathilde Maillard, Jennifer Fusier et Marine Fourmentin.

Je tiens également à remercier Jean-Luc Clément pour son accueil, sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je remercie Jeanne Bata et Pauline Huart qui jouent un rôle si important dans la gestion administrative. Je les remercie pour leur efficacité, gentillesse et bonne humeur.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une immense pensée à ma famille, belle famille, parents et frères. Je les remercie sincèrement pour leur soutien et leur amour. Je remercie mon mari qui était le premier à supporter le poids de mon engagement en thèse. Je le remercie pour sa patience, son réconfort et ses encouragements. Merci.

Notations

Abréviations utilisées

AGU	Anhydroglucose
C ₂ S	Silicate dicalcique
C ₃ A	Aluminate tricalcique
C ₃ S	Silicate tricalcique
Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium
CAC	Concentration d'Agrégation Critique
CMC	Carboxyméthyle cellulose
C-S-H	Silicates de Calcium Hydratés
DLS	Dynamic Light Scattering
DS	Degré de substitution
E/C	Rapport Eau / Ciment
EC	Ether de cellulose ou éthylcellulose
FBW	Flexible Backbone Worm
HEC	Hydroxyéthylcellulose
HEMC	Hydroxyéthylméthylcellulose
HPC	Hydroxy propyl cellulose
HPMC	Hydroxypropylméthylcellulose
HSC	High Surface Coverage
IC	Carbone inorganique
LSC	Low Surface Coverage
MC	Méthylcellulose
MS	Degré de substitution molaire
NG	Sodium gluconate
PAM	Polyacrylamide
PCE	Polycarboxylate
PEG	Polyéthylène glycol
PNS	Polynaphtalènes sulfonates
TC	Carbone total
TOC	Carbone organique total

Symboles

a	Longueur d'un monomère ou Constante de la relation de Mark-Houwink-Sakurada
a*	Rayon de courbure aux points de contacts

A_0	Constante d'Hamaker non retardée
a_p	Longueur du monomère de la chaîne latérale d'un PCE
a_N	Longueur du monomère de la chaîne principale d'un PCE
b	Longueur de persistance
Be	Nombre de Berry
B_n	Constante dépendant du couple polymère/solvant
C	Couple
c	Concentration en polymère
c^*	Concentration critique séparant les régimes dilué et semi dilué
C_a	Concentration des polymères effectivement adsorbés
C_{ads}	Quantité de carbone organique du polymère adsorbé
C_{a-max}	Concentration de polymère adsorbé à la saturation
C_b	Concentration des polymères «libres» en solution à l'équilibre
C_{int}	Concentration totale de polymères à l'interface.
C_{ref}	Quantité de carbone organique dans le fluide interstitiel d'une pâte de ciment de référence
C_{rest}	Quantité de carbone organique dans le fluide interstitiel après adsorption
C_{sol}	Quantité de carbone organique dans les solutions de polymères avant le contact avec les particules de ciment
D	Coefficient de diffusion
d	Taille caractéristique d'une particule de ciment
F	Fraction de polymère adsorbée
$F_{squeezing}$	Force de lubrification
F_{stokes}	Force de trainée
F_{VDW}	Force de Van der Waals.
$G(t)$	Fonction d'auto-corrélation temporelle
H_0	Distance interparticulaire en absence de polymère divisée par deux
h_e	Entrefer
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température
η	Viscosité du solvant
k_H	Coefficient de Huggins
K_{RG}	Constante dépendant de la flexibilité de la chaîne
K_η	Constante de la relation de Mark-Houwink-Sakurada
L	Distance moyenne
L_b	Longueur de Bjerrum
L_c	Longueur de chaîne critique
R_i	Rayon de l'ailette
R_0	Rayon de la cuve
h	Hauteur
H	Distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts
$I(t)$	Intensité
m	Pré-facteur YODEL
M_e	Masse molaire critique d'enchevêtrement

M_m	Masse molaire d'un monomère
M_w	Masse molaire du polymère
N	nombre de tronçons rigides de longueur b ou nombre de monomères dans une unité de répétition de la chaîne principale d'un PCE
n	Nombre de chaînes latérales ou d'unités de répétition
N^*	Nombre total de monomères dans une chaîne ou le degré de polymérisation
n^*	Nombre de monomères dans un tronçon
N_A	Nombre d'Avogadro
P	Nombre de monomères dans chaque chaîne latérale
q	Vecteur d'onde
r	Longueur apparente moyenne ou rayon de la géométrie plan/plan
R	rapport entre la concentration des ions calcium en solution et la concentration des groupes carboxyliques du polymère ou rayon d'un
R_{AC}	Epaisseur de la couche de polymère adsorbé
R_G	Rayon de giration
R_h	Rayon hydrodynamique
R_{HC}	Rayon hydrodynamique critique
R_{moy}	Rayon moyen
S_i	Distance du segment i au centre de gravité G
X	Nombre de réticulations
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
$f(\dot{\gamma})$	Somme des contributions visqueuses et inertielles à la viscosité apparente
τ	Contrainte de cisaillement
τ_0	Seuil d'écoulement
κ^{-1}	Longueur de Debye
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
ΔG	Energie libre d'adsorption
Γ	Temps de relaxation
ζ	Tortuosité du tronçon
μ	Viscosité
η_{SP}	viscosité spécifique
μ_0	Viscosité de l'eau ou la viscosité du fluide entre les particules où le cisaillement se concentre
μ_{app}	Viscosité apparente
θ	Angle de détection ou taux de couverture de surface
θ_c	Taux de couverture de surface critique
v	Constante dépendant de l'affinité du polymère avec le solvant
ρ_c	Densité des particules de ciment solides.
χ	Paramètre de Flory
χ_s	Energie d'adsorption d'un segment du polymère
Ω	Vitesse de rotation
ϕ	Concentration volumique en pelotes
Φ	Concentration volumique en unités monomères

Φ^+	Concentration volumique critique séparant le régime concentré des autres régimes
Φ_c	Concentration volumique critique séparant le régime dilué du régime semi-dilué
Φ_e	Concentration volumique critique d'enchevêtrement
Φ_{perc}	Fraction volumique solide de percolation
Φ_m	Fraction volumique solide maximale d'empilement

Table des matières

Introduction générale	17
Chapitre1 : Présentation des matériaux.....	24
1.1 Polymères.....	24
1.1.1 Plastifiants.....	24
1.1.1.1 Les polycarboxylates (PCE).....	24
1.1.1.2 Les polynaphtalènes sulfonates (PNS).....	26
1.1.1.3 Les sodiums gluconate (NG).....	27
1.1.2 Agents de viscosité.....	27
1.1.2.1 Les éthers de Cellulose (EC)	27
1.1.2.2 Les Polyéthylènes glycol (PEG)	30
1.1.3 Floculants.....	31
1.2 Ciments	32
1.3 Références.....	33
Chapitre 2 : Conformation des polymères dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment	36
2.1 Généralités	37
2.1.1 Structure des polymères	37
2.1.2 Polymères en solution	39
2.2 Mesure des rayons hydrodynamiques	44
2.2.1 Protocole de mesure par diffusion dynamique de la lumière.....	44
2.2.2 Préparation des solutions.....	46
2.2.3 Résultats expérimentaux.....	47
2.3 Influence des paramètres moléculaires sur les rayons hydrodynamiques	49
2.3.1 Quelles sont les caractéristiques communes aux polymères étudiés ici ?	49
2.3.1.1 Polymères linéaires neutres.....	50
2.3.1.2 Poly-électrolytes dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment	52
2.3.1.3 Polymères peignes dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment.	55
2.3.2 Quelles sont les exceptions?.....	58
2.3.2.1 Regroupement des polymères associatifs	58
2.3.2.2 Effet des contre-ions sur les poly-électrolytes.....	61
2.4 Conclusions.....	65
2.5 Références.....	66
Chapitre 3 : Effet des polymères sur la viscosité de la solution interstitielle d'une pâte de ciment	70

3.1	Généralités	71
3.2	Préparation des solutions.....	75
3.3	Protocoles de mesure.....	75
3.3.1	Vibro-viscomètre.....	76
3.3.2	Rhéomètre	76
3.4	Résultats expérimentaux.....	77
3.4.1	Différents polymères-différents comportements rhéologiques	78
3.4.2	Influence du solvant (pH, ions) sur le comportement rhéologique de la solution de polymère	79
3.5	Comportements rhéologiques communs aux polymères	80
3.5.1	Effet de la masse molaire du polymère et de sa concentration sur la viscosité de la solution.....	80
3.5.2	Viscosité spécifique $\eta_{sp} - c[\eta]$	82
3.6	Quels sont les cas spécifiques ?	85
3.6.1	Polymères associatifs	85
3.6.1.1	Influence du type du substituant	85
3.6.1.2	Influence du DS et MS	86
3.6.2	Polyélectrolytes.....	88
3.6.2.1	Polyacrylamide : PAM.....	88
3.6.2.2	Carboxyméthyl Cellulose : CMC	90
3.7	Conclusions.....	91
3.8	Références.....	92
Chapitre 4 : Adsorption des polymères à la surface des particules de ciment		94
4.1	Caractéristiques générales de l'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment	96
4.1.1	Définitions et description du système à l'étude.....	96
4.1.2	Régimes d'adsorption.....	99
4.1.3	Cinétique d'adsorption.....	101
4.2	Matériaux et protocoles.....	102
4.2.1	Préparation de l'échantillon	102
4.2.2	Mesures d'adsorption	103
4.3	Résultats expérimentaux.....	103
4.4	Analyses et discussion	105
4.4.1	Régime d'adsorption à faible couverture de surface (LSC).....	105
4.4.1.1	Caractéristiques et limites	105
4.4.1.2	Influence de la nature de la surface d'adsorption	108
4.4.1.3	Affinité et nature du polymère	110
4.4.1.4	Affinité et paramètres moléculaires.....	111
4.4.1.4.1	Affinité des PCE.....	111
4.4.1.4.2	Affinité des EC.....	115
4.4.1.4.3	Affinité du PAM	118
4.4.2	Régime d'adsorption au plateau (HSC : High Surface Coverage regime).....	119
4.5	Conclusion	123

4.6	Références.....	124
-----	-----------------	-----

Chapitre 5 : Effet des polymères sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment 128

5.1 Comportement rhéologique d'une pâte de ciment : origines physiques.....128

5.1.1	Description d'une pâte de ciment standard.....	128
5.1.2	Interactions et dissipations.....	129
5.1.2.1	Interactions colloïdales.....	129
5.1.2.2	Contribution de la formation d'hydrates.....	131
5.1.2.3	Interactions hydrodynamiques	133
5.1.2.3.1	Contribution des forces visqueuses.....	133
5.1.2.3.2	Contribution de l'inertie des particules	134
5.1.2.4	Rôle des contacts directs frictionnels.....	135

5.2 Effets des polymères sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment : mesures expérimentales.....137

5.2.1	Protocoles de mesure.....	137
5.2.1.1	Préparation des pâtes de ciment	137
5.2.1.2	Protocoles rhéométriques	137
5.2.2	Effet de la variation de la distance inter particulaire H sur le seuil et la viscosité de la suspension	140
5.2.2.1	Résultats expérimentaux	140
5.2.2.2	Analyse des variations de la contribution colloïdale.....	143
5.2.2.3	Analyse des variations de la contribution visqueuse	148
5.2.3	Effet de la variation de la viscosité de la solution interstitielle sur la viscosité de la suspension	150
5.2.3.1	Résultats expérimentaux	151
5.2.3.2	Analyse et discussion	152
5.2.4	Effet d'une variation simultanée de la viscosité de la solution interstitielle et de la distance inter-particulaire sur la viscosité de la suspension.....	154
5.2.4.1	Résultats expérimentaux	155
5.2.4.2	Analyse et discussion	155
5.2.5	Introduction d'une nouvelle force : la force de pontage.....	157
5.2.5.1	Résultats expérimentaux	158
5.2.5.2	Analyse et discussion	159

5.3 Conclusion165

5.4 Références.....165

Chapitre 6 : Compétition d'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment 170

6.1 Compétition d'adsorption dans la littérature.....170

6.2 Matériaux et protocoles.....173

6.2.1	Préparation des pâtes de ciment.....	173
6.2.2	Protocole de mesure d'adsorption	175
6.2.2.1	TOC	175
6.2.2.2	DLS	175

6.2.2.2.1	Principe de mesure	175
6.2.2.2.2	Courbes d'étalonnage	177
6.2.2.2.3	Vérification de la compatibilité des polymères.....	178
6.2.2.2.4	Effet de la Polydispersité des polymères sur le protocole de mesure .	180
6.2.2.2.5	Comparaison des isothermes d'adsorption obtenues par TOC et DLS.	182
6.2.2.2.6	Préparation de l'échantillon	183
6.2.3	Protocole rhéométrique.....	185
6.3	Analyses et discussion	185
6.3.1	Compétition d'adsorption entre un superplastifiant et les ions sulfates (PCE1/SO ₄ ⁻²).....	185
6.3.2	Compétition d'adsorption entre un super-plastifiant et un retardateur de prise (PCE1/Sodium gluconate)	188
6.3.2.1	Adsorption.....	189
6.3.2.2	Conséquences rhéologiques	191
6.3.3	Compétition d'adsorption entre un super-plastifiant et un agent de viscosité (PCE1/HEC5)	195
6.3.3.1	Adsorption.....	196
6.3.3.2	Conséquences rhéologiques	198
6.4	Conclusion	200
6.5	Références.....	201
	Conclusion générale.....	206
	ANNEXES	211
	Bibliographie générale.....	250
	Liste des figures.....	261
	Liste des tableaux	265

Introduction générale

Les polymères organiques représentent le dernier degré de liberté dans la formulation d'un matériau cimentaire.

Les granulats constituent en effet un composant dont le faible coût rend inconcevable l'utilisation d'une ressource non-locale. Le lieu de production d'un matériau cimentaire impose ainsi la nature minéralogique des inclusions granulaires entrant dans sa composition. Le diamètre maximal de ces inclusions est bridé par la taille de l'élément que ce matériau cimentaire servira à fabriquer alors que leur distribution de taille est imposée par le fait qu'une distribution favorisant un empilement idéal des grains sera bénéfique à toutes les propriétés du matériau cimentaire [1]. Les granulats présentant des propriétés mécaniques et des propriétés physiques supérieures à celle de la matrice cimentaire pour un coût économique inférieur, la quantité de pâte est ainsi réduite à une valeur minimale imposée par les propriétés d'empilement granulaire du squelette et par la fluidité du mélange visée [2]. Par ailleurs, la longévité, l'environnement chimique et les agressions associées auxquels sera soumis le matériau fixe la nature chimique du ciment utilisé. Dans le même temps, cet environnement chimique et les sollicitations mécaniques auxquels sera soumis le matériau fixe le rapport massique entre eau et ciment [3].

Les proportions et la nature des composants principaux comme l'eau, le ciment et les granulats sont ainsi indirectement imposés. Le rôle d'un formulateur consiste alors principalement à intégrer dans la formulation du matériau cimentaire un ou plusieurs polymères organiques à des dosages lui permettant d'atteindre les propriétés de fluidité spécifiées par le cahier des charges.

Les molécules disponibles ont des structures et contiennent des groupements chimiques très variés. Certains de ces polymères ont une chaîne linéaire plus ou moins longue ou bien une structure ramifiée. Ils peuvent être composés d'un seul type de monomère ou contenir plusieurs types de motifs. Les molécules résultantes peuvent être solubles, hydrophobes ou partiellement réactifs. Cette variété permet de modifier les principales propriétés

d'écoulement d'un matériau cimentaire. Ces suspensions concentrées appartiennent à la famille des matériaux viscoplastiques et les polymères dénommés « fluidifiant », « plastifiant » ou « super-plastifiant » permettent de baisser les valeurs du seuil d'écoulement et de la viscosité [4,5]. Ces suspensions sont par ailleurs des mélanges de composants de densité variée et sont ainsi potentiellement instables. Les polymères dénommés « agent de viscosité » permettent d'améliorer la stabilité de la suspension et de réduire les risques de séparation de phase au repos ou en écoulement [6,7,8,9,10]. Enfin, d'autres polymères permettent de modifier la thixotropie du système [11] ou de ralentir les réactions d'hydratation pour maintenir la fluidité au cours du temps.

La compréhension des modes d'action de ces polymères s'est construite jusqu'à maintenant par l'étude poussée de certaines molécules spécifiques et de leurs conséquences sur le comportement rhéologique de la suspension cimentaire. Ainsi, dans le cas des fluidifiants, les copolymères de type peigne constitués d'une chaîne principale anionique sur laquelle sont greffées des chaînes latérales et qui représentent la majeure partie du marché ont fait l'objet de nombreuses publications [4]. Il a ainsi pu être montré que ces polymères s'adsorbent partiellement à la surface des grains de ciment. Les chaînes latérales des polymères adsorbés sont alors à l'origine d'une force de répulsion stérique dont l'intensité permet d'augmenter la distance inter-particulaire et de diminuer ainsi l'intensité des forces attractives de Van der Waals à l'origine du seuil d'écoulement du système. Dans le cas des agents de viscosité et plus spécifiquement celui des éthers de cellulose, il a pu être montré que ces polymères sont à la fois à même d'augmenter la viscosité du fluide interstitiel lorsqu'ils ne s'adsorbent pas et de générer des forces de pontage entre grains de ciment lorsqu'ils s'adsorbent [12].

Cependant, de manière générale, pour la majorité des polymères existants, de telles études ne sont pas disponibles et la comparaison des polymères disponibles ne se fait que par le biais de la mesure expérimentale de leur effet sur la fluidité d'un matériau cimentaire. Par ailleurs, les matériaux cimentaires modernes ne contiennent pas en général qu'un seul polymère et le choix des combinaisons et proportions des différentes molécules nécessitent fréquemment de lourdes campagnes de test au stade de la formulation des produits.

Dans cet environnement, l'objectif de cette thèse est de définir un cadre général physique permettant de caractériser, de décrire et de prédire, au moins qualitativement, les conséquences de l'introduction d'un ou plusieurs polymères dans une pâte de ciment. De façon à s'affranchir des spécificités chimiques de chaque molécule, nous prenons le parti d'adopter une approche physique générale dans laquelle un polymère est défini par sa localisation (en solution ou à la surface d'un grain) et par sa taille caractéristique (en solution ou à la surface d'un grain). Nous cherchons ainsi à capturer les effets d'échelle de premier ordre indépendamment de la nature des structures moléculaires des polymères étudiés. Il est important de noter que nous choisissons délibérément d'ignorer la polydispersité des polymères étudiés.

Dans un premier chapitre, nous décrivons les systèmes étudiés dans ce travail. Nous présentons les polymères testés et leur structure moléculaire ainsi que les pâtes de ciment de référence. Les polymères sélectionnés visent à couvrir la gamme de molécules disponibles lors de la formulation d'un matériau cimentaire.

Dans un second chapitre, nous mesurons les rayons hydrodynamiques de nos polymères en solution par diffraction dynamique de la lumière. Nous faisons varier les compositions ioniques des solutions pour nous rapprocher des conditions d'une solution interstitielle de pâte de ciment.

Dans un troisième chapitre, nous mesurons les conséquences de l'ajout de polymères sur la viscosité du liquide interstitiel d'une pâte de ciment. Nous replaçons les résultats obtenus dans la littérature des polymères en solution et focalisons notre analyse sur le rôle phare du rayon hydrodynamique mesuré dans le chapitre précédent.

Dans le quatrième chapitre, nous mesurons l'adsorption de nos polymères à la surface des grains de ciment. Nous analysons nos résultats dans deux régimes asymptotiques de la littérature: le régime d'adsorption à faible taux de couverture de surface et le régime d'adsorption à la saturation qui nous donnent respectivement des informations sur l'affinité intrinsèque du trio polymère/surface/solvant et sur la conformation des polymères adsorbés à la saturation.

Dans le cinquième chapitre, nous rappelons les origines physiques microscopiques du comportement rhéologique d'une pâte de ciment. Puis, nous illustrons, à partir de mesures de rhéologie sur des pâtes de ciment contenant des polymères, les conséquences de l'introduction d'un polymère sur le comportement du système en écoulement pour divers régimes de modifications des interactions et des sources de dissipation par le polymère.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, nous étudions la compétition d'adsorption entre polymères à la surface des particules de ciment. Nous proposons tout d'abord un protocole expérimental basé sur des mesures de diffraction dynamique de la lumière nous permettant de distinguer les adsorptions respectives de deux polymères sur une même surface. Nous illustrons ensuite la compétition d'adsorption et l'utilisation potentielle qui peut être faite de notre technique de mesure dans trois cas de compétition d'adsorption pour lesquels nous mesurons en parallèle les conséquences rhéologiques.

L'approche physique proposée ici consistant à ignorer autant que possible les spécificités chimiques des macromolécules étudiées atteint, à plusieurs occasions, ses limites. Lorsque c'est le cas, nous regroupons à la fin des chapitres concernés les discussions et analyses des situations où l'introduction d'un polymère dévie de la réponse générique au premier ordre obtenue pour l'ensemble des autres macromolécules étudiées.

Références

- [1] F. de Larrard, *Concrete Mixture Proportioning*, E & FN Spon, London, 1999
- [2] J. Yamine, M. Chaouche, M. Guerinet, M. Moranville, N. Roussel, From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: a transition between frictional and hydrodynamic interactions, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 890–896.
- [3] R.J. Flatt, N. Roussel, C.R. Cheeseman, Concrete: an eco material that needs to be improved, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2787–2798.
- [4] R.J. Flatt, Chap. 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: *Underst. Rheol. Concr.*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [5] J. Hot, H. Bessaies-Bey, C. Brumaud, M. Duc, C. Castella, N. Roussel, Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 63 (2014) pp. 12-19.
- [6] K.H. Khayat, Chap. 8 – Viscosity-enhancing admixtures and the rheology of concrete, in: *Underst. Rheol. Concr.*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp.209-228.

- [7] D. Bulichen, J. Plank, Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) E25–E34.
- [8] D. Bülischen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 953–959.
- [9] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1501–1512.
- [10] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) pp. 176–184.
- [11] K.H. Khayat (1998), Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 20, pp. 171-188.
- [12] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 55 (2014) 14–21

Chapitre 1

Présentation des matériaux

Chapitre1 : Présentation des matériaux

Dans ce chapitre, nous décrivons les systèmes étudiés dans ce travail. Nous présentons les polymères testés et leurs structures moléculaires ainsi que les pâtes de ciment de référence. Les polymères sélectionnés visent à couvrir la gamme de molécules disponibles lors de la formulation d'un matériau cimentaire.

1.1 Polymères

1.1.1 Plastifiants

1.1.1.1 Les polycarboxylates (PCE)

Les polycarboxylates sont utilisés comme superplastifiants pour améliorer la fluidité des bétons à l'état frais. Grâce aux groupes carboxyliques se trouvant sur leurs chaînes principales, les PCE s'adsorbent à la surface des particules de ciment. Leurs chaînes latérales libres de se mouvoir dans la solution introduisent des forces répulsives dans le système [1, 2].

Les polycarboxylates (PCE) étudiés ici sont des copolymères composés d'une chaîne principale anionique de groupes méthacryliques sur laquelle sont greffées par l'intermédiaire d'une liaison ester (-COO-) des chaînes latérales de polyéthylène glycol (PEG). Leur structure chimique est représentée dans la Figure 1-1.

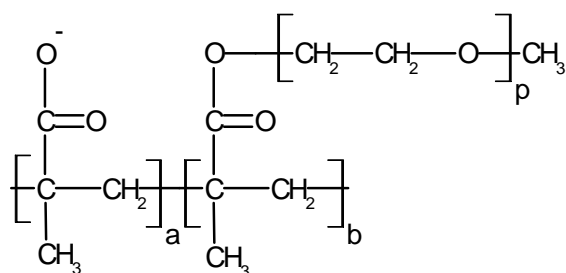


Figure 1-1. Structure chimique d'un polycarboxylate (PCE)

De par sa structure, ce polymère est aussi appelé un polymère peigne. Il est constitué de n segments, chaque segment contient N monomères sur la chaîne principale (*backbone*), et une chaîne latérale contenant P monomères (Cf. Figure 1-2). Tout changement de paramètres moléculaires, peut affecter les propriétés et l'efficacité de ces polymères [3,4,5,6].

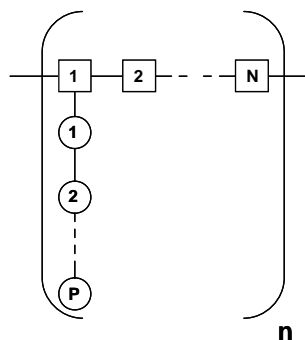


Figure 1-2. Représentation schématique des polymères peignes

Les PCE offrent un large choix de variations dans leur structure. Selon leurs paramètres moléculaires n , P et N , Gay et Raphael [7] proposent un diagramme de classification des polymères peignes (Cf. Figure 1-3). Nous avons placé sur ce graphe les PCE étudiés dans ce travail. Ils appartiennent tous, comme la plupart des PCE commercialisés au régime FBW (*Flexible backbone worm*). Les PCE étudiés ici ont été fournis par *Dow Chemical* sous forme liquide à 40% d'extrait sec. Leurs paramètres moléculaires sont regroupés dans le . La plage d'utilisation recommandée pour ces polymères est 0,2%-3% par rapport à la masse du ciment.

Désignation	Paramètres moléculaires	Masse molaire (g/mol)
PCE 1	$n = 15, N = 4, P = 23$	20000
PCE 2	$n = 8, N = 8, P = 46$	21000
PCE 3	$n = 10, N = 6, P = 11$	10000
PCE4	$n = 15, N = 4, P = 46$	35000
PCE5	$n = 10, N = 6, P = 23$	15000
PCE6	$n = 8, N = 8, P = 23$	13000

Tableau 1-1. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PAM étudiés.

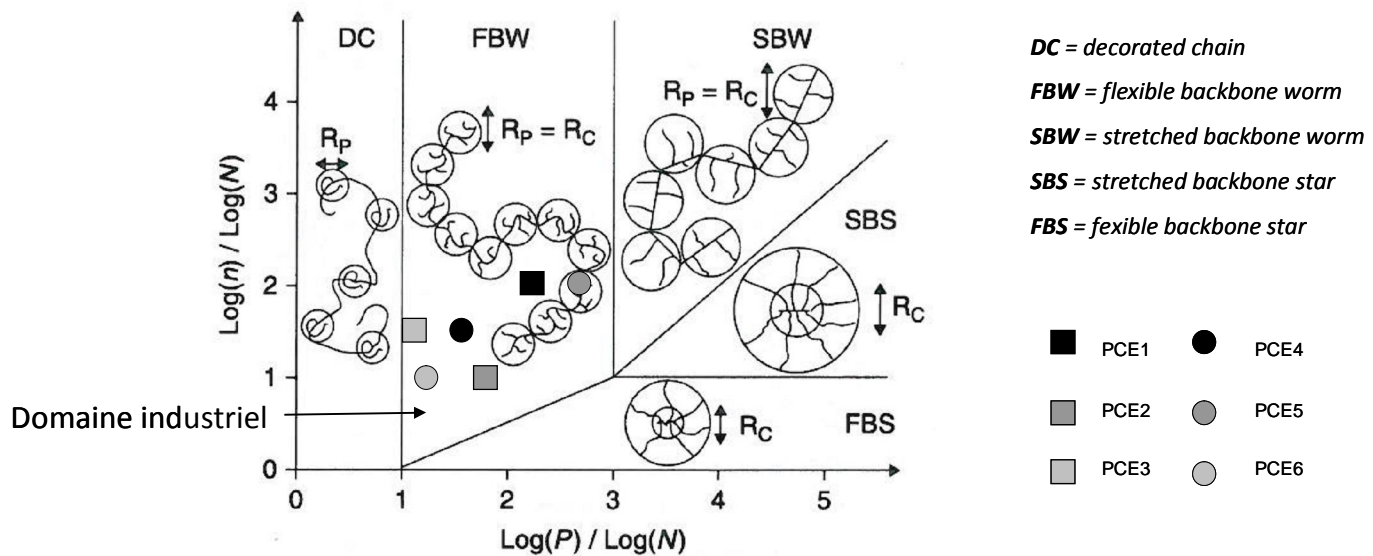


Figure 1-3. Digramme de phases des homopolymères peignes selon [7]

1.1.1.2 Les polynaphtalènes sulfonates (PNS)

Les PNS sont communément utilisés pour améliorer la fluidité et le coulage des bétons. En s'adsorbant à la surface des particules de ciment, ils induisent des forces de répulsion électrostatique entraînant la dispersion des particules [8,9,10]. Toutefois, leur efficacité dépend de la nature du ciment utilisé. De nombreux problèmes d'incompatibilité ont été reportés dans la littérature [11,12,13].

Les polynaphtalènes sulfonates (PNS) sont des polymères linéaires constitués de la répétition d'un même motif composé d'un groupement naphtalène sur lequel est greffée une fonction sulfonate. Leur structure chimique est représentée sur la Figure 1-4.

Le PNS étudié ici est fourni sous forme liquide contenant 30% d'extrait sec. Sa masse molaire est 14000 g/mol et son degré de polymérisation est $n=63$. Pour les polymères, la plage d'utilisation recommandée est 0,2%-3% par rapport à la masse du ciment.

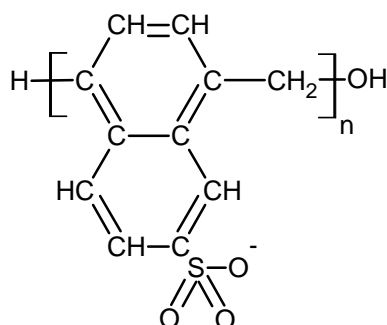


Figure 1-4 Structure chimique du polynaphtalène sulfonate

1.1.1.3 Les sodiums gluconate (NG)

Le NG est généralement utilisé dans les matériaux cimentaires pour retarder leur hydratation [14,15]. Dans certains cas, il est aussi utilisé comme superplastifiant [16,17].

Cette molécule est un composé organique de formule brute $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1-5. Le sodium gluconate utilisé ici est un produit de Sigma Aldrich produit sous forme de poudre. La plage d'utilisation recommandée est autour de 0,5% par rapport à la masse du ciment.

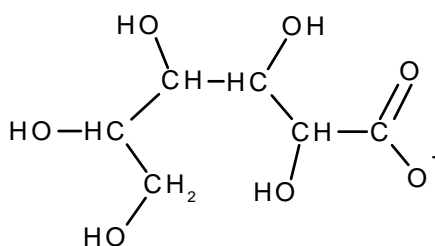


Figure 1-5. Structure chimique du sodium gluconate

1.1.2 Agents de viscosité

1.1.2.1 Les éthers de Cellulose (EC)

Les éthers de cellulose sont des polymères synthétiques dérivés de la cellulose naturelle et appartenant à la famille des polysaccharides [18]. Ils sont largement employés dans divers

domaines industriels en tant qu'agents de viscosité, de rétenteur d'eau, de gélifiants, ou d'émulsifiants selon le domaine d'application [27,19,20].

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de plusieurs unités d'anhydroglucose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. Chaque motif d'AGU porte trois groupements hydroxyles OH chimiquement actif, en position 2, 3 et 6 (Cf. Figure 1-6)

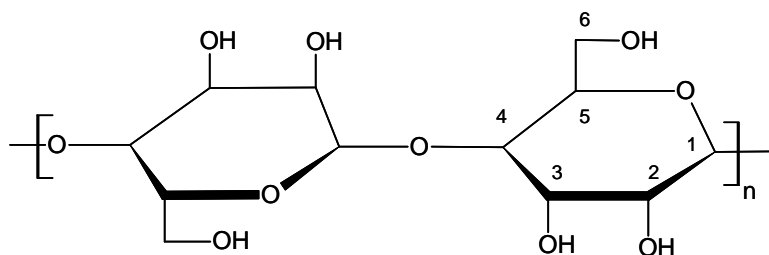


Figure 1-6. Structure de la cellulose naturelle

Les éthers de cellulose sont synthétisés par alcalisation et alkylation sur les groupes hydroxyles de la cellulose. Cette synthèse consiste à greffer des groupes hydrophobes par substitution des groupements hydroxyles sur le squelette de la cellulose. Ceci entraîne la rupture des liaisons hydrogènes intramoléculaires existantes dans la cellulose naturelle et rend la molécule soluble dans l'eau. Toutefois, une augmentation des substitutions hydrophobes peut rendre l'éther de cellulose insoluble.

Les éthers de celluloses peuvent être classés selon le type de substituant. Il existe trois grandes familles d'EC : les alkyles avec des groupements CH_3 ou CH_2CH_3 , les hydroxyalkyles avec des groupements $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ et les carboxyalkyles avec les groupements CH_2COOH . Parmi les alkyles, nous citons l'éthylcellulose (EC) et le méthylcellulose (MC). Les éthers de cellulose les plus utilisés appartiennent à la famille des hydroxyalkyles comme l'hydroxyéthyle cellulose (HEC), l'hydroxyéthyle méthyle cellulose (HEMC) et l'hydroxypropyle méthyle cellulose (HPMC). Les éthers de cellulose anioniques appartiennent à la famille des carboxyalkyles comme le carboxyméthyle cellulose (CMC).

Pour caractériser les degrés de substitution d'un éther de cellulose, il existe deux paramètres appelés DS (Average Degree of Substitution) variant entre 0 et 3 et MS (Molar degree of Substitution) [21]. Le DS correspond au nombre moyen de groupements hydroxyles -OH par

unité d'anhydroglucose ayant subi un greffage. Le MS est le nombre moyen de groupements substitués par unité d'anhydroglucose. La structure moléculaire d'un HEC est représentée sur la Figure 1-7. Cette molécule présente une substitution pour le carbone 6 du premier et deuxième motif d'anhydroglucose. Avec deux carbones substitués sur deux motifs, le DS vaut 1. Avec deux groupements $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ greffés sur chaque motif le MS vaut 2. Cette molécule est très semblable au HEC étudié dans la suite.

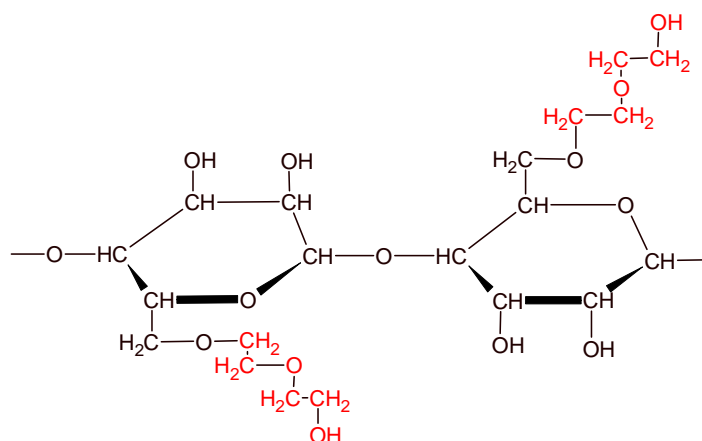


Figure 1-7. Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC)

Dans la suite, nous étudions cinq HEC ayant les mêmes degrés de substitutions et des masses molaires différentes. Nous étudions aussi un éther de cellulose anionique CMC. Tous ces polymères ont été fournis par Dow Chemical sous forme de poudre. Leurs paramètres moléculaires sont répertoriés dans Tableau 1-2. Pour les éthers de cellulose, la plage d'utilisation recommandée est 0,1% - 1% par rapport à la masse d'eau.

Désignation	Degrés de substitution	Masse molaire (g/mol)
HEC 1	MS=1.9, DS=1	70000
HEC 2	MS=1.9, DS=1	150000
HEC 3	MS=1.9, DS=1	400000
HEC 4	MS=1.9, DS=1	600000
HEC 5	MS=1.9, DS=1	900000
CMC	MS=0,9	1000000

Tableau 1-2. Récapitulatif des différentes caractéristiques des HEC étudiés

1.1.2.2 Les Polyéthylènes glycol (PEG)

Le polyéthylène glycol est largement utilisé comme agent épaississant dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques. Dans les matériaux de construction, ce polymère est habituellement appliqué comme agent de rétention d'eau ou agent de viscosité [22].

Le Polyéthylène Glycol est un polymère linéaire synthétisé par polymérisation ionique d'oxyde d'éthylène en utilisant des composés d'alcoolate de métal en tant que catalyseurs [23,24]. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1-8 . Les PEGs à fortes masses molaires, sont des polymères cristallins qui se dissolvent dans l'eau [25]. Dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment, ce polymère ne présente pas de charges électriques et semble être neutre [25].

Quatre PEGs sont étudiés ici. Ces polymères sont fournis par Dow Chemical, sous forme de poudre. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 1-3.

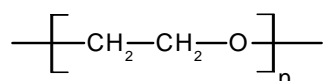


Figure 1-8. Structure chimique d'un PEG

Désignation	Degré de polymérisation (n)	Masse molaire (g/mol)
PEG1	9	400
PEG2	2270	100000
PEG3	13600	600000
PEG4	90900	4000000

Tableau 1-3. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PEG étudiés.

1.1.3 Floculants

Polyacrylamide (PAM)

Les Polyacrylamides (PAMs) sont couramment utilisés comme épaississants ou floculants dans diverses industries : traitement des eaux, productions de papier et matériaux de construction. Leur structure moléculaire peut, en effet, être facilement adaptée pour fournir un large éventail de propriétés. Dans l'industrie de la construction, ce polymère est utilisé pour accroître la cohésion du béton frais lorsqu'il est placé sous l'eau [26,27,28] . Il est aussi couramment utilisé avec les éthers de cellulose dans les mortiers monocouches pour améliorer leur résistance à l'affaissement (i.e. la capacité de ces produits à se tenir à la paroi verticale du support sans se déformer sous leur propre poids) [29].

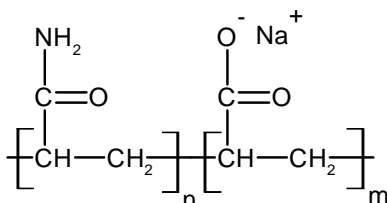


Figure 1-9. Structure chimique du poly(acrylamide-co-sodium acrylate)

Designation	Anionicité (%)	Masse molaire
	m/(m+n)	(10 ⁶ g/mol)
PAM8,05	5%	8
PAM4,30	30%	4
PAM10,30	30%	10
PAM15,30	30%	15

Tableau 1-4. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PAM étudiés.

Les PAMs étudiés ici sont anioniques à fortes masses molaires. Ils sont obtenus par copolymérisation d'un acrylamide avec un sel d'acide carboxylique (Cf. Figure 1-9). Ces polymères sont des produits commerciaux fournis par SNF Floerger sous forme de poudre. Quatres PAMs notés PAMX,Y seront étudiés dans la suite. X et Y correspondent

respectivement à la masse molaire et à l'anionité exprimée en pourcentage et définie comme le rapport de monomères anioniques au nombre total de monomères dans la chaîne. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 1-4. Le dosage typique de ces polymères dans les mortiers monocouches est de l'ordre de 0,001% par masse d'eau.

1.2 Ciments

Le ciment de référence utilisé ici (CEM 1) est un ciment Portland équivalent au ciment ASTM type I. Sa composition chimique obtenue par ICP-AES et ATD-ATG est répertoriée dans le Tableau 1-5. Sa fraction d'empilement maximale a été estimée autour de 60% [30]. Sa surface spécifique Blaine est de 3650 ± 100 cm²/g.

Les autres ciments seront uniquement utilisés dans le chapitre 4.

Le CEM 2 est un ciment mélangé contenant 54% de clinker Portland, 23% de cendres volantes et 23% de laitier. LE CEM 3 et CEM 4 contiennent respectivement 54% de Clinker Portland et 43% de laitier et 15% de Clinker Portland et 82% de laitier.

Sauf indication dans le texte, toutes les pâtes de ciment préparées dans ce travail ont un rapport eau sur ciment (E/C) de 0,4.

Ciment	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
CEM 1	21.0%	3.34%	4.14%	65.4%	0.83%	0.22%	0.35%	2.31%	0.02%
CEM 2	29.4%	10.2%	3.30%	47.3%	2.70%	0.23%	1.42%	2.90%	0.02%
CEM 3	26.1%	7.80%	2.20%	55.0%	3.40%	0.32%	0.74%	2.00%	0.07%
CEM 4	31.1%	10.1%	1.00%	46.0%	5.88%	0.54%	0.60%	2.50%	0.34%

Tableau 1-5. Composition chimique du ciment de référence

1.3 Références

- [1] J.A. Lewis, H. Matsuyama, G. Kirby, S. Morissette, J.F. Young, Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 1905–1913.
- [2] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1169–1176.
- [3] C.-Z. Li, N.-Q. Feng, Y.-D. Li, R.-J. Chen, Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 867–873.
- [4] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Gotz, Effects of the molecular architecture of combshaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*. 29 (2007) 251–262.
- [5] A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1231–1239.
- [6] R.J. Flatt, Chap. 7 — Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Underst. Rheol. Concr*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [7] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Adv. Colloid Interface Sci*. 94 (2001) 229–236.
- [8] D. Bonen, S.L. Sarkar, The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss, *Cem. Concr. Res*. 25 (1995) 1423–1434.
- [9] M. Daimon, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies, *Cem. Concr. Res*. 9 (1979) 103–109.
- [10] B.-G. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur, P.-C. Aïtcin, The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste, *Cem. Concr. Res*. 30 (2000) 887–893.
- [11] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1169–1176.
- [12] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.-C. Aïtcin, Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cem. Concr. Res*. 32 (2002) 79–85.
- [13] Y. Nakajima, K. Yamada, The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, *Cem. Concr. Res*. 34 (2004) 839–844.
- [14] J. Plank, C. Schröfl, M. Gruber, Use of a supplemental agent to improve flowability of ultra-high performance concrete, V. M. Malhotra (Ed.) 9th CANMET/ACI Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-262-1, ACI, Seville, 2009, p. 1-16.
- [15] N. Tenotasse, N.B. Singh, Effect of glucose and calcium gluconate on the hydration of Portland cement. *Indian J. technol.*, 1978. 16 (5): p. 184-189.

-
- [16] G. Li, T. He, D. Hu, C. Shi, Effects of two retarders on the fluidity of pastes plasticized with aminosulfonic acid-based superplasticizers, *Constr. Build. Mater.*, 2012. 26(1): p72-78.
- [17] J.P. Perez, The mechanism of action of sodium gluconate on the fluidity and set of Portland Cement, the 12th International congress of the chemistry of cement Montréal 2007
- [18] C. Clasen, W.-M. Kulicke, (2001), Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives, *Progress in Polymer Science*, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- [19] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, and N. Roussel. Cellulose ethers and water retention. *Cement and Concrete Research*, 53(0) :176_184, 2013.
- [20] C. Brumaud, Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2011.
- [21] S. Richardson, L. Gorton, (2003). Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives, *Analytica Chimica Acta*, vol. 497, pp. 27–65.
- [22] K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials — an overview, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 171–188.
- [23] H.-G. Elias, in: 6th ed., *Industrial Polymers and Syntheses in Macromolecules*, vol.2, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [24] F.E. Bailey, J.V. Koleske, Polyoxyalkylenes in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 29, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [25] J. Pickelmann, J. Plank, A mechanistic study explaining the synergistic viscosity increase obtained from polyethylene oxide (PEO) and β -naphthalene sulfonate (BNS) in shotcrete”, *Cement and Concrete Research* 42 (2012), 1409 – 1416.
- [26] Z. Lu, X. Zhou, J. Zhang, Study on the performance of a new type of water-repellent admixture for cement mortar, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2015–2019.
- [27] K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials—an overview, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 171–188.
- [28] Z. Jiang , Effects of polymers on properties of underwater antiwashout self-compacting concrete, *SCC'2005-China: 1st International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete*, RILEM Publications SARL (2005) 153 – 160
- [29] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 55 (2014) 14–21
- [30] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 937–944.

Chapitre 2

Conformation des polymères dans la solution
interstitielle d'une pâte de ciment

Chapitre 2 : Conformation des polymères dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment

Un polymère adopte dans l'espace une conformation qui peut varier dans une gamme très large en fonction de son environnement et de sa structure moléculaire allant d'une chaîne repliée sur elle-même à une chaîne complètement étirée. L'ajout de polymère au fluide interstitiel d'une pâte de ciment confère à la suspension des propriétés mécaniques remarquables. Une meilleure compréhension du comportement des polymères dans un environnement similaire à celui présent dans une pâte de ciment permettra de mieux comprendre et contrôler ses propriétés.

Dans ce chapitre, nous cherchons à identifier la physique dominante conditionnant la conformation d'un polymère dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment. Nous exposons tout d'abord les outils de la littérature permettant de décrire la forme et la taille des polymères dans l'espace. A partir des résultats de la littérature et de mesures expérimentales originales sur des polymères utilisés dans l'industrie du ciment, ayant différentes structures moléculaires et masses molaires, nous montrons qu'il est possible, à notre échelle d'observation, de décrire le comportement microscopique de la plupart des polymères en solution étudiés ici sans faire de distinctions basées sur leurs structures moléculaires. Les cas particuliers des polymères ne pouvant être décrits à partir de cette simple approche physique sont traités à la fin de ce chapitre et nécessitent de rentrer dans le détail de leurs spécificités chimiques.

2.1 Généralités

2.1.1 Structure des polymères

Dans cette section, nous considérons la conformation des polymères linéaires indépendamment de toute contrainte liée à leur environnement. Une chaîne polymérique peut être représentée comme la connexion successive de N tronçons rigides de longueur b et d'orientations relatives aléatoires (Cf. Figure 2-1). Cela constitue la théorie de la marche au hasard [1]. Chaque tronçon est constitué d'une succession de n^* monomères de longueur a . Comme le nombre d'orientation entre deux monomères successifs est fini, la longueur b , que l'on appelle **longueur de persistance**, définit le nombre critique de monomères, au-delà duquel les orientations relatives de deux monomères éloignés sont complètement décorréliées (Cf. Figure 2-2). Cette longueur dépend des propriétés chimiques du polymère et, notamment, de la flexibilité de sa chaîne. Cette longueur augmente ainsi avec la rigidité de la chaîne. Elle est proportionnelle au nombre de monomère dans le tronçon n^* , à la longueur d'un monomère a et à la tortuosité du tronçon ζ :

$$b = \zeta n^* a$$

2-1

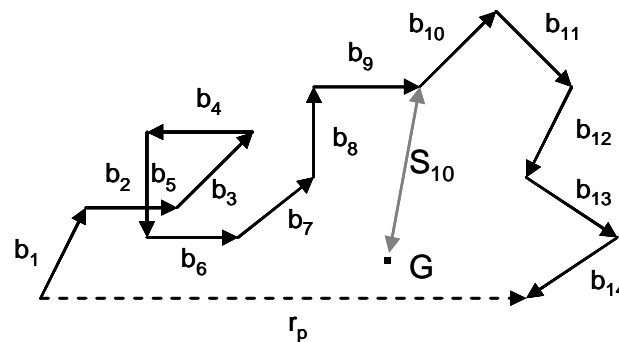


Figure 2-1. Longueur apparente r_p d'une chaîne de polymère constituée de tronçons de longueur b et d'orientations aléatoires (représentées par les vecteurs b_i). G est le centre de gravité [2]

Le nombre total de monomères dans une chaîne ou le degré de polymérisation est :

$$N^* = n^* N$$

2-2

La **longueur apparente moyenne** r est la moyenne sur tous les chemins possibles p de la distance r_p entre les deux extrémités d'une chaîne [3,4,5](Cf. Figure 2-1) :

$$r = \sqrt{Nb}$$

2-3

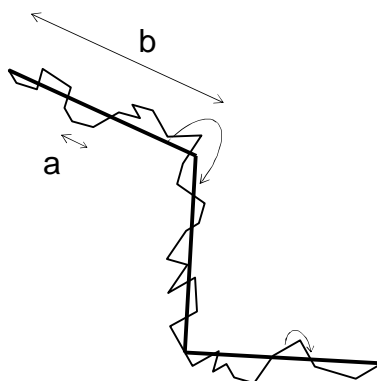


Figure 2-2. Chaîne de polymère constituée d'une succession de monomères de longueur a , ayant une orientation relative (α) (nombre d'orientations fini). Cette chaîne de polymère est aussi une succession de tronçons de longueur b ayant une orientation relative (β) aléatoire [2]

En pratique, on ne mesure pas r mais **le rayon de giration R_G** qui est défini comme la racine carrée de la distance moyenne au carré des segments au centre de gravité G , (S_i^2) de l'ensemble (Cf. Figure 2-1)

$$R_G = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N S_i^2}$$

2-4

Dans le cas d'une chaîne idéale dont la conformation est uniquement régie par la théorie de la marche du hasard le rayon de giration est :

$$R_G = \frac{\sqrt{Nb}}{\sqrt{6}}$$

2-5

2.1.2 Polymères en solution

En solution aqueuse, un polymère adopte dans l'espace une conformation qui dépend de sa structure moléculaire (masse molaire et flexibilité de la chaîne), comme développé dans la section précédente, et qui peut aussi varier dans une gamme très large en fonction de son environnement (interactions entre les éléments de la chaîne et les molécules du solvant).

En fonction de la concentration volumique apparente des polymères en solution, de la nature et de l'intensité de leurs interactions, de nouveaux types de structures collectives peuvent apparaître (enchevêtrements, agrégats) et considérablement affecter le comportement rhéologique de la solution. Cinq principaux régimes de concentration ont été identifiés dans la littérature [6] : Le régime dilué, le régime semi-dilué, le régime semi-dilué enchevêtré, le régime concentré non enchevêtré et le régime concentré enchevêtré. Graessley [6] propose un diagramme concentration-masse molaire pour définir ces différents régimes (Cf. Figure 2-3). Les transitions entre ces régimes sont déterminées par la masse molaire du polymère, la concentration et les interactions entre le solvant et le polymère. Le paramètre gouvernant ces différents régimes est la fraction volumique effective occupée par les polymères en solution Φ que l'on peut écrire comme :

$$\Phi = n\nu N^* \quad 2-6$$

Où n est le nombre de chaînes de polymère par unité de volume et ν est le volume occupé par un monomère.

Nous nous focaliserons dans la suite sur la transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué. Elle sera traitée comme une frontière mais nous garderons à l'esprit qu'elle se fait graduellement.

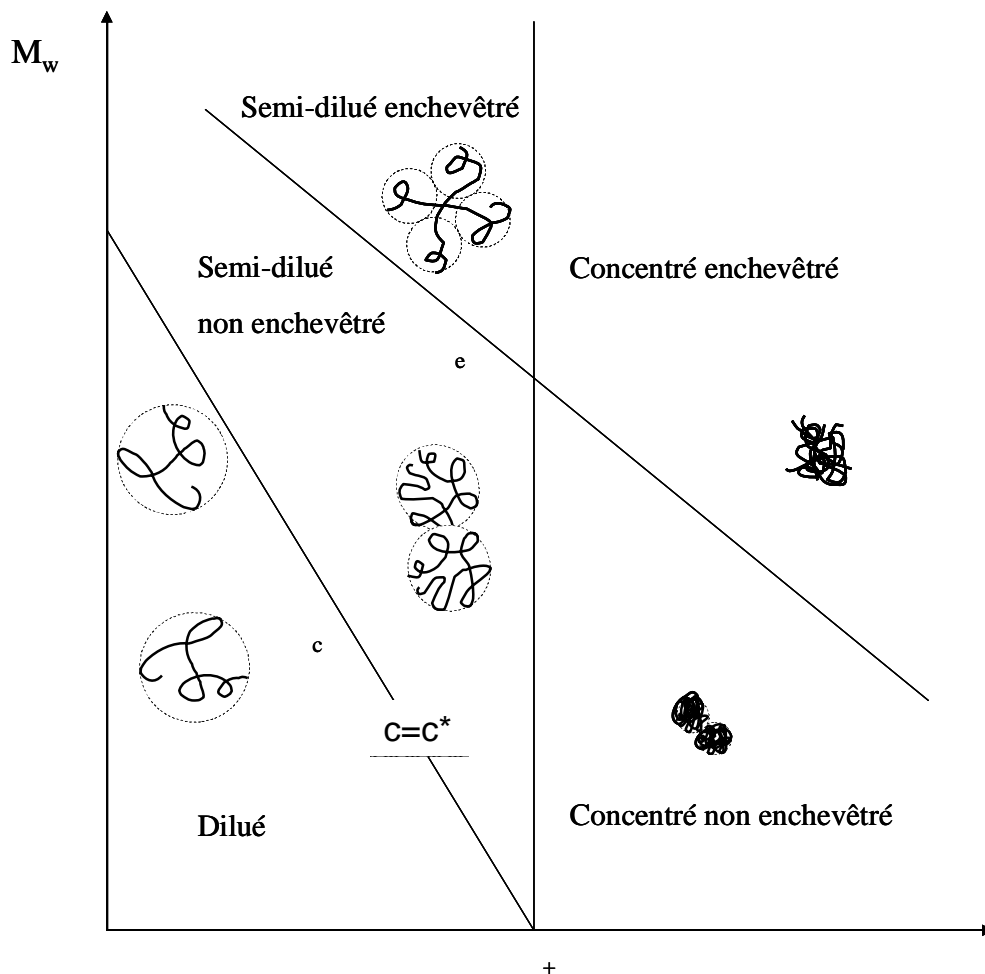


Figure 2-3. Les principaux régimes de concentration de polymères dans un bon solvant [6]

Régime dilué

Dans ce régime, les chaînes des polymères sont éloignées les unes des autres et développent la même conformation que lorsqu'elles sont seules en solution.

La concentration critique c^* , séparant les régimes dilué et semi dilué, n'a pas été précisément définie dans la littérature. Sa valeur diffère selon les hypothèses de passage d'un régime à l'autre. Dans [6], elle est, par exemple, définie comme la concentration pour laquelle la distance moyenne entre deux pelotes est égale à $2R_G$.

En faisant l'hypothèse que nous avons affaire à des sphères déformables occupant chacune un volume apparent $\frac{4\pi}{3} R_G^3$, nous pouvons la concentration volumique apparente en pelote :

$$\phi = \frac{4\pi}{3} n R_G^3 \quad 2-7$$

Compte tenu de l'approximation faite sur la forme des pelotes en solution, il est possible de considérer que concentration volumique d'empilement maximal des pelotes de polymère est $\Phi_c = 1$ [2]. A partir des équations 2-6 et 2-7 on déduit la concentration critique séparant les régimes dilué et semi dilué :

$$c^* = \frac{M_w}{N_A \frac{4\pi}{3} R_G^3} \quad 2-8$$

Où M_w la masse molaire du polymère et N_A le nombre d'Avogadro.

La conformation des polymères dans ce régime sera étudiée plus en détail dans la suite.

Régime semi-dilué non enchevêtré

Au-delà de la concentration volumique critique Φ_c , les chaînes de polymères se compriment pour diminuer leurs volumes apparents. Dans ce régime la dimension de la pelote diminue avec la concentration.

Régime semi-dilué enchevêtré

Au-delà de la concentration volumique critique d'enchevêtrement Φ_e et d'une masse molaire critique d'enchevêtrement M_e , les chaînes de polymères s'enchevêtrent. M_e est une caractéristique du polymère et augmente avec la dilution de la solution comme indiqué dans la Figure 2-3. L'identité d'une chaîne de polymère est perdue et l'élément représentatif du réseau devient la taille du maillage (i.e. distance entre deux points de contact entre polymères) [7]. Dans ce cas, les polymères sont enchevêtrés et ils ne peuvent pas bouger

sans déplacer ou déformer leurs voisins. Nous étudierons l'implication que cet enchevêtrement peut avoir sur le comportement mécanique de la solution dans le chapitre 3.

Régime concentré

Au-delà d'une concentration critique Φ^+ , tous les polymères sont en contact les uns avec les autres et la dimension de la chaîne devient indépendante de la concentration. On atteint cette situation dans le cas d'un polymère fondu ou à des concentrations largement supérieures aux dosages industriels des polymères étudiés dans ce travail. Ce régime ne sera donc pas davantage étudié dans la suite.

Nous nous focalisons dans la suite de cette section sur la conformation des polymères linéaires en régime dilué. Dans ce régime, les chaînes de polymère sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que les interactions intermoléculaires puissent être négligées. Les propriétés de la solution peuvent donc être définies à partir de l'étude d'un seul polymère en interaction avec le solvant. Les interactions entre monomères et solvant peuvent être quantifiées à partir du paramètre de Flory χ [4]. Selon ce paramètre, la chaîne se comporte de différentes manières (Cf. Figure 2-4) [4, 7, 8] :

Lorsque $\chi = 1/2$, il n'y a pas de contraintes spécifiques sur la chaîne liées à son environnement. Sa conformation est uniquement régie par le processus de marche au hasard et ne dépend donc que de la masse molaire et de la flexibilité de la chaîne. Dans ce cas, le liquide interstitiel est appelé **solvant théta** et le rayon est proportionnel à :

$$r \propto bN^{1/2}$$

2-9

Lorsque $\chi < 1/2$, la chaîne s'étend plus largement dans l'espace pour augmenter le nombre de monomères en interaction avec le solvant. On dit que le polymère « gonfle » et il voit son rayon augmenter tel que :

$$r \approx (n^* \xi^2)^{\frac{1}{5}} a N^{\frac{3}{5}} \approx \frac{(n^* \xi^2)^{\frac{1}{5}} a}{M_m^{\frac{3}{5}}} M_w^{\frac{3}{5}} \quad \text{2-10}$$

Où N^* le nombre total de monomères dans une chaîne, M_m est la masse molaire d'un monomère, n^* est le nombre de monomère dans le tronçon, a la longueur d'un monomère et ξ la tortuosité du tronçon.

On considère alors que le polymère est dans un **bon solvant**.

Lorsque $\chi > 1/2$, la chaîne se replie sur elle-même pour diminuer le nombre de monomères en interaction avec le solvant et le rayon de giration diminue. On considère que le polymère est dans un **mauvais solvant**.

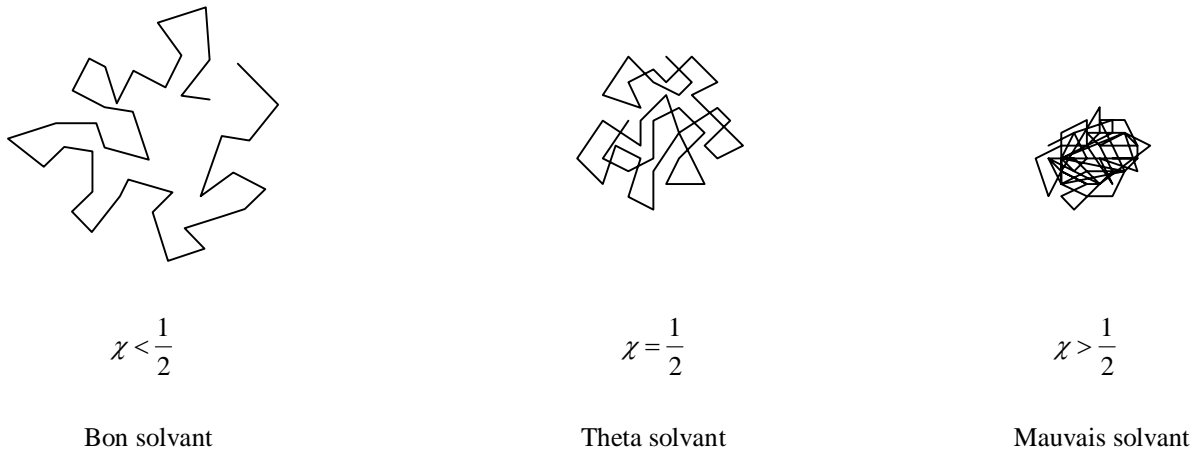


Figure 2-4. Conformation d'un polymère en fonction de son affinité avec le solvant

Dans le cas des polymères linéaires, quelle que soit l'affinité du polymère avec le solvant, la relation suivante entre la masse molaire et la conformation en solution s'applique :

$$R_G = K_{R_G} M^{\nu} \quad \text{2-11}$$

Où K_{R_G} et ν sont des constantes dépendant respectivement de la flexibilité de la chaîne et de l'affinité du polymère avec le solvant.

Les polymères utilisés dans la construction ne sont pas tous des polymères linéaires. Les polymères de type super-plastifiants ont des structures de type peigne (Cf. Figure 2-5).

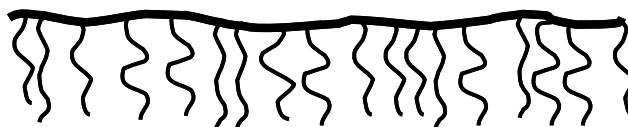


Figure 2-5. Dessin d'un polymère peigne

La conformation des polymères peignes dans un bon solvant peut être analysée selon le modèle de Gay et Raphael [9]. Ces auteurs calculent les différentes conformations possibles d'un homopolymère peigne constitué de n segments, chaque segment contient N monomères sur la chaîne principale (*backbone*), et une chaîne latérale contenant P monomères. Selon les valeurs relatives de ces paramètres moléculaires, ils proposent cinq régimes différents (Cf. Chapitre 1). Les polymères utilisés dans la construction appartiennent à l'un des ces régimes, le régime FBW (*Flexible Backbone Worm*). Pour ce type de polymère peigne, le rayon de giration s'écrit:

$$R = \left(\left(\frac{a_N}{a_P} \right)^2 \frac{(1-2\chi)}{2} \right)^{\frac{1}{5}} a_P P^{\frac{2}{5}} N^{\frac{1}{5}} n^{\frac{3}{5}} \quad \text{2-12}$$

Où $a_P = 0,36$ nm est la longueur du monomère de la chaîne latérale, $a_N = 0,25$ nm est la longueur du monomère de la chaîne principale et $\chi = 0,37$ à 25 °C est le paramètre de Flory [10].

2.2 Mesure des rayons hydrodynamiques

2.2.1 Protocole de mesure par diffusion dynamique de la lumière

La conformation d'un polymère en solution peut être étudiée en mesurant son rayon hydrodynamique par diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering ou DLS). Les mesures par DLS permettent ainsi d'accéder à une distribution de taille de particules ou de polymères en suspension sur une plage allant de quelques nanomètres à quelques microns.

Sous l'effet de l'agitation thermique, cette gamme de particules diffuse dans la solution. Les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par la solution étudiée permettent de remonter au coefficient de diffusion D qui est relié au rayon hydrodynamique R_h par l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad \text{2-13}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et η est la viscosité du solvant.

Une méthode classique pour extraire des informations d'une grandeur fluctuante telle que l'intensité $I(t)$ consiste à calculer sa fonction d'auto-corrélation temporelle $G(t) = \langle I(0)I(t) \rangle$. Elle est définie par la probabilité de retrouver une particule, qui initialement se trouve à la position r à l'instant t , à la position $r+dr$ à l'instant $t+dt$. Cette probabilité diminue en fonction du temps. Après un temps suffisamment long, la corrélation avec l'instant zéro devient inexistante. La méthode « Contin » [11,12] représente une méthode classique pour déterminer les différents temps de relaxation Γ pour des systèmes polydisperses. Cette méthode est basée sur une transformée de Laplace. Le temps de relaxation est alors relié au coefficient de diffusion D par $\Gamma = Dq^2$.

Où $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ est le vecteur d'onde et θ l'angle de détection (Ici 173°).

Pour des solutions de polymères, le rayon hydrodynamique mesuré par DLS peut être relié au rayon de giration selon [13] :

$$R_H = 0,665 R_G \quad \text{2-14}$$

Il est nécessaire de garder à l'esprit que les polymères en solution ont des formes complexes et fluctuantes. La taille caractéristique mesurée à la DLS correspond ainsi au rayon d'une sphère équivalente à la pelote de polymère en solution.

Nos mesures de diffusion dynamique de la lumière sont réalisées avec un Zetasizer Nano S de Malvern Instruments. La longueur d'onde de la lumière incidente est de 633 nm et la lumière diffusée est détectée à un angle de 173°.

2.2.2 Préparation des solutions

Les solutions de polymères sont préparées dans de l'eau distillée, dans une solution synthétique représentative d'une pâte de ciment et dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20°C. Une fois introduits dans la solution préalablement préparée, les polymères sont solubilisés par agitation magnétique durant 12 heures. Les solutions synthétiques de pâtes de ciment sont préparées dans de l'eau distillée. Leur composition chimique est la suivante [14] : 1,72 g/L de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6,959 g/L de Na_2SO_4 , 4,757 g/L de K_2SO_4 et 7,12 g/L de KOH . Ce type de solution permet d'étudier l'influence du pH et des ions provenant de la dissolution partielle des particules de ciment sur la conformation du polymère en solution. Afin d'étudier l'effet des ions calcium indépendamment des autres ions présents dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment, une solution d'hydroxyde de calcium a été réalisée en faisant dissoudre 0,85g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans un litre d'eau. Les dosages des polymères étudiés (Cf. Tableau 2-1) sont imposés par la plage de fonctionnement normale de la DLS.

	Dosage (% eau)
PCE	1
PNS	1
NG	4
HEC1	0,1
HEC2	0,02
HEC3	0,02
HEC4	0,02
HEC5	0,01
PEG1	2
PEG2	0,1
PEG3	0,1
PEG4	0,05
PAM 4,30	0,005
PAM 10,30	0,005
PAM 15,30	0,01
CMC	0,05

Tableau 2-1 Concentration des polymères

D'une part, la concentration doit être inférieure à un niveau maximum au dessus duquel se produit une diffusion multiple qui perturbe la mesure. D'autre part, la concentration doit être supérieure à un niveau minimum pour que le signal diffusé par les polymères en suspension soit détectable. Par ailleurs, les solutions doivent aussi être en régime dilué pour éviter toute interaction entre polymères voisins. Avant de placer la solution dans la cuvette de mesure, celle-ci est filtrée à travers un filtre de 0,45 μm en polypropylène pour enlever toute impureté ou poussière.

2.2.3 Résultats expérimentaux

Les rayons hydrodynamiques de l'ensemble des polymères ont été mesurés dans l'eau distillée et dans la solution synthétique d'une pâte de ciment à la DLS. Nous traçons sur la Figure 2-6, la distribution de tailles en intensité d'un PEG3 dans l'eau distillée. Nous notons la présence d'un pic dominant entre 10 nm et 100 nm. Les rayons hydrodynamiques étudiés dans la suite sont déterminés à partir de la taille moyenne des distributions de tailles en intensité. A l'exception du PCE dans l'eau distillée, tous les polymères étudiés ici présentent un pic dominant. Le PCE dans l'eau distillée présente, en effet, deux pics distincts.

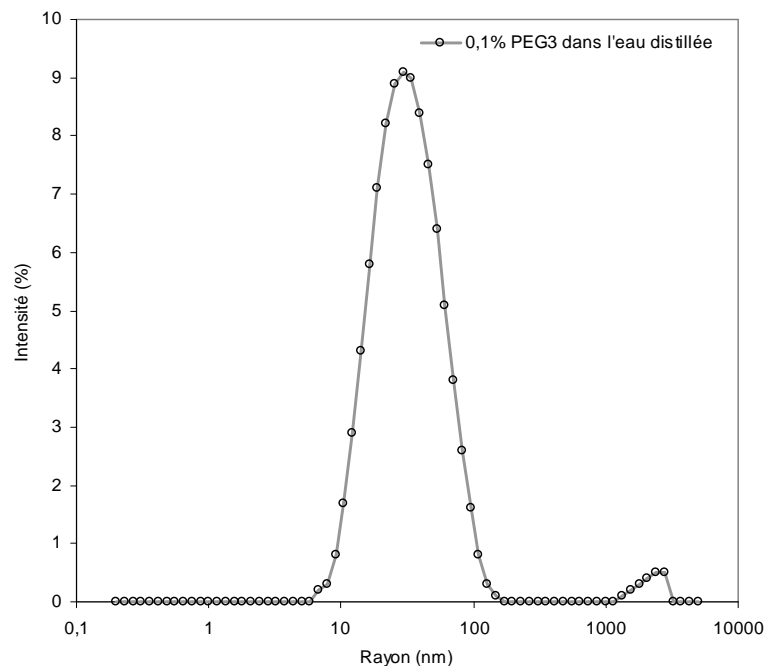


Figure 2-6 Distribution de taille du PEG3 dans l'eau distillée

Nous traçons sur la Figure 2-7, les rayons dynamiques de certains des polymères étudiés ici, mesurés dans l'eau distillée et dans une solution synthétique d'une pâte de ciment. En première observation, nous pouvons noter que les rayons hydrodynamiques dépendent de la famille d'adjuvant industriel. Les rayons hydrodynamiques des fluidifiants et retardateurs PCE, PNS et NG sont limités à quelques nanomètres. Les rayons hydrodynamiques des agents de viscosité HEC et PEG sont de l'ordre de 40 nanomètres. Les flocculants PAM et CMC présentent des rayons largement supérieurs aux deux familles précédentes.

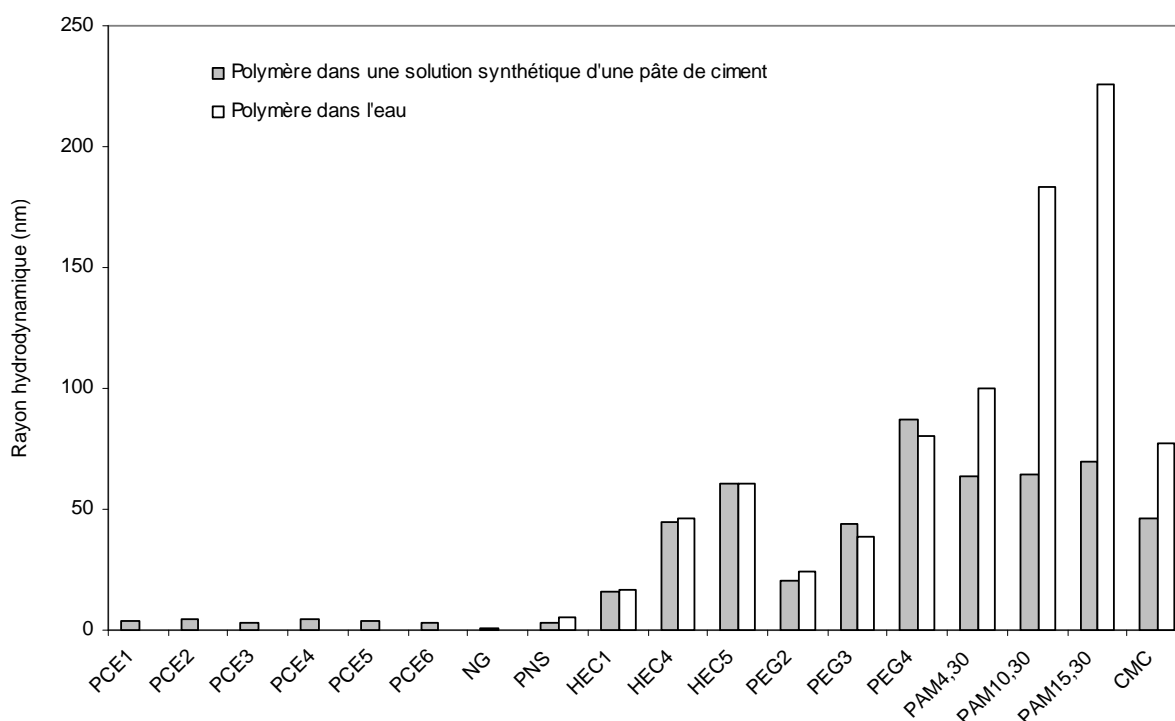


Figure 2-7. Rayons hydrodynamiques des polymères dans l'eau distillée et dans une solution synthétique d'une pâte de ciment

Par ailleurs, nous constatons une légère diminution des rayons hydrodynamiques des HEC, PEG et PNS lorsqu'ils sont introduits dans la solution synthétique d'une pâte de ciment. Cette diminution est plus prononcée dans les cas du PAM et du CMC qui adoptent une conformation considérablement plus contractée que dans l'eau distillée. En effet, leurs

rayons hydrodynamiques diminuent d'un facteur deux en moyenne, passant de 140 nanomètres à 70 nanomètres. Nous traiterons en détails l'origine de cette diminution dans la section 2.3.2.2.

2.3 Influence des paramètres moléculaires sur les rayons hydrodynamiques

2.3.1 Quelles sont les caractéristiques communes aux polymères étudiés ici ?

Dans cette section, nous nous intéressons à la relation entre la masse molaire du polymère et la dimension de la chaîne en solution synthétique d'une pâte de ciment. Les rayons hydrodynamiques de tous les polymères étudiés ici sont tracés en fonction de leurs masses molaires sur la Figure 2-8. Nous avons rajouté à cette figure des résultats de rayons hydrodynamiques de PCE tirés de la littérature [15,16].

En première observation, nous constatons que, à l'exception des rayons hydrodynamiques du PAM, tous les rayons hydrodynamiques mesurés à la DLS appartiennent à une même courbe maîtresse décrite par une loi de puissance $0,014.M_w^{0,59}$. Cette corrélation unique capture de façon surprenante l'effet de la masse molaire, sur plusieurs décades, sur la dimension de la chaîne de polymère en solution indépendamment des spécificités chimiques des macromolécules étudiées. Nous rappelons que les polymères étudiés ici ont des anionicités et des structures moléculaires différentes (linéaire, branché) et un caractère associatif plus au moins marqué. La taille même de leurs monomères constitutifs et des longueurs de persistance associées devrait différer d'un polymère à l'autre.

Nous essayons dans la suite d'expliquer l'origine de cette corrélation surprenante en étudiant chaque famille de polymère. Ceci nous renseignera sur les conditions d'extrapolation de ce résultat.

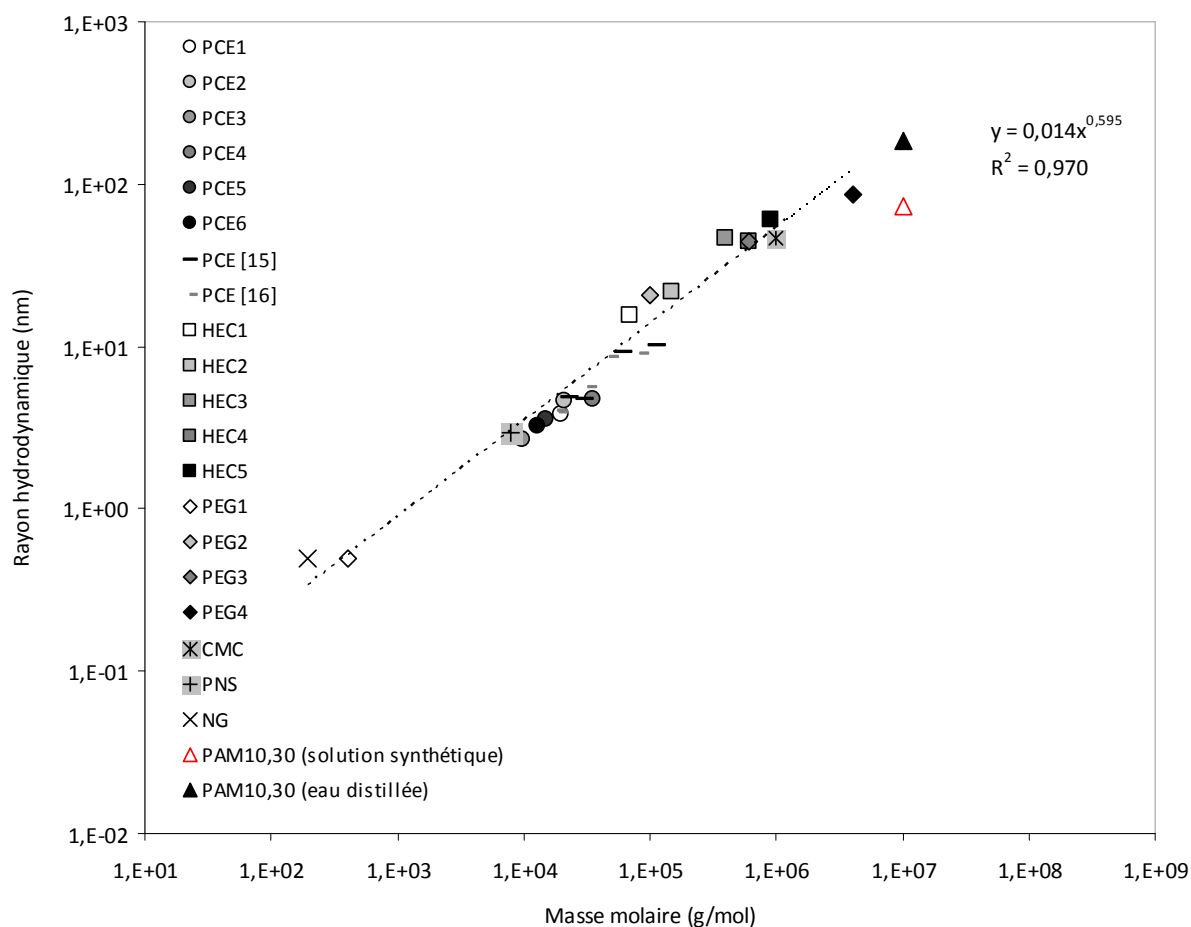


Figure 2-8. Le rayon hydrodynamique dans une solution synthétique d'une pâte de ciment en fonction de la masse molaire

2.3.1.1 Polymères linéaires neutres

Nous nous intéressons dans cette section aux polymères linéaires neutres. Nous supposons ici que les HEC restent des polymères neutres en solution synthétique d'une pâte de ciment et nous négligeons à ce stade toute dégradation de la molécule en milieu alcalin pouvant lui conférer un caractère anionique [17].

Comme développé dans la section 2.1.2, le rayon de giration d'un homo-polymère linéaire est proportionnel à $K_{RG}M_w^v$, où v est une constante capturant l'affinité du polymère avec le solvant et K_{RG} est un paramètre dépendant de la flexibilité de la chaîne. A partir de nos mesures, nous avons déterminé ces deux constantes pour le PEG et le HEC. Nous avons aussi

tiré de la littérature les valeurs de ces constantes pour ces deux polymères et pour d'autres éthers de cellulose communément utilisés comme adjuvants dans les matériaux cimentaires. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2-2.

	Polymère	K_{RG} (nm)	ν	Référence
PEG	Polyethylene	0,0375	0,53	Notre PEG
		0,0343	0,53	[18]
		0,04	0,53	Notre HEC
HEC	Hydroxyethyl cellulose	0,033	0,55	[19]
		0,026	0,59	[20]
HPC	Hydroxypropyl cellulose	0,025	0,56	[20]
HEMC	Hydroxyethylmethyl cellulose	0,026	0,59	[19]
MC	Methyl cellulose	0,044	0,55	[20]

Tableau 2-2 Les constantes de la relation R_G-M_w

Nous constatons que les deux constantes mesurées ici et/ou dans la littérature restent dans le même ordre de grandeur. Au premier ordre, cette variation peut donc être négligée. Le gradient ν , autour de 3/5, suggère que ces polymères sont dans un bon solvant et que leur conformation est régie par le processus de la marche au hasard avec exclusion de volume. La flexibilité de la chaîne, capturée par la constante K_{RG} , semble être commune à tous ces polymères. Nous essayons dans la suite d'expliquer l'origine de cette flexibilité commune. D'après l'équation 1-8, le rayon de giration d'un polymère linéaire dans un bon solvant

s'écrit sous la forme $r \approx \frac{(n^* \xi^2)^{\frac{1}{5}} a}{M_m^{\frac{3}{5}}} M_w^{\frac{3}{5}}$. Dans ce cas, le pré-facteur K_{RG} est $\frac{(n^* \xi^2)^{\frac{1}{5}} a}{M_m^{\frac{3}{5}}}$. Au

premier ordre, ce terme est dominé par $\frac{a}{M_m^{\frac{3}{5}}}$.

Nous avons calculé ce terme dominant pour le HEC, PEG et PAM neutre (Cf. Figure 2-9). Nous constatons que, pour les polymères linéaires étudiés ici, ce pré facteur ne varie que légèrement et reste dans le même ordre de grandeur. Ceci explique l'origine de la flexibilité commune à ces polymères linéaires et neutres.

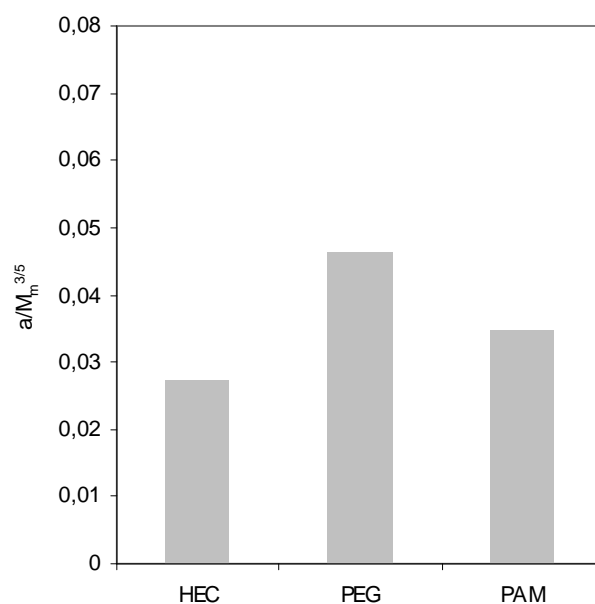


Figure 2-9. Valeur du terme dominant K_{RG} (la flexibilité) des chaînes de polymères linéaires étudiés ici

A ce stade, nous pouvons conclure que les rayons hydrodynamiques des polymères linéaires neutres (étudiés ici et tirés de la littérature) peuvent être décrits par une même courbe maitresse estimée autour d'une moyenne de $0,03 M_w^{0,55}$. Cette corrélation semble être indépendante de leurs spécificités chimiques et suggère d'extrapoler ce résultat à tous les polymères linéaires de ce type.

2.3.1.2 Poly-électrolytes dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment

Pour rappel, nous avons constaté plus haut que la conformation des poly-électrolytes linéaires PNS et CMC, à l'exception du PAM, était décrite par la même courbe maitresse que les polymères linéaires neutres.

Ces résultats concordent avec ce qui a été reporté dans [19]. Dans une solution de 0,1 M de NaCl, le CMC se comporte comme un polymère non anionique et son rayon est décrit par la loi de puissance $0,005 \cdot M_w^{0,53}$. Nous essayons dans ce paragraphe de comprendre l'origine de cette corrélation en étudiant la physique qui gouverne le comportement des poly-électrolytes dans l'eau et dans une solution contenant des contre-ions.

Dans l'eau distillée

Un poly-électrolyte simple peut être défini comme un homo-polymère où chaque monomère porte un groupe anionique. C'est le cas du poly-naphtalène sulfonate PNS qui est constitué de la répétition d'un même motif composé d'un groupement naphtalène sur lequel est greffée une fonction sulfonate. Le polyacrylamide PAM, le carboxyméthyl cellulose CMC et le polycarboxylate PCE étudiés ici sont des poly-électrolytes plus complexes, où seulement une fraction des monomères porte des groupes carboxyliques. Par ailleurs, le sodium gluconate NG contient un nombre réduit d'unités répétitives portant un seul groupe carboxylique par molécule. Sa petite taille ne lui permet pas de développer les propriétés typiques des polymères. Il ne sera donc pas davantage étudié dans ce paragraphe.

En se dissociant dans l'eau, le poly-électrolyte acquiert une charge électrique. Cette anionité introduit une force électrostatique répulsive supplémentaire entre les monomères pouvant considérablement augmenter la taille du polymère en solution [21,22]. Ces forces électrostatiques peuvent dominer les interactions entre le polymère et le solvant. Dans ce cas, les caractéristiques géométriques d'un poly-électrolyte dans l'eau sont régies par le processus de la marche au hasard avec exclusion de volume. Par ailleurs, ces forces électrostatiques peuvent limiter les degrés de liberté de la chaîne et la rendre plus rigide en augmentant sa longueur de persistance. Il est important de garder à l'esprit que cet effet dépend principalement de la densité de charge du polymère, de la répartition spatiale des charges tout au long de la chaîne et surtout de la concentration du solvant en contre-ions [21-23]. On s'intéressera dans la suite à l'effet des contre-ions, notamment des ions calcium, sur la conformation des poly-électrolytes en solution.

Dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment

Nous avons constaté dans la section 2.2.3 que la conformation des poly-électrolytes en solution est très sensible à la composition du solvant. Dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment, ces polymères adoptent une conformation considérablement plus contractée que dans l'eau distillée. L'augmentation du pH du solvant à 13 suite à la dissolution partielle des grains de ciment favorise la déprotonation des groupes

carboxyliques et entraîne l'augmentation de la densité de charge du poly-électrolyte. Cependant, une fois introduits dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment, les poly-électrolytes repoussent les co-ions et attirent les contre-ions, principalement les ions calcium Ca^{2+} , potassium K^+ et sodium Na^+ .

Une estimation de la longueur de Debye dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment en considérant une concentration ionique n de l'ordre de 200-300 mmol/L [24, 25] et une longueur de Bjerrum L_b de l'ordre de 0,7 nm à température ambiante [26], nous donne une valeur de $\kappa^{-1} = (8\pi n L_b)^{-1/2}$ de l'ordre de 0,5-0,6 nm. Par conséquent, les interactions électrostatiques entre monomères anioniques sont écrantées dès lors que la distance entre monomères devient supérieure à la longueur de Debye.

Dans cette situation, le polymère se contracte et occupe un volume plus réduit en solution. La concentration en ions calcium dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment étant généralement largement supérieure à la concentration de charges portées par les polymères, le poly-électrolyte se trouve totalement écranté et se comporte comme un polymère neutre. Sa conformation en solution ne dépend plus de son anionicité mais de son affinité avec le solvant et de son volume exclu. Quantitativement, l'écrantage des charges supprime les forces électrostatiques et augmente par conséquent les degrés de liberté de la chaîne et sa flexibilité. Ceci peut être traduit par une diminution de la longueur de persistance, qui tend vers la longueur de persistance d'un polymère non chargé [22].

Nous avons expliqué dans cette section pourquoi certains poly-électrolytes comme le PNS et CMC se comportent comme des polymères neutres dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment. A ce stade, nous ne pouvons pas extrapoler ce résultat à tous les poly-électrolytes. Les exceptions seront traitées dans la section 2.3.2.2.

2.3.1.3 Polymères peignes dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment.

Nous nous focalisons dans cette partie sur la conformation des polycarboxylates PCE en solution interstitielle d'une pâte de ciment. Rappelons tout d'abord le comportement des PCE observé dans *Figure 2-8*. Leurs rayons hydrodynamiques semblent, malgré leur structure en peigne, appartenir à la même courbe maîtresse qui décrit les polymères linéaires neutres. De façon à nous focaliser sur ces polymères, nous traçons sur la *Figure 2-10*, les rayons hydrodynamiques des PCE en fonction de leurs masses molaires.

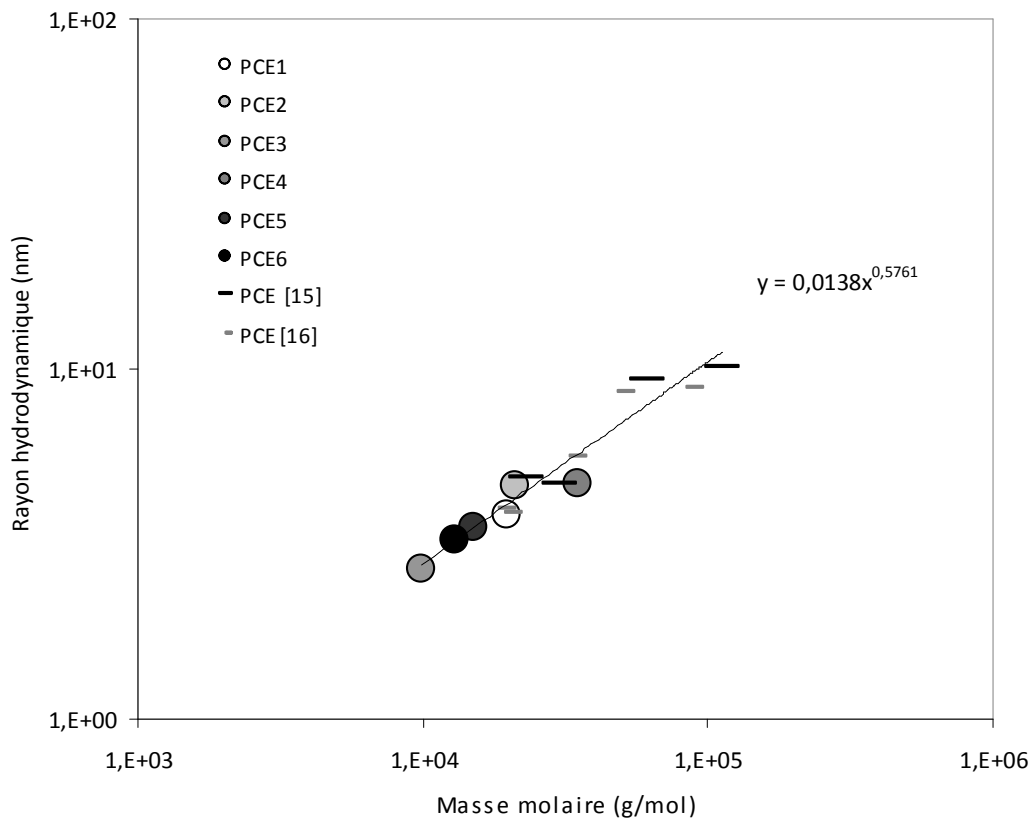


Figure 2-10. Le rayon hydrodynamique des PCE en fonction de la masse molaire

Nous constatons que leur conformation est bien décrite par une courbe de la forme $R_G = K_{R_G} M^\nu$ dont l'origine physique n'est, en théorie, justifiée que pour des homopolymères linéaires. Dans la suite, nous essayerons, dans un premier temps, de comprendre l'origine de cette corrélation surprenante pour des polymères peignes. Dans un second temps, nous expliquerons pourquoi les rayons de ces polymères appartiennent à la même courbe maîtresse décrivant la conformation des polymères linéaires en fonction de leurs masses molaires (i.e. même flexibilité de chaîne KRG et affinité avec le solvant ν que les polymères linéaires.)

Nous rappelons que, d'après le modèle développé par Gay et Raphael [9] pour les homopolymères peignes dans un bon solvant et appartenant au régime (FBW) *Flexible Backbone Worm* (Cf. Chapitre 1), le rayon de giration peut être calculé à partir des paramètres moléculaires (équation 1-10). Nous rappelons aussi que les PCE étudiés ici appartiennent tous au régime (FBW).

Nous traçons sur Figure 2-11 le rayon de giration calculé suivant le modèle de Gay et Raphael en fonction du rayon hydrodynamique en solution interstitielle d'une pâte de ciment mesuré à la DLS. Cette figure montre que les rayons des PCE en solution peuvent être bien décrits au premier ordre par ce modèle. Le rayon de giration calculé reste toujours inférieur au rayon hydrodynamique mesuré à la DLS. Cette différence entre rayon de giration et rayon hydrodynamique est connue et communément acceptée et la relation 1.11 permet de corriger cet écart.

Le fait que ce modèle, développé pour des polymères peignes non chargés, s'applique bien aux PCE étudiés ici est une indication supplémentaire que les poly-électrolytes sont écrantés en solution interstitielle et se comportent comme des polymères non chargés dans un bon solvant.

Comme les PCE utilisés dans l'industrie de la construction appartiennent au régime FBW, leur masse molaire est dominée par la masse molaire des chaînes latérales $P.n$ [27], le rayon peut alors s'écrire comme :

$$R = \left(\left(\frac{a_N}{a_P} \right)^2 \frac{(1-2\chi)}{2} \right)^{\frac{1}{5}} a_P \frac{P^{-\frac{1}{5}} N^{\frac{1}{5}}}{M_m^{\frac{3}{5}}} M_w^{\frac{3}{5}} \quad 2-15$$

Où M_m est la masse molaire d'un monomère de la chaîne latérale et est égale à 44 g/mol. Le rayon est ainsi principalement dominé par un terme en $M_w^{\frac{3}{5}}$ et il devient possible d'écrire le rayon sous la forme $K_{RG} M_w^{\frac{3}{5}}$.

Nous nous intéressons maintenant au pré-facteur K_{RG} qui capture la longueur des monomères et la flexibilité de la chaîne et nous essayons de comprendre pourquoi il est similaire pour tous les PCE étudiés ici et reste dans le même ordre de grandeur que celui des polymères linéaires.

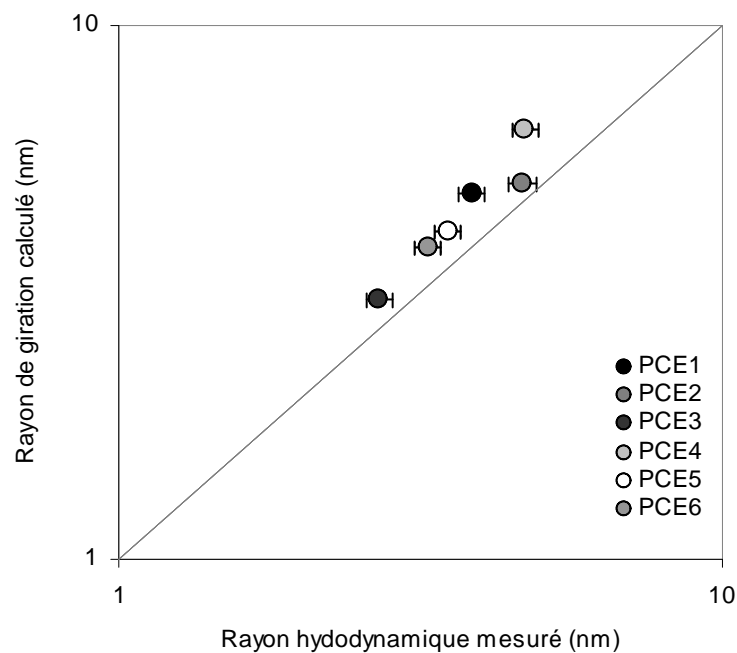


Figure 2-11. Les rayons calculés selon le modèle de Gay et Raphael [9] en fonction du rayon mesuré à la DLS

Dans le régime FBW, $\ln(P)/\ln(N) \in [1;3]$ donc $P^{-\frac{1}{5}} N^{\frac{1}{5}} \in [0,5;0,8]$. Dans ce cadre, le pré-facteur ne varie que légèrement et reste au tour de 0,01. A ce stade, nous pouvons donc conclure que les rayons de giration des PCE utilisés dans l'industrie de la construction, appartenant au régime FBW, peuvent être décrits en première approximation par la même

loi de puissance qui régit la conformation des polymères linéaires neutres dans un bon solvant. Cette loi est de la forme $0,01M_w^{\frac{3}{5}}$ et est similaire, pour les raisons évoquées plus haut, à celle décrivant la conformation des polymères linéaires étudiée dans 2.3.1.1 et qui a pour équation $0,03M_w^{0,55}$.

2.3.2 Quelles sont les exceptions?

Dans la section précédente, nous avons montré qu'une même courbe maitresse peut décrire la conformation de différents polymères indépendamment de leurs spécificités chimiques. Cependant, quelques exceptions sur la Figure 2-8 existent et cette corrélation n'est plus respectée dès lors que les spécificités chimiques de ces macromolécules commencent à dominer le comportement en solution.

Nous mettons ainsi en évidence, dans cette section, qu'en fonction de la concentration volumique apparente des polymères associatifs en solution et de l'intensité de leurs interactions, de nouveaux types de structures collectives peuvent apparaître et considérablement affecter leur conformation en solution.

Par ailleurs, selon la concentration des poly-électrolytes en solution, leur densité de charge, la répartition des charges tout au long de la chaîne et l'affinité des groupes anioniques avec les contre-ions en solution, le poly-électrolyte peut se comporter de manières différentes. Il peut ainsi se comporter comme un polymère non anionique (Cf 2.3.1.2), se contracter sous l'effet de réticulations intermoléculaires, former un gel par chélation ou précipiter.

2.3.2.1 Regroupement des polymères associatifs

En milieu aqueux, les polymères associatifs sont caractérisés par une forte propension à l'association de façon à minimiser le contact eau-partie hydrophobe des polymères.

Les polymères associatifs sont généralement des polymères amphiphiles. C'est le cas des éthers de cellulose qui sont constitués d'un squelette macromoléculaire sur lequel sont greffés des groupements hydrophobes, principalement des chaînons alkyls. Nous nous

focalisons dans cette partie sur l'influence du caractère associatif des éthers de cellulose sur leur conformation en solution.

Nous avons pu voir dans la section 2.3.1.1 qu'à très faibles dosages, les rayons hydrodynamiques des HEC sont bien décrits par la loi puissance $M_w^{3/5}$ propre aux polymères linéaires neutres dans un bon solvant. Ceci suggère que le caractère associatif plus au moins marqué d'un éther de cellulose n'a que peu d'influence sur sa conformation en régime dilué. Notons tout de même que, d'après [28,29,30], les groupements hydrophobes des polymères associatifs peuvent conduire à la formation de liaisons intramoléculaires entraînant la diminution de la taille des polymères à faibles dosages.

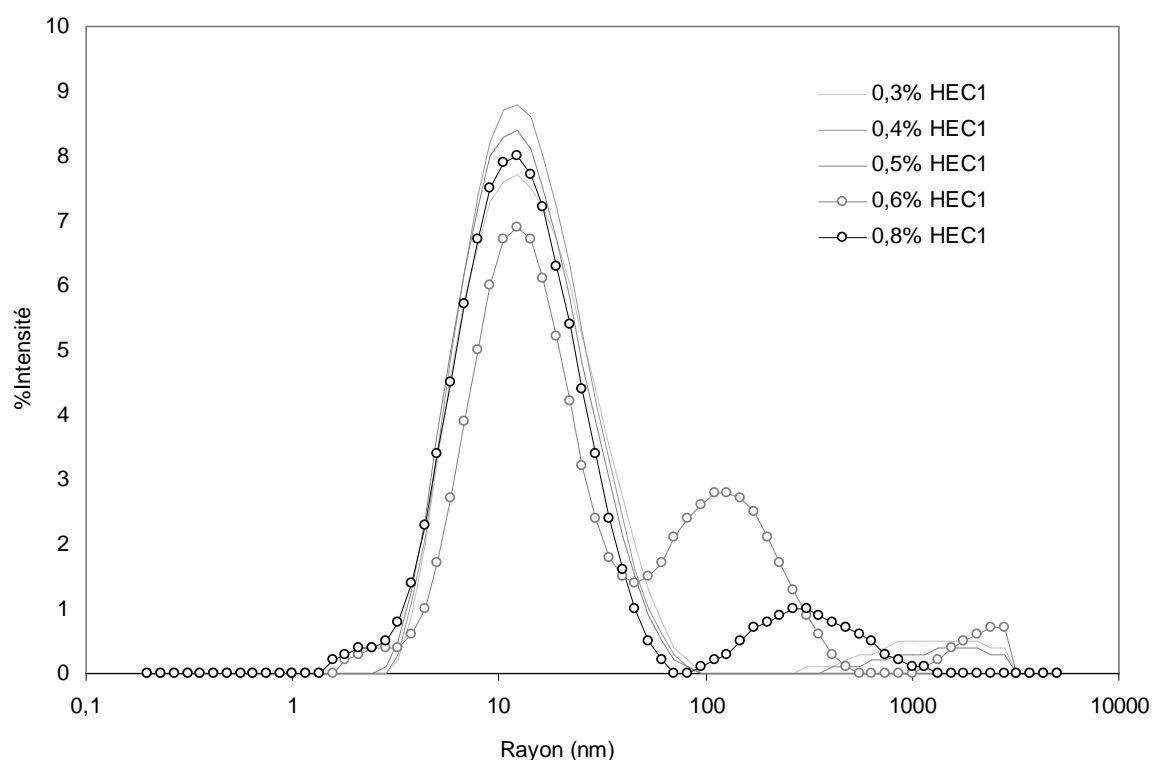


Figure 2-12. Contribution relative à l'intensité diffusée en fonction du rayon hydrodynamique dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment avant et après la CAC.

En utilisant la DLS, nous avons pu suivre l'évolution de la distribution de taille des HEC1 en solution synthétique d'une pâte de ciment en fonction du dosage (Cf. Figure 2-12). Le premier pic correspond à la distribution de taille du rayon hydrodynamique du polymère.

Cette distribution étendue, autour de 10 nm, peut être attribuée à la polydispersité de ce type de polymère. A forts dosages, nous constatons l'apparition d'une structure collective ayant une taille de quelques centaines de nanomètres qui n'était pas présente à faibles dosages. La taille de cette structure semble augmenter lorsque le dosage augmente. Ces résultats suggèrent qu'au-delà d'une Concentration d'Agrégation Critique (CAC) les associations hydrophobes intermoléculaires deviennent favorables et entraînent la formation de structures collectives (Cf. Figure 2-13.). En augmentant le dosage, ces structures se lient entre elles, augmentant par conséquent la taille des agrégats observés à la DLS. En effet, ces polymères s'associent afin de minimiser la surface de contact entre les parties hydrophobes et l'eau et diminuer par conséquent l'enthalpie libre du système. De nombreux paramètres peuvent moduler ces interactions, parmi lesquels nous citons, la concentration (Cf. Figure 2-13), la température [31], le pH [32], l'ajout des tensioactifs [20], la nature et le degré de substitution, la vitesse de cisaillement.

D'autres études menées sur des éthers de cellulose, notamment le carboxyméthyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, méthyl hydroxyethyl cellulose et le hydroxethyl cellulose, ont aussi montré la formation d'associations au-delà d'une concentration critique [33,34,35,36,37]. L'effet des paramètres moléculaires des éthers de cellulose (DS, MS et du type de substitution) sur la taille de ces structures formés sera traité dans le chapitre 3.

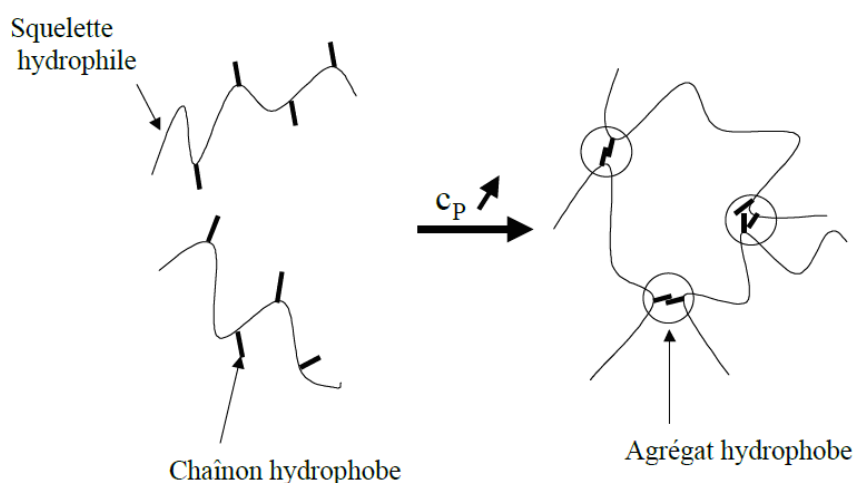


Figure 2-13. Formation d'association lors de l'augmentation de la concentration en polymère [38]

2.3.2.2 Effet des contre-ions sur les poly-électrolytes

Nous avons observé dans la section 2.3.1 que le comportement du PAM dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment était différent du comportement des autres polymères. Nous rappelons que, à l'exception de ce poly-électrolyte, tous les rayons hydrodynamiques des polymères étudiés ici appartiennent à une même courbe maîtresse de la forme $K_{R_G} M^\nu$. Par ailleurs, le comportement du CMC en présence des ions calcium semble dépendre de la concentration de ces deux constituants en solution.

Nous nous focalisons donc dans cette section sur le comportement du PAM et du CMC dans la solution synthétique d'une pâte de ciment qui diffère, selon la concentration en polymère, de celui des autres poly-électrolytes étudiés ici. Nous essayerons d'expliquer ces différences en étudiant les interactions entre un poly-électrolyte et les contre ions en solution.

Polyacrylamide : PAM

Afin d'étudier l'effet des contre-ions présents dans le fluide interstitiel d'une pâte de ciment sur la conformation du PAM, nous avons mesuré les rayons hydrodynamiques des PAM4.30, PAM10.30 et PAM15.30 dans l'eau distillée, dans une solution synthétique d'une pâte de ciment et dans une solution d'hydroxyde de calcium. Nous rappelons que ces trois polymères ont tous la même anionicité (30%) et des masses molaires différentes.

Dans la Figure 2-14. , les rayons hydrodynamiques des trois PAM sont tracés en fonction de leurs masses molaires. Nous constatons que les rayons hydrodynamiques mesurés dans l'eau distillée appartiennent à la courbe décrite par la loi de puissance $M_w^{3/5}$. Ceci suggère que le PAM est dans un bon solvant et est en adéquation avec ce qui a été reporté dans la section 2.3.1.2 sur la conformation d'un poly-électrolyte dans l'eau distillée. Cependant, dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment ou dans une solution d'hydroxyde de calcium, ces polymères adoptent une conformation considérablement plus contractée que dans l'eau distillée. Leur taille diminue au moins d'un facteur 2. Le PAM adopte quasiment la même conformation dans ces deux solutions alcalines. Ce résultat suggère que c'est bien l'interaction avec les ions calcium qui est à l'origine de la contraction du polymère. La

différence mineure peut en outre trouver son origine dans la concentration de calcium légèrement supérieure (+15%) dans la solution d'hydroxyde de calcium. A ce stade, nous négligeons les interactions avec les ions sulfates et la conséquence des variations du pH.

Par ailleurs, la conformation de ces polymères en solutions alcalines est décrite par une loi puissance de la forme $K_{R_G} M^{\nu}$. Nous constatons que l'exposant ν ne dépasse pas 1/3. Ceci suggère une forte interaction entre ces polymères et les ions calcium présents dans le solvant.

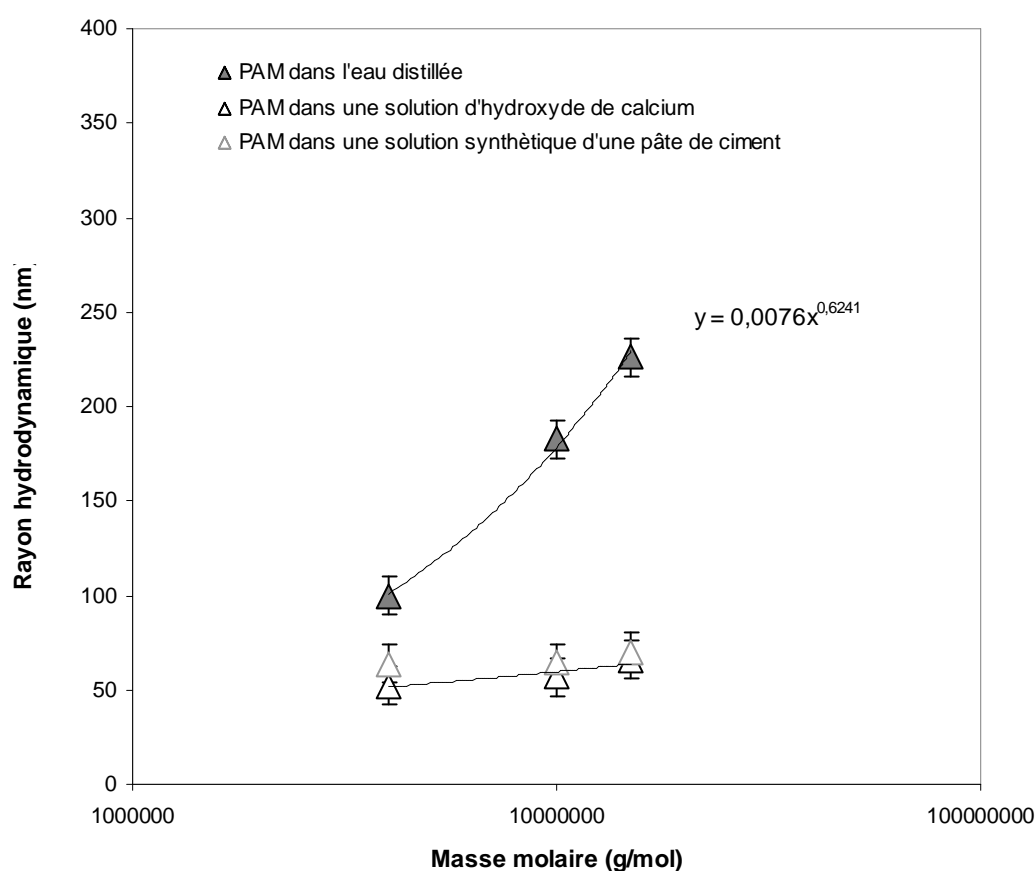


Figure 2-14. Le rayon hydrodynamique du PAM dans l'eau et dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment en fonction de la masse molaire

Nous rappelons que les PAM anioniques étudiés ici sont partiellement composés de monomères contenant des groupes carboxyliques. Cette anionité introduit une force électrostatique répulsive supplémentaire entre les monomères pouvant considérablement

augmenter la taille du polymère dans l'eau distillée. Dans une solution contenant des ions calcium, ces groupes anioniques peuvent être écrantés. Dans ce cas, les forces répulsives entre les monomères diminuent et le polymère adopte une conformation plus compacte.

Cependant, le fait que l'exposant v ne dépasse pas $1/3$ suggère qu'un autre phénomène que l'écrantage des groupes carboxyliques (traité dans 2.3.1.2) est impliqué dans la contraction du PAM. Nous suggérons qu'une réticulation intramoléculaire soit à l'origine de cette diminution de la taille du polymère en solution [39] (Cf. Figure 2-15). Dans ce cas, le rayon du

PAM n'est plus proportionnel à $M_w^{3/5}$ mais est plutôt à $X^{1/5} \left(\frac{M_w}{X} \right)^{3/5}$, où X est le nombre de réticulations [40]. Dans la plupart des applications de micro-gels ou de dispersions colloïdales de gel étudiées dans la littérature [39], X est imposé par la concentration de l'agent de réticulation en solution. Cependant, dans notre cas d'étude, la concentration de calcium en solution est de l'ordre de 10 mmol/L. En faisant l'hypothèse que tous les groupes carboxyliques du PAM sont dissociés, leur concentration ne dépassera pas 0,1 mmol/L pour des dosages de polymère de quelques dixièmes de pourcent (Cf. Tableau 2-1). Par conséquent, X est imposé par le nombre de monomères anioniques et non pas par la concentration des contre-ions bivalents en solution. Ainsi, X devrait être proportionnel à M_w pour tous les PAM étudiés ici.

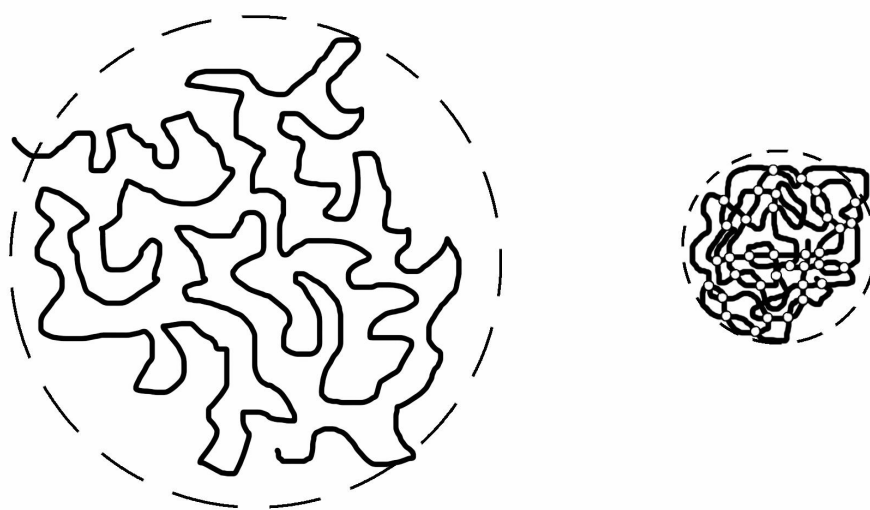


Figure 2-15. Diminution du rayon de giration à cause de la réticulation intramoléculaire (points blancs)

Cependant, dans un espace à trois dimensions, la puissance v ne peut pas être inférieure à $1/3$. Pour respecter cette condition, X ne peut pas être supérieur à $M_w^{2/3}$. Par conséquent, nous nous attendons à ce que, dans notre cas spécifique, le rayon hydrodynamique soit proportionnel à $M_w^{1/3}$ ce qui est, en effet, proche de ce qui a été mesuré dans la Figure 2-14. Ceci suggère que, lorsque le PAM est introduit dans une pâte de ciment, des micro-gels réticulés se forment et la taille typique du PAM dans le ciment est considérablement plus petite que le rayon de giration du polymère mesuré dans l'eau comme illustré dans la Figure 2-15. Plus de détails sont reportés en ANNEXE .

Carboxymethyl Cellulose : CMC

Nous avons constaté dans la section 2.3.1.2 que la conformation du CMC dans une solution interstitielle d'une pâte de ciment est similaire à celle d'un polymère neutre dans un bon solvant. Cependant, ce comportement n'est pas indépendant de la concentration du polymère en solution. En effet, nous avons observé une formation d'un précipité lors du rajout d'une solution d'hydroxyde de calcium (1.7g/L) à une solution de CMC préparée dans l'eau distillée (2g/L), à la même proportion (Cf. Figure 2-16).

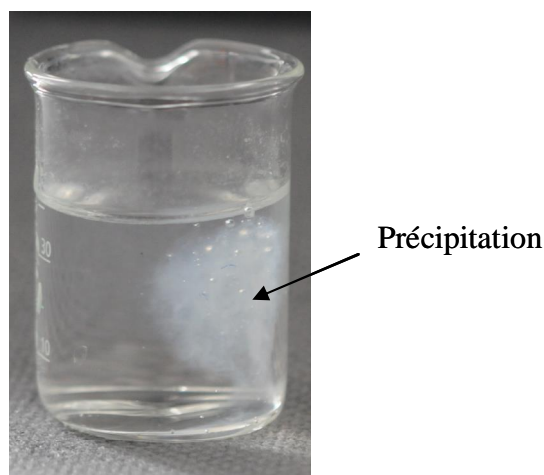


Figure 2-16. Formation d'un précipité lors du rajout de solution d'hydroxyde de calcium (1.7g/L) à une solution de CMC préparée dans l'eau distillée (2g/L) (avant homogénéisation)

En mélangeant les deux solutions à l'agitateur magnétique, le précipité se dissout et disparaît. Ceci suggère que, selon la concentration des ions calcium et la concentration du CMC, d'autres comportements peuvent être observés. En effet, avant d'homogénéiser les deux solutions, la concentration des ions calcium par rapport au CMC en solution est plus élevée à l'endroit où la solution d'hydroxyde de calcium a été versée. Et c'est dans cette zone que nous avons constaté une séparation de phase et une formation d'un précipité. En homogénéisant les deux solutions, la concentration des ions calcium par rapport au CMC diminue dans cette zone et le précipité se dissout.

Clasen et Kulicke [20] ont étudié l'effet des ions calcium sur la conformation du CMC. Ils ont identifié trois régimes en fonction du ratio R entre la concentration des ions calcium en solution et la concentration des groupes carboxyliques du polymère. Lorsque $R < 0,5$, les charges du polymère sont écrantées, le polymère se contracte et se comporte comme un polymère neutre (cas observé dans 2.3.1.2). Une réticulation intramoléculaire peut davantage diminuer la taille du polymère en solution. Lorsque $R > 0,5$, des interactions intermoléculaires via les ions calcium apparaissent formant des superstructures en solution par chélation. Cette réticulation tridimensionnelle peut entraîner la formation d'un gel [41]. A forts dosages de calcium, $R \gg 0,5$, une séparation des phases peut être observée entraînant une précipitation.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons analysé la conformation en solution de tous les polymères étudiés ici et communément utilisés dans les matériaux cimentaires. Nous avons mesuré à la DLS leurs rayons hydrodynamiques dans l'eau distillée, dans une solution d'hydroxyde de calcium et dans une solution synthétique d'une pâte de ciment.

Nous avons pu mettre en évidence qu'au premier ordre, la conformation, en régime dilué, de la majorité des polymères étudiés ici et tirés de la littérature, peut être décrite par la même courbe maîtresse de la forme $R_G = K_{R_G} M^\nu$ avec ν de l'ordre de $3/5$. Cette loi empirique décrit la taille de la plupart des polymères en solution sans faire de distinctions

basées sur leurs spécificités chimiques (linéaire, peigne, neutre, anionique, associatif). La valeur de 3/5 suggère que ces polymères dans le fluide interstitiel d'une pâte de ciment sont dans un bon solvant. Nous avons discuté l'origine de l'unicité de cette courbe qui peut être très utile d'un point de vue pragmatique.

Par ailleurs, nous avons montré que, tandis que les polymères neutres semblent être insensibles au changement du pH et de la composition ionique du solvant (PEG,HEC), certains poly-électrolytes (PNS,PCE) sont totalement écrantés par les contre-ions présents en solution et se comportent comme des polymères neutres. Sous l'effet de ces contre-ions d'autres poly-électrolytes se contractent considérablement par réticulation intramoléculaire (PAM) ou précipitent (CMC).

Enfin, au-delà d'une Concentration d'Agrégation Critique, nous avons détecté à la DLS, pour les polymères à caractère hydrophobe, la formation d'agrégats dont la taille et le nombre augmentent avec le dosage.

2.5 Références

-
- [1] W.Kuhn, *Kolloid Z.* 68 (1934) 2.
 - [2] P. Coussot, E. Guyon, *Rhéophysique : La matière dans tous ses états*, edited by EDP Sciences (2012)
 - [3] F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" ; McGraw-Hill (1965) chs. 12 and 15.
 - [4] P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca NY (1953).
 - [5] H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper&Row, NY (1971)
 - [6] W.W. Graessley, " Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power" *Polymer*, 2-11, 258 (1980).
 - [7] P.G. De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1979.
 - [8] S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* 85 (1965) 613;88 (1966) 265.
 - [9] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Adv. Colloid Interface Sci.* 94 (2001) 229–236.
 - [10] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, *Langmuir* 25 (2008) 845–855.
 - [11] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, 27, p. 213-227
 - [12] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, 27, p. 229-242.
 - [13] I. Teraoka , *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, Inc.(2002)

-
- [14] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism, *ACI Spec. Publ.* 288 (2012) 435–449.
- [15] Y.F.Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.-F. LeMeins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project), *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1197–1209.
- [16] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, *Journal of Colloid and Interface Science* - Vol. 336 - Issue 2 - 2009 - pp. 624-633
- [17] 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 (2006) 1252–1256.
- [18] M. Kurata, W.H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 3 (1963) 196.
- [19] C.V. Francis, Sodium Carboxymethyl Cellulose (CMC) Determination of the degree of substitution and active agent. *Anal chem.* 1953;25:941-3
- [20] C. Clasen, W.M. Kulicke, (2001), Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives, *Progress in Polymer Science*, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- [21] G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 924.
- [22] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)
- [23] Th. Odijk, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 145.
- [24] R.J. Flatt, P. Bowen / *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 781–791.
- [25] M. Yang, C.M. Neubar, H.M. Jennings, Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions, *Adv. Cem. Based Mater.* 5 (1997) 1 – 7.
- [26] D. Andelman and J.-F. Joanny, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 1, Ser. IV, 1153-1162 (2000)
- [27] R.J. Flatt, Chap. 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: *Underst. Rheol. Concr.*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [28] B. Magny, *Polyélectrolytes associatifs: Méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*, 1992, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [29] F. Petit, *Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes*, 1996, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [30] J. Bock, Jr. Valint, P.L., Pace, S.J., Siano, D.B., Schulz, D.N., Turner, S.R., *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*. G. A. Stahl, D. N. Schulz, Plenum Press, Chap 9, 147, 1988, New York.
- [31] S. Biggs, J. Selb, F. Candau, *Langmuir*, 1992, 8(3), p. 838-847.
- [32] S.A. Ezzell, C.E. Hoyle, D. Creed, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 1992, 25(7), p. 1887-1895.
- [33] D. Bulichen, J. Plank, Mechanistic study on carboxymethyl hydroxyethyl cellulose as fluid loss control additive in oil well cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 2340–2347.

-
- [34] D. Bulichen, J. Plank, Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) E25–E34.
- [35] D. Bülichen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 953–959.
- [36] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, *Cement and Concrete Research* 53 (2013) 176-184.
- [37] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1501–1512.
- [38] C. Esquenet, (2003). Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [39] M. Blorsvik, H. Hoiland, A. Skauge, Formation of colloidal dispersion gels from aqueous polyacrylamide solutions, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 317 (2008) pp. 504-511
- [40] T.A. Vilgis, Crosslinked polymer chains with excluded volume : a new class of branch polymers ?, *Macromolecular Theory and Simulations* 7 (1998) 59-63.
- [41] T. Heinze, D. Klemm, F. Loth, I. Nehls, Spherical ionotropic gels of cellulose derivatives containing carboxy groups as carriers for biocatalysts, IV. Synthesis of carboxycellulose and ionotropic gelation with calcium ions. *Angew Makromol Chem* 1990;178:95±107.

Chapitre 3

Effet des polymères sur la viscosité de la solution
interstitielle d'une pâte de ciment

Chapitre 3 : Effet des polymères sur la viscosité de la solution interstitielle d'une pâte de ciment

Avant d'étudier l'effet des polymères sur le comportement rhéologique d'un système complexe tel qu'une pâte de ciment, une meilleure compréhension de leur effet sur la viscosité de la solution interstitielle est nécessaire. Cette viscosité dicte, en effet, partiellement le comportement rhéologique de la pâte et peut être à l'origine de la stabilisation de pâte de ciment. Les systèmes étudiés sont cependant complexes. D'une part, comme déjà évoqué au chapitre précédent, les polymères étudiés sont variés (structure chimique, anionicité, masse molaire, caractère associatif...) et trouver une physique dominante et commune régissant leur comportement mécanique en solution peut sembler illusoire. D'autre part, comme nous l'avons déjà vu pour la conformation des molécules en solution, le fluide interstitiel est un milieu alcalin contenant différents ions provenant de la dissolution partielle des particules de ciment et pouvant fortement interagir avec les polymères.

Nous consacrons une première partie de ce chapitre à la littérature traitant de la rhéologie des polymères en solution dans les régimes dilué et semi-dilué et aux lois d'échelles qui décrivent leur comportement.

Nous mesurons ensuite la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de toutes les solutions de polymères linéaires dans de l'eau distillée, dans une solution d'hydroxyde de calcium et dans une solution synthétique d'une pâte de ciment pour des concentrations couvrant les deux régimes dilué et semi-dilué.

A partir de ces mesures expérimentales et d'autres résultats tirés de la littérature des polymères utilisés dans l'industrie du ciment, ayant différentes structures moléculaires et masses molaires, nous montrons qu'il est possible, malgré la complexité du système, de décrire en première approximation le comportement macroscopique de la plupart des polymères en solution sans faire de distinctions basées sur leurs structures moléculaires. Les différences, observées à une échelle plus fine, sont traitées, comme dans le chapitre précédent, en étudiant de plus près leurs spécificités chimiques.

3.1 Généralités

La présence de chaînes de polymères en solution augmente la viscosité du mélange par rapport à celle du fluide interstitiel. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que la concentration volumique du polymère Φ est importante. Cependant, les interactions entre les polymères, les changements de conformations selon l'histoire de l'écoulement, les enchevêtrements ne nous permettent pas d'utiliser les outils développés dans le cas des suspensions pour prédire la viscosité en fonction de la concentration volumique.

En augmentant progressivement la concentration volumique des polymères en solution, on passe successivement par cinq régimes de concentration, (Cf. chapitre 2), associés à différents types d'interaction entre les polymères. Le comportement mécanique de la solution de polymère est, par conséquent, dicté par le régime de concentration. Nous nous focaliserons dans la suite sur le comportement des solutions polymériques en écoulement permanent en régime dilué et semi-dilué, plage des dosages industriels (Cf. Chapitre 1).

La viscosité intrinsèque $[\eta]$

Elle correspond à la viscosité réduite (*i.e.* rapport de la viscosité spécifique η_{sp} sur la concentration en polymère dissous c) d'une molécule individuelle à très faible gradient de vitesse. Sa dimension est donc l'inverse d'une concentration.

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

3-1

Où $\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s}$, η_0 est la viscosité de la solution à très faible gradient de vitesse et η_s est la viscosité du solvant.

La viscosité intrinsèque peut être déterminée en mesurant la viscosité en régime dilué. Dans le cas d'un polymère linéaire, elle peut aussi être reliée à la masse molaire suivant l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [1] :

$$[\eta] = K_{\eta} M_w^a \quad 3-2$$

Où K_{η} et a dépendent du polymère, du solvant et de la température [2].

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le rayon de giration R_G

La viscosité intrinsèque et le rayon de giration représentent tout les deux une indication sur le volume requis par une pelote de polymère en solution à l'équilibre thermodynamique. Pour un couple solvant/polymère donné, ces deux grandeurs peuvent donc être reliées selon la relation de Fox-Flory [3] :

$$[\eta] \propto \frac{R_G^3}{M_w} \quad 3-3$$

D'après les équations 3-2 et 3-3, le coefficient a est relié à ν par :

$$a = 3\nu - 1 \quad 3-4$$

Dans le cas des éthers de cellulose K_{RG} est relié à K_{η} par [4] :

$$K_{RG} = 0,075 K_{\eta}^{\frac{1}{3}} \quad 3-5$$

Le produit $c[\eta]$ et la fraction volumique Φ

Le produit $c[\eta]$ est un nombre adimensionnel et est aussi appelé le nombre de Berry, Be [5].

Il prend en compte la qualité du solvant et le volume occupé par les polymères en solution indépendamment de toute interaction intermoléculaire. Tout comme la fraction volumique du polymère en solution Φ , il nous renseigne sur l'encombrement de la solution et nous permet de distinguer les différents régimes de concentration (Cf. Chapitre.2).

Il peut être intéressant d'écrire Φ en fonction de $c[\eta]$. Nous rappelons que

$$\phi = \frac{c}{M_w} N_A \frac{4\pi}{3} R_H^3 .$$

D'après les équations 2-11, 2-14, 3-4 et 3-5, la fraction Φ pour les éthers de Cellulose s'écrit:

$$\phi = \frac{c[\eta]}{3,2} \quad 3-6$$

Equation de Huggins

L'évolution de la viscosité d'une solution d'un polymère linéaire en fonction de la concentration peut être décrite par l'équation de Huggins [6] :

$$\eta_{sp} = c[\eta] + k_H (c[\eta])^2 + B_n (c[\eta])^n \quad 3-7$$

Où k_H est le coefficient de Huggins, B_n est une constante dépendant du couple polymère/solvant et n une constante qui sera traitée en détail dans la suite.

Selon la concentration volumique en polymère, c'est-à-dire le régime de concentration, l'un des trois termes de l'équation de Huggins domine la viscosité spécifique.

Régime dilué

En régime dilué, la viscosité dépend principalement de la concentration volumique des polymères Φ . Dans ce même régime, deux évolutions de la viscosité peuvent être observés selon Φ .

Lorsque Φ est au maximum de l'ordre de quelques pourcents, les particules sont suffisamment espacées pour interagir d'un point de vue hydrodynamique. En faisant l'approximation que les pelotes de polymère peuvent être considérées comme des sphères rigides en suspension dans le solvant, on dispose d'un moyen, à travers la formule d'Einstein, de prédire la viscosité.

$$\eta_{sp} = 2,5\phi \quad \text{3-8}$$

Dans le cas où la concentration volumique est faible (i.e. faible $c[\eta]$) l'équation de Huggins peut s'écrire comme :

$$\eta_{sp} \cong c[\eta] \quad \text{3-9}$$

D'après les équations 3-8 et 3-9, la viscosité intrinsèque s'écrit donc comme :

$$c[\eta] \cong 2,5\phi \quad \text{3-10}$$

La différence entre le coefficient 2,5 de cette équation et du coefficient 3,2 de l'équation 3-6 peut être expliquée par les hypothèses faites sur la forme des pelotes en solution et sur leurs déformabilités.

En régime dilué et au-delà du domaine où Φ est au maximum de quelques pourcents, les perturbations de l'écoulement induites par une particule affectent d'une manière non négligeable le champ de vitesse d'écoulement du solvant autour de ses voisines. La forme des pelotes, leur orientation en écoulement et leur polydispersité sont alors susceptibles de jouer un rôle très important sur l'écoulement. Dans ce cas, l'évolution de la viscosité ne peut être qu'approximativement décrite par l'équation de Huggins qui s'écrit:

$$\eta_{sp} \cong c[\eta] + k_H (c[\eta])^2 \quad 3-11$$

La concentration critique $c[\eta]^*$, séparant les régimes dilué et semi dilué, peut être définie à partir d'une concentration volumique d'empilement maximal des pelotes de polymère de $\Phi c = 1$. Selon les équations 3-6 et 3-10, $c[\eta]^*$ est autour de 3.

Régime semi-dilué

A l'approche du régime semi-dilué, les interactions intermoléculaires entre les polymères voisins commencent à dominer le comportement mécanique de la solution. Pour diminuer leur volume apparent, les polymères se contractent et au-delà d'une masse molaire critique leurs chaînes s'enchevêtrent. En gênant le mouvement relatif des polymères, ces enchevêtrements peuvent jouer un rôle très important dans l'augmentation de la viscosité de la solution.

Dans ce régime la viscosité spécifique est dominée par le dernier terme de l'équation de Huggins :

$$\eta_{sp} \propto (c[\eta])^n, n > 2 \quad 3-12$$

3.2 Préparation des solutions

Les solutions de polymères étudiées ici sont préparées dans de l'eau distillée, dans une solution synthétique représentative d'une pâte de ciment et dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20°C. Nous avons suivi dans ce chapitre le même protocole de préparation des solutions que dans le chapitre précédent.

3.3 Protocoles de mesure

La viscosité des solutions de polymères a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR. La sensibilité en contrainte de ce rhéomètre ne nous permet pas de mesurer les faibles viscosités. Un viscosimètre vibrant SV-10 de A&D Company a donc été utilisé pour mesurer

les viscosités des solutions à faibles dosages en polymère. Toutes les mesures ont été réalisées à une température ambiante de 20°C.

3.3.1 Vibro-viscomètre

Le vibro-viscosimètre mesure la viscosité de fluides newtoniens uniquement. Il couvre une plage de viscosité comprise entre 0,3 mPa.s et 10.000 mPa.s. Cet appareil est équipé de deux lames vibrantes. La mesure de la viscosité se fait en convertissant le courant électrique nécessaire pour faire résonner ces deux lames immergées dans la solution de polymère à une fréquence constante de 30 Hz et une amplitude inférieure à 1 mm. Avant toute mesure, une calibration à l'eau distillée est nécessaire.

3.3.2 Rhéomètre

Le rhéomètre a été équipé d'une géométrie de type plan-plan strié. La solution de polymère est déposée entre les deux disques, ayant un même axe de symétrie et un même rayon $r = 2$ cm. Ils sont séparés par une distance h_e (entrefer). Le cisaillement est imposé par la rotation du disque supérieur autour de l'axe de symétrie à une vitesse Ω . L'écoulement du matériau génère alors un couple sur l'axe C (cf. Figure 3-1).

Des relations exactes permettent de relier la vitesse de rotation mesurée et le couple à la vitesse de cisaillement et la contrainte et de caractériser ainsi le comportement du matériau :

$$\dot{\gamma} = \frac{3 \Omega r}{4 h_e}$$

$$\tau = \frac{3 C}{2 \pi r^3}$$

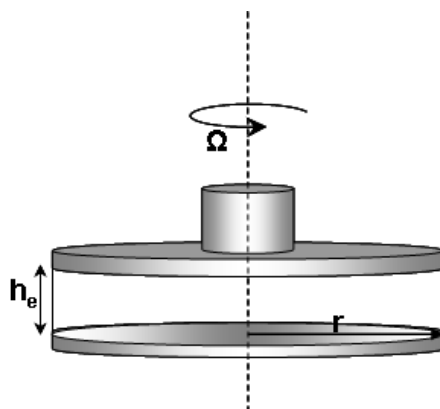


Figure 3-1. Géométrie Plan/Plan

Nous avons suivi le même protocole pour toutes les solutions de polymères. Une fois la solution placée sur le disque inférieur, nous descendons le disque supérieur jusqu'à avoir un entrefer de 500 μm .

Une rampe de cisaillement logarithmique croissante de 1 s^{-1} à 100 s^{-1} suivie d'une rampe décroissante de 100 s^{-1} à 1 s^{-1} est appliquée pendant 1000 s. La viscosité est alors mesurée en fonction de la vitesse de cisaillement. Pour toutes les solutions de polymères étudiées ici, nous avons observé que les courbes croissantes et décroissantes sont superposables. L'enchaînement d'une rampe croissante ensuite décroissante nous permet de vérifier que l'influence de la thixotropie du système étudié sur le comportement rhéologique est négligeable avec ce protocole.

Dans ce qui suit, nous nous focalisons uniquement sur la courbe décroissante.

3.4 Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de tous les polymères linéaires étudiés ici dans l'eau distillée, dans une solution d'hydroxyde de calcium et dans une solution synthétique d'une pâte de ciment pour des concentrations allant de 0,1% à 2%.

3.4.1 Différents polymères-différents comportements rhéologiques

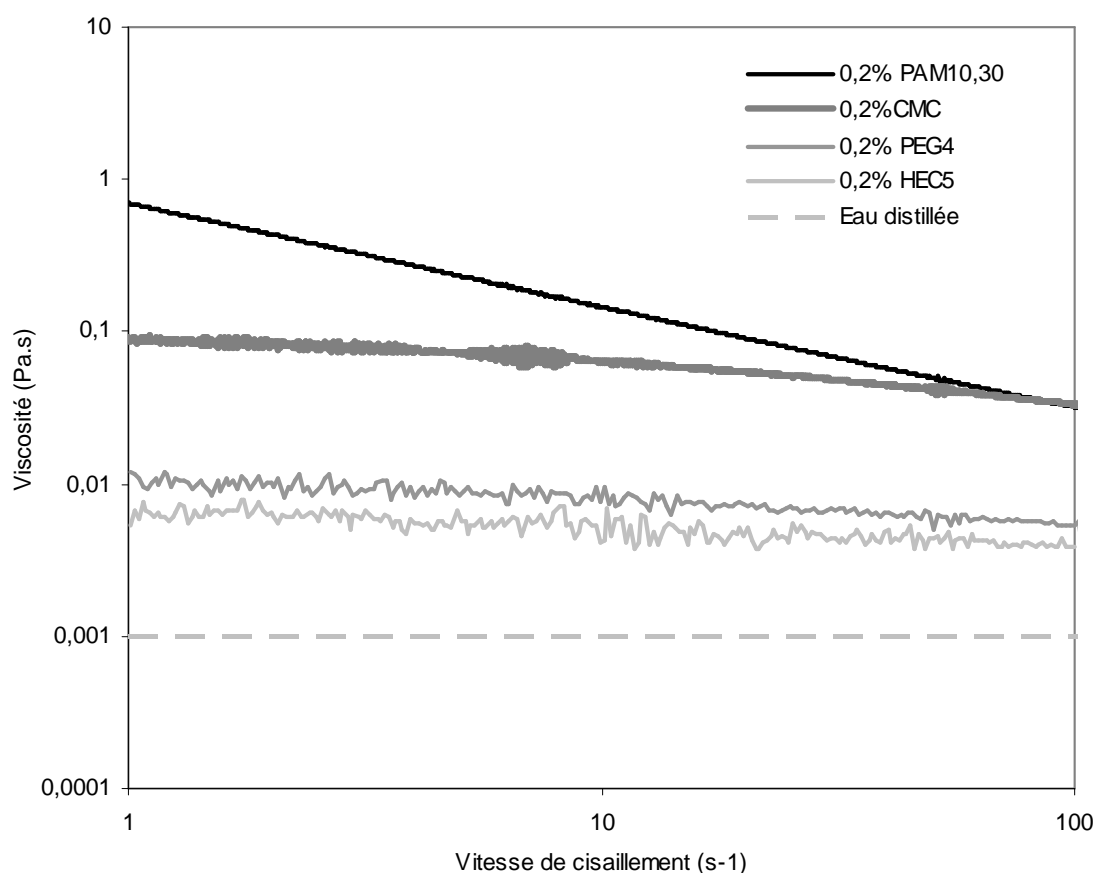


Figure 3-2. Viscosité dans l'eau distillée à un dosage fixe de polymères (0,2%) en fonction de la vitesse de cisaillement

Nous nous focalisons dans cette section sur le comportement rhéologique de polymères ayant différentes structures moléculaires, masses molaires et anionicités à un même dosage. L'objectif de cette section est de montrer à quel point le type de polymère affecte le comportement rhéologique de la solution.

Nous traçons sur la Figure 3-2 l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de 0,2 % de PAM10,30, CMC, PEG4 et HEC5 préparées dans de l'eau distillée. A titres comparatifs, nous avons ajouté à cette figure la viscosité de l'eau distillée. En première observation, nous notons que tous ces polymères augmentent la viscosité de l'eau, à faible taux de cisaillement, d'un facteur allant de 8 à 800 selon le

polymère concerné. Tandis que les solutions de PAM10,30 et CMC montrent un comportement rhéofluidifiant, les viscosités des solutions de PEG4 et HEC5 sont majoritairement newtoniennes. Ces différences suggèrent, comme attendu, que le comportement rhéologique des solutions est loin d'être uniquement dicté par la concentration du polymère ajouté.

A ce stade, nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur l'effet de l'anionicité, de la masse molaire et d'autres paramètres moléculaires sur le comportement de la solution. Nous pouvons uniquement constater les différences considérables entre les effets des polymères sur la viscosité des solutions.

3.4.2 Influence du solvant (pH, ions) sur le comportement rhéologique de la solution de polymère

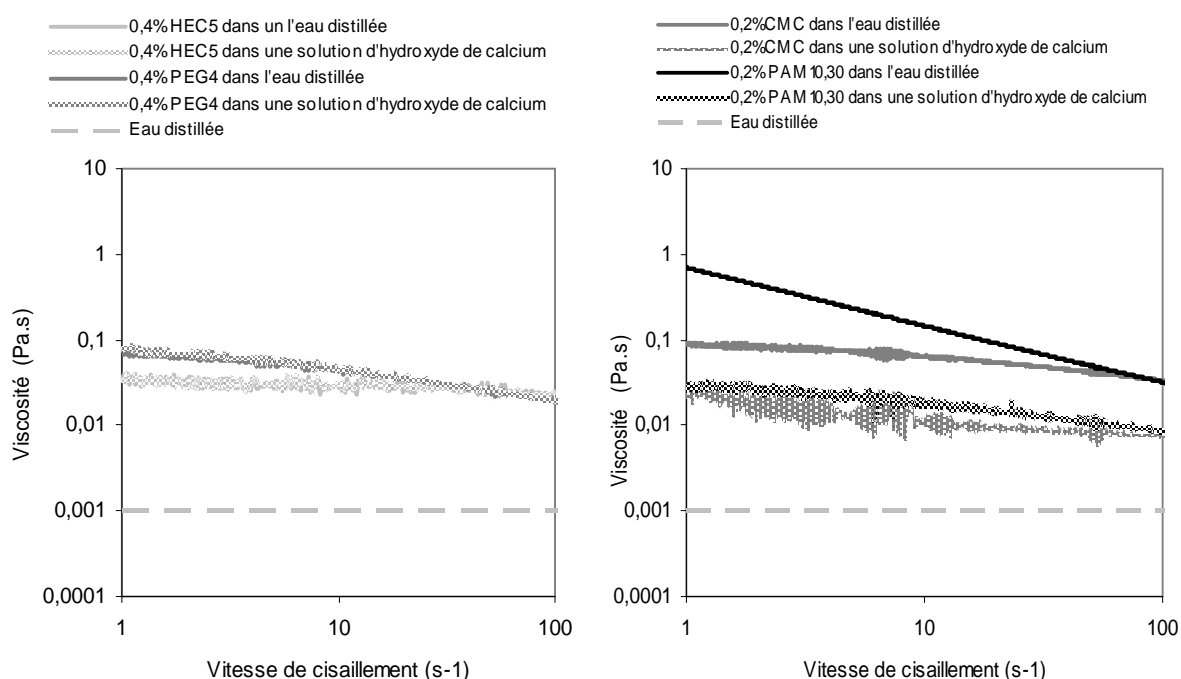


Figure 3-3. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de PEG et HEC (gauche) et CMC et PAM (droite) préparées dans l'eau distillée et dans une solution d'hydroxyde de calcium.

Nous nous focalisons, dans cette section, sur l'effet du solvant (pH et ions calcium) sur le comportement rhéologique des solutions de polymères. Nous rappelons qu'un changement de solvant peut modifier les forces intramoléculaires régissant la conformation du polymère en solution et peut donc considérablement affecter la viscosité de la solution.

Sur la Figure 3-3 (gauche) est tracée la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de PEG4 et HEC5 préparées dans de l'eau distillée et dans une solution d'hydroxyde de calcium. Nous notons que le comportement de ces solutions n'est pas modifié par le changement de la composition du solvant. Les deux courbes d'écoulement montrant un comportement légèrement rhéofluidifiant dans l'eau distillée se superposent avec les courbes des solutions de polymères préparées dans une solution d'hydroxyde de calcium. Ceci est en adéquation avec les résultats du chapitre précédent qui montrent que les rayons hydrodynamiques des PEG4 et HEC5 restent presque inchangés dans une solution synthétique d'une pâte de ciment. Cependant, la Figure 3-3 (droite) montre une diminution considérable de la viscosité des solutions de poly-électrolytes (PAM et CMC) préparées dans une solution d'hydroxyde de calcium. Ces résultats suggèrent que ces polymères ne sont pas stables en présence de calcium et sont aussi cohérents avec les mesures des rayons hydrodynamiques à la DLS montrant une diminution de la dimension des pelotes de polymères une fois placées dans ce solvant. Le comportement rhéologique spécifique à ces poly-électrolytes sera étudié en détails dans la section 3.6.2.

3.5 Comportements rhéologiques communs aux polymères

3.5.1 Effet de la masse molaire du polymère et de sa concentration sur la viscosité de la solution

Sur la Figure 3-4, la viscosité spécifique déterminée à partir des mesures de viscosité précédentes est tracée en fonction du dosage en polymère pour des PEG, HEC et PNS ayant différentes masses molaires dans une solution d'hydroxyde de calcium. Nous avons aussi rajouté à cette figure des résultats de HEMC extraits de [7].

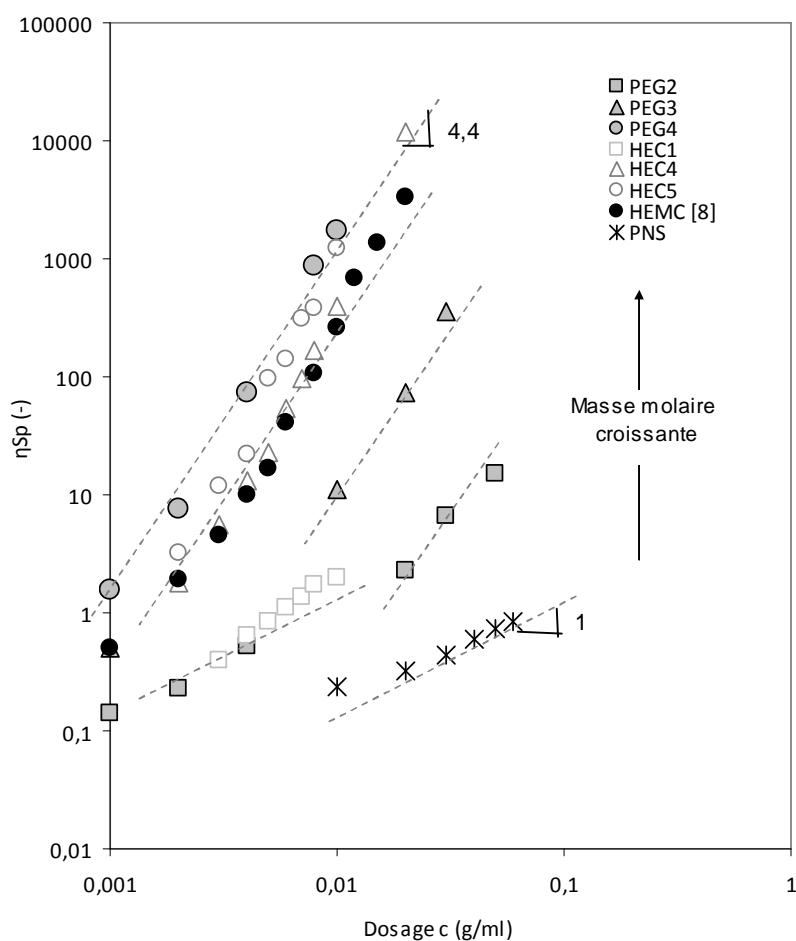


Figure 3-4. Viscosité spécifique en fonction du dosage dans une solution d'hydroxyde de calcium

Nous constatons que, à dosages constants, la viscosité augmente considérablement avec la masse molaire des polymères. Ceci confirme la forte influence de la masse molaire d'un polymère sur sa capacité à augmenter la viscosité de la solution. Par ailleurs, une même tendance est observée pour tous les polymères étudiés ici. En effet, selon le polymère et sa concentration, sa viscosité en solution peut être décrite par une droite de pente 1 ou une droite de pente 4,4. Nous suggérons que la transition entre les deux se fait à la concentration critique c^* (i.e. la concentration au-delà de laquelle les chaînes de polymères commencent à interagir et quittent le régime dilué). Ces mêmes tendances ont été observées dans la littérature et sont communes à tous les polymères dans un bon solvant. Nous traiterons la dépendance à ces gradients en détails dans la section suivante. Malgré l'existence de ces tendances communes, l'effet des polymères sur la viscosité est très

différent d'un polymère à l'autre et n'est pas capturé par la concentration comme développé dans 3.4.1.

A ce stade, nous pouvons noter que l'effet épaississant d'un polymère en solution augmente avec sa masse molaire et son dosage. La dépendance à ces paramètres mérite d'être étudiée en détails dans la suite.

3.5.2 Viscosité spécifique $\eta_{sp} - c[\eta]$

Comme développé dans la section 3.1, la viscosité est très dépendante de l'encombrement du système. Afin de capturer l'effet du volume occupé par les pelotes de polymères sur la viscosité de la solution, nous nous focalisons dans cette section sur l'évolution de la viscosité spécifique en fonction de $c[\eta]$. Nous rappelons que ce nombre adimensionnel prend en compte la qualité du solvant et le volume occupé par les polymères en solution indépendamment de toute interaction intermoléculaire. Les viscosités intrinsèques des polymères étudiés ici, ont été déterminées à partir des mesures de rayon hydrodynamique à la DLS et en utilisant les équations 2-11,3-2,3-4 et 3-5.

Nous traçons sur la Figure 3-5, les viscosités spécifiques de tous les polymères linéaires étudiés ici, à l'exception du PAM et du CMC, en fonction de $c[\eta]$. Des résultats d'autres polymères tirés de la littérature ont été rajoutés à cette figure [7,8].

En première observation, nous notons que l'évolution de la viscosité de tous ces polymères suit la même tendance.

En dessous d'une concentration critique, qui semble dépendre de la famille de polymère, la viscosité spécifique de ces polymères est décrite par une même courbe maîtresse ayant un gradient de 1.

Au-delà de cette concentration, nous notons un changement brusque de pente de 1 à 4,4. Ce changement de pente se fait autour d'une concentration de 3 pour les éthers de cellulose et le Xantan Gum et de 6 pour le PEG. Dans ce deuxième régime, nous constatons que l'effet des PEG sur la viscosité est moins marqué que l'effet des éthers de cellulose et du Xantan Gum. Par ailleurs, la viscosité de ces polymères associatifs semble être décrite par une

même courbe maîtresse au premier ordre. L'effet, au second ordre, des paramètres moléculaires de ces polymères sera traité en détails dans 3.6.1.

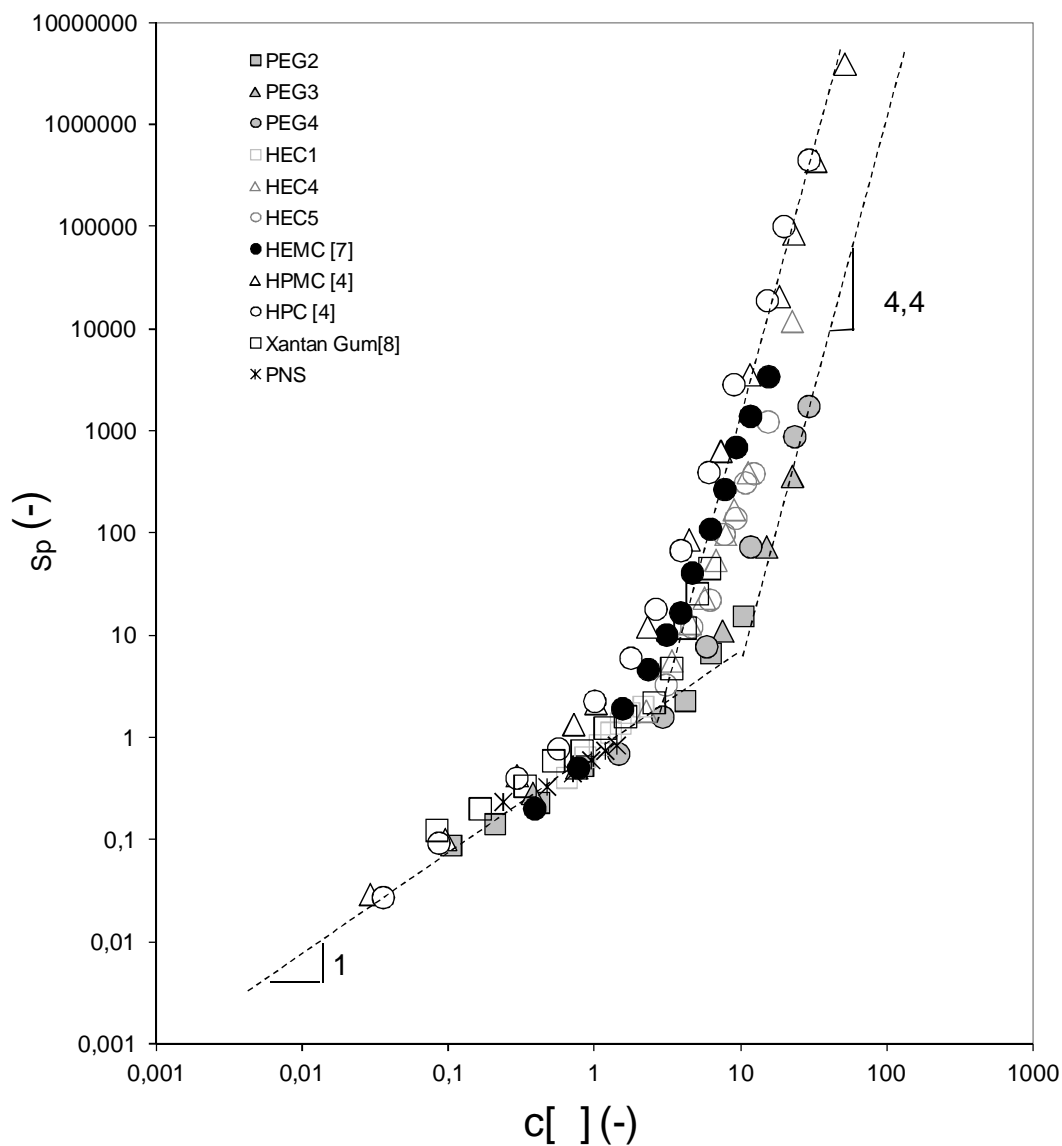


Figure 3-5. Viscosité spécifique en fonction de $c[\eta]$

Le changement de pente, au-delà d'une concentration critique, suggère une transition entre deux régimes de concentration, les régimes dilué et semi-dilué. La transition est brusque et l'augmentation de la viscosité selon un gradient 2 comme prédit par l'équation de Huggins n'est pas très marquée.

Dans le premier régime, le nombre $c[\eta]$ semble capturer l'effet de polymères ayant différentes structures moléculaires sur la viscosité de la solution. Dans ce régime, la viscosité est uniquement régie par les volumes des pelotes en solution comme prédit par l'équation de Einstein 3-8 ou l'équation de Huggins 3-7.

Pour rappel, la concentration critique $c[\eta]^*$ est définie comme la concentration d'empilement maximal des pelotes de polymères. Le fait que les éthers de cellulose et le Xantan gum atteignent cette concentration critique avant le PEG peut être attribué à la formation de quelques agrégats ayant un volume apparent supérieur à la somme des volumes des pelotes individuelles et qui ont un effet négligeable sur la viscosité dans cette plage de concentration.

Au-delà de cette concentration critique, les pelotes se compriment et peuvent s'enchevêtrer pour diminuer leur volume apparent.

Selon de Gennes, Edwards et Doi [9, 10,11], dans le cas d'un bon solvant et en régime semi-dilué, les chaînes de polymère s'enchevêtrent et la viscosité est décrite par la loi puissance selon le modèle de reptation ($n=3/a$) :

$$\eta_{sp} \propto (c[\eta])^{\frac{3}{a}}$$

Cependant les mesures expérimentales [12,13,14], indiquent une dépendance plus forte à $(c[\eta])^{\frac{3,4}{a}}$. Nous retrouvons cette même dépendance dans le cas des polymères étudiés ici. En

effet, dans un bon solvant, $\nu = 0.59$ donc $n = \frac{3,4}{a} = \frac{3,4}{3\nu - 1} = 4,4$. Ceci suggère que

l'augmentation de la viscosité observée pour tous les polymères étudiés ici trouve principalement son origine dans la gêne de mouvement induite par leur enchevêtrement. En s'enchevêtrant, la résistance à l'écoulement de l'ensemble de la solution augmente considérablement. Dans cette situation, l'écoulement nécessite que les molécules se déplacent à l'intérieur du réseau complexe entraînant le déplacement des molécules voisines. Cet effet est d'autant plus prononcé que la concentration ou la masse molaire des polymères est importante.

Cependant, les différences observées entre les courbes des polymères associatifs et du PEG suggèrent qu'il y a un autre phénomène, en plus de l'enchevêtrement, qui intervient et qui entraîne l'augmentation de la viscosité.

La formation d'agrégats peut expliquer les différences observées. Au dessus de la concentration d'agrégation critique, les polymères associatifs se regroupent et forment des agrégats qui changent la façon dont l'écoulement se concentre dans le système. Nous nous focalisons dans la suite sur l'effet de l'hydrophobicité de la molécule sur la viscosité.

3.6 Quels sont les cas spécifiques ?

3.6.1 Polymères associatifs

Comme décrits au chapitre 1, les éthers de cellulose sont des polymères associatifs constitués d'un squelette macromoléculaire sur lequel sont greffés des groupements à tendance hydrophobe, principalement des chaînons alkyls et hydroxyalkyl. En milieu aqueux, ces polymères sont caractérisés par une forte propension à l'association de façon à minimiser le contact eau-partie hydrophobe des polymères [15,16,17,18,19]. Cependant, les superstructures formées ne sont généralement pas stables au cisaillement. Clasen et *al.* [4] observent une rupture des agrégats à très faibles gradients de vitesse (entre 0,01 et 1). Ceci peut diminuer la dépendance de la viscosité au DS au premier ordre. Cependant, certains agrégats subsistent encore et l'effet de leur formation sera toujours noté par rapport à un polymère non-hydrophobe. Nous nous focalisons dans la suite sur l'effet du type de substituant et du degré de substitution sur la viscosité à faible taux de cisaillement.

3.6.1.1 Influence du type du substituant

Nous retraçons la figure précédente à une échelle plus réduite et nous nous focalisons uniquement sur les éthers de cellulose (Cf. Figure 3-6). En première observation, nous constatons qu'à cette échelle d'observation, l'effet des différents CE semble dépendre du type de substituant. Nous notons que le HPC et HPMC sont les CE qui augmentent le plus la viscosité de la solution. Le HEMC a un effet moins marqué sur la viscosité et est suivi du HEC. Ces différences peuvent être expliquées par le caractère hydrophobe plus au moins marqué

des groupements greffés sur le chaînon principal. D'après [4], les groupements hydroxy propyl (présents dans les HPC et HPMC) sont beaucoup plus hydrophobes que les groupements hydroxyethyl (présents dans les HEC).

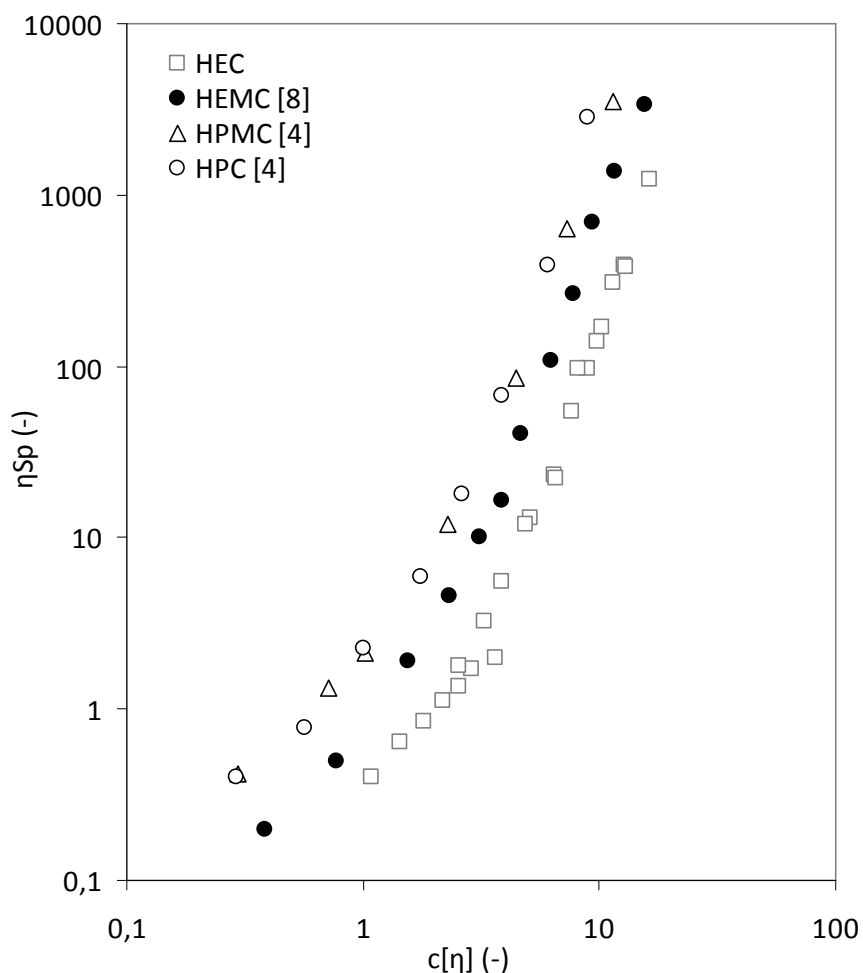


Figure 3-6. Viscosité spécifique en fonction de $c[\eta]$: influence du type du substituant

3.6.1.2 Influence du DS et MS

Une variation du caractère associatif d'un éther de cellulose n'a que peu d'effet sur son volume hydrodynamique en régime dilué (Cf. Chapitre 2) et en dessous de *la CAC* (*i.e. concentration d'agrégation critique*) [4]. Cependant, au delà de la CAC, le DS et le MS pourraient influencer considérablement les interactions inter-moléculaires et ainsi la taille des agrégats formés [4]. En faisant l'hypothèse qu'en régime semi-dilué, la CAC a déjà été

dépassée, nous pourrions anticiper que le caractère associatif du polymère domine le comportement de la solution à faibles gradients de vitesse.

Cependant, sur la Figure 3-7, extraite de [4], la viscosité spécifique est tracée en fonction du paramètre $c[\eta]$ pour des HPMC ayant différentes masses molaires, DS et MS. Le DS varie entre 1,8 et 2,1 et le MS entre 0,31 et 1,88. Nous notons que l'évolution de la viscosité en fonction de $c[\eta]$ est décrite par une même courbe maitresse qui couvre les deux régimes dilué et semi-dilué. Ceci suggère que la viscosité est indépendante du DS et MS et qu'au premier ordre, la concentration et la viscosité intrinsèque (*i.e.* masse molaire et affinité avec le solvant) semblent être les seuls paramètres influençant la viscosité de la solution. Une indépendance de la viscosité à ces paramètres moléculaires a aussi été observée dans [4,7] pour les HPC et HEMC.

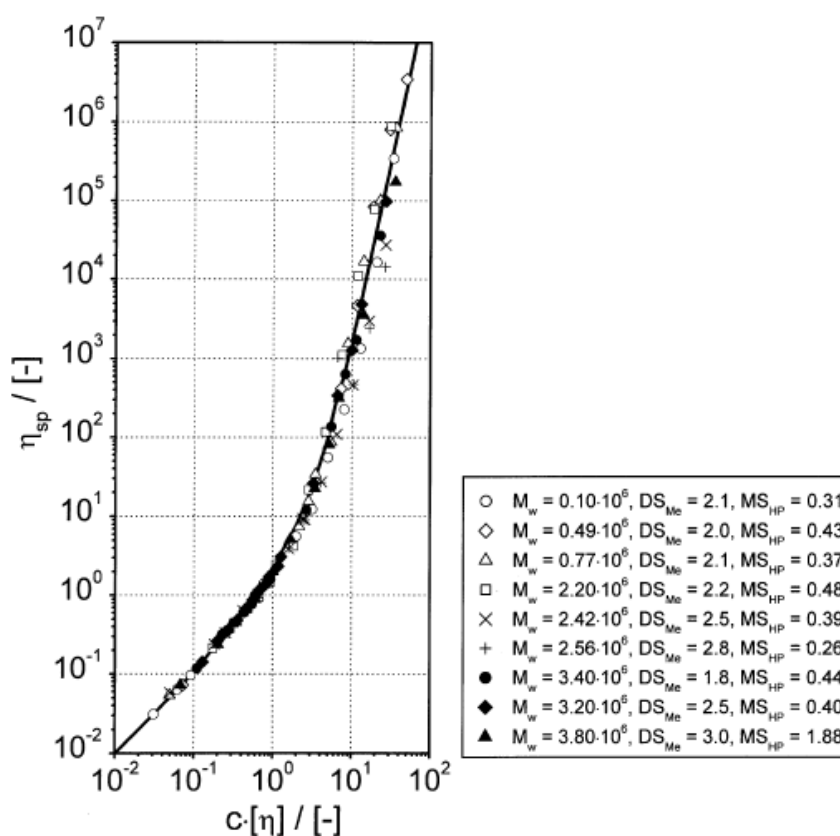


Figure 3-7. Viscosité spécifique du HPMC en fonction de $c[\eta]$, extraite [4]

3.6.2 Polyélectrolytes

3.6.2.1 Polyacrylamide : PAM

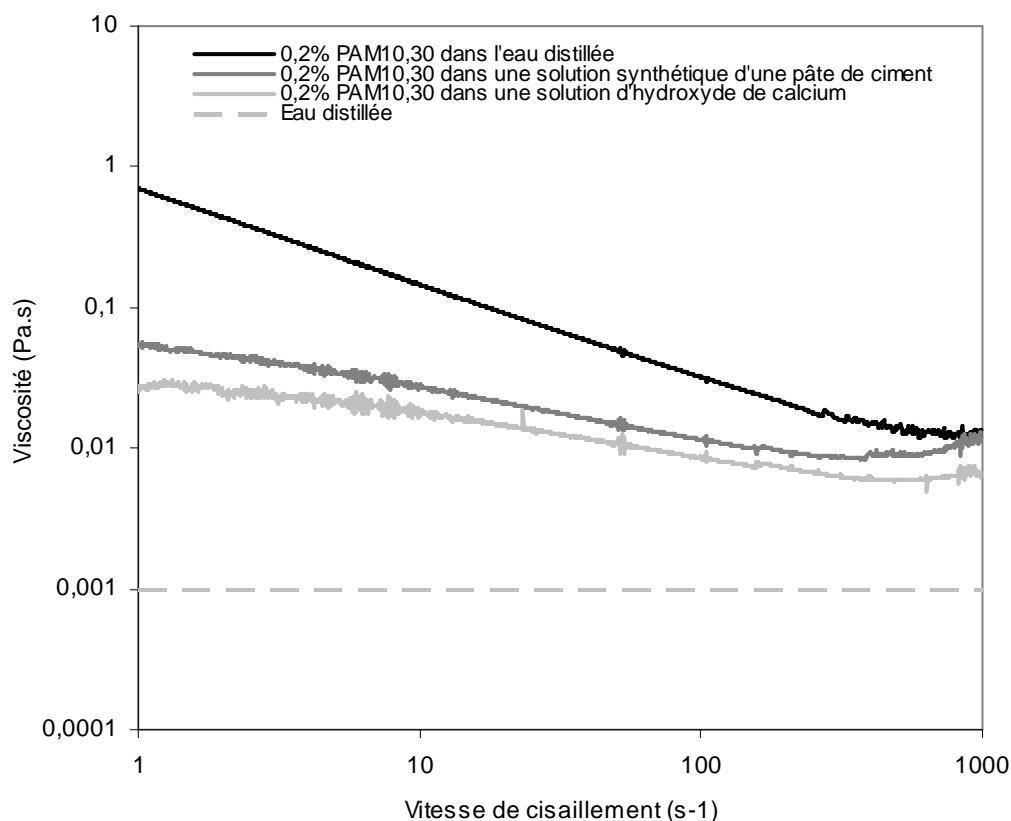


Figure 3-8. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de PAM10,30

Nous nous focalisons dans ce paragraphe sur l'effet du polyacrylamide sur la viscosité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment. Comme le comportement rhéologique des solutions de polymères est fortement dépendant des tailles de ses macromolécules en solution, nous nous attendons à ce que la chute du rayon hydrodynamique par réticulation mesurée au chapitre 2 affecte fortement les variations de viscosité.

Nous traçons sur la Figure 3-8 les viscosités des solutions de PAM10.30 dans différents solvants (eau distillée, solution d'hydroxyde de calcium et solution synthétique d'une pâte de ciment) en fonction de la vitesse de cisaillement. A titre comparatif, nous avons aussi tracé sur cette figure la viscosité de l'eau distillée. Comme première observation, nous notons que 0.2% de PAM10.30 augmente considérablement la viscosité de l'eau (d'un

facteur supérieur à 500). De plus, nous notons que toutes les solutions ont un comportement rhéofluidifiant qui tend vers un plateau newtonien à fortes vitesses de cisaillement. Par ailleurs, nous constatons une diminution de la viscosité des solutions de PAM préparées dans une solution d'hydroxyde de calcium et dans la solution synthétique d'une pâte de ciment.

Nous traçons sur la Figure 3-9 la viscosité mesurée pour 0.2% de PAM8.05 dans de l'eau distillée et dans une solution d'hydroxyde de calcium en fonction de la vitesse de cisaillement. Le comportement de ces deux solutions est quasiment newtonien. Nous constatons que, contrairement au PAM 10.30, le comportement du PAM8.05, faiblement anionique, est indépendant de la solution dans laquelle il a été préparé.

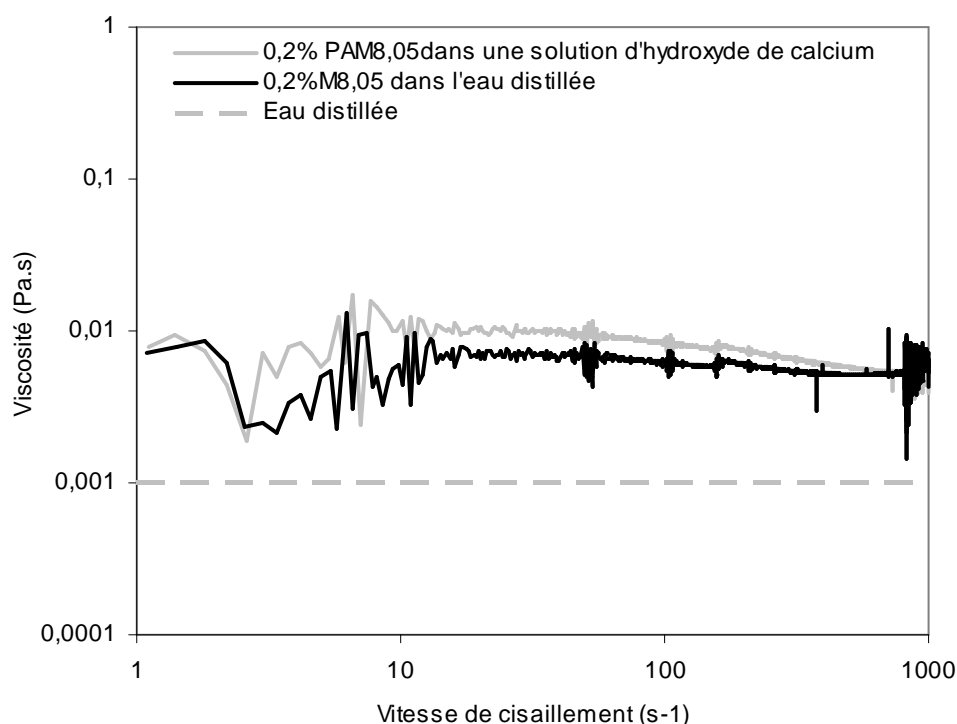


Figure 3-9 Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de PAM8,05

La diminution de viscosité mesurée lors du passage eau distillée/solution chargée en calcium peut être expliquée par la contraction des pelotes de polymères en présence des ions calcium observée dans le chapitre précédent. Nous avons suggéré dans le chapitre précédent que, lorsque le PAM est introduit dans une pâte de ciment, des micro-gels

réticulés se forment et la taille typique du PAM dans le ciment est considérablement plus petite que le rayon de giration du polymère mesuré dans l'eau distillée. Comme le PAM8.05 est faiblement anionique, sa conformation n'est pas affectée par la présence de calcium dans le solvant et sa viscosité reste inchangée. Il est important de garder à l'esprit que cet effet dépend principalement de la densité de charge du polymère, de la répartition spatiale des charges tout au long de la chaîne et surtout de la concentration du solvant en contre-ions [20]. Plus de détails sont reportés en ANNEXE A.

3.6.2.2 Carboxyméthyl Cellulose : CMC

Nous traçons sur la Figure 3-10. les viscosités des solutions de CMC dans l'eau distillée et dans une solution d'hydroxyde de calcium en fonction de la vitesse de cisaillement. Comme première observation, nous notons que 0.2% de CMC augmente la viscosité de l'eau distillée d'un facteur 100. Cependant, nous constatons une diminution de la viscosité en présence de calcium.

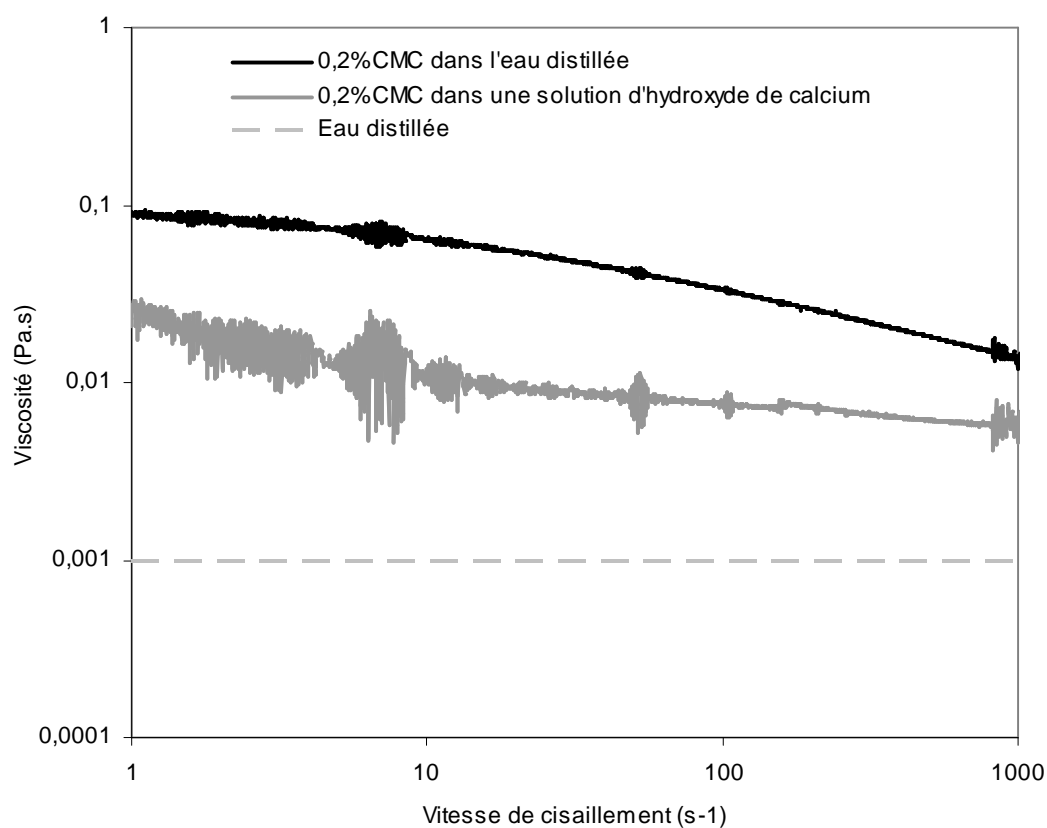


Figure 3-10. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de CMC

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas du PAM. L'importante viscosité peut être aussi expliquée par l'anionicité du CMC qui augmente la taille du polymère dans l'eau distillée. Sa diminution en présence de calcium peut être expliquée par la contraction de la pelote du polymère observée dans le chapitre précédent. A ce stade, nous pouvons ainsi conclure que le pouvoir épaississant des polyélectrolytes (PAM et CMC) est considérablement réduit dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment.

3.7 Conclusions

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet des polymères couramment utilisés dans l'industrie de la construction sur la viscosité de la solution interstitielle d'une pâte de ciment.

Nous avons tout d'abord, étudié l'effet du dosage et des paramètres moléculaires des polymères sur la viscosité des solutions. Nous avons ainsi pu illustrer que, dans le cas de nos matériaux comme dans celui des solutions de polymères modèles dans la littérature, le paramètre principal dictant le comportement mécanique de la solution est la fraction volumique des polymères en solution définie par le produit $c[\eta]$. Nos résultats ont montré que ce nombre est à même de capturer la physique dominante et commune à tous les polymères étudiés ici et régissant leur comportement macroscopique en solution.

Pour ailleurs, nous avons pu identifier pour nos polymères une fraction volumique critique $c[\eta]^*$ marquant la transition entre un régime dilué et un régime semi-dilué. En dessous de cette fraction, la viscosité spécifique augmente proportionnellement au produit $c[\eta]$. Au-dessus de cette fraction, l'enchevêtrement des polymères entraîne une augmentation considérable de la viscosité de la solution.

Enfin, nos mesures de viscosité confirment les changements de conformation observés dans le chapitre précédent et spécifiques à certains polymères. En présence des ions calcium, par exemple, l'effet du PAM et du CMC sur la viscosité de la solution est drastiquement diminué et au delà d'une concentration d'Agrégation Critique, le pouvoir épaississant des polymères associatifs est considérablement amélioré.

3.8 Références

-
- [1] C. Tanford, Physical chemistry of macromolecules. NY: Wiley; 1961.
- [2] P. Rai, S.L. Rosen, J Polym Sci Part B: Polym Phys 1997;35(12): 1985–7.
- [3] P.J. Flory, Principle of polymer chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1953.
- [4] C. Clasen, W.M. Kulicke, (2001), Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives, Progress in Polymer Science, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- [5] B.L. Hager, G.C. Berry, J Polym Sci Polym Phys Ed 1982;20(5):911–28.
- [6] M.L. Huggins, Theory of solution of high polymers, J am Chem Soc 1942 ;64 :1712-9
- [7] C. Brumaud, Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2011.
- [8] C. Esquenet (2003). Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semirigides et de polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [9] PG. De Gennes Macromolecules 1976;9(4):594–8.
- [10] PG. De Gennes Scaling concepts in polymer physics. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1979.
- [11] M. Doi, S.F. Edwards, J.S.C., Farady Trans., II, 74, 1789, 1802, 1818 (1978)
- [12] M. Adam, M. Delsanti, J de Phys (Paris) 1982;43(3):549–57.
- [13] M. Adam, M. Delsanti, J de Phys (Paris) 1983;44(10):1185–93.
- [14] Y. Takahashi, Y. Isono, I. Noda, M. Nagasawa, Macromolecules 1985; 18(5):1002–8.
- [15] D. Bulichen, J. Plank, Mechanistic study on carboxymethyl hydroxyethyl cellulose as fluid loss control additive in oil well cement, J. Appl. Polym. Sci. 124 (2012) 2340–2347.
- [16] D. Bulichen, J. Plank, Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement, J. Appl. Polym. Sci. 126 (2012) E25–E34.
- [17] D. Bülichen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 953–959.
- [18] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, Cement and Concrete Research 53 (2013) 176-184.
- [19] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1501–1512.
- [20] Th. Odijk, Chem. Phys. Lett. 100 (1983) 145.

Chapitre 4

Adsorption des polymères à la surface des particules de ciment

Chapitre 4 : Adsorption des polymères à la surface des particules de ciment

L'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment est un processus fondamental impliqué dans leur mécanisme d'action dans une pâte de ciment. En essayant de prédire ou de comprendre le comportement rhéologique d'une suspension de ciment contenant des polymères, nous sommes toujours confrontés à la même question : Où est le polymère ? Est-il toujours dans le fluide interstitiel ou est-il adsorbé à la surface des particules de ciment ?

Pour répondre à ces deux questions et étudier l'adsorption d'un polymère à une interface, une série de mesure d'adsorption menée à une température donnée est nécessaire. L'isotherme d'adsorption obtenue (i.e. quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère restant en solution) renferme toutes les informations nécessaires à l'étude du processus d'adsorption. Elle résulte cependant de l'influence de nombreux paramètres et son interprétation ou sa comparaison avec l'isotherme d'un autre polymère est particulièrement délicate.

Par exemple, lorsqu'il s'agit de comparer l'adsorption de polymères ayant différentes masses molaires à un dosage fixe de polymère, le polymère qui s'adsorbe le plus en masse n'est pas nécessairement celui qui s'adsorbe le plus en nombre et occupent le plus grand nombre de sites d'adsorption ou recouvre la plus grande surface.

Pourtant, les travaux dédiés à l'adsorption des polymères à la surface de grains de ciment dans la littérature, se basent, dans leur grande majorité, uniquement sur des différences d'adsorption observées entre des polymères à un dosage donné pour interpréter et corréler ces mesures aux paramètres moléculaires des polymères.

Afin de surmonter ces difficultés, nous rappelons, tout d'abord dans ce chapitre, les bases de la littérature des polymères aux interfaces. Nous montrons que ces notions permettent de définir et de mesurer l'affinité des polymères pour la surface des particules de ciment. Elles permettent par ailleurs de définir l'adsorption dans un régime de saturation des surfaces.

Nous étudions ensuite les isothermes d'adsorption de différentes familles de polymère dans les deux régimes d'adsorption asymptotiques de la littérature : le régime d'adsorption à faible couverture de surface LSC (*Low Surface Coverage regime*) et le régime d'adsorption à la saturation HSC (*High Surface Coverage regime*). Finalement, nous essayons de corréler les paramètres d'adsorption intrinsèques du trio polymère/surface/solvant aux paramètres moléculaires de ces polymères.

Dans ce chapitre, même s'il est important de garder à l'esprit que la polydispersité des polymères peut jouer un rôle important dans leur adsorption, notamment leur cinétique d'adsorption [1], nous choisissons de délibérément l'ignorer par souci de simplicité. Nous considérons ainsi que nos polymères sont définis par une masse molaire unique.

Nous avons par ailleurs choisi d'adopter une approche physique plus qu'une approche chimique en considérant que tous les polymères étudiés ici peuvent être considérés comme des pelotes ayant un rayon de giration donné et composé entièrement ou partiellement de monomères ayant une affinité avec la surface des particules de ciment. Nous nous focalisons ainsi uniquement sur les paramètres du premier ordre dictant l'adsorption et ignorons autant que possible les spécificités liées aux structures moléculaires variables des polymères étudiés.

4.1 Caractéristiques générales de l'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment

4.1.1 Définitions et description du système à l'étude

Adsorption-Déplétion

Nous considérons une solution de polymère en contact avec une surface. L'augmentation de la concentration de polymère à la surface est appelée adsorption et la diminution est appelée déplétion. Une adsorption qui implique la formation d'une liaison chimique avec la surface est une adsorption chimique. Cette adsorption est non-réversible et empêche la diffusion de la molécule adsorbée. Contrairement à ce type d'adsorption, l'adsorption physique est réversible. Elle implique une énergie d'adsorption plus faible face à l'agitation thermique. En fonction de la valeur relative de cette énergie par rapport à l'agitation thermique, il existe une probabilité plus ou moins forte de désorption. Quand un polymère est exposé à une interface, un changement du profil de la concentration peut avoir lieu. Nous traçons ainsi sur la Figure 4-1 le profil de concentration à une interface d'adsorption. C_a est la concentration des polymères effectivement adsorbés. C_b est la concentration des polymères «libres» en solution à l'équilibre. C_{int} est la concentration totale de polymères à l'interface. Dans le cas spécifique où les polymères n'ont aucune affinité avec la surface, $C_{int} = C_b$ et il n'y a pas ni adsorption ni déplétion.

En traçant en ordonnée la quantité de polymères adsorbés C_a et en abscisse la quantité de polymères restants en solution C_b , nous traçons une isotherme d'adsorption renfermant toutes les informations liées au processus d'adsorption du polymère étudié. Les isothermes d'adsorption présentent généralement un plateau à forts dosages en polymères correspondant à la saturation des surfaces. Ce plateau de saturation C_{a-max} exprimé en quantité de polymère adsorbé par unité de surface disponible ou par unité de masse du substrat est un paramètre intrinsèque au trio polymère/surface/solvant et peut être corrélé au paramètre moléculaire du polymère.

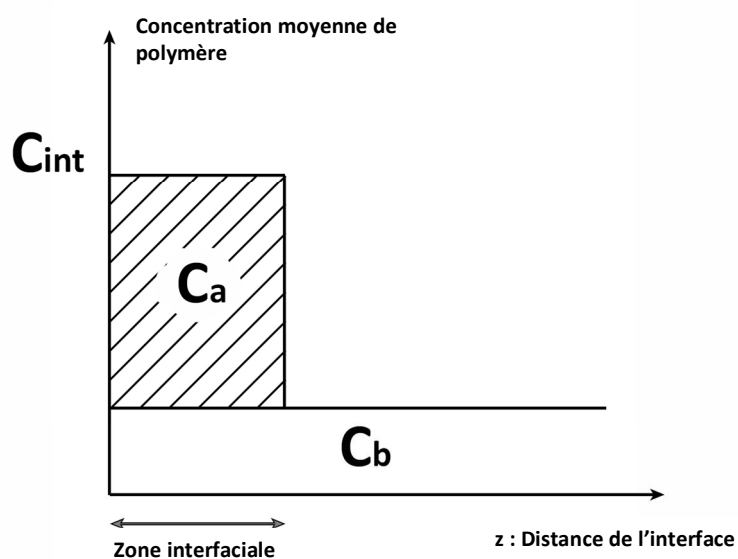


Figure 4-1 Concentration moyenne de polymère en fonction de la distance de la surface d'adsorption.

La surface des grains

Dans le cas d'un ciment Portland, les propriétés de la surface des grains de ciment résultent principalement de la nucléation des produits de l'hydratation du silicate de calcium et des phases aluminates. La dissolution partielle des phases anhydres sature la solution interstitielle et entraîne la précipitation des hydrates. Les principales phases hydratées formées durant la première période de l'hydratation du ciment sont : les sulfo-aluminates et les C-S-H. Au contact de la solution interstitielle, la charge apparente des phases hydratées est imposée par les ions et contre-ions se trouvant en solution. Selon [2,3] ces phases sont positivement chargées et couverts d'ions calcium.

Les poly-électrolytes portant des groupes anioniques (i.e. SO_3^- ou COO^-) peuvent interagir avec la surface d'une particule de ciment via des forces électrostatiques. Les groupes fonctionnels polaires (i.e. OH) des molécules organiques peuvent aussi avoir une affinité avec les phases hydratées et s'adsorber via des liaisons hydrogènes ou des forces électrostatiques.

Conformation d'un polymère linéaire adsorbé

L'adsorption d'un polymère sur une surface implique un changement de conformation de la chaîne par rapport à sa conformation en solution. Une description de cette conformation a été initialement proposée par [4] et reportée dans la Figure 4-2 pour un polymère linéaire. Trois types de sous-chaînes peuvent être distingués : les trains, qui sont en contact avec la surface, les boucles (*loops*), qui ne sont pas en contact avec la surface et qui lient deux trains successifs, et les queues (*tails*), qui sont les terminaisons de la chaîne et qui ne sont pas en contact avec la surface.

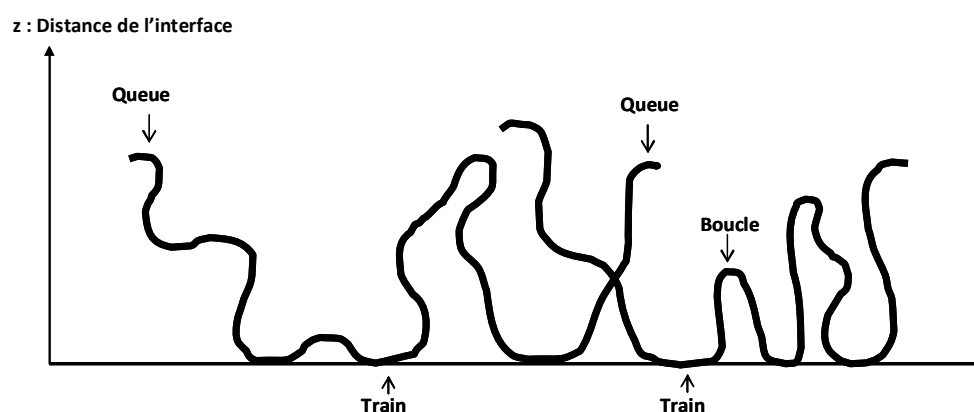


Figure 4-2 Conformation d'un polymère linéaire adsorbé

Il faut garder à l'esprit qu'un polymère adsorbé ne forme pas une couche uniforme à la surface d'une particule de ciment. Par conséquent, toute méthode d'estimation de l'épaisseur de la couche adsorbée fournit une valeur moyenne. Cette épaisseur est dictée par la taille de la chaîne, l'affinité du polymère pour la surface, la qualité du solvant et les interactions latérales entre les polymères adsorbés [5,11]. Une affinité importante avec la surface entraîne l'aplatissement du polymère à la surface et la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée. L'encombrement de la surface d'adsorption (i.e. l'augmentation du taux de couverture de surface) favorise les interactions latérales entre polymères adsorbés et implique une minimisation de la surface occupée à la surface de la particule et une augmentation de la distance jusqu'à laquelle les polymères s'étendent dans le liquide. La conformation du polymère à la surface passe ainsi d'une configuration aplatie en régime

dilué à des conformations s'étendant plus dans la solution à fortes couvertures de surface [5]. Dans un bon solvant, les polymères adsorbés ont tendance à augmenter leur contact avec les molécules du solvant entraînant une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée.

L'adsorption d'un polymère est contrôlée par son affinité pour la surface. Certains travaux dans la littérature la définissent à partir de l'ajustement de l'équation de Langmuir qui décrit la forme de l'isotherme d'adsorption d'ions sur une surface. Les auteurs de ces travaux font ainsi l'hypothèse que les valeurs des constantes de l'équation obtenues ont le même sens physique que celui défini par Langmuir [6,7] malgré le fait que les hypothèses nécessaires à l'écriture de l'équation pour l'adsorption d'ions sont loin d'être remplies dans le cas de l'adsorption d'un polymère. Dans d'autres travaux, l'affinité des polymères est déterminée à partir de la pente initiale linéaire de l'isotherme d'adsorption à faibles dosages de polymère [8,9].

4.1.2 Régimes d'adsorption

L'adsorption d'un polymère est dictée par son affinité avec la surface (i.e. énergie d'adsorption) résultant du bilan des variations énergétiques. Selon le dosage du polymère (i.e. taux de couverture de la surface), cette affinité peut varier et plusieurs régimes d'adsorption peuvent alors être distingués. Ces différents régimes peuvent être étudiés sur une isotherme d'adsorption typique d'un polymère à une interface (Cf. Figure 4-3).

A faible concentration de polymère en solution (zone 1 dans la Figure 4-3), la concentration de polymère à la surface est proportionnelle à la concentration des polymères en solution [10]. Ceci correspond au régime de Henry, aussi appelé le régime théorique d'adsorption d'une chaîne de polymère seule (« *single chain adsorption* ») [11]. Dans ce régime, la surface n'est pas saturée et il y a assez de sites pour tous les polymères. Par conséquent, les chaînes de polymère n'entrent pas en compétition pour s'absorber et n'ont pas d'interactions latérales une fois adsorbées. Dans ce cas, l'affinité du polymère est indépendante du taux de couverture de surface et la fraction entre la concentration des polymères adsorbés et celle des polymères restants en solution est dictée par la différence entre le gain d'énergie lié à

l'attraction du polymère par la surface et la perte d'entropie due à la diminution des conformations possibles d'un polymère adsorbé. Pour la suite, nous appellerons ce régime : le régime d'adsorption à faible taux de couverture de surface (*LSC: Low surface coverage*).

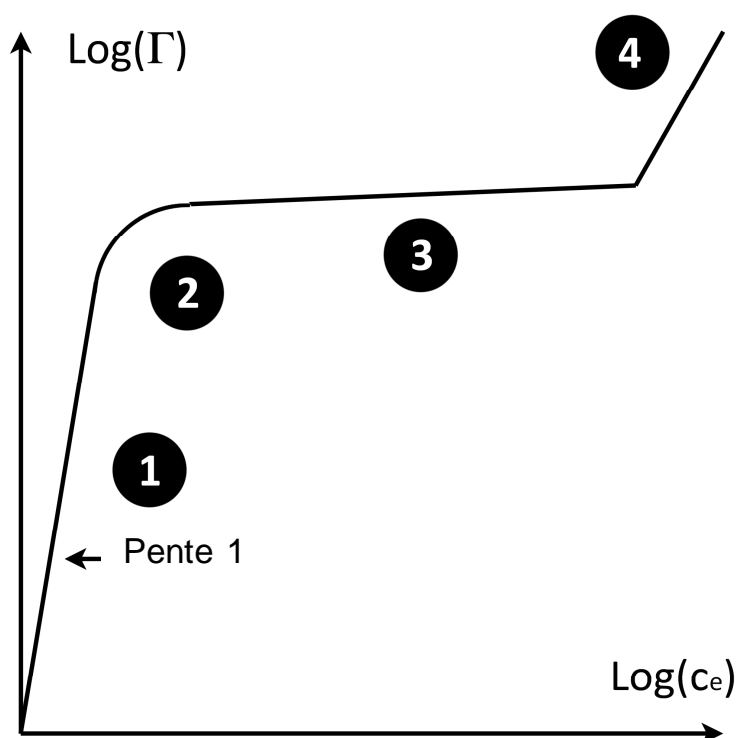


Figure 4-3 Isotherme d'adsorption d'un polymère

Lorsque la concentration de polymère en solution augmente, la surface devient de plus en plus saturée et les chaînes de polymère entrent en compétition pour les sites disponibles (zone 2 dans la Figure 4-3). Il a été reporté dans [10] que cette transition entre le régime d'Henry et le régime intermédiaire se produit autour d'un taux de couverture de surface de 20% pour les polymères à faible adsorption (*weak adsorption*).

A cause des interactions répulsives induites par les monomères des polymères adsorbés, la conformation des polymères peut davantage changer en s'adsorbant. Ces interactions répulsives peuvent être stériques et/ou électrostatiques dans le cas des poly- électrolytes.

Ces derniers génèrent alors une barrière répulsive additionnelle à l'interface solution/surface.

Au-delà d'une concentration critique de polymère en solution, un pseudo-plateau est atteint. Dans ce régime (zone 3 dans la Figure 4-3), la concentration de polymère adsorbée n'augmente que peu quand la concentration en solution augmente. Ce pseudo-plateau peut s'étendre sur plusieurs décades de concentration de polymère en solution. Dans cette situation, les forces attractives (liées à l'affinité des polymères pour la surface) et les forces répulsives entre les monomères se compensent. Il devient physiquement impossible à tout polymère supplémentaire de s'adsorber et tout polymère additionnel reste en solution.

A très forts dosages de polymère en solution, la pression osmotique induite par les fortes concentrations en solution peut forcer des polymères supplémentaires à s'adsorber (zone 4 dans Figure 4-3). Ces concentrations sont rarement atteintes pour les plages de dosage typique en polymère dans l'industrie de la construction (voir chapitre 1). Cet effet ne sera donc pas davantage traité dans la suite de ce chapitre.

4.1.3 Cinétique d'adsorption

Une compréhension de la cinétique d'adsorption des polymères est indispensable avant l'établissement d'un protocole expérimental et avant toute l'interprétation des mesures d'adsorption.

La cinétique d'adsorption est dictée par quatre processus successifs. Tout d'abord, le polymère est transporté de la solution à la surface par diffusion. Le coefficient de diffusion d'un polymère est typiquement entre 10^{-13} et $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [12]. Le malaxage de la solution accélère cette étape grâce aux processus de convection liés au cisaillement du mélange par les outils du malaxeur. La seconde étape est la vitesse de l'attachement du polymère à la surface qui dépend de l'affinité du polymère avec cette surface. Une fois adsorbé, le polymère change sa conformation jusqu'à trouver celle qui minimise son énergie libre. La vitesse de ce processus diminue avec la masse molaire du polymère [13]. La dernière étape est dictée par une compétition d'adsorption entre les polymères ayant différentes masses molaires. Cette étape est d'autant plus lente que le polymère est poly-disperse [13].

Tous ces processus se déroulent simultanément jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption pour tout le système et sont ralentis lorsque le taux de couverture de surface augmente [10]. Du fait de l'agitation thermique, un polymère s'adsorbe et se désorbe perpétuellement. A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption. D'après [14], la première et deuxième étape sont loin d'être limitantes et la cinétique d'adsorption est plutôt dictée par les deux dernières étapes.

Il faut garder à l'esprit que, selon la couverture de surface et la polydispersité du polymère, l'équilibre peut s'établir plus au moins rapidement par rapport à notre échelle d'observation. Dans certains cas, il peut mettre des jours à s'établir [14]. En LSC, la cinétique d'adsorption est principalement dictée par l'énergie d'activation et par le changement de conformation du polymère adsorbé. Dans ce régime, il n'y a pas d'échange entre les polymères ayant différentes masses molaires (i.e. compétition d'adsorption), et qui peut ralentir le processus d'adsorption. Cependant, dans le régime intermédiaire et HSC, l'équilibre peut être long à s'établir.

4.2 Matériaux et protocoles

4.2.1 Préparation de l'échantillon

Nous avons choisi ici un protocole qui limite les conséquences de toute interaction chimique des polymères avec les produits d'hydratation comme l'intercalation ou la co-précipitation [15, 16]. Ceci est, en effet, crucial dans le cas des poly-naphtalene sulfonates [17, 18] ou Polycarboxylates [19, 20].

La poudre de ciment et 80% de l'eau totale ont été initialement homogénéisées manuellement et ensuite mixées durant 1 minute à l'aide du Turbo-Test Rayneri VMI mixer à une vitesse de 840 tpm (tours par minute). Le polymère dissous dans 20% de l'eau totale est ajouté au système 15 minutes après le premier contact entre la poudre de ciment et l'eau (i.e. nous nous attendons à ce que la plupart des premiers aluminates aient déjà nucléé). La pâte de ciment est ensuite mixée durant 1 minute. Après 15 minutes de repos, l'échantillon est finalement mixé pendant 1 minute. Toutes les pâtes de ciment ont été

préparées à un même rapport eau sur ciment E/C=0,4. D'un échantillon à un autre, nous changeons uniquement les polymères et leurs dosages. Toutes les préparations d'échantillons ont été faites à 20 °C.

4.2.2 Mesures d'adsorption

Un analyseur de carbone Organique Total (TOC) a été utilisé dans ce travail. Cette technique est identique à celle utilisée dans [21]. Elle permet à la fois de mesurer la quantité de Carbone Inorganique (IC) en acidifiant l'échantillon et la quantité de Carbone Totale (TC) que contient une solution donnée. Le Carbone Organique Total (TOC) est alors obtenu par la soustraction de la quantité IC à la quantité TC.

L'analyseur est étalonné au préalable en mesurant la quantité de carbone organique que contient le fluide interstitiel d'une pâte de ciment de référence C_{ref} et qui provient des agents de moulure ajoutés à la production de la poudre. Un deuxième étalonnage consiste à mesurer la quantité de carbone organique contenue dans les solutions de polymères avant le contact avec les particules de ciment C_{sol} . Ceci nous permet de tracer des courbes d'étalonnage (linéaires) corrélant la concentration de polymère à la quantité de TOC qu'ils contiennent.

La pâte de ciment préparée selon 4.2.1 est centrifugée durant 10 minutes à une accélération de 1000 g. Le fluide interstitiel extrait est ensuite analysé par analyse TOC. La quantité de carbone qu'il contient est notée C_{rest} . La quantité TOC du polymère adsorbé C_{ads} est calculée selon l'équation suivante :

$$C_{ads} = C_{sol} - (C_{ref} + C_{rest}) \quad 4-1$$

En utilisant les courbes d'étalonnage, la quantité de polymère adsorbé est déterminée.

4.3 Résultats expérimentaux

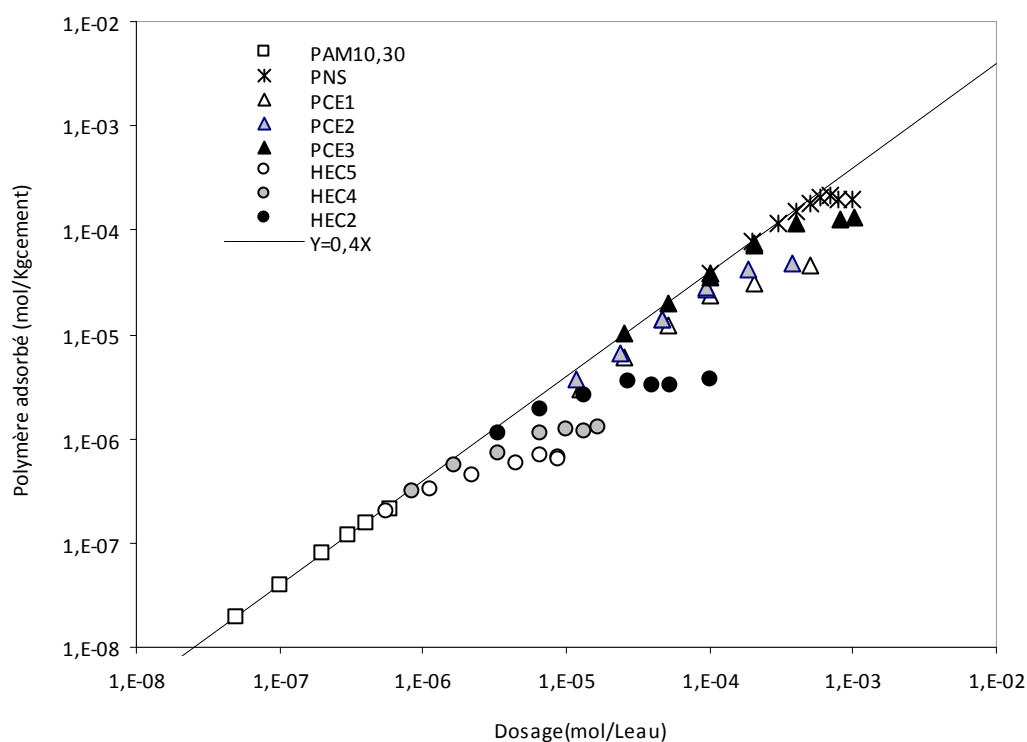


Figure 4-4 Polymère adsorbé en fonction du dosage

Nous traçons sur la Figure 4-4 la quantité de polymère adsorbé en moles par kilogramme de ciment en fonction du dosage en polymère dans le système. La ligne en pointillée correspond à l'adsorption totale. Comme le rapport E/C des pâtes testées ici est de 0,4, son équation est $y = 0,4x$.

Nous constatons qu'il existe deux régimes asymptotiques d'adsorption séparés par un régime transitoire. Dans le premier régime (*i.e.* faibles dosages), la fraction F de polymère adsorbé (*i.e.* le rapport entre la quantité de polymère adsorbé et le dosage initial en polymère) est constante et très proche de 1 pour la plupart des polymères. Dans le second régime asymptotique (*i.e.* forts dosages), la quantité de polymère adsorbé atteint un plateau de saturation. Ce plateau diminue quand la masse molaire augmente.

4.4 Analyses et discussion

4.4.1 Régime d'adsorption à faible couverture de surface (LSC)

4.4.1.1 Caractéristiques et limites

Effet du nombre de site d'adsorption potentiel

Comme décrit plus haut, dans ce régime, la quantité de polymère dans le système est faible par rapport au nombre de sites d'adsorption potentiels. Il n'y a donc pas d'interaction entre les pelotes de polymères adsorbés et aucune compétition pour les sites d'adsorption n'a lieu. Dans cette situation, il est donc intéressant de rappeler la littérature existante sur l'adsorption d'une chaîne de polymère seule (*single chain adsorption*). D'un point de vue général, l'adsorption d'une « chaîne seule » trouve son origine dans un gain d'énergie libre, qui résulte d'un gain en enthalpie (affinité des monomères avec la surface) supérieur à une perte d'entropie (changement de conformation de la pelote de polymère). Dès que les polymères commencent à se disputer les sites d'adsorption, une perte d'entropie supplémentaire due aux interactions répulsives des monomères adsorbés doit être prise en compte. En régime LSC, l'affinité du polymère (ou la fraction adsorbée) ne dépend pas de la couverture de surface et représente un paramètre intrinsèque du système polymère/surface/solvant.

Elle ne dépend donc plus du nombre de sites potentiels (*i.e.* du rapport massique eau sur ciment). Ceci est illustré dans la Figure 4-5 où la fraction de polymère adsorbé (*i.e.* rapport entre la concentration de polymère adsorbé et le dosage initial en polymère) est tracée en fonction du dosage initial en polymère pour deux rapports E/C. Notons que tant que nous restons dans le LSC, le nombre total de sites disponibles (*i.e.* le rapport E/C) n'affecte pas la quantité de polymère adsorbé. C'est uniquement l'affinité de ces polymères pour la surface qui compte. Par ailleurs, nous constatons que, comme le nombre de sites d'adsorption potentiels est plus faible dans les systèmes à rapport E/C = 0,8, le régime LSC ne se prolonge pas à des dosages aussi importants que dans le cas des systèmes à rapport E/C = 0,4. En effet, dans ces systèmes (E/C = 0,8), les polymères entrent en compétition à des dosages en

polymère adsorbé inférieurs. On néglige ici, tout effet du changement du rapport E/C sur la composition ionique du fluide interstitiel.

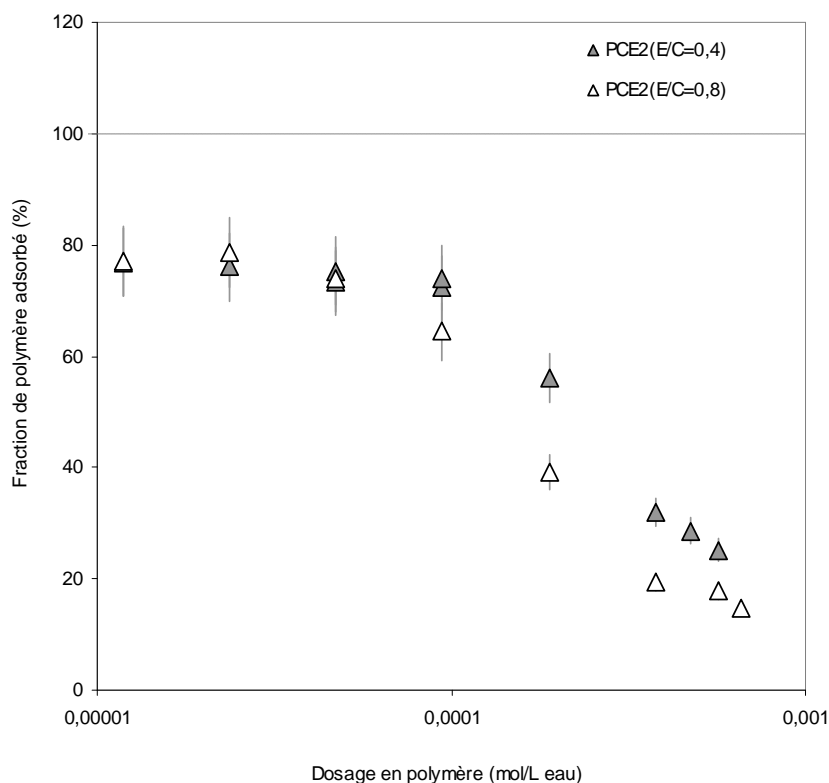


Figure 4-5. Fraction de polymère adsorbé en fonction du dosage en polymère pour deux rapports de E/C

Afin d'avoir un point de vue général, nous traçons sur la Figure 4-6 la fraction de polymère adsorbé en fonction de la couverture de surface pour plusieurs polymères étudiés ici. A titre comparatif, nous avons rajouté à cette figure le HEMC tiré de [22]. Nous constatons que le régime LSC est observé pour tous les polymères dans la Figure 4-6, à l'exception du HEC, et se prolonge jusqu'à une couverture de surface de 20 à 30%. Par ailleurs, nous constatons que la fraction de polymère adsorbé dépend, comme attendu, du polymère. Nous notons une adsorption presque totale du PAM et du PNS. L'adsorption des PCE varie entre 60% et 95%. L'adsorption du HPMC est très faible par rapport aux autres polymères (aux alentours de 20%).

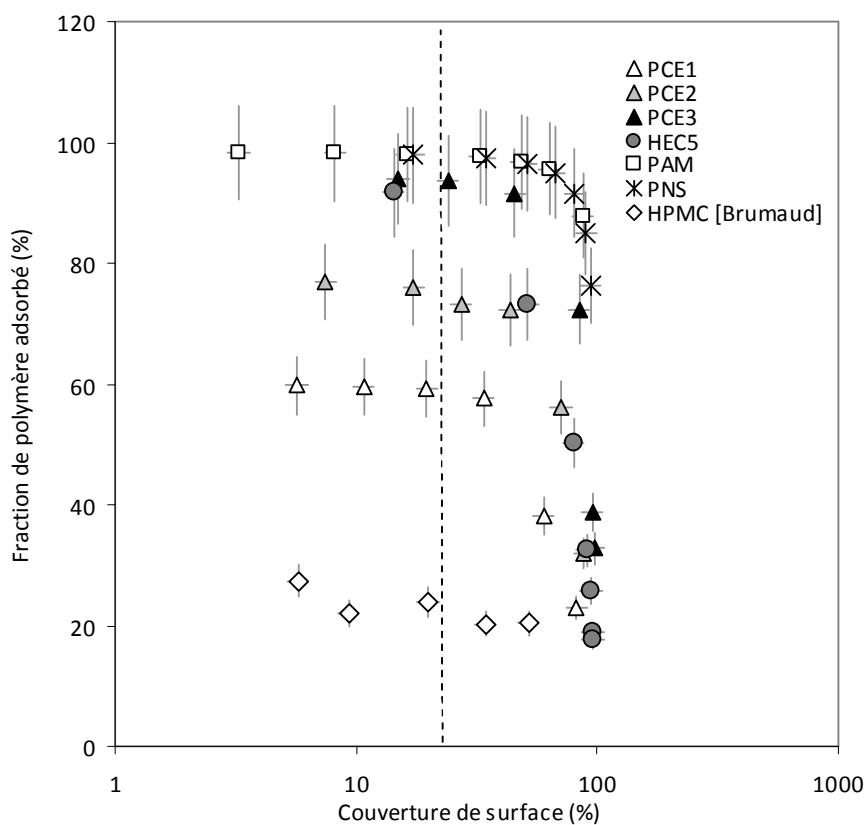


Figure 4-6. Fraction de polymère adsorbé en fonction de la couverture de surface pour différents polymères étudiés ici.

La couverture de surface critique au dessus de laquelle les polymères adsorbés interagissent et leur affinité apparente diminue trouve son origine dans l'occupation même des surfaces des grains. Nous supposons ici que la surface occupée par un polymère adsorbé est un disque de surface R^2 . R n'est pas nécessairement le rayon du polymère en solution R_G . En faisant l'hypothèse que les polymères adsorbés sont uniformément répartis sur la surface des particules de ciment, nous définissons L , la distance moyenne séparant deux pelotes adsorbées (Cf. Figure 4-7). Cette distance est donnée par :

$$L = R \left(\sqrt{\frac{1-\theta}{\theta}} - 1 \right)$$

4-2

Où θ est le taux de couverture de surface.

Nous quittons alors le régime d'adsorption LSC dès que cette distance moyenne L devient inférieure à R . Le taux de couverture de surface critique θ_c est la solution de l'équation 4-7 lorsque $L = R$. La solution est $\theta_c = 0,2$.

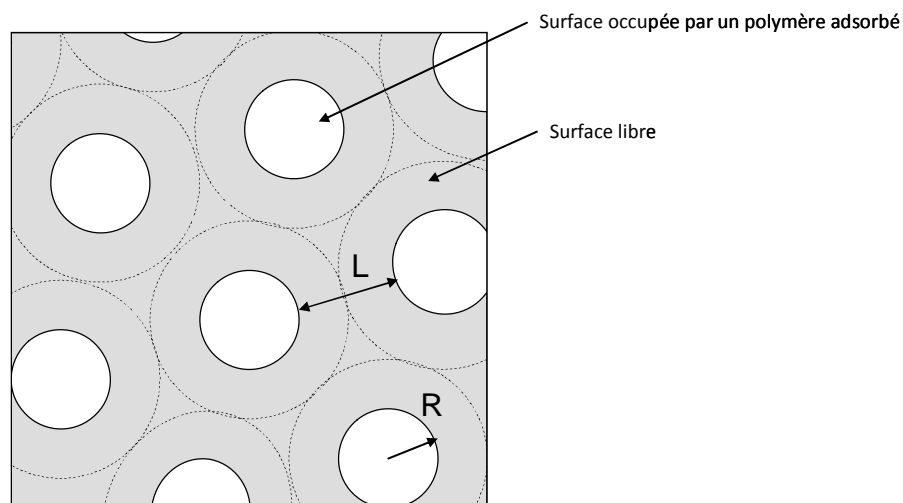


Figure 4-7. Surface d'une particule de ciment sur laquelle des polymères sont adsorbés

4.4.1.2 Influence de la nature de la surface d'adsorption

Nous traçons sur la Figure 4-8, la fraction de PCE4 et PCE6 adsorbé en régime LSC dans quatre pâtes préparées avec des ciments différents (Cf. chapitre 1). Ces résultats suggèrent que la fraction de polymère adsorbé reste quasiment constante quelque soit le ciment. L'affinité des polymères ne dépend donc pas, au premier ordre, de la nature du ciment.

En outre, nous traçons sur la Figure 4-9 la fraction de polymère adsorbé en régime LSC sur de l'ettringite en fonction de la fraction adsorbé sur de la calcite en régime LSC [23]. Ces résultats récents tirés de la littérature suggèrent eux aussi que la fraction de polymère adsorbé dans le régime LSC est indépendante de la nature du minérale malgré le fait que ces

minéraux ont une composition chimique et une surface spécifique extrêmement différente. Cette caractéristique peut être attribuée au fait que ces polymères anioniques n'interagissent pas directement avec les surfaces des minéraux mais avec la couche d'ions calcium qui couvre la plupart de ces surfaces dans les matériaux cimentaire. Ceci suggère que l'affinité du polymère est un paramètre intrinsèque au système polymère/calcium/solvant. Par conséquent, elle devrait être un indicateur universel de la capacité d'adsorption d'un polymère aux surfaces minérales dans une suspension de ciment quelque soit la surface spécifique totale du liant ou ses spécificités chimiques.

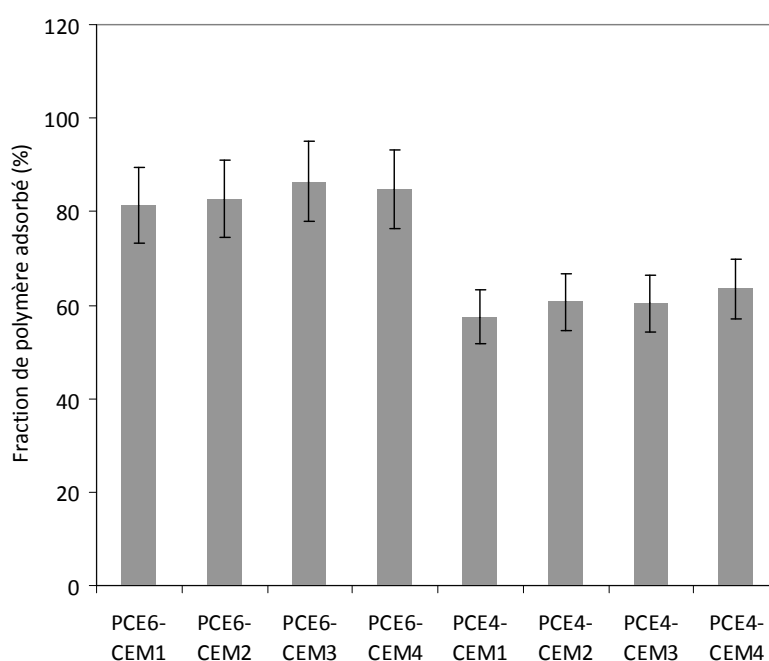


Figure 4-8. Fraction de PCE adsorbé en LSC en fonction du type de ciment.

Il est cependant important de garder à l'esprit que, même si la fraction de polymère adsorbé en régime LSC ne semble pas dépendre de la nature de la surface, les isothermes d'adsorption mesurées sur des ciments différents ou sur des hydrates tels que l'ettringite ou des silicates de calcium seront, elles, très variées. En effet, le régime LSC ne représente que le début de l'isotherme d'adsorption et a pour particularité de ne pas être affecté par le nombre de sites ou la surface disponible pour l'adsorption des molécules. Il est ainsi indépendant de la surface spécifique du système. Cela n'est pas le cas du régime proche de la saturation (HSC) étudié plus loin.

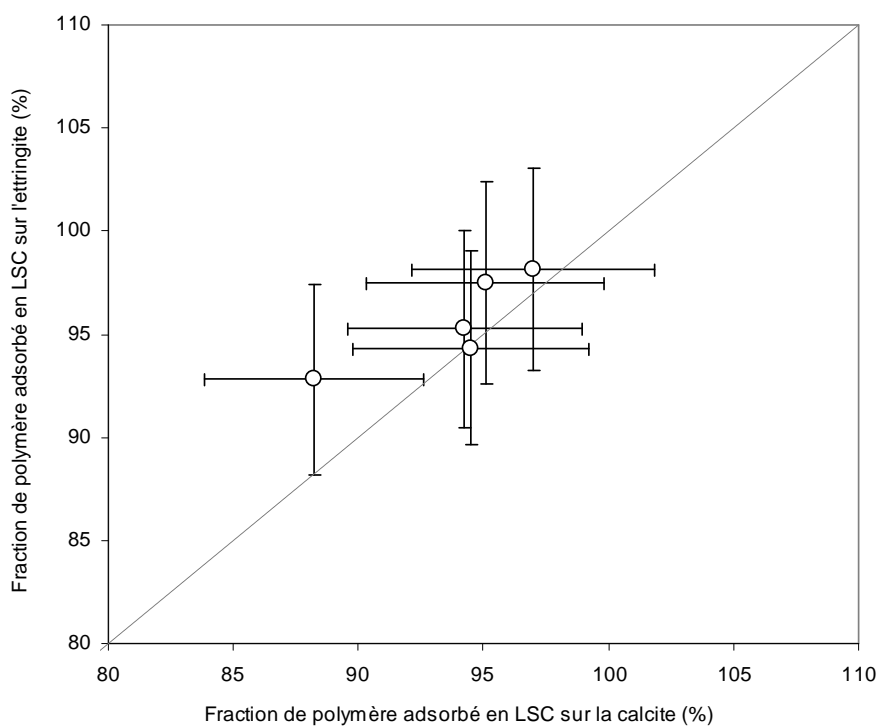


Figure 4-9. Fraction de polymère adsorbé en LSC sur l'ettringite en fonction de la fraction adsorbé sur la calcite en LSC (données extraites de [7]). L'équation de la ligne en pointillé est $y = x$.

4.4.1.3 Affinité et nature du polymère

Désignation	Fraction de polymère adsorbé au LSC (%)
PCE 1	59
PCE 2	73
PCE 3	85
PCE 4	57
PCE 5	78
PCE 6	83
PNS	97
NG	96
HEC 1	-
HEC 2	-
HEC 3	-
HEC 4	-
HEC 5	-
CMC	99
PAM10,30	98
PAM8,05	78
Tous les PEG	0

Tableau 4-1. Fraction de polymère adsorbé au LSC

Les fractions de polymère adsorbé au LSC de tous les polymères étudiés ici et calculées au LSC sont rassemblées dans le Tableau 4-1. Nous n'avons pas pu déterminer la fraction d'adsorption des HEC au LSC car nous n'avons pas obtenu de plateau d'adsorption dans ce régime.

Ce tableau montre que la fraction adsorbée au LSC de ces différents polymères est dépendante de leur nature chimique. La fraction adsorbée des PCE est autour de 70% alors que celle des PNS, NG et PAM10,30 est de l'ordre de 95%. Les PEG n'ont aucune affinité avec la surface des particules de ciment et ne s'adsorbent donc pas.

4.4.1.4 Affinité et paramètres moléculaires

Nous n'essayerons pas dans ce paragraphe de corrélérer quantitativement l'affinité de tous les polymères avec leurs structures chimiques. La variété des molécules étudiées ici rendrait cette tâche irréaliste. Pour identifier les paramètres moléculaires favorisant l'adsorption d'un polymère, nous faisons varier un seul paramètre moléculaire de ce polymère (anionicité, masse molaire, caractère hydrophobe ou n, P et N pour les PCE) et nous étudions la conséquence de cette variation sur son affinité avec la surface de ciment.

4.4.1.4.1 Affinité des PCE

Il existe une importante littérature dédiée à l'adsorption de molécules spécifiques comme les PCE [24]. Nous nous focalisons dans cette section sur l'adsorption des PCE dans le régime LSC. Grâce aux mesures d'adsorption dans ce régime, nous déterminons dans un premier temps l'affinité des différents PCE étudiés ici. Nous essayons ensuite de trouver une corrélation entre les paramètres moléculaires n, P et N définis au chapitre 1 et l'énergie d'adsorption.

Nous traçons sur la Figure 4-10 la fraction des PCE adsorbés en fonction du taux de couverture de surface. Nous notons la présence de plateau à faible taux de couverture de surface (i.e. en LSC) pour tous les PCE étudiés ici. La fraction de PCE adsorbé dépend du polymère et varie entre 55% et 90%. Au-delà du taux de couverture de surface de 20-30% environ discuté précédemment, la fraction de polymère adsorbé diminue pour tous les PCE.

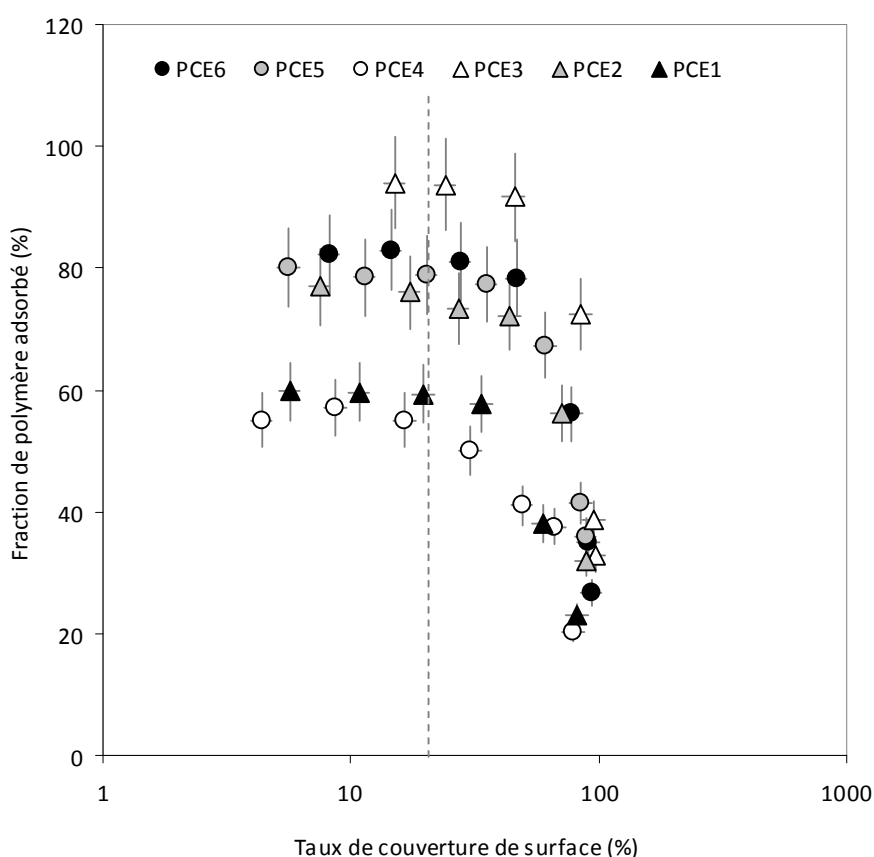


Figure 4-10. Fraction de polymère adsorbé en fonction du taux de couverture de surface

Sur la Figure 4-11, est tracée la fraction de PCE adsorbé à faible taux de couverture de surface en fonction de la densité de charge ($N-1$). Nous avons tracé sur cette figure d'autres résultats tirés de la littérature [25]. En première observation, nous notons une augmentation de l'affinité du polymère pour la surface des particules de ciment en fonction de la densité de charge. Ceci confirme le rôle que jouent les groupes carboxyliques de la chaîne principale du PCE sur son adsorption. En revanche, nous notons une diminution de cette affinité avec l'augmentation de la longueur des chaînes latérales P. Ces résultats suggèrent que les chaînes latérales empêchent l'accès des groupes carboxyliques aux sites d'adsorption [26].

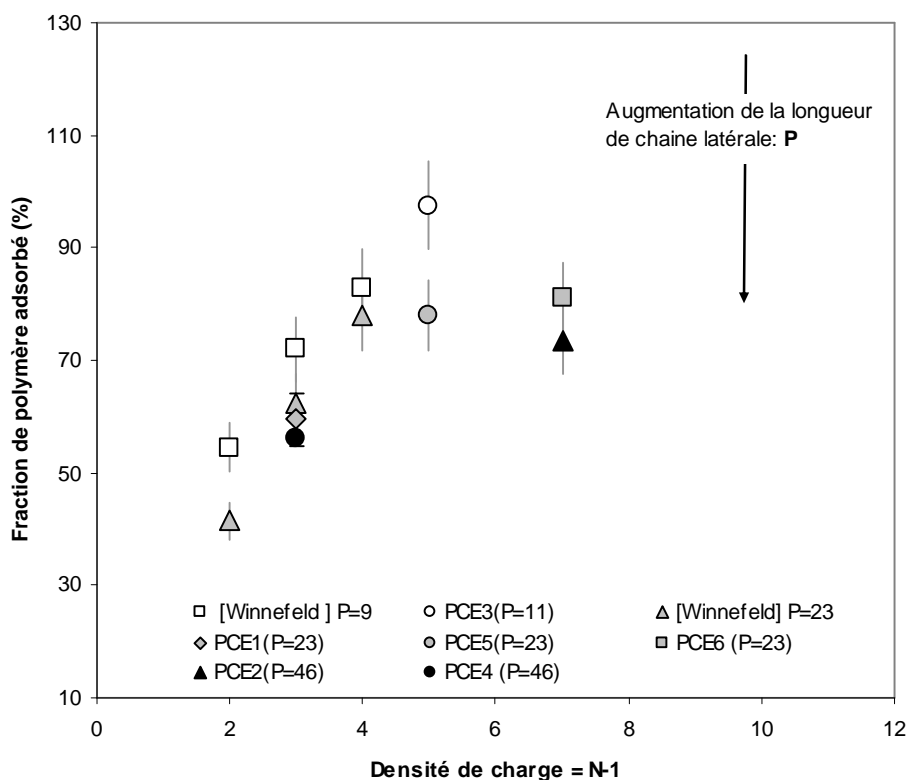


Figure 4-11. Effet de la densité de charge ($N-1$) et de la longueur de chaîne P sur la fraction de polymère adsorbé

D'après [27], la répartition des chaînes latérales ou des groupes carboxyliques le long du polymère peut aussi considérablement affecter leur adsorption. Il a été constaté dans cet article que les PCE dont les chaînes latérales sont distribuées aléatoirement le long de la chaîne principale s'adsorbent moins que les PCE dont les chaînes latérales sont réparties selon une distribution de type gradient.

Nous essayons dans la suite de trouver une corrélation entre l'énergie d'adsorption des PCE et leurs paramètres moléculaires. Dans [28], Flatt et al. proposent une corrélation entre la constante d'adsorption et le carré du rapport entre le nombre de groupes carboxyliques portés par une chaîne de PCE et la surface qu'il occupe une fois adsorbé. D'après [24], la surface occupée par un PCE adsorbé est proportionnelle à $P^{\frac{9}{10}} N^{\frac{3}{10}} n$. Ainsi, la constante d'adsorption est proportionnelle à $n(N-1)^2 N^{\frac{-3}{5}} P^{\frac{-9}{5}}$.

Nous traçons sur la Figure 4-12, la fraction de polymère adsorbé en fonction de $n(N-1)^2 N^{-3/5} P^{-9/5}$.

Ces résultats montrent que l'expression proposée par [28] capture bien l'effet des paramètres moléculaires du PCE sur leur adsorption. Nous proposons dans la suite une autre expression sous la forme d'un rapport entre le nombre de charges portées par un PCE, $n(N-1)$ et son rayon en solution qu'on suppose proportionnel à $(nP)^{3/5}$ (Cf. chapitre 2). Ceci revient à estimer un ratio entre une quantité proportionnelle à une variation potentielle d'enthalpie et une quantité proportionnelle à une variation potentielle de l'entropie configurationnelle. Nous traçons ainsi, sur la Figure 4-13, la fraction de polymère adsorbé au LSC en fonction de la quantité adimensionnelle $n^{2/5}(N-1)P^{-3/5}$. Nous obtenons là aussi une bonne corrélation entre les paramètres moléculaires des PCE et l'affinité du polymère avec la surface.

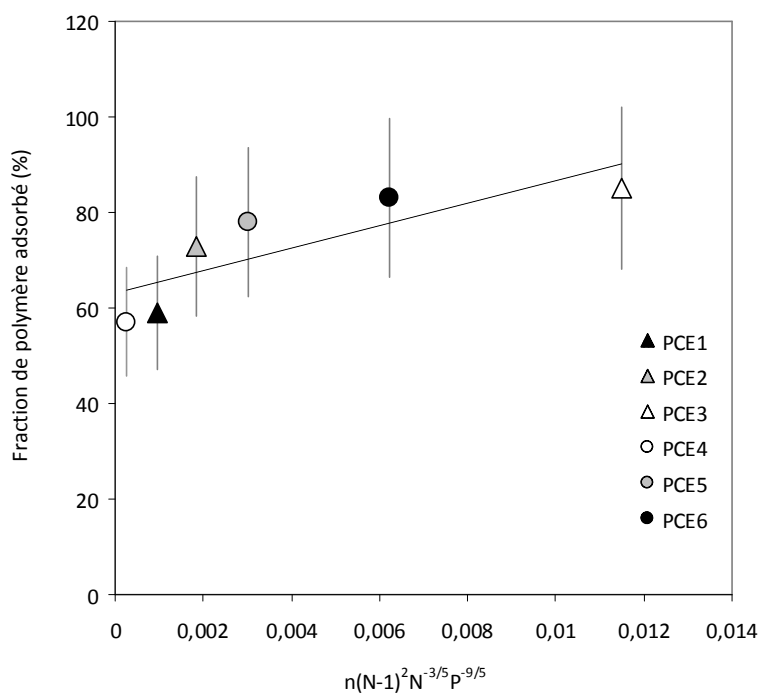


Figure 4-12. Fraction de PCE adsorbé en LSC en fonction de N , n et P (expression proposée par [28])

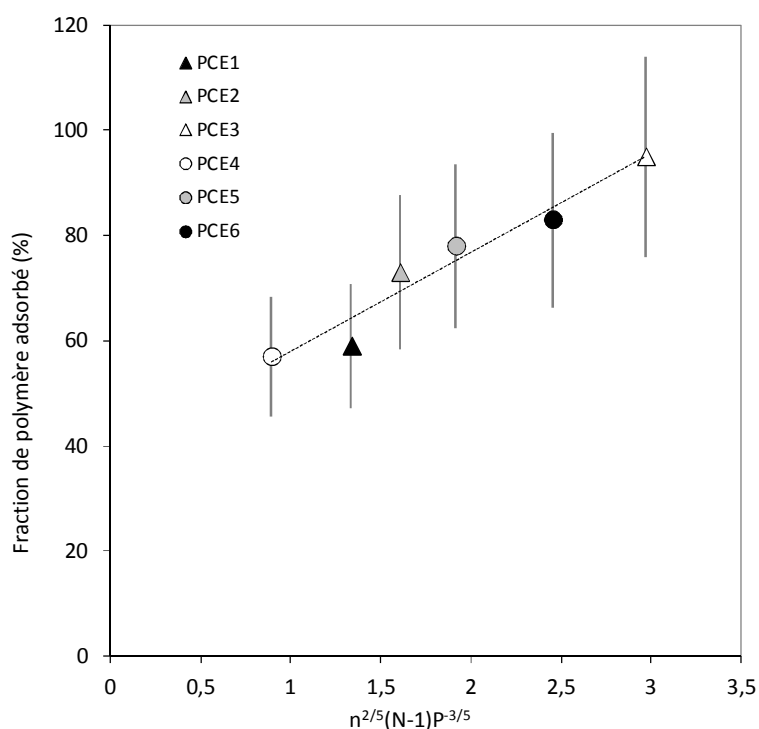


Figure 4-13. Fraction de PCE adsorbé en LSC en fonction de N , n et P (expression que nous avons proposée)

4.4.1.4.2 Affinité des EC

Effet de la masse molaire

Sur la Figure 4-14, est tracée la fraction de polymère adsorbé en fonction du taux de couverture de surface. En première observation, nous notons l'absence de plateau à faibles taux de couverture de surface (en dessous de 20%) et nous constatons uniquement une diminution de la fraction de polymère adsorbé. Par ailleurs, nous notons que la fraction d'adsorption à faible taux de couverture de surface est très importante suggérant une forte affinité des HEC avec à la surface des particules de ciment.

La forte adsorption des HEC à la surface des particules de ciment peut être expliquée par La dégradation de la macromolécule en milieu alcalin. En effet, Pourchez et al [29] ont mesuré une faible dégradation (au tour de 0.1%) de la molécule d'éther de cellulose dans une solution alcaline. Ils suggèrent que cette faible instabilité peut avoir des conséquences non négligeables sur le comportement du polymère. En se dégradant, la macromolécule acquiert une anionité (groupes carboxyliques) qui peut considérablement favoriser son adsorption à

la surface des particules de ciment. Il faut garder à l'esprit qu'un faible nombre de groupes anioniques peut entraîner l'adsorption de la macromolécule si le gain d'enthalpie qu'ils génèrent est plus important que la perte d'entropie liée au confinement de la chaîne à la surface d'adsorption [11].

Cette forte adsorption peut aussi être expliquée par des interactions spécifiques impliquant les groupes substitués et la surface des particules de ciment. Pour vérifier cette possibilité, il faudra trouver une corrélation entre le degré de substitution des éthers de cellulose et leur énergie d'adsorption (Cf. 4.4.1.4.2).

A ce stade, nous n'arrivons pas à expliquer l'absence du premier régime d'adsorption à faible taux de couverture de surface. Des mesures supplémentaires méritent d'être réalisées pour clarifier ce comportement. L'absence de ce régime nous empêche de déterminer une fraction de adsorbée au LSC de ces HEC et de comparer leur capacité d'adsorption en fonction de leur masse molaire. Nous nous contenterons donc de rappeler la littérature traitant de ce sujet.

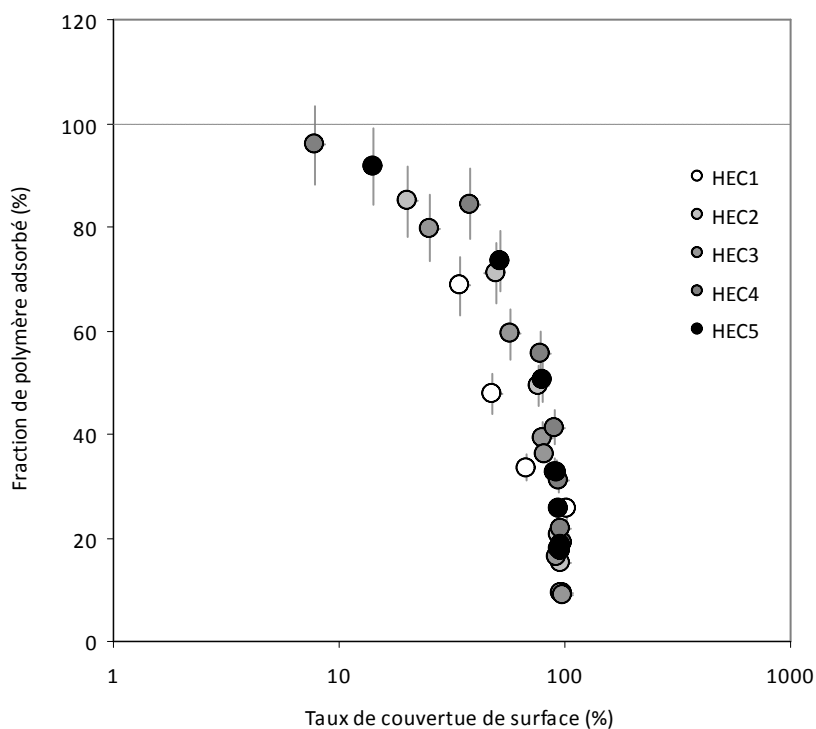


Figure 4-14. Fraction de polymère adsorbé en fonction du taux de couverture de surface

D'après [10], à l'équilibre d'adsorption, les polymères à fortes masses molaires s'adsorbent plus que les polymères ayant des masses molaires plus faibles. Contrairement à ce qu'on serait amené à penser, cette différence d'adsorption n'est pas due au nombre des groupes d'ancrage qui augmente avec la masse molaire du polymère avantageant son adsorption. En réalité, dans le cas où les sites d'adsorption sont couverts d'une manière équivalente de polymères ayant des masses molaires différentes, l'énergie d'adsorption totale liée à l'interaction entre les groupes d'ancrages et les sites par unité de surface n'est pas affectée par la masse molaire des polymères. Cependant, la perte d'entropie liée à l'adsorption est beaucoup moins prononcée dans le cas des polymères à fortes masses molaires. Pour favoriser l'adsorption d'un polymère, il suffit donc d'augmenter sa masse molaire.

Effet du caractère associatif du polymère

Nous nous focalisons dans ce paragraphe sur l'effet du type de substitution et du degré de substitution sur l'énergie d'adsorption de l'éther de cellulose. Nous rappelons que la cellulose est une molécule polaire mais insoluble dans l'eau à cause des fortes liaisons hydrogène. Lors de la production des éthers de cellulose, ces liaisons sont rompues et le DS augmente. La diminution de la polarité de la macromolécule avec l'augmentation du DS la rend plus soluble dans l'eau. Cependant, au delà d'un DS critique, l'éther de cellulose n'est plus soluble.

A partir d'isothermes d'adsorption de HEMC et HPMC déterminés dans [22], nous calculons l'énergie d'adsorption de ces polymères et nous la traçons en fonction de leur degré de substitution (Cf. Figure 4-15).

La Figure 4-15 montre une diminution de la fraction adsorbée quand le DS augmente (i.e. la polarité diminue) pour tous les éthers de cellulose. Ceci suggère comme dans [21, 22, 30, 31, 32] que la nature polaire des éthers de cellulose influence fortement leur capacité à s'adsorber sur les particules de ciment. Toutefois, il est important d'indiquer que les polymères tracés sur cette figure ont des masses molaires et des paramètres MS différents. L'étude de l'effet du DS ne peut donc pas se faire indépendamment des autres paramètres moléculaires (M_w ou MS).

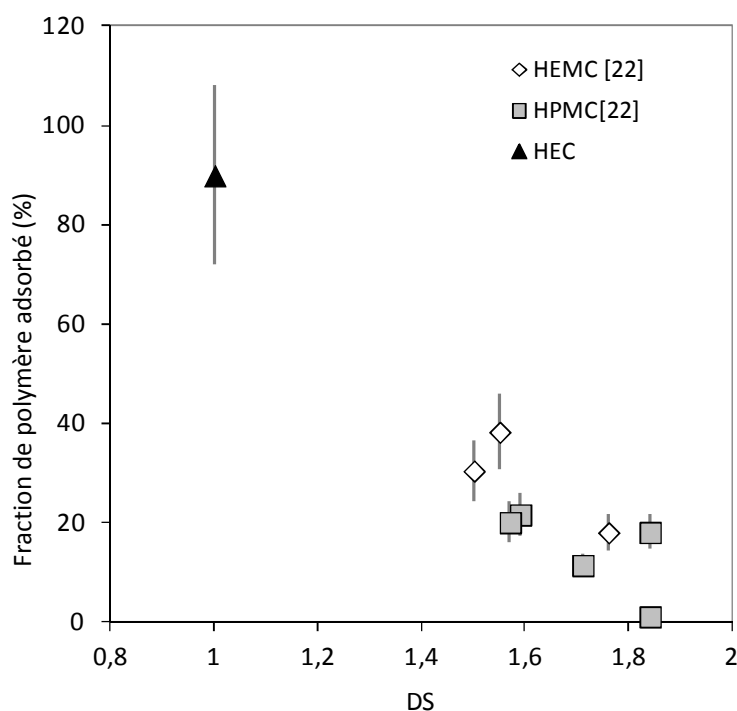


Figure 4-15 Fraction adsorbée au LSC en fonction du DS et du type de substitution

4.4.1.4.3 Affinité du PAM

Nous nous focalisons dans cette partie sur l'effet de l'anionicité du PAM sur son affinité avec la surface de ciment. Sur la Figure 4-16 la fraction de polymère adsorbé est tracée en fonction du taux de couverture de surface pour le PAM4,30, PAM10,30 et PAM8,05. Nous notons une forte adsorption des PAM4.30 et PAM10.30 ayant une forte anionicité (au dessus de 95%). Cependant, le PAM8.05 ayant une anionicité plus faible s'adsorbe beaucoup moins (de l'ordre de 80%).

Ces résultats montrent que l'affinité du PAM pour la surface d'une particule de ciment augmente avec son anionicité et suggèrent comme dans que les groupes carboxyliques du polymère jouent le rôle de groupes d'ancrage à la surface des particules de ciment.

D'après [10], les forces électrostatiques jouent un rôle déterminant dans l'adsorption des poly-électrolytes sur des surfaces chargées. Leur effet dépend principalement de la densité de charges (du polymère et de la surface) et de la concentration en contre ions en solution. Par ailleurs, nous ne notons pas ici d'influence de la masse molaire sur l'adsorption du

PAM4.30 et PAM10.30. En effet, dans un système où l'adsorption est presque totale et est principalement dominée par l'anionicité du polymère, l'effet de la masse molaire est négligeable.

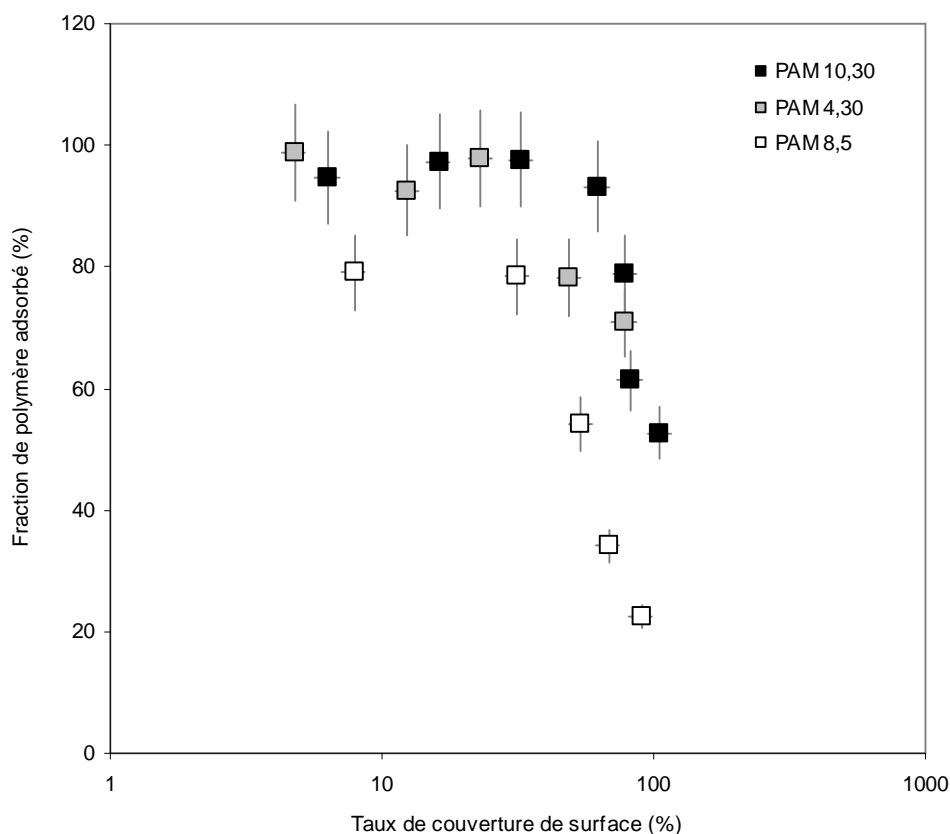


Figure 4-16 Fraction de PAM adsorbé en fonction du taux de couverture de surface

4.4.2 Régime d'adsorption au plateau (HSC : High Surface Coverage regime)

Dans ce régime (zone 4 dans la Figure 4-3), la surface disponible à l'adsorption a déjà été couverte par les pelotes de polymères. La fraction apparente de polymère adsorbé F tend vers zéro et il devient impossible à une chaîne de polymère d'atteindre une conformation de surface qui lui permet de rester adsorbée. Par conséquent, tout polymère additionnel reste dans le fluide interstitiel.

Nous traçons sur la Figure 4-17 la quantité de polymère adsorbé dans ce régime en fonction de la masse molaire pour les polymères étudiés ici et pour d'autres résultats de la littérature [8, 33].

En première observation, nous constatons que, à l'exception du PAM, les quantités de polymères adsorbés à la saturation appartiennent à une même courbe maîtresse décrite par une loi de puissance $M_w^{-1.18}$. Cette corrélation capture, de façon surprenante, l'effet de la masse molaire sur le nombre de polymères adsorbés, sur plusieurs décades, indépendamment des spécificités chimiques des macromolécules. Nous rappelons que les polymères étudiés ici ont des anionicités et des structures moléculaires différentes (linéaire, peigne) et un caractère associatif plus au moins marqué. La taille même de leurs monomères constitutifs et des longueurs de persistance associées différent d'un polymère à l'autre.

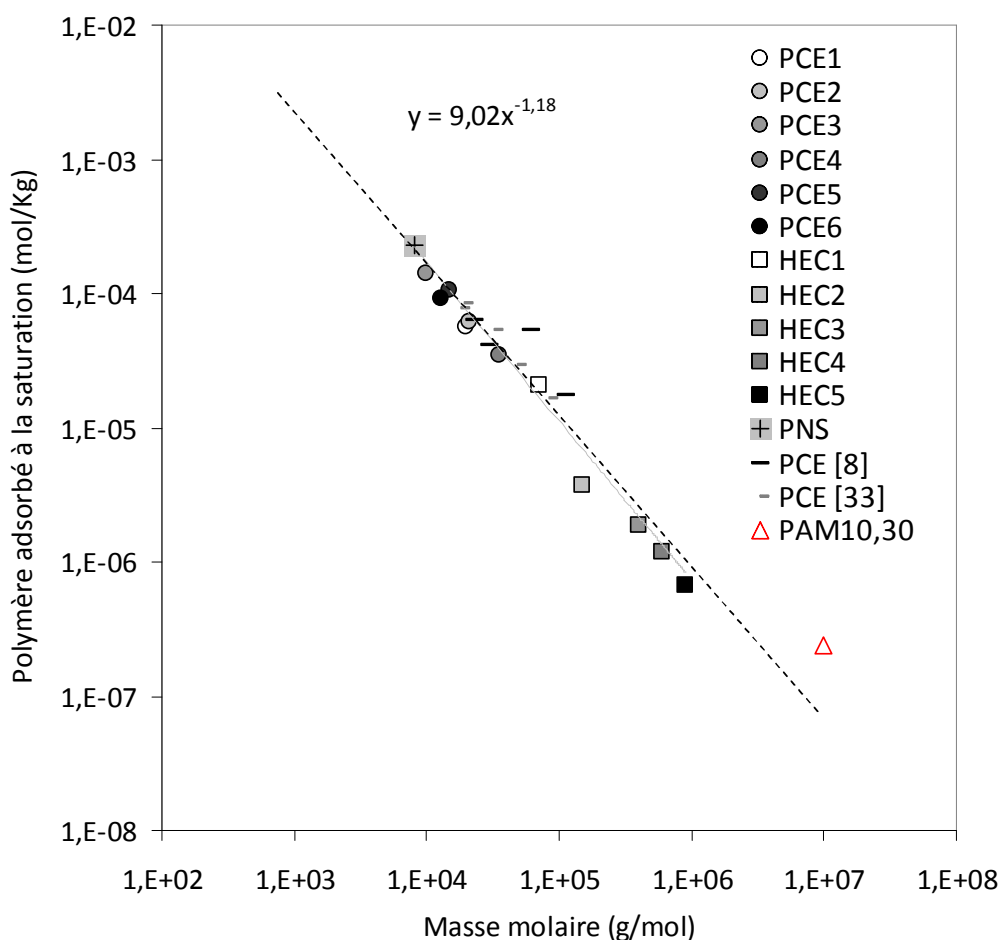


Figure 4-17 Polymère adsorbé à la saturation en fonction de la masse molaire

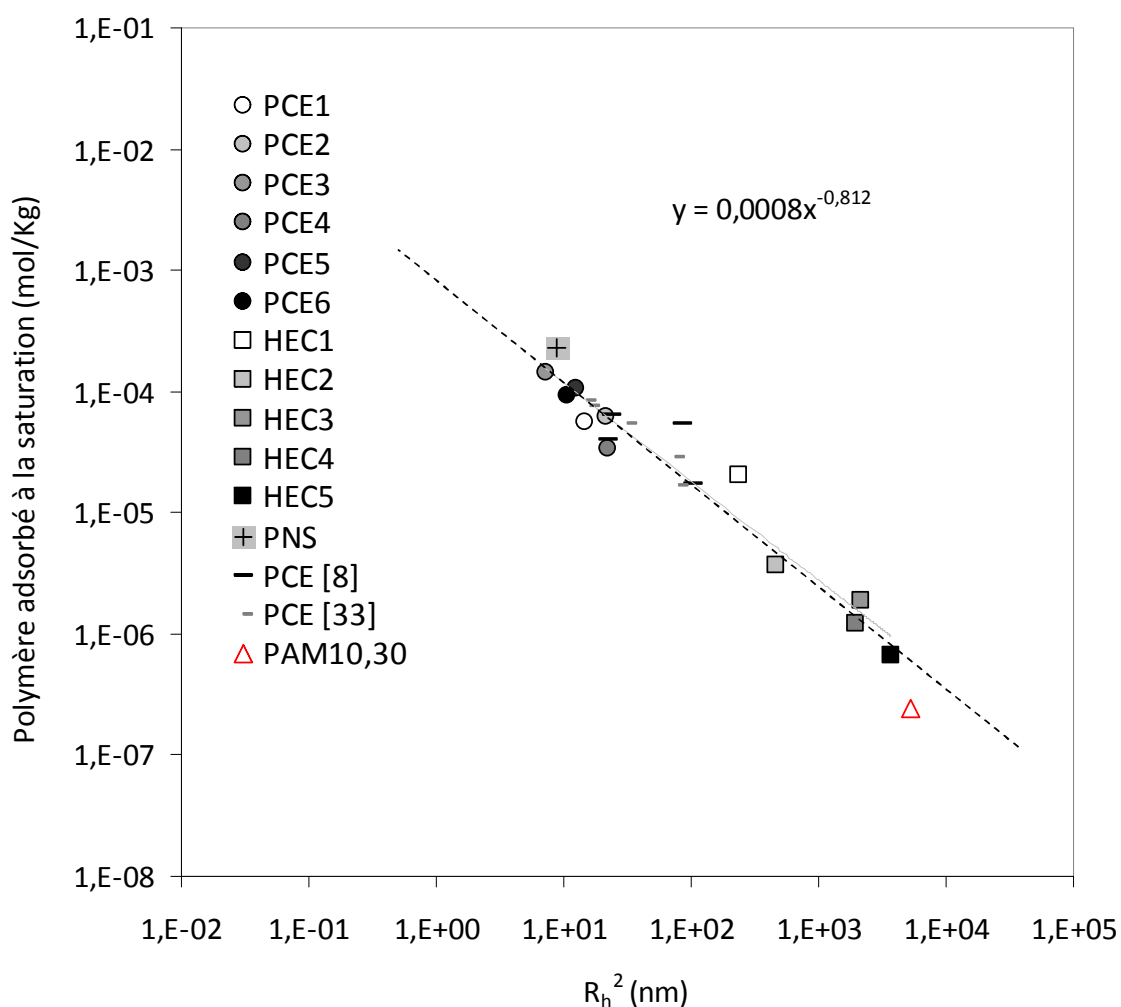


Figure 4-18 Polymère adsorbé à la saturation en fonction du rayon hydrodynamique au carré

Cette courbe de tendance suggère que, au premier ordre, la physique dominant le processus d'adsorption de ces polymères à la surface des particules de ciment est commune. Pour démontrer ce point, nous traçons sur la Figure 4-18 la quantité de polymère adsorbé à la saturation en fonction du rayon hydrodynamique au carré. Le fait qu'une corrélation existe entre la quantité de polymère adsorbé à la saturation et le rayon hydrodynamique des pelotes de polymères ayant différentes structures moléculaires suggère que leurs conformations ne changent pas de façon significative en s'adsorbant. Ce n'est évidemment pas le cas des polymères qui ont une très grande affinité avec les ions calcium comme le PAM. Pour les autres polymères, nos résultats suggèrent que les forces attractives entre les monomères anioniques et la surface des particules de ciment ne sont pas suffisantes pour

affecter considérablement la conformation des polymères adsorbés. Ceci suggère que nous avons affaire à un processus de faible adsorption (*Weak adsorption process*).

En effet, si la conformation des polymères adsorbés changeait drastiquement, ces changements dépendraient de l'anionité du polymère, de ses spécificités chimiques et structures moléculaires. Dans ce cas, on n'obtiendrait pas de courbe maitresse comme celle tracée dans la Figure 4-18. Cette indépendance à l'anionité des polymères, peut être attribuée à l'écrantage des charges par les ions calcium présents dans le fluide interstitiel d'une pâte de ciment (Cf. chapitre 2). Dans cette solution, les polyelectrolytes étudiés ici se comportent comme des polymères neutres dans un bon solvant. Il a été montré par [34], que dans cette situation, l'épaisseur de la couche adsorbée à la saturation ($\theta=1$) induite par un polymère linéaire faiblement adsorbé est proportionnelle à son rayon de giration (*i.e.* la masse molaire à la puissance 3/5). D'un point de vue pratique, ceci suggère qu'il suffirait de mesurer le rayon hydrodynamique du polymère linéaire en solution pour avoir des informations sur sa conformation à la surface d'adsorption à la saturation. Cette information permettrait d'anticiper le mécanisme d'action du polymère dans une suspension à savoir ses effets stériques répulsifs ou sa capacité d'adsorption sur plusieurs particules à la fois par pontage « bridging ». Cette corrélation n'est, à priori, valable que pour les polymères linéaires. Cependant, les PCE testés ici ainsi que ceux tirés de la littérature, appartiennent à la même courbe maitresse décrivant les autres polymères (Cf. Figure 4-18). Cette caractéristique peut trouver son origine, comme dans le chapitre précédent, dans le fait que tous ces PCE appartiennent au régime FBW et ont ainsi une structure moléculaire spécifique (Cf. chapitre 1). Nous rappelons que dans ce régime la surface occupée par un PCE adsorbé

est proportionnelle à $P^{\frac{9}{10}} N^{\frac{3}{10}} n$ et la masse molaire du polymère est dominée par la masse molaire des chaînes latérales P.n. Par conséquent la surface typique couverte par une pelote

de PCE adsorbé devrait être proportionnelle à $P^{\frac{-3}{10}} N^{\frac{3}{10}} n^{\frac{-1}{5}} M_w^{\frac{6}{5}}$. Au premier ordre, à cause des

faibles puissances de P,N et n, la surface occupée par un PCE adsorbée est ainsi essentiellement proportionnelle à $M_w^{\frac{6}{5}}$, tout comme les polymères linéaires. Toutefois, l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé n'est pas proportionnelle au rayon du

polymère en solution. En effet, Flatt et al [35], ont montré que l'épaisseur typique de la couche de PCE adsorbé est proportionnelle à $P^{\frac{7}{10}}N^{\frac{-1}{10}}$. Il est donc important de garder à l'esprit que la Figure 4-18 suggère que, à l'échelle de tous les polymères étudiés dans ce travail, il existe une relation unique entre surface occupée dans le régime HSC et rayon hydrodynamique en solution mais elle ne fournit une information sur l'épaisseur de la couche adsorbée que dans le cas spécifique des polymères linéaires.

4.5 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment.

Nous avons rappelé, tout d'abord, les notions essentielles de la littérature des polymères aux interfaces.

Nos mesures d'adsorption pour nos polymères nous ont permis d'identifier deux des régimes d'adsorption principaux de la littérature: le régime d'adsorption à faible taux de couverture de surface et le régime d'adsorption à la saturation qui nous donnent respectivement des informations sur l'affinité intrinsèque du trio polymère/surface/solvant et sur la conformation des polymères adsorbés à la saturation.

Nous avons alors discuté les valeurs d'affinité mesurées à la lueur des paramètres et des structures moléculaires de nos polymères.

Enfin, en nous focalisant sur l'adsorption des polymères à la saturation, nous avons identifié une courbe maitresse commune à tous les polymères étudiés ici, à l'exception du PAM et du CMC, pouvant lier le nombre de polymères adsorbés à la saturation à leur rayon hydrodynamique mesuré à la DLS à la puissance deux. Nous avons alors suggéré que l'adsorption des polymères linéaires étudiés ici respectait les lois d'échelle de la littérature décrivant l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé.

4.6 Références

-
- [1] G.J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)
- [2] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 301–312.
- [3] M. Medala, C. Labbez, I. Pochard, A. Nonat, Ettringite surface chemistry: interplay of electrostatic and ion specificity, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 765–770.
- [4] E. Jenkel and B. Rumbach, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 612.
- [5] G.J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)
- [6] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese, Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 699 – 709
- [7] F. Dalas, A. Nonat, S. Pourchet , M. Mosquet, D. Rinaldi , S. Sabio, Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption, *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 21–30
- [8] Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.-F. LeMeins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project), *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1197–1209.
- [9] F. Perche, Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [10] G.J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)
- [11] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
- [12] B. Nystrom and J. Roots, *Prog. Pol. Sci.* 8 (1982) 333
- [13] S. Lipatov, S. Yu, L.M. Sergeeva, *Adsorption of polymers* pp. 17-23. Wiley, New York, 1974.
- [14] M. A. COHEN STUART, G. J. FLEER, AND B. H. BIJSTERBOSCH , The Adsorption of Poly(vinyl pyrrolidone) onto Silica *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 90, No. 2, December 1982
- [15] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1169–1176.
- [16] J. Hot, H. Bessaies-Bey, C. Brumaud, M. Duc, C. Castella, N. Roussel, Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes, *Cement and Concrete Research* 63 (2014) 12–19.

-
- [17] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.C. Aitcin, Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 79–85.
- [18] W. Prince, M. Espagne, P.C. Aitcin, Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 635–641.
- [19] C. Giraudeau, J. D’Espinoze De Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R.J. Flatt, Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2471–2488.
- [20] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F.V. Hössle, W. Seidl, Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 45–57.
- [21] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 176–184.
- [22] C. Brumaud, Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l’ajout d’éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2011.
- [23] F. Dalas, A. Nonat, S. Pourchet, M. Mosquet, D. Rinaldi, S. Sabio, Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption, *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 21–30
- [24] R.J. Flatt, Chap. 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: *Underst. Rheol. Concr.*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [25] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 251–262
- [26] R.J. Flatt, Chap. 7 — Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Underst. Rheol. Concr.*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [27] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 431–439.
- [28] R. J. Flatt, J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, I. Schober, C. Plassard, E. Lesniewska, The role of adsorption energy in the sulphate-polycarboxylate competition, *Proc. 9th ACI Int. Conf. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (editors: Holland, T.C., Gupta, P.R., Malhotra, V.M.), American Concrete Institute, Seville, SP-262-12 (2009) pp. 153-164.
- [29] 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 (2006) 1252–1256.
- [30] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 55 (2014) 14–21
- [31] J. Pourchez (2006), Aspects physico-chimiques de l’interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne.
- [32] I. Müller (2006), Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration, Thèse de doctorat, Université de Karlsruhe.

[33] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao , J. Liu, S. Wu, J. Shen , Journal of Colloid and Interface Science - Vol. 336 - Issue 2 - 2009 - pp. 624-633

[34] P.G. de GENNES, POLYMERS AT AN INTERFACE; A SIMPLIFIED VIEW, Advances in Colloid and Inter/ace Science, 27 (1987) 189-209

[35] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, Langmuir 25 (2008) 845–855.

Chapitre 5

Effet des polymères sur le comportement
rhéologique des pâtes de ciment

Chapitre 5 : Effet des polymères sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment

Une pâte de ciment peut être considérée comme une suspension de particules polydisperses dans un fluide interstitiel continu. Les interactions entre les différents composants de ce système sont à l'origine du comportement rhéologique macroscopique de la pâte de ciment. Les interactions dominantes sont les suivantes [1]: les interactions colloïdales, hydrodynamiques et les contacts directs entre particules. Selon la fraction volumique de ces particules et la sollicitation externe (*i.e.* contrainte ou vitesse de cisaillement appliquée), une ou plusieurs de ces interactions sont de façon dominante à l'origine du comportement rhéologique de la pâte de ciment. Nous cherchons dans les actions suivantes à identifier les paramètres physiques sur lesquels des polymères s'adsorbant ou non peuvent, en fonction de leur taille et / ou de leurs propriétés spécifiques, modifier le comportement rhéologique d'une pâte de ciment standard.

5.1 Comportement rhéologique d'une pâte de ciment : origines physiques

5.1.1 Description d'une pâte de ciment standard

En l'absence d'adjuvant, les deux composants principaux d'une pâte de ciment sont l'eau et les particules de ciment. La viscosité de l'eau à 20°C est $\mu_0 = 1\text{mPa.s}$. Les particules de ciment solides, en suspension dans l'eau, ont une densité $\rho_c = 3100\text{Kg/m}^3$. Leur taille varie de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. Par souci de simplicité, nous négligeons la polydispersité et considérons dans la suite que la taille caractéristique d'une particule de ciment est $d = 10\mu\text{m}$. [2]. Nous considérons aussi que le rapport E/C des pâtes

de ciment modernes varie entre 0.2 et 0.6. Dans ce cas la fraction volumique solide de la suspension varie entre 0.35 et 0.6. Cette fraction traduisant l'encombrement du système est un paramètre fondamental du comportement rhéologique d'une suspension et permet de classer les pâtes de ciment dans la catégorie des suspensions concentrées.

Au contact avec l'eau, les propriétés de surface des particules de ciment sont considérablement modifiées. A cet instant, une dissolution partielle des particules de ciment a lieu et les premières phases d'hydrates apparaissent. Le fluide interstitiel devient fortement alcalin et saturé en espèces ioniques : ions calcium Ca^{2+} , potassium K^+ , sodium Na^+ , hydroxyde OH^- , sulfates SO_4^{2-} et silicates [3].

Les produits d'hydratation majeurs sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium, ou portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui proviennent de l'hydratation des silicates tricalciques (C_3S) et dicalciques (C_2S).

La nucléation des (C-S-H) a lieu à la surface des particules de ciment anhydre et elle se développe jusqu'à les recouvrir complètement [4,5]. A fort pH, la surface des C-S-H est caractérisée par une forte densité de charges négatives générant une importante charge à la surface des particules de ciment. Pour équilibrer ces charges, les ions calcium se trouvant en solution s'adsorbent sur les sites anioniques et forment à leur tour une couche positive à la surface des particules de ciment [6,7,8].

L'aluminate tricalcique (C_3A) est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau. Celui-ci se dissout et réagit avec les ions calcium et sulfate. Les produits d'hydratations majeurs sont l'ettringite, appelée AFt (ou trisulfoaluminate de calcium) et monosulfoaluminate de calcium hydraté (structure de type AFm).

5.1.2 Interactions et dissipations

5.1.2.1 Interactions colloïdales

Plusieurs types d'interactions à distances (*i.e.* quand les particules ne sont pas en contact direct) existent entre les particules de ciment [9,2]. A courtes distances, les particules de ciment peuvent interagir via des forces attractives de Van der Waals [10]. Des forces

électrostatiques répulsives, dues aux ions calcium adsorbés à la surface des particules, peuvent aussi se développer [11]. L'intensité de ces forces dépend de la distance entre les particules. Généralement, les forces électrostatiques seules (sans utilisation de molécules poly-électrolytes adsorbées) sont insuffisantes pour empêcher la floculation des particules par les forces de Van der Waals. Le mouvement Brownien n'est pas capable non plus de séparer des particules floculées soumises à ces interactions [1].

Dans le cas des pâtes de ciment, les interactions de Van der Waals dominent ainsi les autres forces colloïdales. Elles s'équilibrent à courte portée avec les forces électrostatiques répulsives et cet équilibre impose, dans une pâte de ciment sans polymère, les distances interparticulaires [12,13]. L'intensité de cette force attractive est alors donnée par :

$$F_{vdw} = \frac{A_0 a^*}{12H^2} \quad \text{5-1}$$

où a^* est le rayon de courbure aux points de contacts (*i.e.* la taille caractéristique des défauts de surface des grains de ciment), H est la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts (*i.e.* de l'ordre de quelques nanomètres [1, 2]) et A_0 est la constante d'Hamaker non retardée [10].

Cette constante décroît considérablement lorsque la distance de séparation entre particules est de l'ordre de 10 nm.

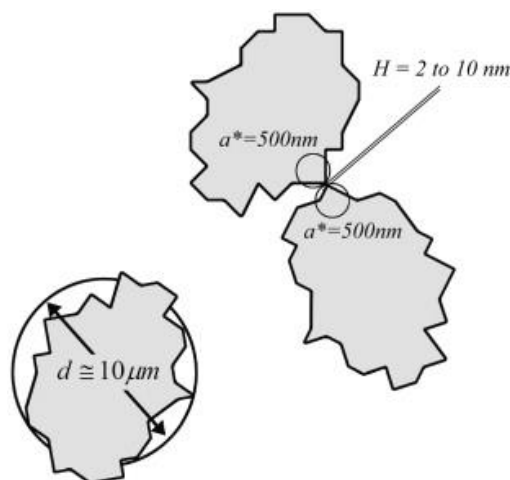


Figure 5-1. Diamètre moyen, rayon de courbure et surface interparticulaire au point de « contact »[1]

Le seuil d'une pâte de ciment τ_0 (i.e. la contrainte minimale qu'il faut appliquer pour que le matériau s'écoule) est principalement dicté par cette force colloïdale. Il peut être prédit à partir d'un modèle (YODEL) prenant en compte la polydispersité des particules, leur masse volumique et les forces de Van der Waals [14].

$$\tau_0 \cong m \frac{A_0 a^*}{d^2 H^2} \frac{\phi^2 (\phi - \phi_{perc})}{\phi_m (\phi_m - \phi)} \quad 5-2$$

où m est un pré-facteur dépendant de la distribution de taille des particules, ϕ est la fraction volumique solide, ϕ_{perc} est la fraction volumique de percolation au dessus de laquelle la suspension présente un seuil d'écoulement et ϕ_m est la fraction volumique solide maximale d'empilement.

Cette relation sépare la contribution colloïdale interparticulaire (le premier terme dans l'équation (5-2)) et la contribution du nombre de particules en interaction (le deuxième terme dans l'équation (5-2)). A une fraction volumique solide donnée, ce modèle capture, au premier ordre, le fait que le seuil est une fonction inverse de la distance interparticulaire à la puissance deux : $\tau_0 \propto 1/H^2$ [2,14,15]. La contribution à la viscosité macroscopique en écoulement du seuil d'écoulement est $\tau_0/\dot{\gamma}$ (Cf .Figure 5-3) [1,16].

5.1.2.2 Contribution de la formation d'hydrates

En parallèle des forces colloïdales définies dans la section précédente, il existe dans une pâte de ciment des forces inter-particulaires liées à la nucléation d'hydrates à la surface des particules de ciment [12,17]. En se développant aux points de pseudo-contacts entre particules, les hydrates créent localement des ponts rigides entre particules. La taille de ces ponts et leur nombre augmentent significativement avec le temps impliquant la création d'un nouveau réseau d'interaction. L'apparition de ce réseau percolé de particules interagissant par des ponts d'hydrates est très rapide (e.g. 30s [8] dans et 100s dans [17]). La

contribution de ces interactions au seuil de la pâte de ciment peut être mesurée lors d'une mise en écoulement lente (Cf. *Figure 5-2*).

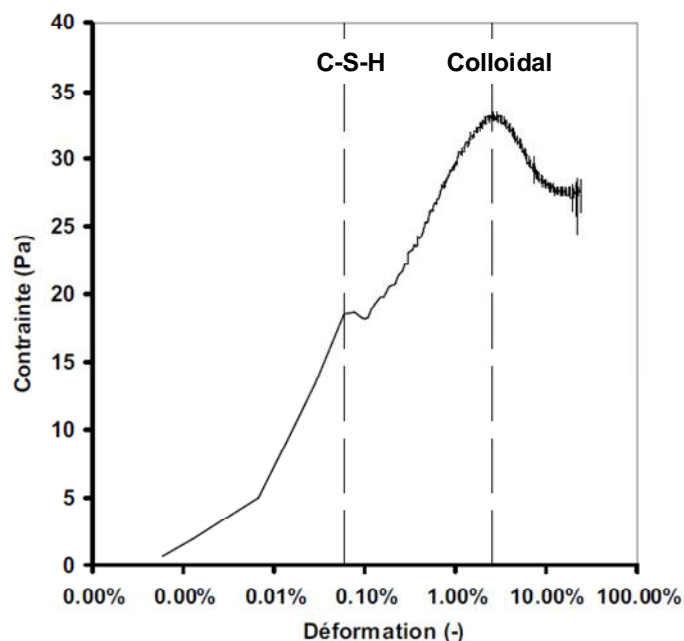


Figure 5-2. *Contrainte en fonction de la déformation [17] mesurée à faible vitesse de déformation.*

Le premier pic correspond à la rupture du réseau percolé de particules interagissant par des ponts rigides d'hydrates alors que le second correspond à la rupture du réseau percolé de particules interagissant par des interactions de Van der Waals. Son évolution peut être suivie par application d'une déformation périodique et la mesure de l'évolution du module élastique. L'apparition de ce réseau percolé de particules interagissant par des ponts d'hydrates contribue à l'augmentation du seuil au repos de la pâte de ciment τ_0 . Cependant, lorsque la mesure commence après un temps de repos court ou lorsque la mesure a lieu après un pré-cisaillement suffisant pour détruire les ponts d'hydrates, cette contribution peut à priori être négligée devant les autres sources de dissipation [17].

5.1.2.3 Interactions hydrodynamiques

5.1.2.3.1 Contribution des forces visqueuses

La présence d'inclusions telles que des particules de ciment dans une solution entraîne un cisaillement localisé du fluide interstitiel entre ces particules et une augmentation de la dissipation d'énergie (*i.e.* de la viscosité du mélange) par rapport à celle du fluide interstitiel [18]. Cette dissipation d'énergie augmente avec la vitesse de cisaillement du mélange. Elle est d'autant plus prononcée que la concentration volumique solide Φ est importante. Des outils ont été développés dans le cas des suspensions pour prédire la viscosité en fonction de la concentration volumique : relation d'Einstein pour les systèmes très dilués, relation de Krieger-Dougherty [19] pour les systèmes concentrés.

A l'échelle d'une particule, ces régimes correspondent aux forces suivantes :

En régime dilué, lorsque les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres, elles ne sont alors soumises qu'à la force de trainée de Stokes qui est proportionnelle en régime laminaire à :

$$F_{Stokes} \approx \mu_0 d^2 \dot{\gamma} \quad \mathbf{5-3}$$

avec μ_0 la viscosité du fluide entre les particules où le cisaillement se concentre.

En régime concentré, pour de faibles distances de séparation H entre particules [9], la dissipation visqueuse n'est plus désormais gouvernée par la force de trainée mais plutôt par la force de lubrification qui traduit l'effort nécessaire à l'expulsion ou à l'aspiration du fluide entre les particules voisines. C'est ce régime qui semble décrire les pâtes de ciment standard en écoulement [1,16]. Cet effort est proportionnel en régime laminaire à :

$$F_{Squeezing} \approx \mu_0 d^3 \dot{\gamma} / H \quad \mathbf{5-4}$$

Dans cette situation, le système n'est pas défini par une distance caractéristique unique (*i.e.* la taille des particules d), comme dans le cas d'un système dilué mais par deux distances : la taille des particules et la distance entre les particules.

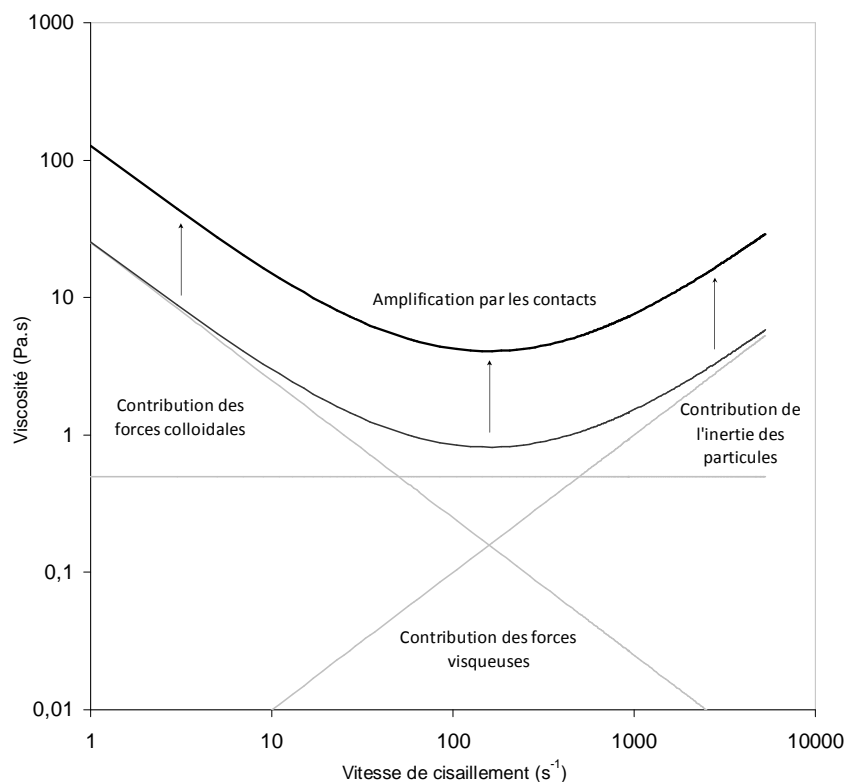


Figure 5-3. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment standard. Schéma de principe.

5.1.2.3.2 Contribution de l'inertie des particules

Lorsque la vitesse de cisaillement de la suspension augmente, l'inertie des particules en suspension n'est plus négligeable [2]. Dans cette situation, les effets hydrodynamiques ne sont plus proportionnels à la vitesse d'écoulement du fluide interstitiel ou à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ mais à l'énergie cinétique des particules. Les forces hydrodynamiques deviennent donc progressivement proportionnelles à $\rho_c \dot{\gamma}^2$. Cette transition semble être à l'origine du comportement rhéo-épaississant observé dans le cas des suspensions cimentaires à haute vitesse de cisaillement et à forte concentrations volumiques dans le cas

de pâtes de ciment [1]. La contribution de cette énergie cinétique à la viscosité macroscopique en écoulement est proportionnelle à $\rho_c \dot{\gamma}$ (Cf. *Figure 5-3*).

5.1.2.4 Rôle des contacts directs frictionnels

Un contact direct entre particules se produit quand deux particules se touchent. La contribution des contacts directs au comportement d'une suspension affecte les interactions présentées précédemment [20]. Cette contribution dépend du nombre de contacts au sein d'une suspension et de la rugosité des surfaces de particules. Des forces normales caractéristiques de leur existence ont été mesurées lors d'essais de rhéométrie en géométrie plan/plan pour des pâtes de consistance épaisse à liquide [21]. Par ailleurs, des résultats récents dans le domaine des milieux granulaires semblent montrer que des contacts directs frictionnels entre les grains peuvent amplifier les interactions dominantes du système [22] (Cf. *Figure 5-3*).

5.1.4. Effets des polymères sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment

L'analyse dimensionnelle des forces et dissipations rappelée dans les sections précédentes et illustrée sur la figure 5.3 montre que la réponse d'une pâte de ciment standard pour un ciment et un rapport eau/ciment donné trouve son origine, à l'échelle d'un grain de ciment, dans trois forces :

Une **force attractive colloïdale** dont la contribution en contrainte à l'échelle macroscopique est, au premier ordre, proportionnelle à $1/H^2$ alors que la contribution à la viscosité macroscopique est, elle, proportionnelle à $1/\dot{\gamma}H^2$

Une **force de lubrification visqueuse** dont la contribution à la viscosité macroscopique est proportionnelle à μ_0/H .

Une **force inertielle** dont la contribution à la viscosité macroscopique est proportionnelle à $\rho_c \dot{\gamma}$.

Suivant la vitesse de cisaillement, une de ces forces domine et est potentiellement amplifiée par les **contacts directs frictionnels**.

Dans ce cadre, la littérature actuelle montre que, en s'adsorbant à la surface des particules de ciment, les polymères sont capables, via des forces stériques ou électrostatiques, de maintenir deux particules colloïdales à une distance H supérieure à leur distance inter-particulaire dans la pâte de référence [23,24,25,26,27].

Ceci entraîne la diminution de la contribution des forces colloïdales à la viscosité macroscopique en écoulement.

Malgré cette augmentation de la distance inter-particulaire par ajout de polymères à la surface des particules de ciment qui entraîne une diminution de la contribution des forces visqueuses, les polymères non adsorbés peuvent en parallèle augmenter la viscosité du fluide entre les particules μ_0 et augmenter par conséquent la contribution visqueuse [16,28].

Enfin, même si Cyr et al [29] ont observé une augmentation de la part relative de la contribution relative du rhéo-épaississement en présence de PCE, Hot et al [16] ont montré que la contribution cinétique et le rhéo-épaississement ne sont pas influencés par la présence de ce polymère. Cependant, en présence de polymère de type fluidifiant, la diminution des forces colloïdales et visqueuses, dont les contributions à la viscosité apparente peuvent cacher le comportement rhéo-épaississant associé à l'inertie des particules, permet d'augmenter la contribution relative de cette source de dissipation. Plus de détails seront donnés dans la section 5.2.2.

L'introduction d'un polymère adsorbant semble par ailleurs pouvoir entraîner une diminution de la contribution des contacts frictionnels en modifiant les propriétés de surface des particules [30].

Au vu du cadre théorique et des résultats expérimentaux ci-dessus, il semble ainsi que la majeure partie des changements dans la rhéologie d'une pâte de ciment standard puisse trouver son origine dans une modification des ordres de grandeurs de la distance inter-

particulière H (caractéristique de l'état de floculation et qui conditionne à la fois contribution colloïdale et contribution visqueuse) et de la viscosité du fluide interstitiel μ_0 . Ceci ne peut rester vrai, de façon évidente, que si les polymères introduits dans le système ne sont pas à l'origine de forces additionnelles non décrites dans le cadre théorique ci-dessus. Cela peut être le cas si les polymères introduits sont capables de générer des forces de pontage (« bridging ») ou des forces de déplétion.

Dans ce chapitre, nous allons, à partir de nos mesures de rhéologie sur pâtes adjuvantées pour des polymères variés, chercher à expliciter les phénomènes décrits ci-dessus et leurs dépendances en H et μ_0 . Nous allons chercher en parallèle à identifier les limites du cadre théorique ci-dessus dans le cas spécifique des forces de pontage introduites par certaines des molécules étudiées.

5.2 Effets des polymères sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment : mesures expérimentales

5.2.1 Protocoles de mesure

5.2.1.1 Préparation des pâtes de ciment

Plusieurs pâtes de ciment, contenant différents polymères à différents dosages sont étudiées ici. Elles sont toutes préparées avec un rapport E/C = 0.4 en suivant le même protocole décrit dans le chapitre 4.

5.2.1.2 Protocoles rhéométriques

Les mesures rhéométriques sont effectuées sur les pâtes de ciment contenant des polymères à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR équipé d'une géométrie de type Vane [31].

Dans une géométrie Vane, le matériau est placé entre l'ailette et la cuve (Cf. Figure 5-4). La géométrie Vane utilisée ici consiste en une ailette de 4 pâles centrées sur une tige. Le rayon de l'ailette est $R_i = 12,5$ mm, le rayon de la cuve $R_0 = 25$ mm et la hauteur $h = 60$ mm. Cette géométrie permet de disposer d'un entrefer plus large que la géométrie plan/plan utilisée

dans le chapitre 3 et ainsi, d'étudier des systèmes contenant des particules de taille plus importante [32]. Le cylindre extérieur est fixe et le cisaillement est imposé par la rotation de l'ailette autour de l'axe de symétrie à une vitesse Ω . L'écoulement du matériau induit un couple C sur l'ailette. Grâce à cette géométrie, le matériau cisailé dans l'entrefer de la géométrie est cisailé par lui-même (i.e. matériau situé entre les deux pâles). La contrainte de cisaillement dans la totalité de l'entrefer peut être déterminée à partir des équations d'équilibre :

$$\tau(r) = \frac{C}{2\pi hr^2} \text{ avec } R_i < r < R_o \quad \text{5-5}$$

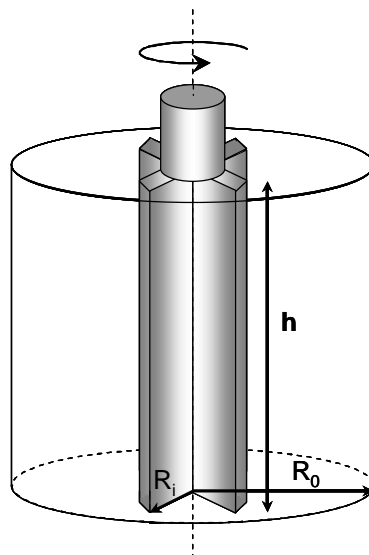


Figure 5-4. Géométrie Vane

En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de glissement et que le matériau est cisailé dans tout l'entrefer, la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement τ sont déterminées au milieu de l'entrefer ($R_{moy} = \frac{R_o + R_i}{2}$) à partir des équations définies pour la géométrie Couette par analogie [33, 34,35]

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{R_i^2 R_0^2}{R_{moy} (R_0 - R_i)} \quad 5-6$$

$$\tau = \frac{C}{2\pi h R_{moy}^2} \quad 5-7$$

Une fois la pâte de ciment préparée, nous la plaçons dans la cuve du rhéomètre et les séquences de mesure commencent.

- a) La première séquence de mesure nous permet d'identifier les interactions et d'étudier l'effet des polymères sur le seuil de mise en écoulement de la pâte. L'échantillon est tout d'abord pré-cisaillé pendant 90 s à une vitesse de 100 s^{-1} afin d'effacer son histoire mécanique et d'obtenir un état initial reproductible. Après 90 s de repos, le matériau est soumis à une vitesse de cisaillement constante de 0.01 s^{-1} pendant 300 s. La contrainte de cisaillement est alors tracée en fonction de la déformation (Cf. *Figure 5-2*).
- b) La deuxième séquence est lancée à la fin de la première séquence. L'échantillon est tout d'abord à nouveau pré-cisaillé pendant 90 s à une vitesse de 100 s^{-1} . Après un repos de 3 s, l'échantillon est soumis à une rampe de vitesses de cisaillement croissantes de 10 s^{-1} à 100 s^{-1} pendant 1000 s puis à une rampe de vitesses de cisaillement décroissantes de 100 s^{-1} à 10 s^{-1} pendant 1000 s. L'acquisition logarithmique permet de couvrir une large gamme de vitesse de cisaillement. L'enchaînement d'une rampe croissante ensuite décroissante nous permet de vérifier que l'influence de la thixotropie du système étudié sur le comportement rhéologique est négligeable avec ce protocole. Dans la suite, nous étudierons uniquement la courbe décroissante.

5.2.2 Effet de la variation de la distance inter particulaire H sur le seuil et la viscosité de la suspension

Dans cette section, nous cherchons à étudier le cas où seule la distance inter-particulaire H change avec l'introduction de polymères dans notre pâte de référence. Nous choisissons ainsi de nous focaliser sur des polymères qui s'adsorbent (Cf. Chapitre 4) mais qui n'ont qu'un effet de second ordre sur la viscosité du fluide interstitiel (Cf. Chapitre 3). Parmi les polymères étudiés dans ce travail, les adjuvants de type fluidifiants remplissent ces conditions. Nous étudions ainsi dans cette section les effets de l'introduction de PCE de structures moléculaires variées sur le seuil et la viscosité résiduelle de nos pâtes de ciment.

5.2.2.1 Résultats expérimentaux

Nous traçons sur la Figure 5-5 la réponse type en viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de ciment de référence et quatre pâtes de ciment contenant différents dosages de PCE. Comme attendu, le comportement de la pâte de ciment de référence est principalement rhéo-fluidifiant (i.e. La viscosité apparente diminue avec la vitesse de cisaillement).

Nous retrouvons sur cette figure des résultats connus de la littérature [1,15,27]. Les molécules de PCE, en s'adsorbant sur les surfaces des particules de ciment, introduisent et imposent localement une force stérique répulsive plus forte que la force électrostatique des pâtes de référence. La distance inter-particulaire correspondant à l'équilibre entre force attractive de Van der Waals et force répulsive stérique augmente localement. L'amplitude de la force nécessaire pour éloigner deux particules voisines diminue et, au niveau macroscopique, la part de la contribution colloïdale à la viscosité apparente et au seuil d'écoulement baisse. L'augmentation du dosage de PCE entraîne une augmentation du taux de couverture de surface en polymère et transforme l'intégralité des interactions présentes entre deux surfaces de grains de ciment en interactions entre couches de polymères adsorbés. Un comportement rhéo-épaississant est mesuré à fortes vitesses de cisaillement pour les systèmes les plus défloculés. Cette source de dissipation proportionnelle à la vitesse de cisaillement n'est pas visible dans la pâte de référence puisqu'elle est écrantée par les

contributions colloïdales et visqueuses. La diminution des contributions colloïdales et visqueuses due à l'augmentation du dosage en polymère permet de la mettre en évidence.

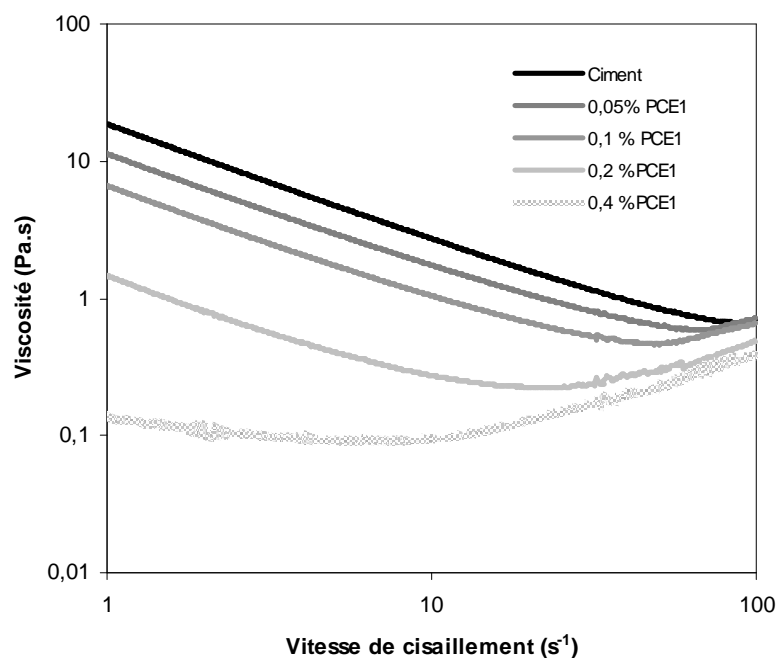


Figure 5-5. Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment de référence et pour quatre dosages de PCE

Pour avoir accès à une valeur de viscosité qui n'inclut pas la contribution colloïdale (*i.e.* l'énergie nécessaire à la destruction continue du réseau formé par les forces colloïdales), nous faisons l'hypothèse que le comportement rhéologique des pâtes de ciment de la *Figure 5-5* peut être décrit par :

$$\mu_{app} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + f(\dot{\gamma}).$$

Où τ_0 est le seuil de la pâte de ciment et $f(\dot{\gamma})$ est la somme des contributions visqueuses et inertielles à la viscosité apparente.

A partir de la viscosité apparente et de la valeur du seuil extrapolé à faibles vitesses de cisaillement, nous calculons ainsi une valeur de viscosité dite « résiduelle » à partir de la

différence $\mu_{app} - \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}$ [16,36].

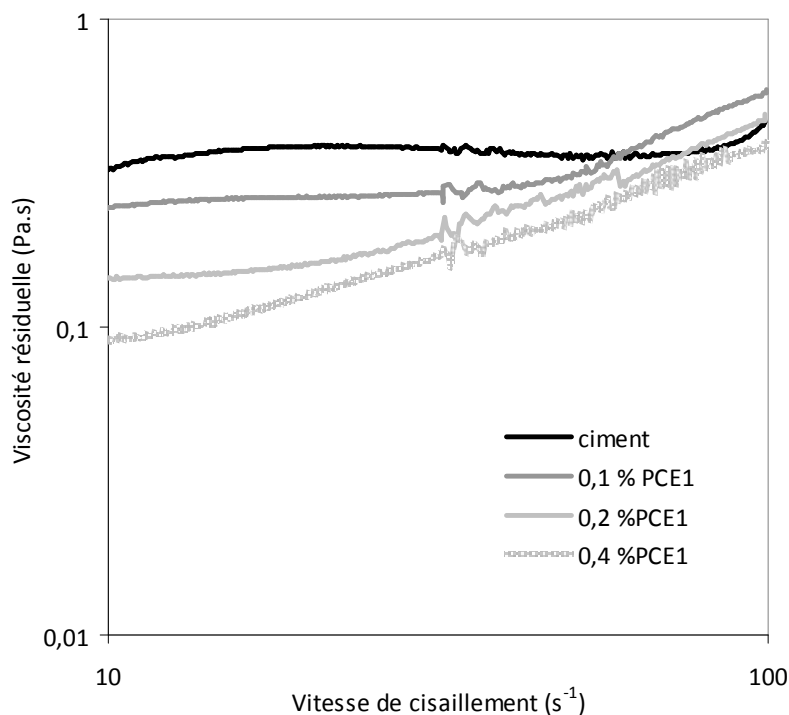


Figure 5-6. Viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment de référence et pour quatre dosages de PCE.

Nous traçons ainsi sur la Figure 5-6, la viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour cette même pâte de ciment de référence et les quatre dosages en PCE. En première observation, nous notons la présence d'un plateau suggérant l'existence d'un régime Newtonien où la dissipation de l'énergie ne dépend pas de la vitesse de cisaillement.

Par ailleurs, nous notons que la contribution inertielle à la viscosité résiduelle à l'origine du rhéo-épaississement mesuré ne semble pas dépendre du dosage en PCE. Ceci suggère que ce comportement est constant dans un système tant que la fraction volumique reste constante. Si nous considérons que ce rhéo-épaississement trouve son origine dans l'énergie cinétique des grains de ciment à une vitesse de cisaillement donnée, il est alors en effet

naturel d'anticiper que cette source de dissipation ne dépende que de la taille des grains, de leur densité et de leurs fluctuations de vitesse qui ne dépendent elles-mêmes que de l'encombrement du système via sa fraction volumique solide.

5.2.2.2 Analyse des variations de la contribution colloïdale

L'interaction entre deux particules de ciment couvertes par des polymères de type PCE est gouvernée par l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés [2,37,38,39]. Comme déjà évoqué, cette couche impose une distance inter-particulaire par l'introduction de forces de répulsion stérique. Ces forces trouvent leur origine dans l'énergie nécessaire à la réduction d'entropie configurationnelle en confinant le polymère entre deux surfaces et en réduisant le nombre de conformations possibles. Cette épaisseur est dictée par la taille de la chaîne, l'affinité du polymère pour la surface, la qualité du solvant et les interactions latérales entre les polymères adsorbés. Une importante affinité avec la surface, entraîne l'aplatissement du polymère à la surface et la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée (Cf. Chapitre 4). L'encombrement de la surface d'adsorption (*i.e.* l'augmentation du taux de couverture de surface) favorise les interactions latérales entre polymères adsorbés et implique une minimisation de la surface occupée à la surface de la particule et une augmentation de la distance jusqu'à laquelle les polymères s'étendent dans le liquide. Dans un bon solvant, les polymères adsorbés ont tendance à augmenter leur contact avec les molécules du solvant entraînant une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée.

Dans cette section, nous utilisons comme polymère adsorbant et permettant d'imposer une distance inter particulaire entre les particules un copolymère peigne de type PCE. Nous rappelons ici que ce polymère s'adsorbe grâce aux groupes carboxyliques se trouvant sur sa chaîne principale. Ses chaînes latérales libres de se mouvoir dans la solution, maximisent leur entropie configurationnelle en s'allongeant dans la direction perpendiculaire à la surface. La densité et la longueur de ces chaînes latérales imposent l'épaisseur de la couche adsorbée. L'épaisseur de cette couche pour un PCE dans un bon solvant appartenant au régime Flexible Backbone Worm, défini dans le chapitre 1, est donnée par [40] :

$$R_{AC} = \left(2\sqrt{2}(1-2\chi) \frac{a_P}{a_N} \right)^{\frac{1}{5}} a_P P^{\frac{7}{10}} N^{\frac{-1}{10}} \quad 5-8$$

Où χ est le paramètre de Flory ($\chi = 0,37$ à 25°C), $a_P = 0,36$ nm et $a_N = 0,25$ nm.

Dans la situation où les particules sont complètement couvertes par des PCE (*i.e.* au plateau de saturation), l'évaluation de la distance inter-particulaire par centrifugation et mesure de compaction [41] ou par mesure de l'épaisseur de la couche adsorbée [40] ont confirmé la pertinence au premier ordre de l'équation 5.8. Cependant, l'estimation de cette distance inter-particulaire dans les régimes intermédiaires d'adsorption où les particules de ciment ne sont que partiellement couvertes n'est pas évidente. En effet, dans ce cas, le polymère adsorbé ne forme pas une couche uniforme à la surface des particules de ciment et toute méthode d'estimation de l'épaisseur de la couche adsorbée fournit une valeur moyenne. L'autre difficulté théorique se présentant lors de l'estimation de l'épaisseur moyenne d'adsorption est que la conformation d'un polymère adsorbé change avec le taux de couverture de surface à cause des interactions latérales exercées par les polymères voisins adsorbés (Cf. Chapitre 4).

L'un des moyens d'estimation de cette distance proposée par [41] est basée sur la moyenne des distances interparticulaires dictée par une distribution statistique des contacts entre surfaces occupées par des polymères et surfaces vides. A une couverture intermédiaire de surface, cette distance résulte des contributions relatives des paires de particules en interaction en absence de polymères, des paires de particules en interaction en présence d'une couche de polymères adsorbés sur l'une des deux surfaces et des paires de particules en interaction en présence d'une couche de polymères adsorbés sur chaque surface. Cette distance dépend donc de la distance entre particules à la saturation $2R_{AC}$ et en absence de polymère $2H_0$ (de l'ordre de 2nm [27]) et du taux de couverture de surface θ . Elle s'écrit [41] :

$$\frac{1}{4H^2} = \frac{\theta^2}{4R_{AC}^2} + \frac{2\theta(1-\theta)}{4(R_{AC} + H_0)^2} + \frac{(1-\theta)^2}{4H_0^2} \quad 5-9$$

Lorsque cette relation est utilisée pour prédire le seuil d'écoulement du système, il est nécessaire de faire l'hypothèse que la distance moyenne inter-particulaire dans le chemin de percolation des efforts au sein de la suspension est identique à la distance inter-particulaire moyenne estimée à l'échelle de toutes les particules de la suspension. En d'autres termes, il est nécessaire de faire l'hypothèse que le chemin de percolation des efforts ne privilégie pas les interactions les plus rigides au profit des interactions les plus molles ou inversement.

Nous traçons sur la *Figure 5-7* le seuil d'écoulement relatif (*i.e.* le seuil d'écoulement divisé par le seuil d'écoulement de la pâte de référence sans polymère) en fonction du taux de couverture de surface calculé à partir des courbes d'adsorption du chapitre 4. Comme attendu, nous notons une diminution du seuil relatif en fonction du taux de couverture de surface.

Nous nous plaçons dans le cadre théorique décrit au début de ce chapitre et anticipons que le seuil relatif est proportionnel à $1/H^2$. A faibles taux de couverture de surface, l'équation 5.9 se simplifie et devient : $\frac{1}{H^2} \approx (1-\theta)^2$. En conséquence, à faibles taux de couverture de surface, le seuil relatif devrait diminuer en $(1-\theta)^2$ et cette variation devrait être indépendante du polymère utilisé à partir du moment où R_{AC} est grand devant H_0 [26].

Nous traçons sur la *Figure 5-7*, l'équation $y = (1-x)^2$. Nous notons que cette équation est capable de décrire l'évolution du seuil en fonction du taux de couverture de surface pour de faibles taux de couverture de surface et que, dans ce régime, nous ne détectons pas de différence entre les polymères étudiés. Cependant, nous constatons que les seuils relatifs mesurés sont systématiquement au dessous de cette courbe. Ceci pourrait trouver son origine dans une contribution de la nucléation des hydrates au seuil qui n'est pas prise en compte par le modèle. Cette contribution diminuerait considérablement avec l'adsorption des polymères qui empêche cette nucléation (Cf. 5.1.2.2) et aurait pour conséquence de rendre les premiers pourcents de couverture de surface particulièrement critiques. Une fois cette phase terminée, la contribution des hydrates au seuil deviendrait négligeable et une addition de polymère ne serait à l'origine que d'une modification des forces colloïdales par modification de la distance inter-particulaire comme prévu par les modèles existants.

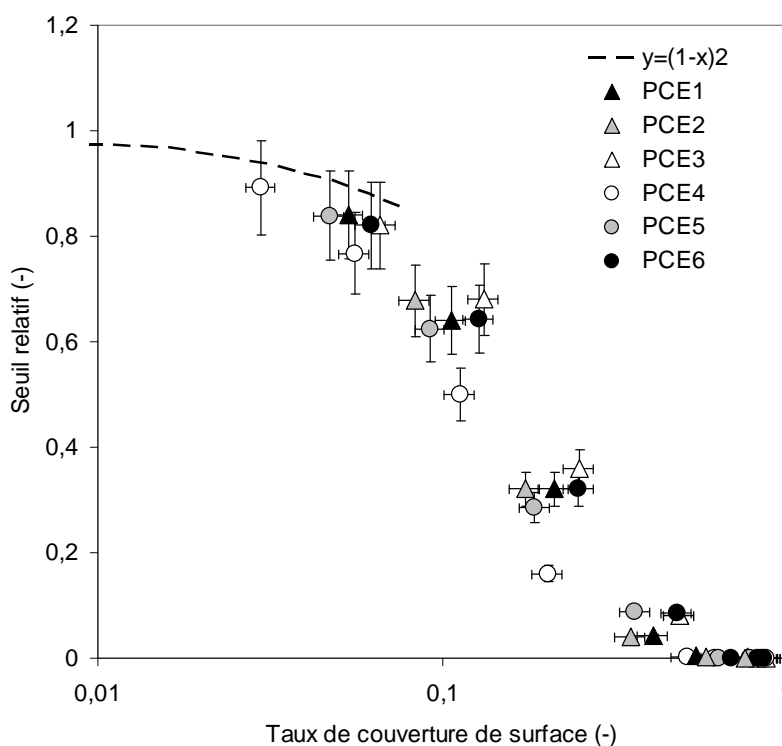


Figure 5-7. Seuil relatif en fonction du taux de couverture de surface de six différents PCE.

Nous analysons maintenant l'influence de la structure moléculaire des PCE sur le seuil d'écoulement d'une pâte de ciment à un même taux de couverture de surface. Ceci revient à étudier l'effet des paramètres moléculaire du PCE ($n, P,$ et N) sur la distance inter-particulaire moyenne qu'il impose en s'adsorbant à la surface des particules de ciment.

Nous considérons tout d'abord le régime où le seuil relatif en fonction du taux de couverture de surface est indépendant de la conformation du polymère. Ceci ne signifie pas que la baisse du seuil d'un point de vue pratique ne dépend pas de la structure moléculaire. En effet comme nous l'avons vu au chapitre 4, la quantité de polymère adsorbé à un dosage donné va évoluer avec l'affinité du polymère qui dépend de sa structure moléculaire. Par ailleurs, la couverture de surface à un dosage donné va aussi dépendre de la valeur d'adsorption à la saturation qui dépend elle-aussi de la structure moléculaire.

Nous avons vu au dessus qu'à faibles taux de couverture de surface, l'évolution du seuil était indépendante de la conformation du PCE. En effectuant des mesures de consolidation par centrifugation, Kjeldsen *et al.* [41] ont montré qu'à la saturation des surfaces des particules de ciment par des PCE, la distance inter-particulaire tend vers une valeur égale à deux fois l'épaisseur du polymère adsorbé R_{AC} . Dans cette situation, on s'attend à ce que le seuil relatif soit proportionnel à $\frac{1}{R_{AC}^2}$. Nous notons cependant qu'à forts taux de couvertures de surface, le seuil de pâtes de ciment standards atteint des valeurs très faibles et il devient délicat de le mesurer d'une manière précise avec un rhéomètre. Dans ce régime, la distance inter-particulaire imposée par la couche des PCE adsorbés est très importante et les forces attractives à l'origine du seuil d'écoulement du système deviennent faibles devant le poids déjàugé des particules. Le réseau de particules n'étant plus capable de résister à la gravité, il devient instable et sédimente. Dans ces conditions, il n'est plus possible de mesurer un seuil de suspension homogène et nous devons limiter notre étude aux taux de couverture faibles et intermédiaires.

A partir de l'équation 5.8, nous calculons cependant les épaisseurs théoriques des couches de PCE adsorbées R_{AC} (Cf. *Tableau 5-1*). Les PCE 2 et 4 sont les polymères formant les épaisseurs de couches adsorbées les plus importantes de l'ordre de 4,5 nm tandis que le PCE1 forme la couche la plus mince de 1,6 nm. L'équation 5.9 prédit que, à un même taux de couverture de surface intermédiaire, le polymère imposant la distance inter-particulaire H la plus importante est celui ayant le R_{AC} le plus important. Ceci est en adéquation avec nos mesures de seuil.

Nous notons qu'à un même taux de couverture de surface θ , le PCE 4 créant la couche d'adsorption la plus épaisse est celui qui diminue le plus le seuil de la pâte de ciment. En revanche, le PCE 3, créant la couche adsorbée la plus mince fait partie des PCE les moins efficaces à un taux de couverture de surface donné en terme de diminution du seuil.

PCE	R _{AC}
PCE1	2,8
PCE2	4,3
PCE3	1,6
PCE4	4,6
PCE5	2,7
PCE6	2,7

Tableau 5-1. Epaisseur de la couche de PCE adsorbées calculée à partir de l'équation (5-8)

5.2.2.3 Analyse des variations de la contribution visqueuse

Nous traçons sur la *Figure 5-8* la viscosité résiduelle relative (*i.e.* la viscosité résiduelle divisée par la viscosité résiduelle de la pâte de référence sans polymère) en fonction du taux de couverture de surface calculé à partir des courbes d'adsorption du chapitre 4. Comme attendu, nous notons une diminution la viscosité résiduelle relative en fonction du taux de couverture de surface.

Nous nous plaçons là encore dans le cadre théorique décrit au début de ce chapitre et considérons ainsi que la viscosité résiduelle doit être proportionnelle à μ_0/H . A faibles taux de couverture de surface, comme décrit au dessus, $1/H \approx (1-\theta)$ à partir du moment où R_{AC} est grand devant H₀ [26]. Son évolution en fonction de θ dans ce cadre et dans ce régime de faibles taux de couverture devrait être décrite par l'équation $y=1-x$ en négligeant une variation de la viscosité de la solution interstitielle due au polymère non adsorbé (Cf. Chapitre 3). Ceci est en adéquation avec nos mesures de viscosité qui sont correctement décrites par cette équation (Cf. *Figure 5-8*).

Les mesures de viscosité dans ce régime semblent par ailleurs être effectivement indépendantes des paramètres moléculaires du polymère. A forts taux de couverture de surfaces, la diminution considérable des forces visqueuses de lubrification lorsque la distance inter-particulaire imposée par la couche de polymères adsorbés est à son maximum laisse place à la contribution de l'inertie des particules. La viscosité n'est plus imposée par la distance inter-particulaire, au premier ordre, mais tend vers une valeur indépendante du polymère correspondant au rhéo-épaississement de la *Figure 5-6*.

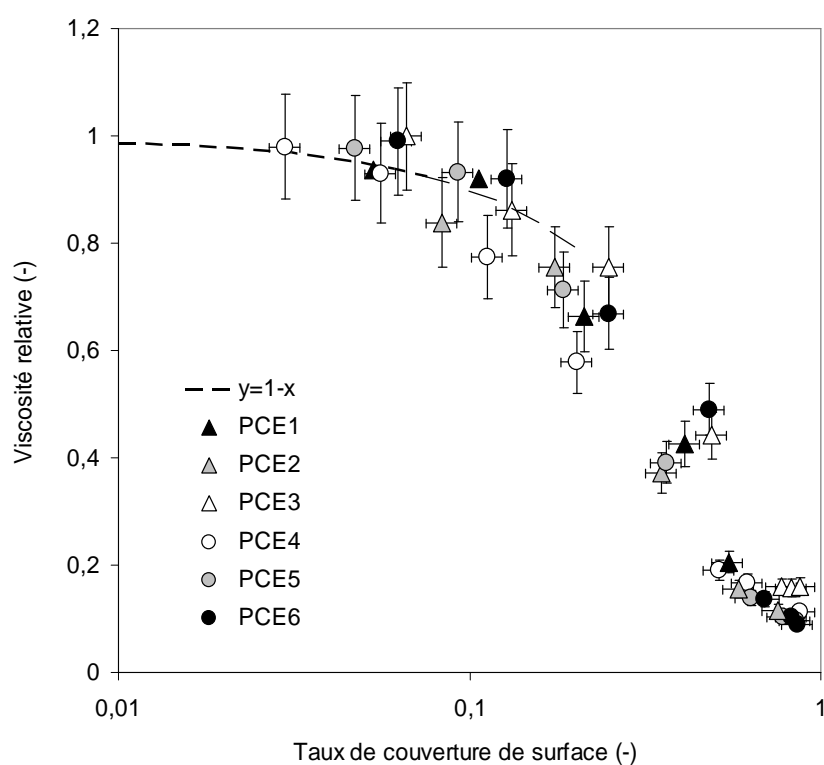


Figure 5-8. Viscosité relative en fonction du taux de couverture de surface de six différents PCE

Nous traçons sur la Figure 5-9, la viscosité relative en fonction du seuil relatif de pâtes de ciment contenant différents PCE à plusieurs dosages. Nous retrouvons ici la relation entre viscosité et seuil proposée par [16,36]. Nous notons que quelque soit le superplastifiant utilisé, la valeur de la viscosité est toujours supérieure à ligne continue tracée sur cette figure et imposée par la distance inter-particulaire H , ce qui suggère que les polymères non adsorbés pourraient être à l'origine d'une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel. Ceci n'est possible que lorsqu'une nouvelle force est introduite dans le système comme les forces capillaires. Par ailleurs, cette figure montre aussi, qu'il est beaucoup plus facile de diminuer le seuil que la viscosité.

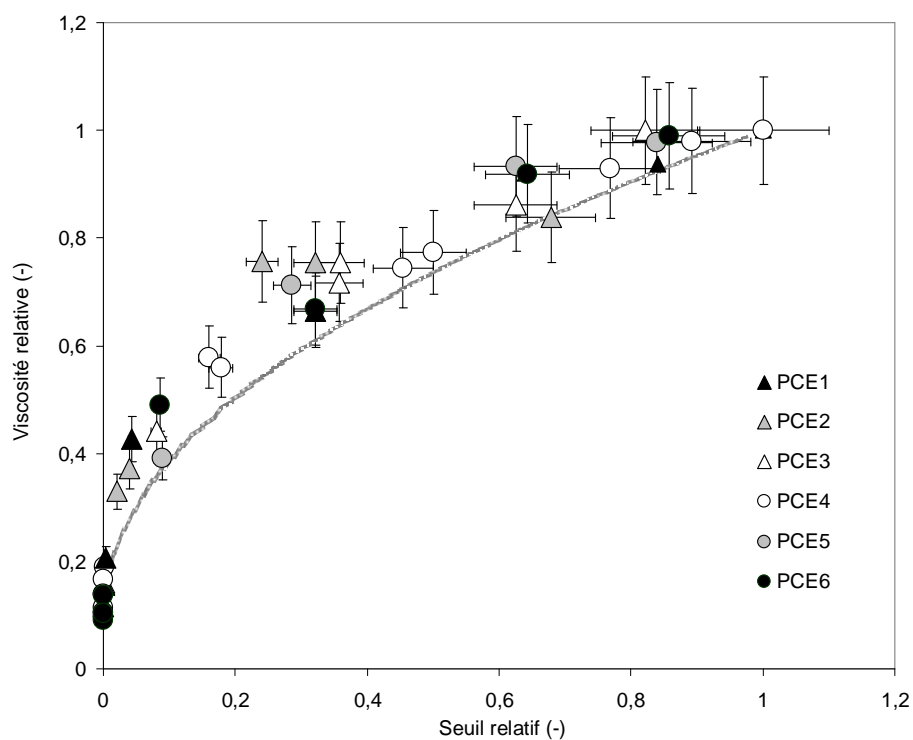


Figure 5-9. Viscosité relative en fonction du seuil relatif

5.2.3 Effet de la variation de la viscosité de la solution interstitielle sur la viscosité de la suspension

Dans cette section, nous cherchons à étudier le cas où seule la viscosité du fluide interstitielle change avec l'introduction de polymères dans notre pâte de référence. Nous choisissons ainsi de nous focaliser sur des polymères qui ne s'adsorbent pas (Cf. Chapitre 4) mais qui ont un effet majeur sur la viscosité du fluide interstitiel (Cf. Chapitre 3). Parmi les polymères étudiés dans ce travail, les PEG remplissent ces conditions. Le cadre théorique présenté au début de ce chapitre nous permet d'anticiper que, si ces conditions sont réunies et qu'aucune autre force n'est introduite dans le système par ces polymères, seule la contribution visqueuse devrait être affectée. Nous étudions ainsi dans cette section les effets de l'introduction de PEG de masses molaires différentes sur la viscosité résiduelle de nos pâtes de ciment.

5.2.3.1 Résultats expérimentaux

Nous traçons sur la *Figure 5-10* les évolutions relatives du seuil d'écoulement et de la viscosité résiduelle en fonction du dosage en PEG. Comme attendu, les variations de seuil sont de l'ordre de l'incertitude de la mesure alors qu'une augmentation de la viscosité résiduelle est mesurée.

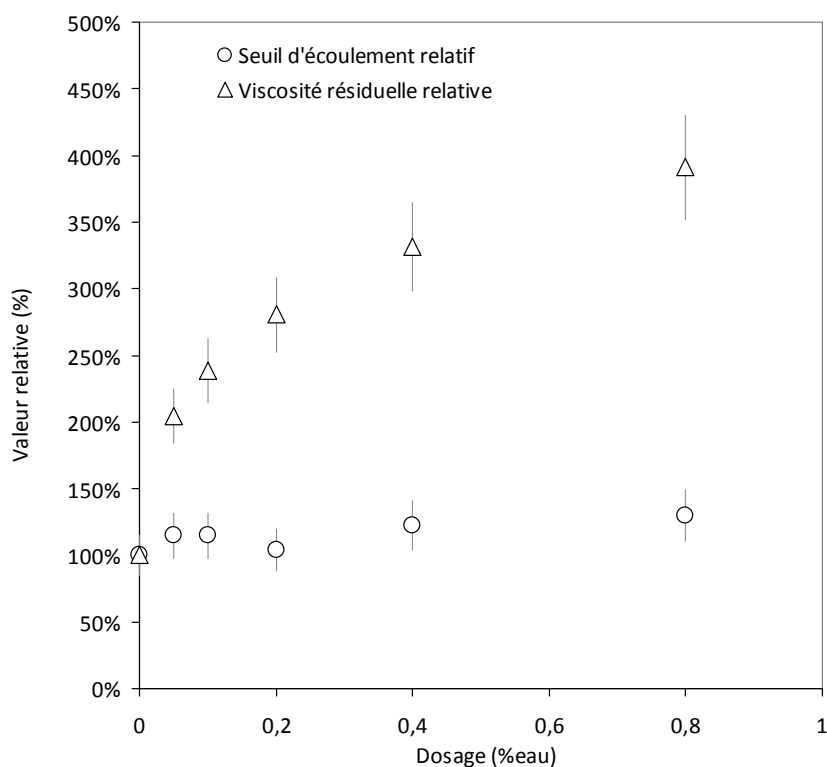


Figure 5-10. *Seuil d'écoulement relatif et viscosité résiduelle relative en fonction du dosage en PEG2*

Nous portons maintenant notre attention sur les évolutions de la viscosité résiduelle de ces mélanges et traçons sur la *Figure 5-11* son évolution en fonction de la viscosité de la solution interstitielle mesurée au chapitre 3. Cette figure réunit les données obtenues pour tous les PEG à différents dosages et montre une décroissance du ratio entre viscosité résiduelle de la pâte et viscosité de la solution interstitielle lorsque la viscosité de la solution augmente.

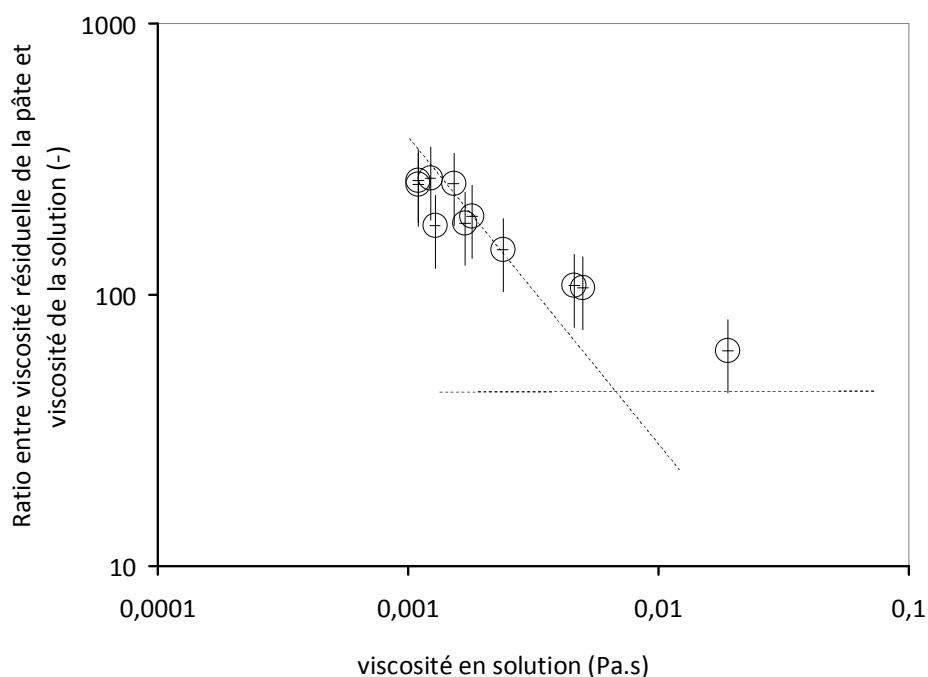


Figure 5-11. Ratio entre viscosité résiduelle de la pâte et viscosité de la solution interstitielle en fonction de la viscosité de la solution interstitielle. Les droites en pointillés sont des droites de pente -1 et 0 (voir texte).

5.2.3.2 Analyse et discussion

La décroissance observée dans la *Figure 5-11* a déjà été mesurée par d'autres auteurs [28,42] qui, pour expliquer la non-proportion de la viscosité résiduelle à la viscosité de la solution, ont suggéré l'existence de forces de lubrification visqueuse ou l'existence de forces de déplétion répulsives modifiant les distances inter-particulaires et les contacts directs frictionnels. Nous suggérons ici qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de nouvelles forces dans le système. Nous notons cependant que, dans le cadre théorique que nous adoptons ici, la viscosité résiduelle résulte d'une contribution visqueuse qui est proportionnelle à la viscosité du fluide interstitiel où se localise le cisaillement et d'une contribution inertielle particulière qui, elle, ne dépend que la taille, de la densité et des fluctuations de vitesse des particules. La particularité des systèmes cimentaires que nous observons ici est qu'aucune de ces deux contributions ne domine l'autre et qu'elles contribuent conjointement à la viscosité résiduelle. Lorsque la viscosité du fluide interstitiel augmente, la dissipation visqueuse augmente alors proportionnellement et la contribution inertielle particulière reste

constante. Le ratio apparent entre viscosité résiduelle et viscosité du fluide interstitiel diminue alors puisque seule une fraction de la viscosité résiduelle augmente lorsque la viscosité du fluide interstitiel augmente. Seulement lorsque l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel permet à la dissipation visqueuse de totalement dominer la viscosité résiduelle devant la contribution inertielle alors le ratio entre viscosité résiduelle et viscosité du fluide interstitiel tend vers une valeur constante (Cf. *Figure 5-11*).

Nous faisons l'hypothèse simpliste dans la suite de cette section que dissipation visqueuse et contribution inertielle particulière s'additionnent pour donner la viscosité résiduelle. Nous soustrayons alors la contribution inertielle identifiée à 30 s^{-1} (zone sur laquelle nous obtenons pour nos mélanges un quasi-plateau de viscosité sur la *Figure 5-6*) de la viscosité résiduelle mesurée pour accéder à une valeur de viscosité résiduelle que nous considérons comme uniquement représentative de la dissipation visqueuse dans le système. Nous traçons ces valeurs de viscosités corrigées sur la *Figure 5-12* en fonction de la viscosité au plateau des solutions de polymères mesurées au chapitre 3. Nous constatons que, pour de faibles viscosités (*i.e.* de faibles concentrations en polymères), nous mesurons bien une proportion entre dissipation visqueuse et viscosité du fluide interstitiel. Pour des viscosités plus élevées (*i.e.* des concentrations en polymères plus élevées), la dissipation visqueuse semble augmenter moins vite que la viscosité du fluide interstitiel.

Nous suggérons d'attribuer cette dérive au caractère rhéo-fluidifiant mesuré au chapitre 3 pour nos solutions de polymères au dessus de la concentration critique c^* . Le cisaillement du fluide interstitiel dans une pâte de ciment étant plus élevé que le cisaillement appliqué à la pâte, la viscosité à considérer dans ce cas pour le fluide est inférieure à la viscosité au plateau obtenue pour des vitesses de cisaillement tendant vers zéro. Comme ce caractère rhéofluidifiant n'existe qu'à des dosages élevés en polymères (*i.e.* viscosités de solution élevées), c'est pour des viscosités de solution élevées que la dissipation visqueuse augmente moins vite que la viscosité du fluide interstitiel.

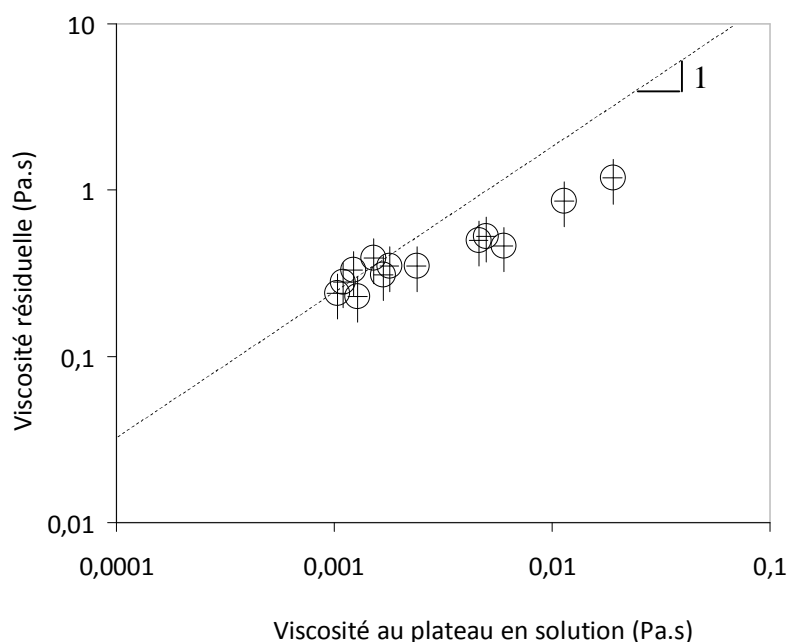


Figure 5-12. Viscosité résiduelle de la pâte corrigée de la contribution inertielle en fonction de la viscosité au plateau de la solution équivalente de polymère.

5.2.4 Effet d'une variation simultanée de la viscosité de la solution interstitielle et de la distance inter-particulaire sur la viscosité de la suspension

Dans cette section, nous cherchons à étudier le cas où la viscosité du fluide interstitielle et la distance particulaire change simultanément avec l'introduction de polymères dans notre pâte de référence. Nous choisissons ainsi de nous focaliser sur des polymères qui s'adsorbent partiellement (Cf. Chapitre 4) et qui ont un effet majeur sur la viscosité du fluide interstitiel (Cf. Chapitre 3). Parmi les polymères étudiés dans ce travail, les HEC remplissent ces conditions. Le cadre théorique présenté au début de ce chapitre nous permet d'anticiper que, si ces conditions sont réunies et qu'aucune autre force n'est introduite dans le système par ces polymères, la viscosité résiduelle et le seuil devraient diminuer. Ces polymères, de par la longueur de leur chaîne, introduisent cependant dans le système des forces de pontage en s'adsorbant simultanément sur plusieurs grains de ciment. Cette force de longue portée domine les forces attractives de Van der Waals et provoque une augmentation du seuil alors que, dans le même temps, les polymères adsorbés sont à l'origine d'une augmentation des distances inter-particulaires. Dans cette section, nous nous contentons à

ce stade d'étudier uniquement les variations de viscosité résiduelle. Les forces de pontage qui n'existent pas dans la pâte de référence et leurs effets sur le seuil d'écoulement seront discutés dans la section suivante.

5.2.4.1 Résultats expérimentaux

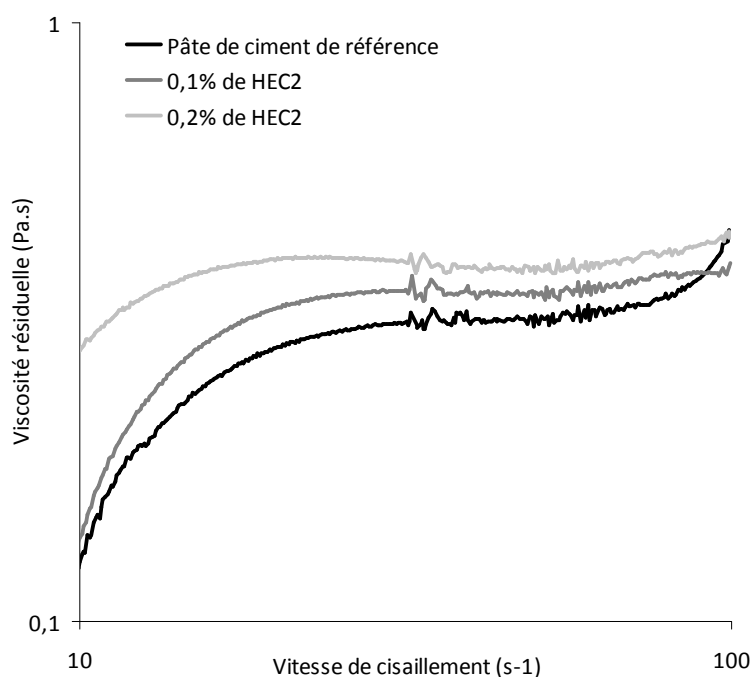


Figure 5-13. Viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de référence et pour deux dosages en HEC2.

Nous traçons sur la *Figure 5-13* la viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de ciment de référence et pour deux dosages en HEC2. Nous notons une augmentation de la viscosité résiduelle.

5.2.4.2 Analyse et discussion

Lorsque des HEC sont ajoutés au système, nous avons montré au chapitre 4 qu'une fraction du polymère était adsorbée à la surface des grains de ciment alors que le reste du polymère restait dans la solution interstitielle et augmentait sa viscosité (Cf. Chapitre 3). Nous pouvons nous attendre à ce que le polymère adsorbé soit à même d'augmenter la distance interparticulaire H par l'introduction d'une force de répulsion stérique comme discuté

précédemment. Nous pourrions chercher à déterminer cette distance à partir de la mesure du seuil d'écoulement en considérant que le seuil du système est proportionnel à $1/H^2$. Cependant, comme nous le verrons plus loin, les forces de pontage introduites par les HEC écrantent les forces de Van der Waals. Pour cette raison, leur diminution ainsi que la diminution de leur contribution au seuil d'écoulement ne peut être mesurée. Nous cherchons alors à déterminer cette distance en considérant que la viscosité résiduelle corrigée de la contribution inertielle est proportionnelle à μ_0/H . Nous avons vu dans la section précédente que cette proportion était vérifiée lorsque H n'était pas modifié. Nous faisons ainsi l'hypothèse que les forces de pontage à haute vitesse de cisaillement ne modifient pas la façon dont le cisaillement se concentre entre les grains.

Nous calculons cette distance à partir des évolutions de la viscosité résiduelle à des dosages en HEC tels que nous sommes proches de la saturation en polymère des surfaces de grains. Nous nous plaçons ainsi dans une configuration où la distance inter-particulaire n'est pas une distance moyenne entre des configurations de particules sans polymères et des configurations de particules couvertes de polymères mais dans une configuration où cette distance est représentative de l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés et donc de la conformation de surface des chaînes. Nous prenons comme référence la viscosité résiduelle de la pâte de référence ainsi qu'une distance inter-particulaire de 1 nm dans cette pâte. Il peut être noté que, même si la saturation des surfaces est telle que les forces attractives de Van der Waals deviennent faibles devant la gravité, le système reste suffisamment stable pour pouvoir mesurer son comportement rhéologique puisque la viscosité de la solution interstitielle ralentit cette sédimentation en écoulement et que cette sédimentation est empêchée au repos par les forces de pontage.

Nous traçons ainsi sur la *Figure 5-14* les distances inter-particulaires déduites de la viscosité résiduelle de la pâte à la saturation des surfaces en polymères en fonction du rayon hydrodynamique mesuré en DLS pour nos cinq HEC. Nous notons que la distance inter-particulaire calculée est proportionnelle et du même ordre de grandeur que la taille caractéristique mesurée à la DLS. Ceci suggère que la conformation des HEC à la surface des grains est celle d'un polymère linéaire faiblement adsorbé puisque, tout comme le rayon

hydrodynamique auquel elle est proportionnelle, l'épaisseur de la couche est proportionnelle à la masse molaire à la puissance $3/5$. Ce résultat est conforme avec la littérature des polymères linéaires faiblement adsorbés [43]. Ces résultats rejoignent les résultats d'adsorption du chapitre 4 qui suggéraient la même proportion avec la masse molaire à la puissance $3/5$.

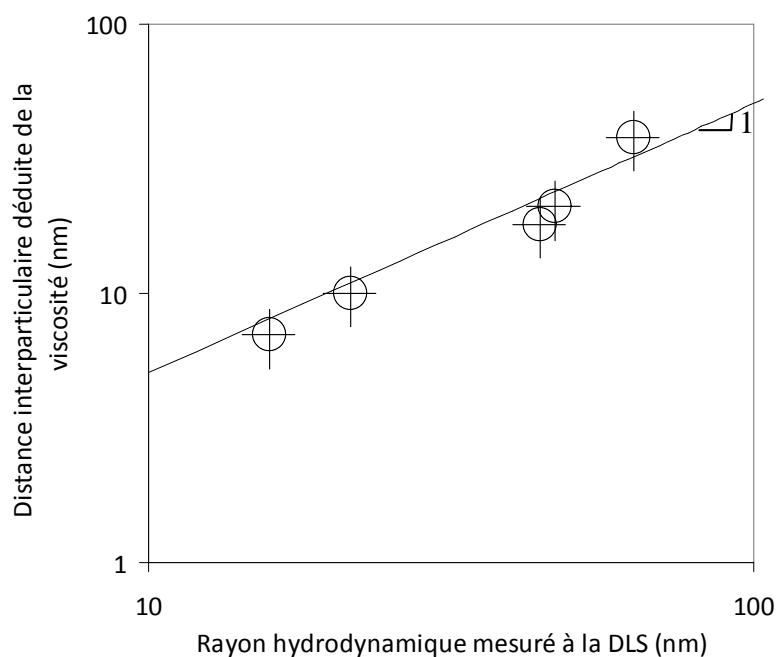


Figure 5-14. Distance inter-particulaire déduite de la viscosité résiduelle de la pâte à la saturation des surfaces en polymères en fonction du rayon hydrodynamique mesuré en DLS pour cinq HEC.

5.2.5 Introduction d'une nouvelle force : la force de pontage

Dans cette section, nous étudions les conséquences de l'introduction de polymères de forte masse molaire (*i.e.* longue chaîne) ayant la capacité à s'adsorber sur les grains de ciment. Nous sortons ainsi du cadre théorique permettant de décrire l'état du système pâte de ciment à partir des deux paramètres que sont la viscosité du fluide interstitiel μ_0 et la distance inter-particulaire H . En effet, ce cadre descriptif reposait sur le fait que les forces attractives de Van der Waals dominaient les forces inter-particulaires qui ne dépendent pas de la vitesse de cisaillement. Comme nous allons le voir ci-dessous, les forces attractives de

ponctage que certains polymères permettent d'introduire dans le système peuvent avoir une intensité supérieure aux forces attractives de Van der Waals et être à l'origine d'une force dont la description dans la littérature des polymères est beaucoup plus qualitative [44]. Nous avons étudié en ANNEXE A les forces introduites par PAM dans une suspension de ciment.

5.2.5.1 Résultats expérimentaux

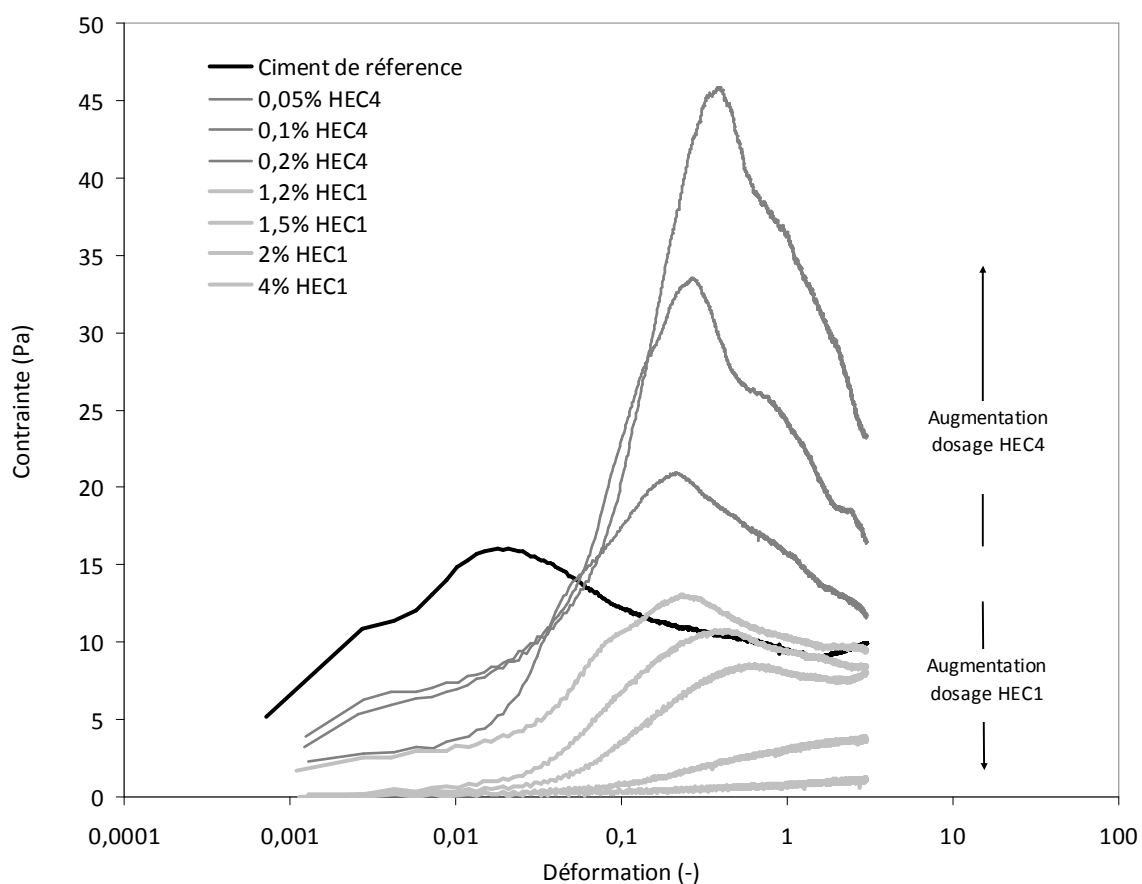


Figure 5-15. Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour la pâte de référence et des dosages croissants en HEC1 et HEC4.

Nous traçons sur la *Figure 5-15*, les contraintes de cisaillement en fonction de la déformation de plusieurs pâtes de ciment contenant différents dosages de HEC4 et HEC1. Nous avons choisi volontairement de tracer sur cette figure le comportement de la pâte de ciment à forts dosages de HEC1. Sur cette plage de mesure, l'effet de ces polymères est plus marqué.

En première observation, nous constatons que l'ajout de ces deux polymères modifie considérablement la réponse du système, notamment les déformations critiques et le seuil de la pâte de ciment.

En effet, nous notons que quelque que soit l'éther de cellulose ajouté, le premier pic associé à la rupture des C-S-H, pour des déformation de l'ordre de (10^{-3}) et le deuxième pic associé à la rupture des interactions colloïdales, pour des déformation de l'ordre de (10^{-2}) sont considérablement atténués. Nous notons par ailleurs l'apparition d'un pic de contrainte plus élevé que celui de la pâte de référence pour le HEC de forte masse molaire.

5.2.5.2 Analyse et discussion

Les résultats de la *Figure 5-15* sont en concordance avec les travaux de [28,52] sur les HEMC et HPMC. Les auteurs suggèrent ainsi que la diminution de la contribution des C-S-H au seuil de la pâte est due à l'adsorption des éthers de cellulose sur ces hydrates. Il a été montré par ailleurs dans [45,46] que le retard d'hydratation causé par les éthers de cellulose est fortement corrélé à leur adsorption à la surface des particules de ciment. En outre, la diminution du pic associé à la rupture du réseau d'interactions colloïdales peut être expliquée par la formation d'une couche de polymères adsorbés à la surface des particules de ciment. Cette couche impose, en effet et comme discuté précédemment, une distance inter-particulaire supérieure à celle de la pâte de référence. Compte tenu des dimensions importantes des pelotes de HEC en solution, entre 20 nm et 60 nm selon le polymère (Cf. chapitre 2), on peut s'attendre à ce que l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé soit supérieure à 10 nm. A partir de cette distance de séparation entre particules, la constante de Hamaker décroît radicalement [47].

Les éthers de cellulose adsorbés peuvent ainsi générer des forces de répulsion stérique semblables à celles induites par les super-plastifiants [48]. Par conséquent, l'augmentation du dosage d'éther de cellulose entraîne une augmentation du taux de couverture de surface en polymère, qui implique une diminution de la contribution des forces attractives de Van der Waals au seuil d'écoulement. Ceci est dû à l'augmentation de la distance inter-particulaire moyenne étudiée dans la section précédente.

Cependant, nous notons que pour une plage de déformations autour de 1, un troisième pic apparaît dans les pâtes de ciment contenant du HEC. Tandis que le HEC4 entraîne la formation d'un réseau dont le seuil d'écoulement est plus élevé que celui de la pâte de ciment seule, le HEC1 entraîne un seuil d'écoulement de plus en plus faible. Nous constatons que cet effet sur le seuil s'accroît avec le dosage en polymère. Une augmentation du dosage en HEC4 entraîne une amplification du seuil. En revanche, en augmentant le dosage de HEC1, le seuil décroît. L'apparition d'un nouveau pic dans les pâtes de ciment contenant des HEC suggère l'introduction de nouvelles forces dans le système. Les travaux existants dans la littérature suggèrent que les éthers de cellulose peuvent introduire des interactions de pontage (ou « bridging »). En s'adsorbant simultanément sur plusieurs particules, ces polymères sont à l'origine de forces attractives dans la suspension [49, 50, 51]. Ce pontage nécessite un polymère ayant une affinité avec les surfaces des particules et possédant une chaîne suffisamment longue lui permettant de s'adsorber sur deux ou plusieurs particules à la fois.

Deux types d'interactions sont ainsi introduits par les HEC dans une pâte de ciment : des interactions répulsives semblables à celles introduites par les super-plastifiants (Cf. section précédente) et des interactions attractives de type pontage. La présence simultanée de ces deux interactions peut avoir des conséquences complexes sur le comportement macroscopique de la suspension en écoulement et, de manière plus précise, sur le seuil d'écoulement. Toutefois, nous pouvons distinguer deux catégories de systèmes : ceux pour lesquels le bilan des forces introduites semble majoritairement attractif et ceux pour lesquels le bilan des forces introduites semble majoritairement répulsif. Dans le cas du HEC4, l'augmentation du seuil avec le dosage peut être expliquée par la domination des forces attractives liée au pontage. En revanche, la diminution du seuil observée dans le cas des HEC1 peut être attribuée à la domination des forces stériques répulsives.

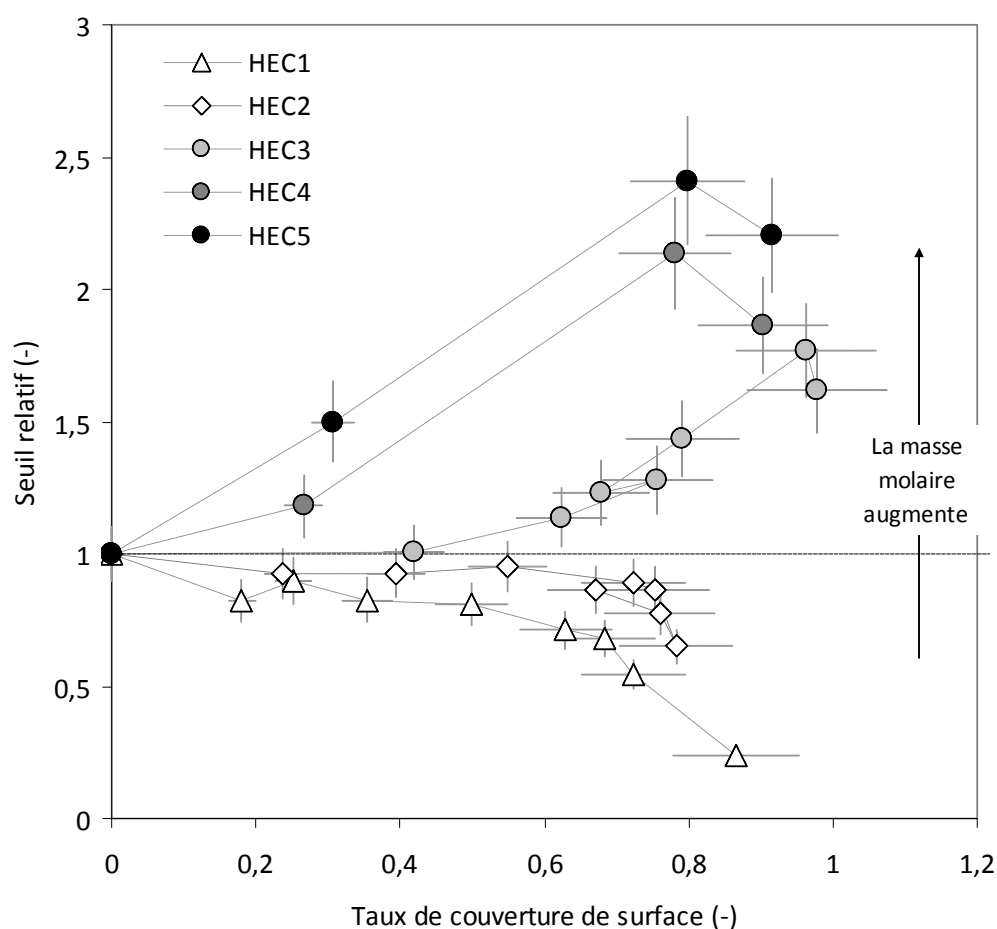


Figure 5-16. Seuil relatif en fonction du taux de couverture des surfaces

Les interactions introduites par le HEC dans une pâte de ciment et identifiées plus haut semblent être fortement dépendantes du dosage et de la masse molaire de ces polymères.

Nous traçons sur la *Figure 5-16*, le seuil relatif en fonction du taux de couverture de surface de plusieurs pâtes de ciment contenant différents HEC. Nous rappelons que les masses molaires de ces HEC varient entre 70.000 à 900.000 g/mol.

En première observation, nous notons que, alors que l'ajout d'éthers de cellulose à faibles masses molaires (*i.e.* HEC1 et HEC2) entraîne une diminution du seuil relatif, l'ajout des éthers de cellulose ayant des masses molaires plus importantes (*i.e.* HEC3, HEC4 et HEC5) est à l'origine d'une augmentation de seuil. Ces résultats suggèrent que la taille du polymère

et/ou l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé dictent le pontage du polymère. Les résultats obtenus dans la section précédente suggèrent que l'épaisseur de cette couche est du même ordre de grandeur que le rayon du polymère en solution. Au vu des résultats de la *Figure 5-16*, il semblerait ainsi qu'il existe un rayon hydrodynamique critique R_{HC} ou une longueur de chaîne critique L_C au delà desquels des forces de pontage peuvent apparaître dans le système. A partir de nos résultats, ce rayon critique est situé entre les rayons du HEC2 et HEC3 qui sont respectivement 20 nm et 40 nm ou entre les longueurs de chaîne de ces polymères qui sont respectivement entre 0,4 μm et 1,2 μm .

Les éthers de cellulose dont le rayon hydrodynamique est inférieur à R_{HC} ou dont la longueur de chaîne est inférieure à L_C , introduisent ainsi des forces majoritairement répulsives. Dans ce cas, la diminution du seuil d'écoulement est plus marquée quand le taux de couverture de surface augmente comme c'était le cas pour les PCE étudiés précédemment.

Dans le cas des éthers de cellulose dont le rayon hydrodynamique est supérieur à R_{HC} ou dont la longueur de chaîne est supérieure à L_C , les évolutions du seuil d'écoulement avec la couverture de surface semblent plus complexes.

Dans un premier régime, pour les deux polymères ayant les masses molaires les plus fortes, le seuil d'écoulement augmente quasi linéairement avec la couverture de surface. Ceci suggère que, dans ce régime, le nombre de polymères adsorbés entre deux grains de ciment ainsi que les forces de pontage associées augmentent proportionnellement à la quantité de polymère adsorbé. C'est dans ce régime que semble se situer les polymères étudiés dans [28,52].

Le seuil des systèmes contenant le polymère de masse intermédiaire HEC3 ne change pas à faible taux de couverture de surface suggérant que forces répulsives stériques et forces de pontage se compensent. Lorsque la couverture de surface augmente, les forces de pontage commencent à dominer la réponse du système. Cette transition pourrait trouver son origine dans la transition entre les régimes d'adsorption discutés au chapitre 4. Alors que la couverture de surface augmente, les interactions entre polymères voisins augmentent et la conformation du polymère à la surface change passant d'une configuration aplatie en

régime dilué à des conformations s'étendant plus dans la solution à fortes couvertures de surface [53]. Cette transition pourrait modifier la capacité d'un polymère à établir un pontage de particules voisines dans le cas de polymères dont la longueur de chaîne ou dont l'épaisseur de la couche adsorbée est de l'ordre de la distance moyenne entre particules. Ainsi, à forts taux de couverture de surface, la capacité du polymère à établir des pontages entre grains augmenterait.

Enfin, à forts taux de couverture de surface, nous constatons une diminution du seuil des pâtes de ciment contenant du HEC3, HEC4 ou HEC5. Cette diminution pourrait trouver son origine dans l'encombrement des surfaces des particules limitant les possibilités d'adsorption d'un polymère sur plusieurs particules à la fois. D'après [44], la floculation par pontage atteint ainsi un maximum lorsque le produit de la fraction des surfaces occupées par les polymères adsorbés et de la fraction des surfaces libres $\theta(1-\theta)$ est à son maximum. Ceci suggère que, lorsque la moitié des surfaces initialement disponibles à l'adsorption sont occupées $\theta = 0,5$, le pontage est maximal. Lorsque θ augmente, il devient de plus en plus difficile à un polymère adsorbé de trouver un autre site d'adsorption sur une autre particule. Tadros [44], suggère aussi qu'à fort taux de couverture de surface, une diminution du nombre de liens entre particules peut avoir lieu car l'adsorption d'un polymère sur une seule particule serait plus favorable énergétiquement dans cette situation.

Nous traçons finalement sur la *Figure 5-17* le seuil relatif en fonction du nombre moyen de polymères adsorbés par grain de ciment. Nous faisons pour cela l'hypothèse que le nombre moyen de grains de ciment est de l'ordre de d^{-3} avec d le diamètre moyen de l'ordre de 10 micromètres. Nous comparons sur cette figure les résultats obtenus dans ce travail sur des HEC avec les résultats obtenus sur le même ciment avec le même rapport E/C dans [28] pour des HPMC.

Certains auteurs [52] considèrent que les forces de pontage et l'augmentation du seuil qui en résulte sont corrélées à l'énergie nécessaire à la désorption d'un polymère d'une des surfaces sur lesquelles il s'est attaché. Le polymère se désorberait dès lors que la perte d'entropie qu'il subit, liée à l'extension de sa chaîne lors du déplacement des grains de ciment pendant la mise en écoulement du système, devient supérieure à son gain d'énergie

par adsorption. Ceci suggère que l'augmentation du seuil par ces polymères dépendrait au premier ordre de leur affinité avec les surfaces et de leur conformation à la surface des particules. Les résultats de la *Figure 5-17* ne vont pas dans ce sens puisque les HPMC testés qui ont des affinités largement inférieures à celles des HEC avec la surface des grains de ciment pour des masses molaires du même ordre de grandeur sont à l'origine d'une augmentation du seuil de la pâte similaire.

Ceci suggère que l'énergie de désorption est un paramètre de second ordre face à la masse molaire (*i.e.* la longueur de la chaîne) ou le dosage. L'affinité ne joue ainsi un rôle dans le pontage qu'en imposant la quantité de polymères adsorbés à même de créer des liens entre les grains de ciment. Ceci rejoint la description dimensionnelle que fait De Gennes [54] des forces de pontage comme des forces n'impliquant que l'élasticité des chaînes adsorbés simultanément sur plusieurs surfaces.

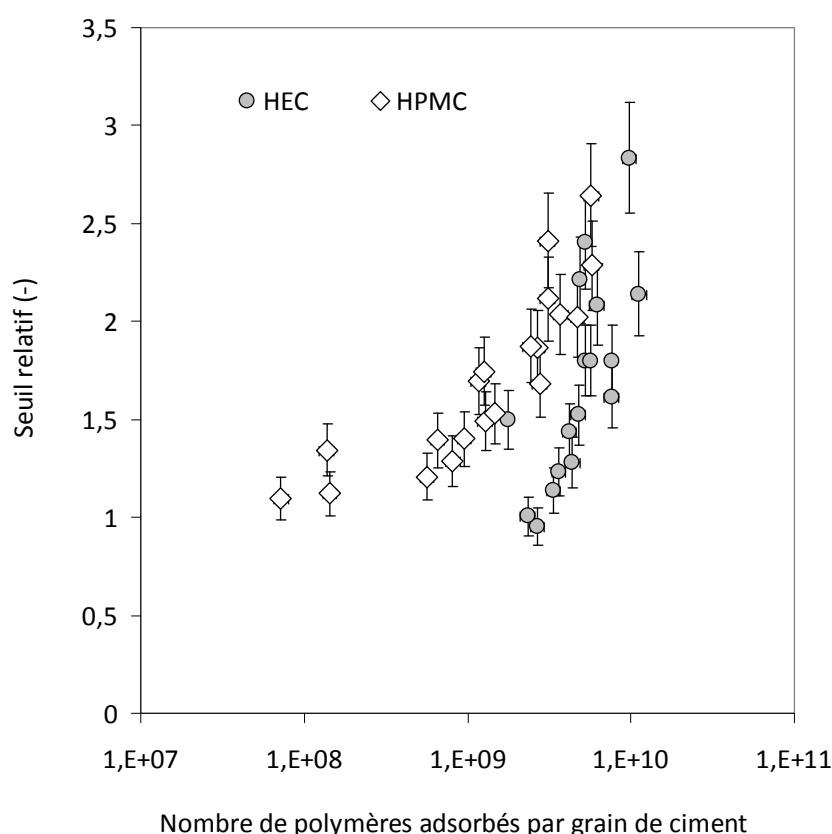


Figure 5-17. Seuil relatif en fonction du nombre moyen de polymères adsorbés par grain de ciment pour des HEC et des HPMC.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé, à partir de la littérature, les origines physiques microscopiques du comportement rhéologique d'une pâte de ciment en montrant l'implication des différentes interactions entre les particules de ciment.

A partir de ce cadre théorique, nous avons identifié, dans le cas où les polymères n'introduisent pas de nouvelles forces dans le système et ne modifient pas les forces dominantes existantes, deux paramètres principaux pouvant être ajustés par l'ajout de polymères et entraîner des changements majeurs dans la rhéologie d'une pâte de ciment standard. Ces paramètres sont la distance inter-particulaire H (caractéristique de l'état de floculation et qui conditionne à la fois la contribution colloïdale et la contribution visqueuse) et la viscosité du fluide interstitiel.

Par ailleurs, nous avons illustré, à partir de nos mesures de rhéologie sur pâtes adjuvantées pour des polymères variés, les conséquences de l'introduction d'un polymère sur H et μ_0 et sur le comportement du système en écoulement.

Finalement, nous avons illustré les limites du cadre théorique ci-dessus dans le cas spécifique de l'introduction de forces n'existant pas dans une pâte de ciment non adjuvantées : les forces de pontage. Nous avons alors discuté les évolutions de la contrainte seuil d'écoulement de nos pâtes en fonction des paramètres moléculaires des molécules à l'origine de ces forces de pontage.

5.4 Références

-
- [1] N. Roussel, A. Lemaître, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 77–84.
 - [2] R.J. Flatt, Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Mater.Struct.* 27 (2004) 289–300.
 - [3] H.F.W. Taylor (1990), *Cement chemistry*, Ed. London Academic Press.

-
- [4] C. Famy, K. Scrivener, A.K. Crumbie (2002), What causes differences of C-S-H grey level in backscattered electron images ?, *Cement and Concrete Research*, vol. 32 (9), pp. 1465-1471
- [5] E. Gallucci, P. Mathur, K. Scrivener (2008), Microstructural studies of early age hydration of OPC using TEM, 12th International Congress on the Chemistry of Cement.
- [6] H. Terasse-Viallis, A. Nonat, Petit J.C. (2001), Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, pp. 58-65.
- [7] M. Yang, C.M. Neubauer, H.M. Jennings (1997), Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions, *Advanced Cement Based Materials*, vol. 5, pp. 1-7.
- [8] L. Nachbaur, P.C. Nkinamubanzi, A. Nonat, J.C. Mutin (1998), Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 202 (2), pp. 261-268.
- [9] P. Coussot, C. Ancey (1999), Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes, *Physical Review E*, pp. 4445-4457
- [10] R.J. Flatt, Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 399–408.
- [11] R.J. Flatt, P. Bowen, Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: domain of validity of linearized Poisson– Boltzmann equation for non-ideal electrolytes, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 781 – 791
- [12] C.M. Neubauer, M. Yang, H.M. Jennings (1998), Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions: effects of admixtures, *Advanced cement based materials*, vol. 8, pp. 17– 27.
- [13] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahar (1997), Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers in concrete, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80 (10), pp. 2667–2671.
- [14] R.J. Flatt, P. Bowen, Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL), *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (4) (2007) 1038–1044.
- [15] R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: a yield stress model for suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1244–1256.
- [16] J. Hot, H. Bessaies-Bey, C. Brumaud, M. Duc, C. Castella, N. Roussel, Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 63 (2014) 12–19.
- [17] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 148–157.
- [18] P. Coussot, E. Guyon, *Rhéophysique : La matière dans tous ses états*, edited by EDP Sciences (2012)
- [19] I.M. Krieger, T.J. Dougherty (1959), A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Transaction of the Society of Rheology*, vol. 3, pp. 137-152.
- [20] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 1306–1314.
- [21] S. Mansoutre, P. Colombet, H. Van Damme, Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1441–1453.

-
- [22] A. Lemaitre, J.N. Roux, F. Chevoir (2010), What do dry granular flows tell us about rheology of dense suspensions ?, *Rheologica Acta*, vol. 48, pp. 925-942.
- [23] M. Daimon, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 103–109.
- [24] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 37–50.
- [25] Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, U. Mäder, J. Widmer, et al., Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement paste, in: *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Monterrey, Mexico, 1999: pp. 387–402
- [26] R.J. Flatt, Chap. 7 — Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Underst. Rheol. Concr*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [27] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 937–944.
- [28] C. Brumaud, *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*. (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2011.
- [29] M. Cyr, C. Legrand, M. Mouret, Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1477–1483.
- [30] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cement and Concrete Research.* 38 (2008) 1306–1314.
- [31] Q.D. Nguyen, D.V. Boger (1985), Direct yield stress measurement with the Vane method, *Journal of rheology*, vol. 29 (3), pp. 335-347.
- [32] G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts (2006). Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging, *Journal of Rheology*, vol. 50, pp. 259-292.
- [33] C. Baravian, A. Lalante, A. Parker (2002), Vane rheometry with a large, finite gap, *Applied Rheology*, vol. 12, pp. 81-87.
- [34] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, J.B. Faisant (1999), Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *Journal of Rheology*, vol. 43, pp. 415-433.
- [35] P. Estelle, C. Lanos, A. Perrot, S. Amziane (2008), Processing the vane shear flow data from Couette analogy, *Applied Rheology*, vol. 18, pp. 34037-34481.
- [36] J. Hot, *Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraineurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires*, (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2013.
- [37] M. Daimon, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies, *Cement and Concrete Research.* 9 (1979) 103–109.
- [38] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research.* 27 (1997) 37–50.

-
- [39] Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, U. Mäder, J. Widmer, et al., Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement paste, in: Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, RILEM Publications, Monterrey, Mexico, 1999: pp. 387–402
- [40] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, *Langmuir* 25 (2008) 845–855.
- [41] A. M. Kjeldsen, R. J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cem. Conc. Res.* 36 (2006) 1231–1239
- [42] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cement and Concrete Research.* 38 (2008) 1306–1314.
- [43] PG. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics.* Ithaca, NY: Cornell University Press; 1979.
- [44] Th. F. Tadros, *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*, 2012, Ed. Wiley.
- [45] J. Pourchez, *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire.* (PhD thesis) Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, France, 2006.
- [46] J. Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot, Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 179–188.
- [47] Flatt R.J., (2004), Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 399–408.
- [48] R.J. Flatt, I. Schober, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Understanding the Rheology of Concrete*, Woodhead Publishing, 2012.
- [49] E. Dickinson, L. Eriksson (1991), Particle flocculation by adsorbing polymers, *Advances in Colloid Interface Science*, vol. 34, pp. 1-29.
- [50] J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe (1998), Mechanism and strength of polymer bridging flocculation, *Physical Review Letters*, vol. 81 (26), pp. 5840-5843
- [51] K. Muhle (1987), The effect of mechanical forces on adhesive strength in bridging flocculation, *Colloids and Surfaces*, vol. 22 (2), pp. 237-248.
- [52] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, *Cellulose ethers and yield stress of cement pastes*, *Cement and Concrete Research* 55 (2014) 14–21
- [53] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)
- [54] P.G. de GENNES, *POLYMERS AT AN INTERFACE; A SIMPLIFIED VIEW*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 27 (1987) 189-209

Chapitre 6

Compétition d'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment

Chapitre 6 : Compétition d'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment

Après un rappel des quelques rares études de compétition d'adsorption entre polymères dans les matériaux cimentaires et de la littérature plus conséquente dans le domaine générique des polymères aux interfaces, nous présentons dans ce chapitre le développement du protocole expérimental nous permettant de distinguer les adsorptions respectives de deux polymères sur une même surface et ainsi d'étudier leur compétition d'adsorption.

Nous illustrons alors la compétition d'adsorption et l'utilisation potentielle qui peut être faite de cette technique dans trois cas : celui d'une compétition entre un PCE et des ions sulfates, celui d'une compétition entre un PCE et un retardateur NG et, enfin, celui d'une compétition entre un PCE et un HEC.

6.1 Compétition d'adsorption dans la littérature

Une source majeure de difficulté lors de l'intégration d'un ou plusieurs polymères dans un matériau cimentaire réside dans la compétition d'adsorption entre les polymères ou entre les polymères et les ions présents dans la solution interstitielle. Les gagnants de cette compétition occuperont les sites d'adsorption à la surface des grains de ciment alors que les autres espèces resteront dans la solution interstitielle.

Un exemple qui a été longuement étudié dans la littérature des matériaux cimentaires est la compétition entre les ions sulfates et les fluidifiants de type PCE [1]. En s'adsorbant à la

surface des particules de ciment, ces ions limitent l'adsorption des PCE et diminuent par conséquent leur couverture de surface et ainsi leur efficacité. Flatt *et al.* [2], ont proposé un paramètre noté SSP (*Sulfate Sensitivity Parameter*) qui caractérise la sensibilité de l'adsorption des PCE aux fluctuations de concentration en sulfates. En le reliant aux paramètres moléculaires du polymère, ils proposent un moyen d'estimation du résultat et des conséquences de ce type de compétition d'adsorption.

Par ailleurs, Plank *et al.* [3] ont constaté une perte des performances d'un PCE en présence d'un retardateur de prise (Trisodium citrate). Leurs résultats suggèrent de plus, qu'en augmentant la densité de charge du PCE, l'adsorption du PCE n'est plus affectée par la présence du retardateur. Ils montrent ainsi que la densité de charge des PCE est un paramètre clé pouvant contrôler le résultat de la compétition d'adsorption.

Dans [4], Plank *et al.* ont étudié la compétition d'adsorption entre un agent de viscosité (Welan Gum) et un rétenteur d'eau (N,N-diméthylacrylamide and 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonic acid) utilisés dans la formulation des ciments dédiés à la cimentation des puits de pétrole. Cette étude met en avant un autre paramètre impliqué dans la compétition d'adsorption : la nature chimique du groupe d'ancrage. Ces auteurs expliquent la perturbation de l'adsorption du rétenteur d'eau en présence de Welan Gum par une affinité des fonctions carboxylate présentes dans le Welan Gum avec les ions calcium supérieure à celle des groupes sulfonates présents dans le rétenteur d'eau.

La littérature classique des polymères aux interfaces [5] suggère que le résultat de la compétition d'adsorption est dicté par les mêmes principes que l'adsorption du polymère seul. Ainsi, à l'équilibre, le polymère qui, en s'adsorbant, minimise le plus l'énergie libre du système est celui qui s'adsorbe en priorité. Le polymère ayant une affinité plus faible ne s'adsorbe alors que s'il reste des sites libres à la surface d'adsorption pouvant l'accueillir. Il n'y a donc pas toujours un gagnant adsorbé et un perdant restant dans la solution interstitielle. Toutefois, selon le taux de couverture de surface, cette compétition peut être plus au moins marquée et son résultat plus ou moins drastique.

De façon à rentrer dans le détail de cette compétition, nous distinguons ici trois cas étudiés dans la littérature.

Compétition d'adsorption entre un polymère et une molécule ou un ion

La désorption du polymère par un ion ou une molécule est possible si l'affinité de cette espèce est supérieure à l'énergie d'adsorption d'un segment du polymère (*segmental adsorption energy*) noté χ_s (pour plus de détails, Cf. chapitre 4). Dans ce cas, une augmentation de la concentration de ces molécules ou ions peut entraîner la désorption graduelle des segments du polymère jusqu'à sa désorption totale. [6,7,8,9]. Cohen stuart *et al.* [6,7] proposent, à partir de ce principe, une méthode pour déterminer l'énergie d'adsorption d'un segment de polymère χ_s , en mesurant la concentration critique des molécules nécessaire à sa désorption totale. A partir d'une équation décrivant l'équilibre d'adsorption, le paramètre χ_s , peut être déterminé en fonction de l'énergie d'adsorption de la molécule et des paramètres d'interaction de Flory Huggins des espèces présentes.

Compétition d'adsorption entre polymères ayant différentes masses molaires

Une telle compétition d'adsorption peut être observée dans le cas de polymères polydisperses [10 ,11]. D'après Fleeer *et al.* [5], à l'équilibre d'adsorption, les polymères à fortes masses molaires s'adsorbent plus que les polymères ayant des masses molaires plus faibles. Contrairement à ce qu'on serait amené à penser, cette différence d'adsorption n'est pas due au nombre des groupes d'ancrage qui augmente avec la masse molaire du polymère avantageant son adsorption [5]. En réalité, dans le cas où les sites d'adsorption sont couverts d'une manière équivalente de polymères ayant des masses molaires différentes, l'énergie d'adsorption totale liée à l'interaction entre les groupes d'ancrages et les sites par unité de surface n'est pas affectée par la masse molaire des polymères. Cependant, la perte d'entropie liée à l'adsorption de ces polymères est beaucoup moins prononcée dans le cas des polymères à fortes masses molaires. Cet aspect favorise ainsi l'adsorption d'un polymère de forte masse molaire à l'équilibre. Les aspects cinétiques (*i.e.* la diffusion plus rapide des molécules de petite taille par exemple) peuvent cependant favoriser l'adsorption des

polymères de faibles masses molaires sur des temps d'observations trop courts pour atteindre l'équilibre.

Compétition d'adsorption entre polymères ayant différents paramètres d'adsorption χ_s

Dans le cas où la seule différence entre deux polymères est le paramètre χ_s , c'est le polymère ayant l'affinité la plus importante qui s'adsorbe en priorité. Une faible variation dans la valeur de ce paramètre est suffisante pour entraîner la désorption totale du polymère ayant l'affinité la plus faible [5].

Toutefois, lorsqu'il s'agit d'étudier la compétition d'adsorption entre deux polymères ayant des structures chimiques différentes, il est beaucoup plus difficile d'anticiper le résultat. En essayant de comparer les énergies d'adsorption des polymères (Cf. chapitre 4) et de faire un classement, nous nous rendons rapidement compte que la comparaison directe n'est possible que si tous les polymères occupaient le même nombre de site. De plus, ce qui rend cette comparaison encore plus délicate, est qu'un polymère adsorbé peut laisser beaucoup de sites inoccupés sur la surface qu'il couvre [2]. Selon la taille de la deuxième espèce adsorbante, ces sites peuvent être plus au moins accessibles.

6.2 Matériaux et protocoles

6.2.1 Préparation des pâtes de ciment

La préparation des pâtes de ciment se fait en plusieurs étapes. La première étape est commune à toutes les pâtes étudiées dans la suite. La poudre de ciment et 80% de l'eau totale sont initialement homogénéisées manuellement et ensuite mixées durant 1 minutes à l'aide du Turbo-Test Rayneri VMI mixer à une vitesse de 840 tpm (tours par minute). Selon les acteurs de la compétition d'adsorption étudiés, la deuxième étape notamment les dosages des polymères et les ordres de d'ajout varient.

- Compétition PCE1 et sulfates

Le polymère et les sulfates (ajoutés sous forme de sulfate de sodium Na_2SO_4) dissous chacun dans 10% de l'eau totale sont ajoutés au système 15 minutes après le premier contact entre la poudre de ciment et l'eau. La pâte de ciment est ensuite mixée durant 1 minute. Après 15 minutes de repos, l'échantillon est finalement mixé pendant 1 minute.

- Compétition PCE1 et NG

Le PCE1 dissous dans 10% de l'eau totale est ajouté au système 15 minutes après le premier contact entre la poudre de ciment et l'eau. La pâte de ciment est ensuite mixée durant 1 minute. Après 10 minutes de repos, le NG dissous dans 10% de l'eau totale est ajouté au système. Après 10 minutes de repos, l'échantillon est finalement mixé pendant 1 minute.

- Compétition PCE1 et HEC5

Le HEC5 dissous dans 10% de l'eau totale est ajouté au système 15 minutes après le premier contact entre la poudre de ciment et l'eau. La pâte de ciment est ensuite mixée durant 1 minute. Après 10 minutes de repos, le PCE1 dissous dans 10% de l'eau totale est ajouté au système. Après 10 minutes de repos, l'échantillon est finalement mixé pendant 1 minute.

La dernière étape de préparation est commune à tous les polymères. Pour les essais d'adsorption, la pâte de ciment est centrifugée à une accélération de 1000 g durant 10 minutes pour extraire le fluide interstitiel. Avant toute mesure de DLS, le fluide récupéré est traité en suivant le protocole de préparation des solutions décrit dans la section 6.2.2.2.6.

Pour les essais rhéologiques, la pâte de ciment est directement placée dans la cuve du rhéomètre. Toutes les pâtes de ciment ont été préparées à un même rapport massique $E/C = 0,4$. Toutes les préparations d'échantillons ont été faites à 20 °C.

6.2.2 Protocole de mesure d'adsorption

L'adsorption des polymères est déterminée par la méthode de mesure de déplétion qui fait l'hypothèse que la différence entre la concentration initiale de polymère ajouté dans la suspension et la concentration du polymère restant après contact avec le ciment est uniquement due à l'adsorption. L'ajout différé de nos polymères nous permet de nous rapprocher de cette hypothèse. Lorsqu'un seul polymère est introduit dans la pâte de ciment, son adsorption peut être déterminée en quantifiant la concentration du polymère restant en solution par une mesure de TOC décrite au chapitre 4. Cette mesure ne permet cependant pas de déterminer les concentrations respectives d'un mélange de deux polymères. Pour étudier la compétition d'adsorption entre deux polymères, il faut donc développer un protocole permettant la quantification de deux fractions de polymères mélangés. A cet effet, nous avons développé un protocole de mesure à la DLS permettant d'analyser une solution contenant deux polymères et de distinguer entre les deux espèces présentes.

6.2.2.1 TOC

Nous utilisons l'analyseur de carbone organique total (Shimadzu) en suivant le même protocole de mesure décrit dans le chapitre 4.

6.2.2.2 DLS

6.2.2.2.1 Principe de mesure

Nos mesures de diffusion dynamique de la lumière sont réalisées avec le même appareil Zetasizer Nano S de Malvern Instruments utilisé pour déterminer les rayons hydrodynamiques des polymères en solution dans le chapitre 2.

Nous rappelons que la mesure de la diffusion de la lumière permet d'accéder à une distribution de taille de particules ou de polymères en suspension sur une plage allant de quelques nanomètres à quelques microns. Il est par ailleurs possible de corrélérer l'aire du pic de l'intensité diffusée par un polymère à sa concentration en solution. La quantification de la concentration des polymères en solution se fait alors à l'aide de courbes d'étalonnage.

Pour déterminer la concentration d'un mélange de deux polymères en solution, il suffit de déterminer l'intensité diffusée par chaque polymère (*i.e.* aire de chaque pic caractéristique de la distribution de taille) et de se référer aux courbes d'étalonnage pour obtenir les concentrations respectives.

Dans cette méthode, la distinction entre les différents polymères se ainsi fait à partir de leurs distributions de taille en solution. Par conséquent, nous ne pouvons l'appliquer que lorsque les rayons hydrodynamiques des polymères sont suffisamment différents.

Une fois que les concentrations des deux polymères restants en solution sont déterminées, les quantités de polymères adsorbés sont obtenues en faisant la différence entre les concentrations introduites initialement et les concentrations des polymères restants en solution.

Nous utilisons dans la suite cette méthode pour étudier la compétition d'adsorption entre le PCE1 et le HEC5. Cependant, la DLS ne nous permet pas de déterminer la concentration du sodium gluconate en solution car la taille de cette molécule est située à la limite de la plage de mesure de la DLS.

Pour étudier la compétition d'adsorption entre le PCE1 et le Sodium gluconate NG, nous combinons alors l'utilisation de la DLS et du TOC. La DLS nous donne accès à la concentration du PCE1 en solution. En convertissant cette concentration en équivalent carbone et en la soustrayant à la quantité de carbone total obtenue pour la solution contenant les deux polymères, nous obtenons la quantité de carbone issue du NG. Grâce aux courbes d'étalonnage du TOC, nous obtenons la concentration de NG en solution.

Pour valider le protocole de mesure d'adsorption à la DLS, nous procédons dans la suite à plusieurs vérifications.

6.2.2.2.2 Courbes d'étalonnage

Nous traçons sur la Figure 6-1 les distributions de taille en intensité d'une solution de PCE1 et d'une solution de HEC5 obtenues par DLS. Le premier pic, autour de 4nm, correspond au PCE1 tandis que le deuxième pic, autour de 60nm, correspond au HEC5. L'aire de chaque pic correspond à l'intensité diffusée par les pelotes de polymères et peut être corrélée à la concentration du polymère en solution. Les courbes d'étalonnage sont obtenues en analysant des solutions de polymères à différentes concentrations et en traçant l'intensité diffusée en fonction du dosage en polymère.

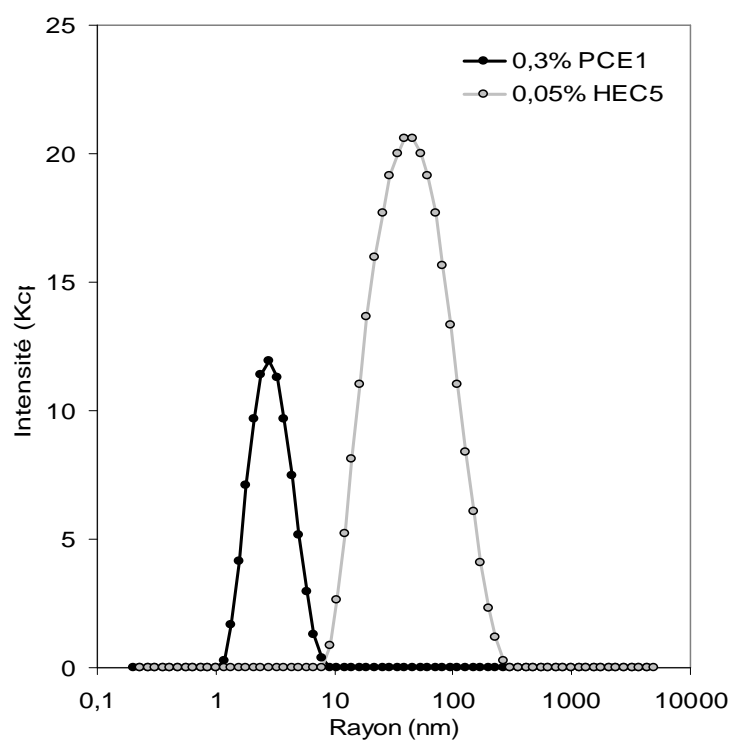


Figure 6-1. Distribution de taille en intensité d'une solution de 0.3% PCE1 et d'une solution de 0.05% HEC5

Nous traçons sur la Figure 6-2, les courbes d'étalonnage du HEC5 et du PCE1. Ces courbes montrent que l'intensité diffusée est proportionnelle au dosage en polymère. Les dosages des polymères sont imposés par la plage de fonctionnement normale de la DLS. Cette plage de mesure varie selon la taille du polymère en solution (Cf. chapitre 2). Nous rappelons qu'au dessous d'un dosage critique, la solution est très diluée et aucun signal ne peut être

déecté par la DLS alors que, au dessus d'un autre dosage critique (de l'ordre de c^*), la mesure peut être perturbée par un enchevêtrement éventuel des chaînes du polymère. Ces contraintes de mesure limitent les concentrations de polymères que nous pouvons explorer. Pour le PCE1, la limite inférieure de concentrations, de l'ordre de 0.05% est très contraignante et il est difficile d'obtenir une isotherme d'adsorption complète dans une pâte de ciment ayant un rapport eau sur ciment de 0,4. En revanche, les limites de concentrations supérieures peuvent être surmontées en procédant à des dilutions. Dans ce cas, une attention particulière doit être portée à la solution de dilution. Tout changement dans la composition de la solution peut affecter l'affinité du polymère avec le solvant et induire des changements de conformation (Cf. chapitre 2).

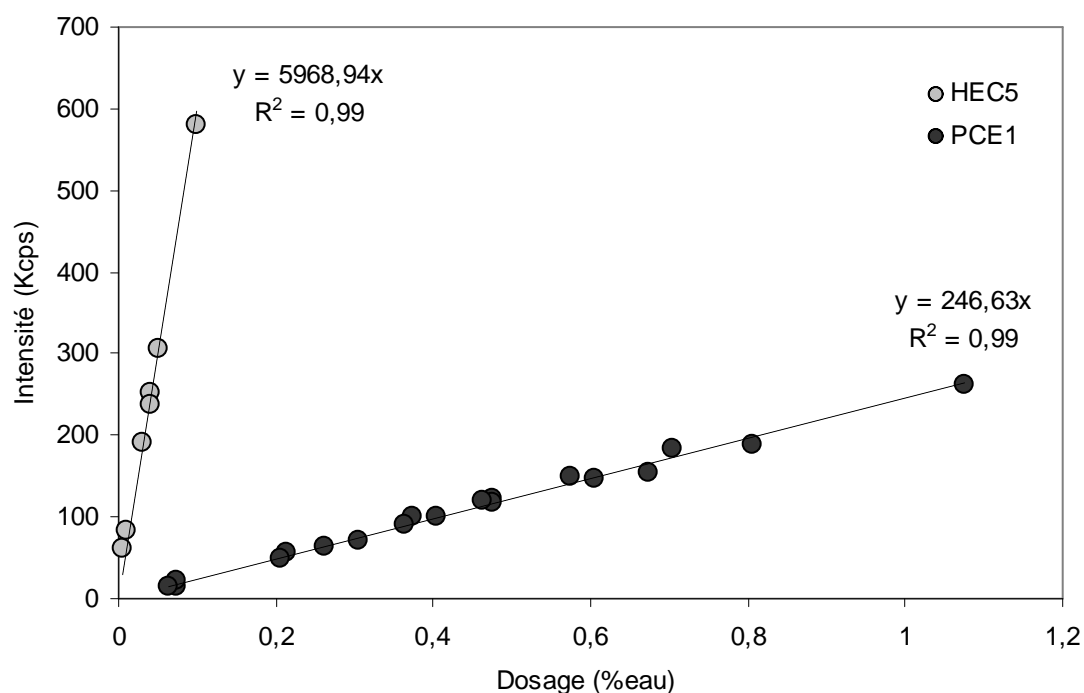


Figure 6-2. Courbes d'étalonnage du PCE1 et HEC5

6.2.2.2.3 Vérification de la compatibilité des polymères

Nous vérifions dans ce paragraphe que les polymères étudiés ici restent stables en présence l'un de l'autre. Nous vérifions ainsi que, une fois mélangés, l'intensité diffusée par chaque famille de polymère (aire du pic) reste identique à l'intensité diffusée par les polymères lorsqu'ils sont seuls en solution.

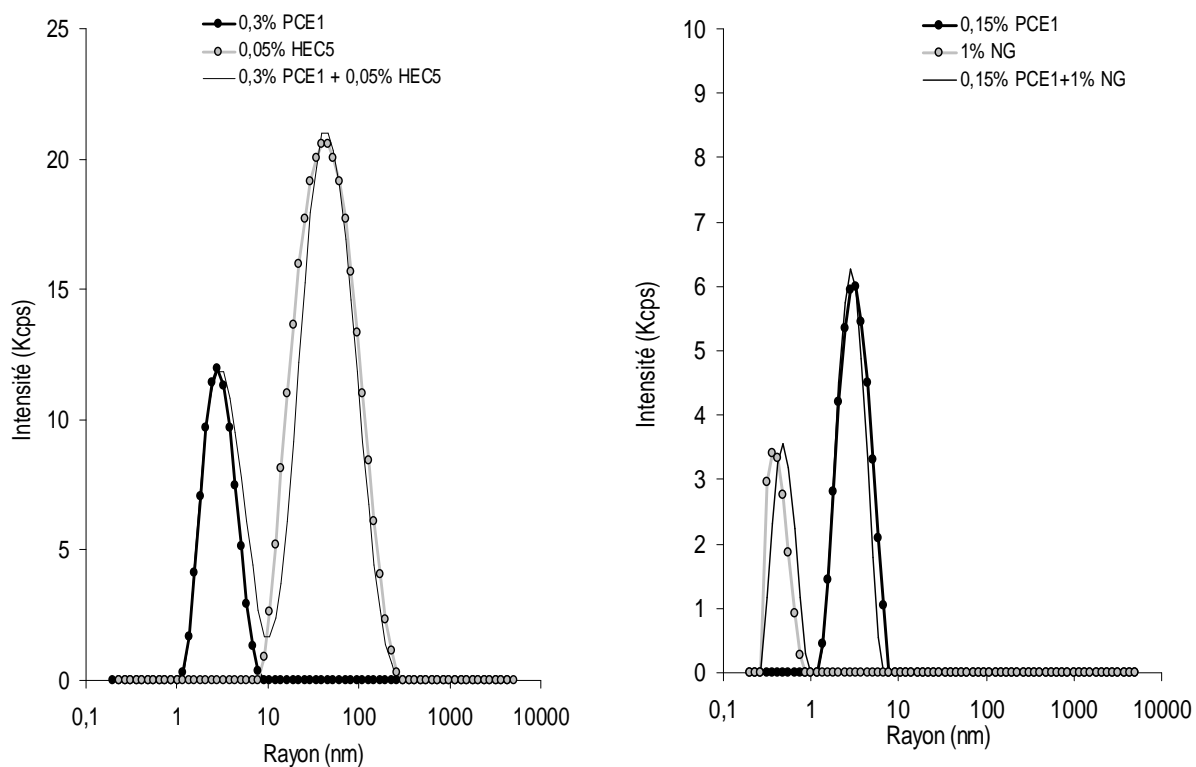


Figure 6-3. Distribution de taille en intensité d'une solution de PCE1, de HEC5 et de PCE1+HEC5 (gauche) et d'une solution de PCE1, de NG et de PCE1+NG (droite)

A cette fin, nous préparons des solutions contenant des polymères seuls et des solutions contenant un mélange des deux polymères à tester. Les solutions sont préparées suivant la même procédure de préparation des solutions des courbes d'étalonnage présentée dans 6.2.2.2.6.

Nous traçons sur la *Figure 6-3 (gauche)*, la distribution de tailles en intensité d'une solution contenant 0.3% PCE1, celle d'une solution contenant 0.05% HEC5 et celle d'une solution contenant les deux polymères aux mêmes dosages. Nous traçons aussi sur la *Figure 6-3 (droite)*, la distribution de tailles en intensité d'une solution contenant 0.15% PCE1, d'une solution contenant 1% NG et celle d'une solution contenant les deux polymères aux mêmes dosages. En comparant les intensités diffusées par les solutions contenant les polymères seuls et celles contenant les polymères mélangés, nous concluons que les polymères testés ici n'interagissent pas en solution et que la quantification des concentrations respectives de ces polymères est possible.

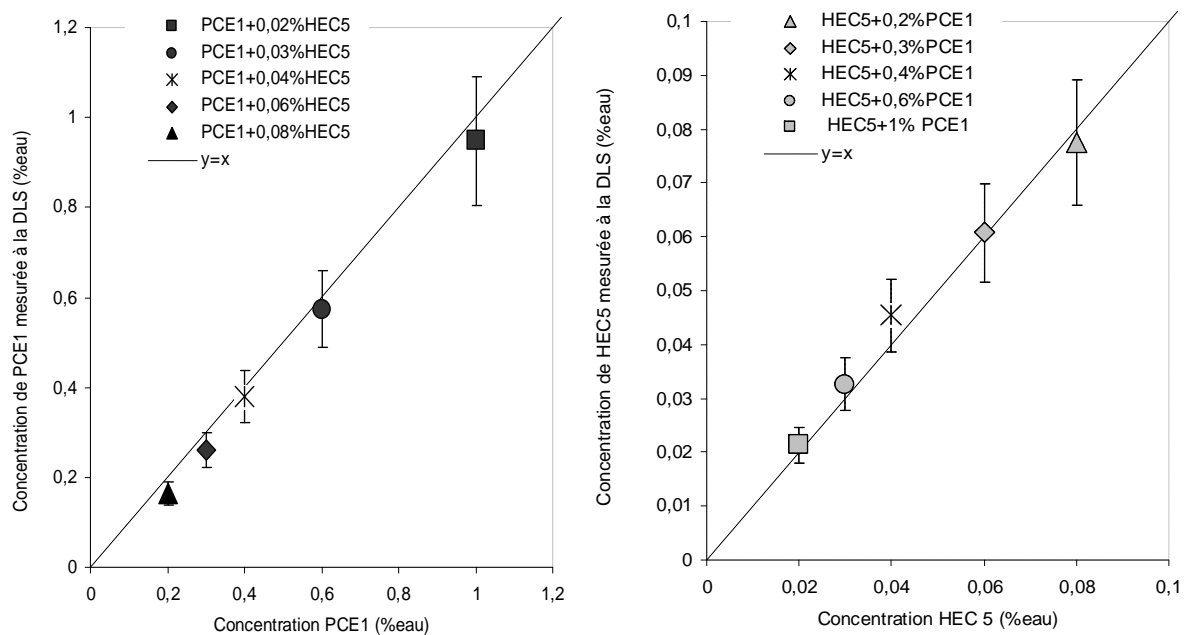


Figure 6-4. Concentrations des PCE1 (gauche) et HEC5 (droite) mesurées à la DLS en fonction des concentrations réelles de la solution

Pour confirmer cette méthode et valider ce protocole sur une large plage de concentrations de polymères, nous avons préparé cinq solutions contenant différents dosages de PCE1 et de HEC5. Une fois analysés à la DLS, nous comparons les concentrations obtenues par ce protocole aux concentrations réelles de ces polymères (Cf. Figure 6-4). Les résultats obtenus montrent que les concentrations déterminées à la DLS correspondent aux concentrations de polymères initialement introduits.

6.2.2.2.4 Effet de la Polydispersité des polymères sur le protocole de mesure

La polydispersité des polymères testés ici peut limiter la validité de ce protocole. En effet, un polymère poly-disperse peut être considéré comme un mélange de polymères ayant différentes masses molaires. Des différences d'adsorption entre ces fractions peuvent entraîner un changement de la distribution de taille en intensité par rapport à celle de l'étalonnage. Comme l'intensité diffusée par les particules dépend considérablement de leurs tailles, les changements de distribution de tailles peuvent rapidement entraîner des erreurs d'estimation de la concentration en solution. Comme développé dans le chapitre 4 et rappelé au début de ce chapitre, nous nous attendons à ce que les polymères ayant les

masses molaires les plus importantes s'adsorbent préférentiellement. A partir de mesures de SEC (chromatographie à exclusion stérique) et de HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance), Flatt *et al.* [10] et Winnefeld *et al.* [11] ont ainsi montré que les fractions de PCE ayant les faibles masses molaires s'adsorbent moins que les fractions de PCE ayant des masses molaires les plus importantes.

Pour étudier cet effet de plus près sur les polymères analysés ici, nous traçons sur la *Figure 6-5* les distributions de taille en intensité du HEC5 et PCE1 avant et après le contact avec la pâte de ciment.

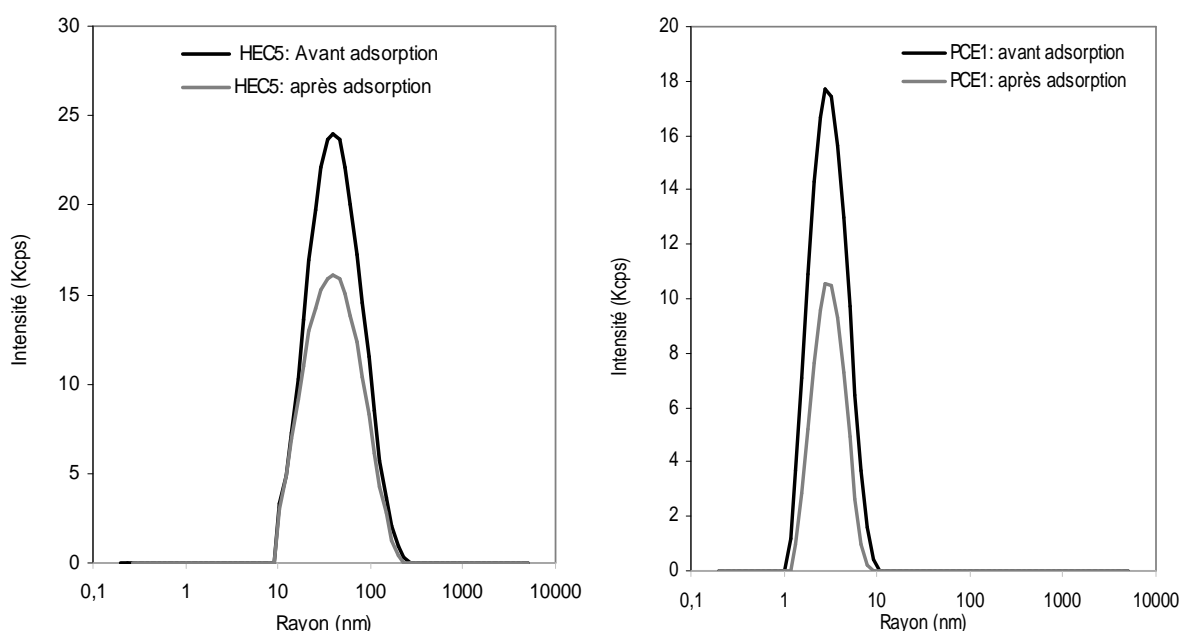


Figure 6-5. Distributions de taille en intensité de 0.1% de HEC5 avant et après contact avec la pâte de ciment (gauche) et de 0.8% de PCE1 avant et après contact avec la pâte de ciment (droite)

Comme attendu, l'intensité diffusée (i.e. aire du pic) diminue après l'adsorption des polymères suggérant une diminution de la concentration des polymères en solution liée à l'adsorption. Par ailleurs, nous notons que la position du pic ne change quasiment pas après adsorption et que la distribution de taille en intensité des polymères restants en solution est équivalente à la distribution avant l'adsorption du polymère.

Ces résultats suggèrent que, dans le cas des polymères étudiés ici, les différentes fractions des polymères s'adsorbent de la même façon et aucun effet de la polydispersité n'est

observé. Pour confirmer ce résultat nous comparons dans la suite les isothermes d'adsorption du HEC5 et du PCE1 obtenus par le TOC et par la DLS.

6.2.2.2.5 Comparaison des isothermes d'adsorption obtenues par TOC et DLS

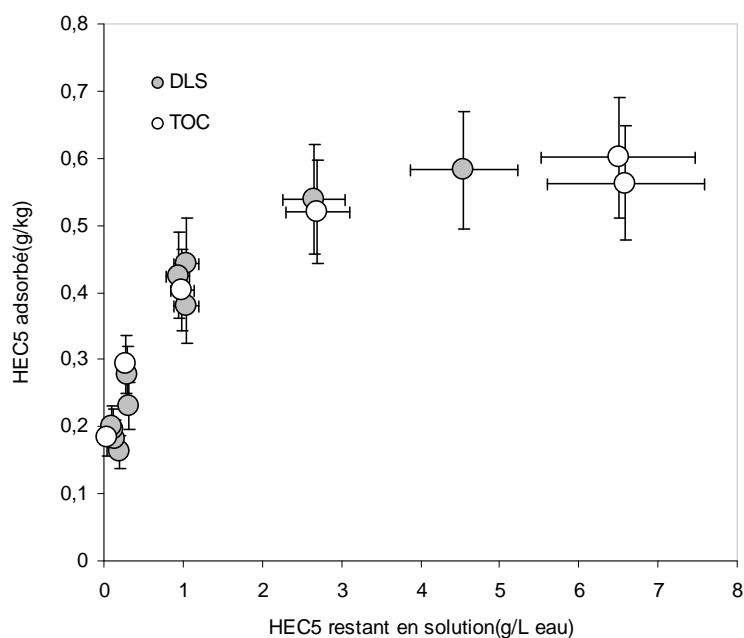


Figure 6-6. Comparaison des isothermes d'adsorption du HEC5 obtenus par le TOC et la DLS

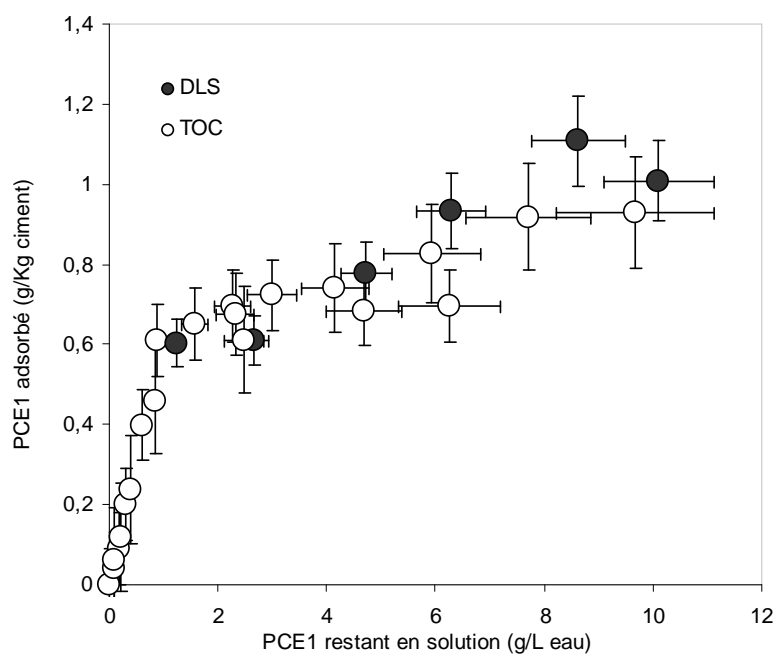


Figure 6-7. Comparaison des isothermes d'adsorption du PCE1 obtenus par le TOC et la DLS

Nous traçons sur la Figure 6-6 et la Figure 6-7 les isothermes d'adsorption obtenus par TOC et par DLS du HEC5 et PCE1 respectivement. Nous obtenons les mêmes isothermes d'adsorption par les deux méthodes. Cependant, comme évoqué précédemment, la plage de mesure de la DLS nous empêche d'étudier l'adsorption du PCE1 à faibles dosages.

6.2.2.2.6 Préparation de l'échantillon

Nous montrons dans ce paragraphe qu'un traitement du fluide interstitiel à l'acide est nécessaire pour observer le pic d'intensité à la DLS correspondant au polymère étudié. Nous traçons sur la Figure 6-8, la distribution de taille en intensité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment contenant des PCE1 ayant subi deux traitements différents. Les deux traitements correspondent respectivement à une dilution à l'eau distillée et à l'acide (HCl 0.1M).

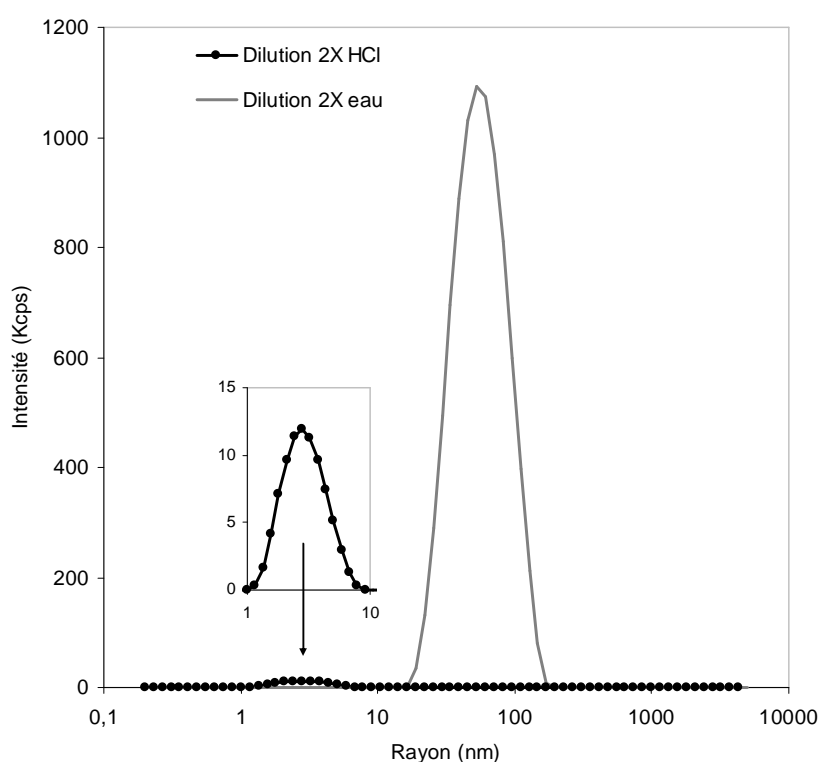


Figure 6-8. Effet de l'acide sur la distribution de taille en intensité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment contenant des PCE1

En première observation nous constatons l'absence de pic de PCE1 dans la solution diluée à l'eau. Dans ce cas, la réponse du système est dominée par un pic de l'ordre de 100 nm. Toutefois, en diluant le fluide interstitiel à l'acide, nous constatons une disparition de ce pic dominant et l'apparition du pic de PCE1. Ce résultat est en concordance avec les changements d'opacité que subit l'échantillon après le traitement à l'acide. En effet, le fluide interstitiel initialement récupéré est opaque suggérant la présence de particules dispersées suite à l'ajout du super-plastifiant. A l'ajout de l'acide qui provoque une dissolution des particules de ciment en suspension, l'échantillon devient transparent. En parallèle, les fluides interstitiels récupérés après l'adsorption du HEC5 sont transparents et nous n'avons pas besoin de les traiter à l'acide pour faire disparaître les impuretés. Dans notre protocole final, nous choisissons d'imposer le traitement suivant à tous les échantillons étudiés.

Traitement du fluide interstitiel

Après centrifugation de la pâte de ciment, le fluide interstitiel récupéré est dilué deux fois à l'acide HCl (0,1M) pour enlever les particules inorganiques. Avant de placer la solution dans la cuvette de mesure DLS, celle-ci est filtrée à travers un filtre de 0,45 μm en polypropylène.

Préparation des solutions d'étalonnage

Une attention particulière doit être portée à la préparation des solutions d'étalonnage. Les échantillons étalons doivent avoir la même composition que les fluides interstitiels récupérés après l'adsorption des polymères. Nous avons préparé plusieurs échantillons de PCE1 et HEC5 dans deux solutions A et B et nous avons comparé la valeur de l'intensité diffusée. Les compositions de ces solutions sont réunies dans le Tableau 6-1.

Solutions	Compositions
Solution A	Solution interstitielle d'une pâte de ciment (E/C=0,4)
Solution B	Solution interstitielle d'une pâte de ciment (E/C=0,4) + dilution 2X HCl

Tableau 6-1 Composition des différentes solutions d'étalonnage

Nous traçons sur la *Figure 6-9* les courbes d'étalonnage du PCE1 et HEC5 dans ces deux solutions. Nous ne notons pas de différences majeures entre les courbes d'étalonnage obtenues en préparant l'échantillon dans différentes conditions.

Dans la suite, nous avons choisi la solution B pour l'étalonnage du PCE1 et HEC5.

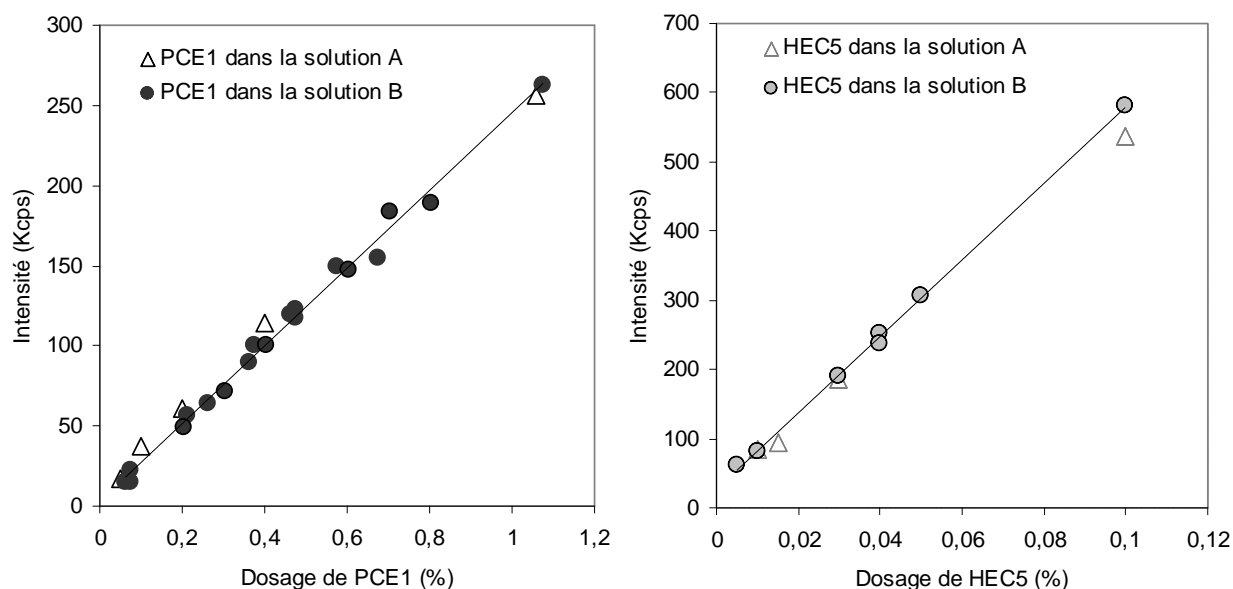


Figure 6-9. Courbes d'étalonnage du PCE1 (droite) et du HEC5 (gauche) dans les solutions A et B (Cf. Tableau 6-1)

Tableau 6-1)

6.2.3 Protocole rhéométrique

Les mesures rhéométriques sont effectuées sur les pâtes de ciment contenant des polymères à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR équipé d'une géométrie de type Vane [12].

Nous suivons ici le même protocole de mesure décrit dans le chapitre 5.

6.3 Analyses et discussion

6.3.1 Compétition d'adsorption entre un superplastifiant et les ions sulfates (PCE1/SO₄⁻²)

A la lumière des résultats du chapitre 4, nous pouvons anticiper que l'un des paramètres clés gouvernant le résultat de la compétition d'adsorption est l'encombrement de la surface.

Comme rappelé au début de ce chapitre, d'après la littérature des polymères aux interfaces [13], l'élément pouvant minimiser le plus l'énergie libre du système en s'adsorbant est prioritaire pour occuper les sites d'adsorption. Les autres espèces ne s'adsorbent que s'il reste assez de place à la surface pour les accueillir.

Nous nous intéressons donc dans la suite à la compétition d'adsorption entre le PCE1 et les ions sulfates à différents taux de couverture de surfaces en PCE1 et notamment dans les deux régimes d'adsorption, LSC et HSC, décrits dans le chapitre 4.

En suivant l'esprit du papier de Yamada *et al.* [1], nous rajoutons à notre système du sulfate de sodium et mesurons l'adsorption du PCE1 à différents dosages. Nous traçons sur la Figure 6-10, la fraction du polymère adsorbé en fonction de son dosage initial à différentes concentrations de sulfate ajouté.

En première observation, nous constatons que l'effet des sulfates sur l'adsorption des PCE1 dépend de la concentration du polymère et des sulfates.

A faibles dosages de sulfate (60 mmol/L) et de PCE1, la fraction du polymère adsorbé reste identique à la fraction du polymère adsorbé dans une pâte de ciment de référence en LSC. Sur ces plages de concentration, les sulfates n'ont aucun effet sur l'adsorption du PCE1. Cependant, à des dosages plus importants en polymère et/ou en sulfate, nous constatons que les sulfates affectent considérablement la fraction de polymère adsorbé.

A 120 mmol/L de sulfate, la fraction de polymère adsorbé diminue en fonction du dosage initial et nous n'observons pas de plateau caractérisant le régime à faible taux de couverture de surface (LSC).

Ces résultats suggèrent que l'énergie d'adsorption des sulfates est plus importante que l'énergie d'adsorption d'un segment de PCE1 et que la compétition d'adsorption entre les deux espèces dépend du taux de couverture de surface par les deux espèces.

Nous rappelons qu'à faibles taux de couverture de surface, toutes les espèces peuvent s'adsorber comme si elles étaient seules et aucune compétition d'adsorption ne peut être

observée. Ceci explique pourquoi les sulfates n'affectent pas l'adsorption du PCE1 à faibles dosages de polymère et de sulfate.

Cependant, à l'approche de la saturation, l'adsorption devient préférentielle et c'est l'espèce ayant une affinité plus importante pour la surface qui s'adsorbe en priorité (*i.e.* les sulfates). L'autre espèce aura uniquement accès aux sites non occupés (*i.e.* PCE1). Dans cette situation, ce polymère est contraint d'adopter une conformation moins favorable énergétiquement en changeant sa conformation et/ou en diminuant le nombre des monomères adsorbés. Par conséquent, son énergie totale d'adsorption décroît entraînant la diminution des fractions de polymères adsorbés.

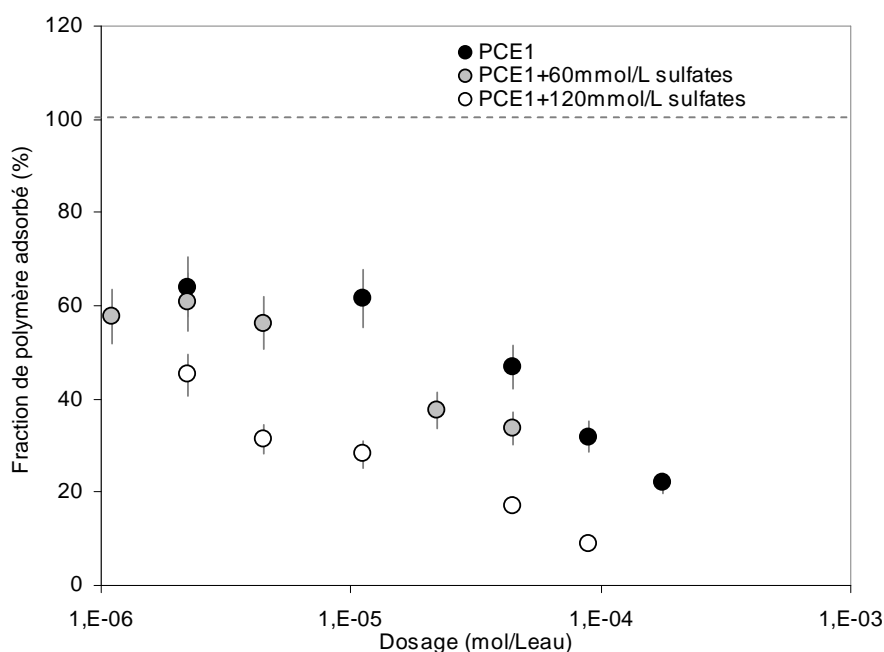


Figure 6-10. Fraction de PCE adsorbé en fonction du dosage initial en polymère pour différentes additions de sulfate

Nous constatons aussi que la quantité de polymères adsorbés à la saturation sur la Figure 6-11 diminue quand le dosage des sulfates augmente. Ceci est une indication supplémentaire que l'adsorption des sulfates est prioritaire et qu'elle diminue la surface disponible à l'adsorption des PCE. Cet effet peut être expliqué par une affinité des fonctions carboxylates présentes dans le PCE avec les ions calcium inférieure à celle des sulfates

présents en solution. Dalas et al. [14] ont, en effet, montré que le changement du groupe d'ancrage du polymère en (dicarboxylate ou phosphate) peut considérablement améliorer sa résistance aux sulfates. Toutefois, comme le suggère le prochain exemple (i.e. compétition d'adsorption entre le NG et le PCE), les groupes d'ancrage ne sont pas les seuls paramètres importants impliqués dans l'adsorption des polymères et l'anticipation du résultat de la compétition est beaucoup plus complexe.

A ce stade, nous pouvons conclure que les sulfates s'adsorbent en priorité à la surface des particules de ciment et que, selon l'encombrement de la surface, leur effet sur l'adsorption des PCE1 peut être plus ou moins marqué.

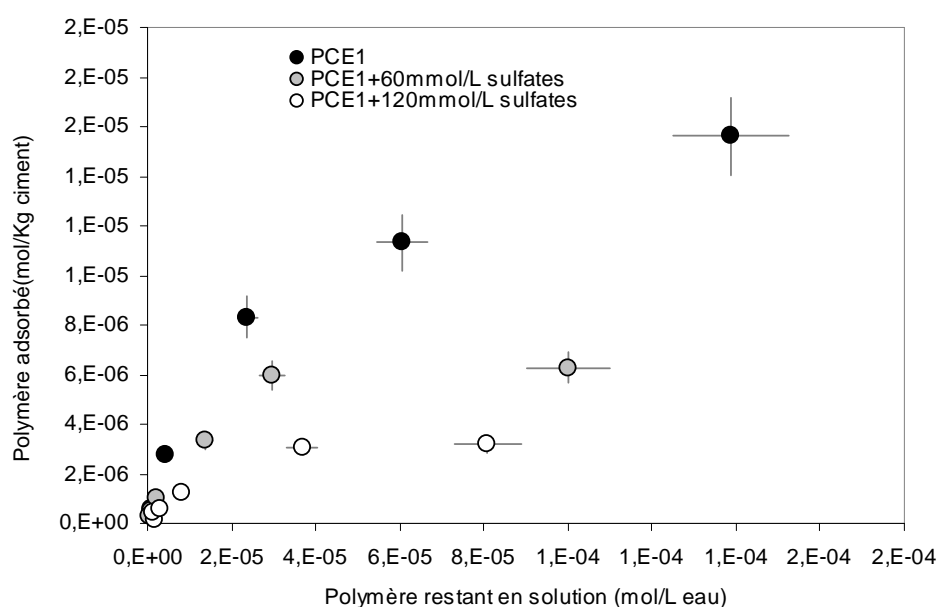


Figure 6-11. Quantité de PCE adsorbé en fonction de leur concentration en solution pour différentes additions de sulfate

6.3.2 Compétition d'adsorption entre un super-plastifiant et un retardateur de prise (PCE1/Sodium gluconate)

Nous étudions ici la compétition d'adsorption entre le PCE1 et le NG. Nous mesurons à la fois la quantité de polymères adsorbés et les conséquences sur le comportement rhéologique du système en termes de seuil et de viscosité.

6.3.2.1 Adsorption

Nous avons préparé sept pâtes de ciment contenant un dosage fixe de PCE1 (0,4%) et un dosage croissant en NG (de 0% à 3%) et nous avons mesuré les adsorptions respectives de ces deux polymères en utilisant le protocole décrit précédemment. Nous traçons sur la Figure 6-12 le pourcentage de PCE1 adsorbé en fonction du dosage en NG. Afin de comparer entre l'adsorption du NG lorsqu'il seul dans une pâte de ciment et en présence de PCE1, nous traçons sur cette même figure l'isotherme d'adsorption du NG seul. Nous rappelons que le PCE1 a été ajouté 10 minutes avant le NG et nous faisons l'hypothèse qu'il a atteint un équilibre d'adsorption avant l'arrivée du NG. Nous faisons aussi l'hypothèse que, 10 minutes après l'ajout du NG, un équilibre d'adsorption de toutes les espèces est atteint.

En première observation, nous constatons l'existence de deux régimes de compétition d'adsorption. A faibles dosages de NG, l'adsorption du PCE1 et du NG n'est pas affectée par leur présence simultanée dans la pâte de ciment et reste similaire à leur adsorption lorsqu'ils sont seuls dans la pâte de ciment. Dans ce régime, aucune compétition d'adsorption n'est observée. A partir d'une concentration critique de NG de l'ordre de 0,2% , nous notons une diminution de l'adsorption du PCE1 pré-adsorbé avec l'augmentation du dosage de NG. Toutefois, nous constatons que l'adsorption du NG augmente et ne semble pas être affectée par la présence de PCE1. En effet, nous notons que l'adsorption du NG en présence de PCE1 n'est que légèrement inférieure à son adsorption lorsqu'il est seul dans la pâte de ciment.

L'existence du premier régime, dans lequel aucune compétition d'adsorption n'est observée, peut être expliquée par le faible taux de couverture de surfaces des particules de ciment (*i.e.* l'abondance des sites d'adsorption non occupés). Dans ce cas, il y a assez de sites disponibles et les polymères n'ont pas besoin d'entrer en compétition pour s'adsorber. Le deuxième régime où l'addition de NG entraîne une désorption graduelle des PCE1 peut être expliqué par l'approche d'une saturation collective des surfaces. Dans cette situation, l'adsorption devient préférentielle et c'est le polymère dont l'adsorption est énergétiquement favorisée qui s'adsorbe en priorité déplaçant les polymères à plus faibles affinités. Selon cette interprétation des résultats, nous suggérons ainsi que le NG a une affinité plus importante que le PCE1 pour la surface des particules de ciment. Ceci est cohérent avec les mesures

d'adsorption réalisées au chapitre 4 et montrant une affinité du NG avec la surface des particules de ciment supérieure à celle des PCE. Toutefois, dans cette situation, les différences d'affinités entre les polymères ne peuvent pas être expliquées par les groupes d'ancrage car ils possèdent tout les deux des groupes carboxyliques leur permettant de s'adsorber à la surface des particules de ciment. L'explication de ces différences peut être liée aux structures moléculaires de ces polymères. Une autre explication peut être liée au fait qu'en s'adsorbant, les PCE peuvent laisser beaucoup de sites inoccupés dans les surfaces qu'ils couvrent [Erreur ! Signet non défini.] contrairement aux NG qui du fait de leur petite taille peuvent s'adsorber sur tous les sites et minimiser l'énergie du système plus que les PCE.

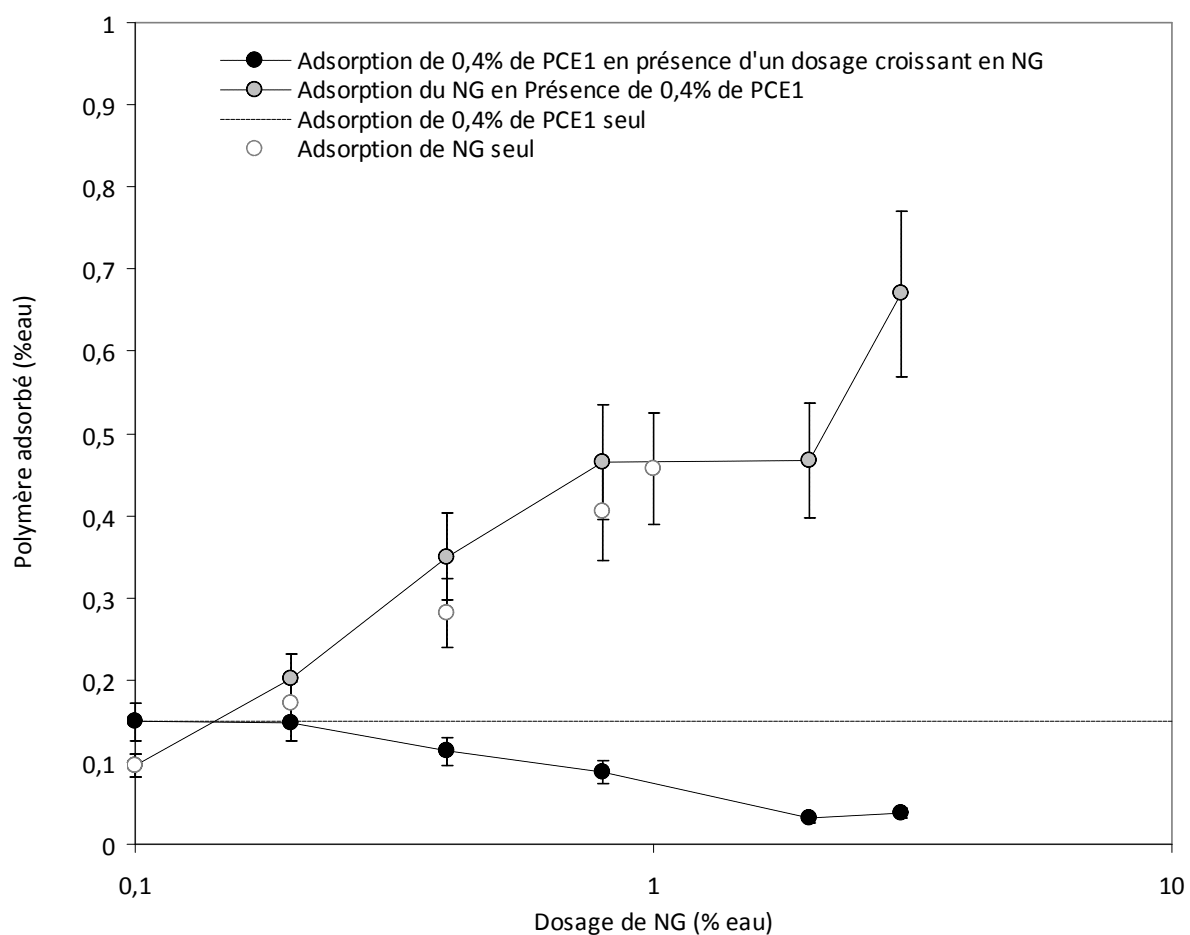


Figure 6-12. Isotherme de désorption de PCE1 pré-adsorbé (dosage initial 0,4%) de la surface des particules de ciment par ajout de NG. L'isotherme d'adsorption simultanée du NG est aussi tracée ainsi que l'adsorption de ces deux polymères seuls dans une pâte de ciment.

En outre, nous pouvons anticiper l'existence d'un troisième régime à des dosages de NG plus importants. Dans ce régime, les surfaces des particules de ciment seront entièrement recouvertes par les NG et la totalité des PCE1 initialement ajoutés seront en solution. Des mesures supplémentaires doivent être réalisées pour confirmer l'existence de ce régime.

6.3.2.2 Conséquences rhéologiques

Avant d'étudier les conséquences rhéologiques de la compétition d'adsorption entre le PCE1 et le NG, il nous semble nécessaire de comparer leur effet sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment lorsqu'ils sont introduits seuls dans une pâte de ciment. Nous traçons sur la Figure 6-13, l'évolution du seuil relatif et de la viscosité relative en fonction du dosage en polymères. Nos résultats montrent que ces deux polymères diminuent le seuil et la viscosité d'une pâte de ciment. Toutefois, nous notons que le NG est beaucoup moins efficace que le PCE1 en terme de dispersion des particules. Dans le cadre théorique développé au chapitre 5, ceci implique que le NG impose des distances inter-particulaires plus faibles que le PCE1.

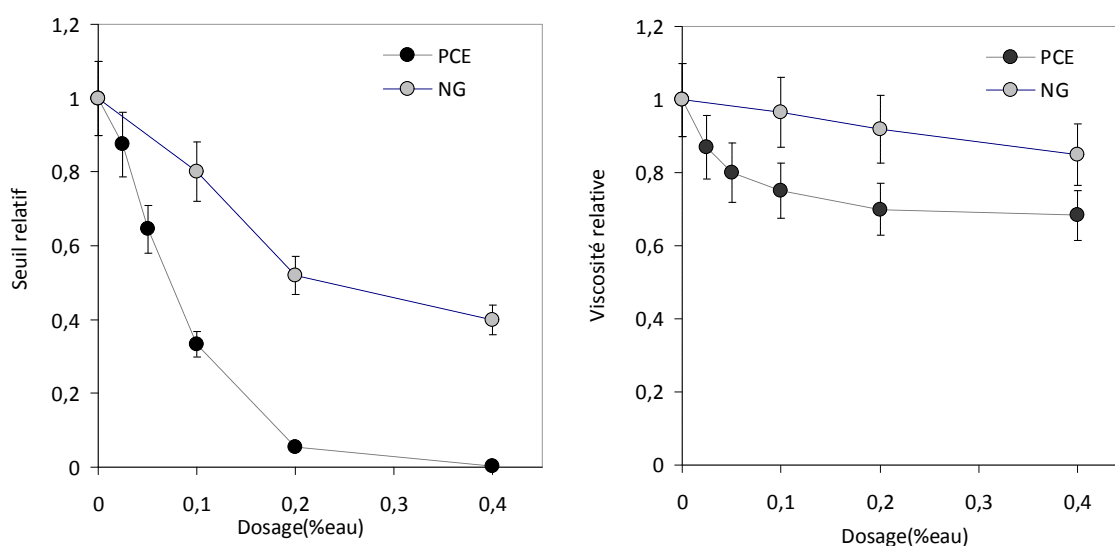


Figure 6-13 Seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant le polymère et le seuil de la pâte de référence) en fonction du dosage en polymère (gauche). Viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant le polymère et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage en polymère

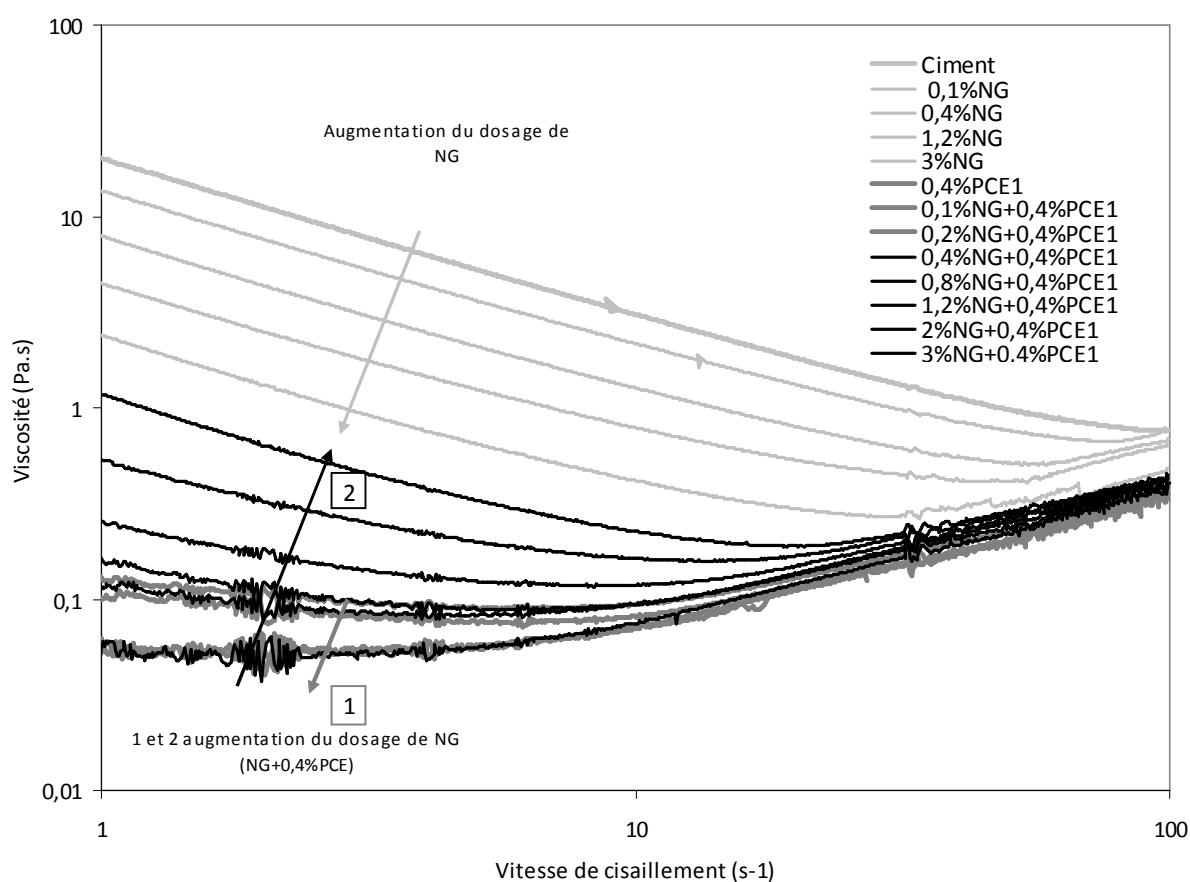


Figure 6-14. Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des pâtes de ciment contenant différents dosages de PCE1 et NG

Nous avons vu dans la section précédente que, selon les régimes d'adsorption et les polymères concernés, la compétition d'adsorption peut avoir des effets plus au moins marqués sur l'adsorption des polymères dans une pâte de ciment. Comme le comportement rhéologique des pâtes de ciment contenant ces polymères est majoritairement dicté par la quantité de polymères adsorbés, nous nous attendons à ce qu'il soit considérablement affecté par la compétition d'adsorption étudiée dans la section précédente.

Nous étudions donc dans cette section le comportement rhéologique des mêmes pâtes de ciment étudiées précédemment et nous comparons leur comportement macroscopique avec ce qui a été observé à l'échelle microscopique (adsorption). Nous mesurons les courbes d'écoulement des pâtes de ciment contenant les deux polymères au rhéomètre (Cf Figure

6-14). Nous déterminons, en suivant la méthode décrite au chapitre précédent, l'évolution du seuil et de la viscosité résiduelle en fonction du dosage en NG (Cf. Figure 6-15 et Figure 6-16 respectivement). A titre comparatif, nous avons ajouté à ces figures, l'évolution du seuil et de la viscosité résiduelle des pâtes de ciment contenant uniquement du NG.

En première observation, nous notons une diminution du seuil et de la viscosité à faibles dosages de NG. Au-delà d'une concentration critique de NG, de l'ordre du dosage critique délimitant le premier régime d'adsorption observé dans la section précédente, une augmentation du seuil et de la viscosité est observée. De plus, nous constatons que le comportement rhéologique des pâtes de ciment à forts dosages de NG tend vers le comportement des pâtes de ciment contenant uniquement du NG.

Tout d'abord, nous constatons une similitude entre les résultats d'adsorption reportés sur la Figure 6-12 et les résultats du comportement rhéologique (Cf. Figure 6-15 et Figure 6-16). En effet, nous retrouvons la même concentration critique de NG (située entre 0.2% et 0.4%) séparant les deux régimes d'adsorption et de comportement rhéologique.

Le premier régime marqué par une diminution du seuil et de la viscosité de la pâte de ciment avec l'augmentation du dosage de NG correspond ainsi au premier régime d'adsorption où le NG s'adsorbe sans perturber l'adsorption du PCE. Nous rappelons qu'une augmentation de la concentration de NG à la surface des particules de ciment en augmentant localement la distance inter-particulaire diminue les forces attractives entre particules. Ceci résulte en une diminution du seuil et de la viscosité comme le montre les Figure 6-13 gauche et droite et respectivement.

Au-delà d'une concentration critique et à l'approche de la saturation, nous avons constaté dans la section précédente que l'adsorption du NG n'est possible qu'après une désorption du PCE1. Comme l'efficacité du NG en tant que dispersant est moins importante que celle du PCE1, il en résulte une augmentation du seuil et de la viscosité.

A forts dosages de NG, la perturbation de l'adsorption des PCE1 est encore plus marquée et le comportement rhéologique de la pâte de ciment tend vers le comportement de la pâte de ciment contenant uniquement du NG. En effet, dans ces plages de dosage, les particules de

ciment sont majoritairement couvertes par du NG qui sera le seul à dicter le comportement rhéologique de la pâte de ciment. Nous pouvons même anticiper l'existence d'un troisième régime à des dosages de NG plus importants où les surfaces des particules de ciment seront entièrement recouvertes par les NG et la totalité des PCE1 initialement ajoutés seront dans la solution interstitielle. Dans ce cas, si nous négligeons l'effet des polymères non adsorbés, nous nous attendons à ce que le comportement rhéologique de la pâte soit entièrement dicté par les NG adsorbés et à ce que les courbes de seuils et viscosités de la pâte de ciment contenant le NG et le PCE se superposent avec les courbes de la pâte contenant uniquement du NG.

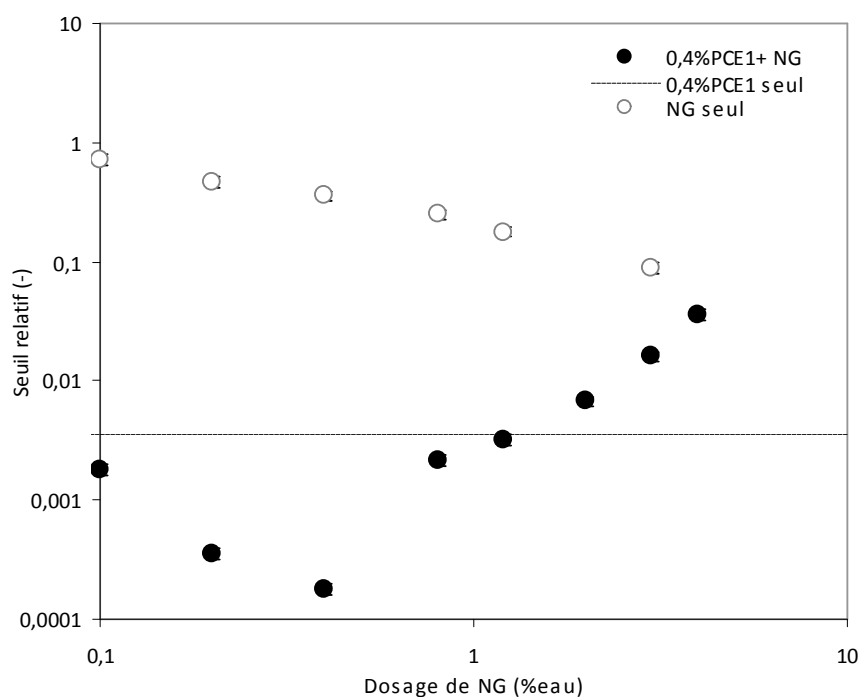


Figure 6-15. Seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant le polymère et le seuil de la pâte de référence) en fonction du dosage de NG

Cet exemple illustre comment la compétition d'adsorption pourrait expliquer dans certains cas les problèmes d'incompatibilité qui peuvent être observés dans la pratique. Dans ce cas, à forts dosages de NG, la majorité des PCE initialement ajoutés sont incapables de s'adsorber et de jouer leur rôle de dispersant. Ceci résulte en une perte considérable de fluidité et surtout de polymère. Toutefois, le réservoir de PCE restant en solution peut

constituer un réel avantage dans certaines formulations de béton [15]. En effet, nous pouvons anticiper une adsorption progressive de ces polymères une fois que les NG se trouvant à la surface des particules de ciment sont consommés par les produits d'hydratation. Ceci résulte en une rétention de la fluidité (*slump retention*) dans le temps.

A ce stade, nous notons que, dans cet exemple, la compétition d'adsorption seule observée à l'échelle microscopique est à l'origine de l'évolution drastique du comportement macroscopique du système.

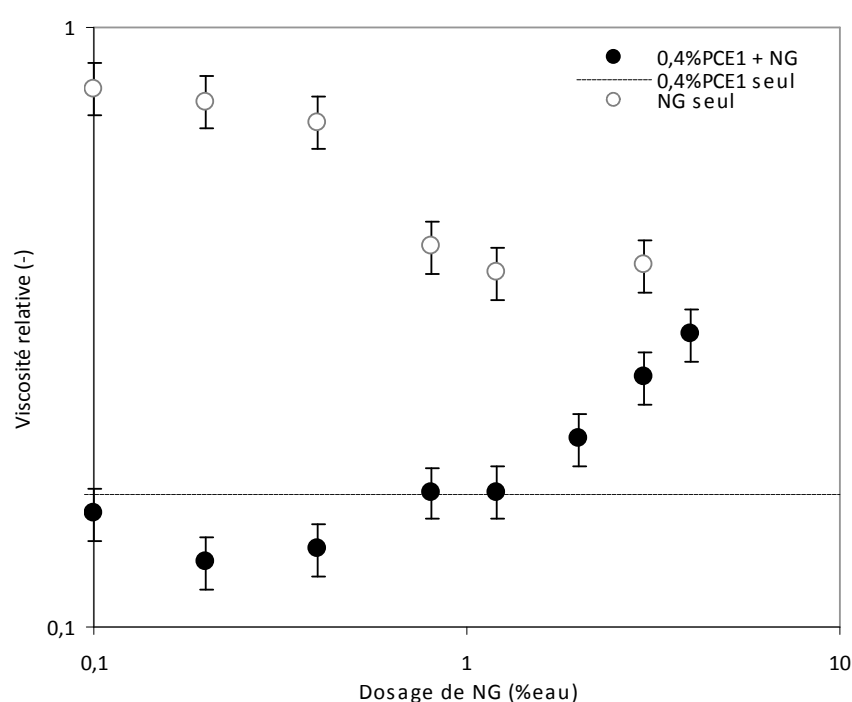


Figure 6-16. Viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant le polymère et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage de NG

6.3.3 Compétition d'adsorption entre un super-plastifiant et un agent de viscosité (PCE1/HEC5)

Pour répondre aux exigences rhéologiques des bétons auto-plaçants, il est souvent nécessaire de combiner l'utilisation de superplastifiants et agents de viscosité [16]. En effet, ces bétons sont caractérisés par une fluidité élevée permettant un pompage à des hauteurs

importantes et un coulage dans des armatures métalliques denses sans avoir recours à la vibration. De plus, ces bétons doivent être suffisamment visqueux pour résister à la ségrégation et au ressuage jusqu'au début de la prise. Tandis que les superplastifiants s'adsorbent et dispersent la suspension, les agents de viscosité non adsorbés augmentent la viscosité du fluide interstitiel et stabilisent le système [17]. Toutefois, certains agents de viscosité s'adsorbent à la surface des particules de ciment et peuvent même entraîner une augmentation du seuil par pontage [18] comme nous avons pu le voir au chapitre 5.

Dans le cas où ces deux types de polymères s'adsorbent à la surface des particules de ciment, une compétition d'adsorption peut avoir lieu et considérablement affecter le comportement rhéologique du système. Pour une meilleure compréhension de ce processus, nous étudions ici la compétition d'adsorption entre le PCE1 et le HEC5. Nous mesurons à la fois la quantité de polymères adsorbés et les conséquences de cette compétition sur le comportement rhéologique du système en termes de seuil et de viscosité.

6.3.3.1 Adsorption

Nous avons préparé cinq pâtes de ciment contenant un dosage fixe de HEC5 (0,2%) et un dosage croissant en PCE1 (de 0% à 0,8%) et nous avons mesuré l'adsorption de ces deux polymères. Nous rappelons que le HEC5 est rajouté à la pâte de ciment 10 minutes avant le PCE1 et nous faisons ici aussi l'hypothèse que, 10 minutes après l'ajout du HEC5, un nouvel équilibre d'adsorption de toutes les espèces est atteint. Nous traçons sur la Figure 6-17, le résultat de la compétition d'adsorption entre les deux polymères.

En première observation, nous notons l'absence du premier régime, observé dans les sections 6.3.1 et 6.3.2.1, où les polymères s'adsorbent comme s'ils étaient seuls et où aucune compétition d'adsorption n'a lieu. En effet, dans cette situation, l'addition du PCE1 entraîne directement la désorption graduelle du HEC5 de la surface des particules de ciment.

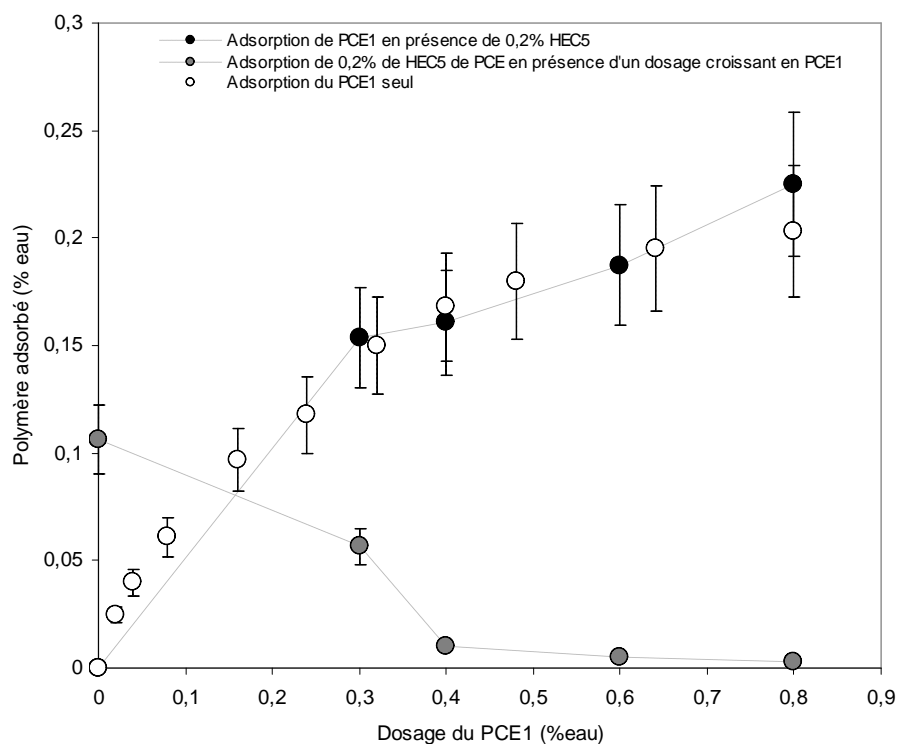


Figure 6-17. Isotherme de désorption de HEC5 pré-adsorbé (dosage initial 0,2%) de la surface des particules de ciment par ajout de PCE1. L'isotherme d'adsorption simultanée du PCE1 est aussi tracée ainsi que son adsorption lorsqu'il est seul dans une pâte de ciment.

A partir d'un dosage critique en PCE1 (autour de 0,5%), nous notons la désorption totale des HEC5. Dans ce troisième régime, les particules de ciment sont uniquement recouvertes par le PCE1 tandis que la totalité des HEC5 (0,2%) a été déplacée dans la solution interstitielle de la pâte de ciment.

Par ailleurs, nous constatons que l'adsorption du PCE1 n'est pas affectée par la présence du HEC5. Ces résultats suggèrent que, dans cette situation, c'est l'adsorption du PCE1 qui est énergétiquement favorisée. Ce polymère s'adsorbe donc en priorité déplaçant le polymère à plus faible affinité, le HEC5. Toutefois, l'énergie d'adsorption du HEC5 mesurée au chapitre 4 est supérieure à l'énergie d'adsorption du PCE1. Ceci montre que nous ne pouvons pas comparer les affinités des espèces adsorbantes pour anticiper le résultat de la compétition d'adsorption. La comparaison se fait, en effet, au niveau des monomères adsorbés ou des énergies d'adsorption par unité de surface occupée. Dans ce cas, il est possible que sur une

surface donnée les HEC5 adsorbés occupent, de manière effective, moins de site que les PCE et minimisent, par conséquent, moins l'énergie du système.

Par ailleurs, il faut aussi garder à l'esprit qu'au-delà du LSC, l'affinité des polymères est très dépendante de la couverture de surface, rendant l'anticipation du résultat de la compétition d'adsorption encore plus difficile.

6.3.3.2 Conséquences rhéologiques

Avant d'étudier les conséquences rhéologiques de la compétition d'adsorption entre ces deux polymères, il nous semble nécessaire de rappeler le mécanisme d'action du HEC5 dans une pâte de ciment observé au chapitre 5. Ce polymère s'adsorbe sur plusieurs particules de ciment simultanément créant ainsi un nouveau réseau d'interactions de pontage. En introduisant cette nouvelle force dans le système, ce polymère augmente le seuil de la pâte de ciment (Cf. chapitre 5). La fraction de polymères non adsorbés augmente, elle, la viscosité du fluide interstitiel. Ceci résulte en une augmentation de la viscosité de la pâte de ciment.

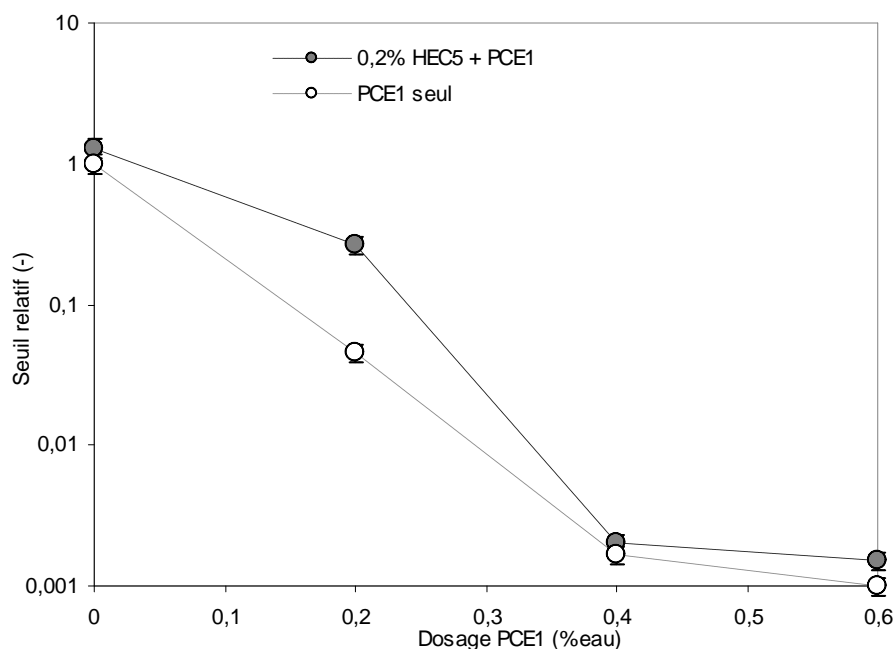


Figure 6-18 Seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant les polymères et le seuil de la pâte de référence) en fonction du dosage en PCE1

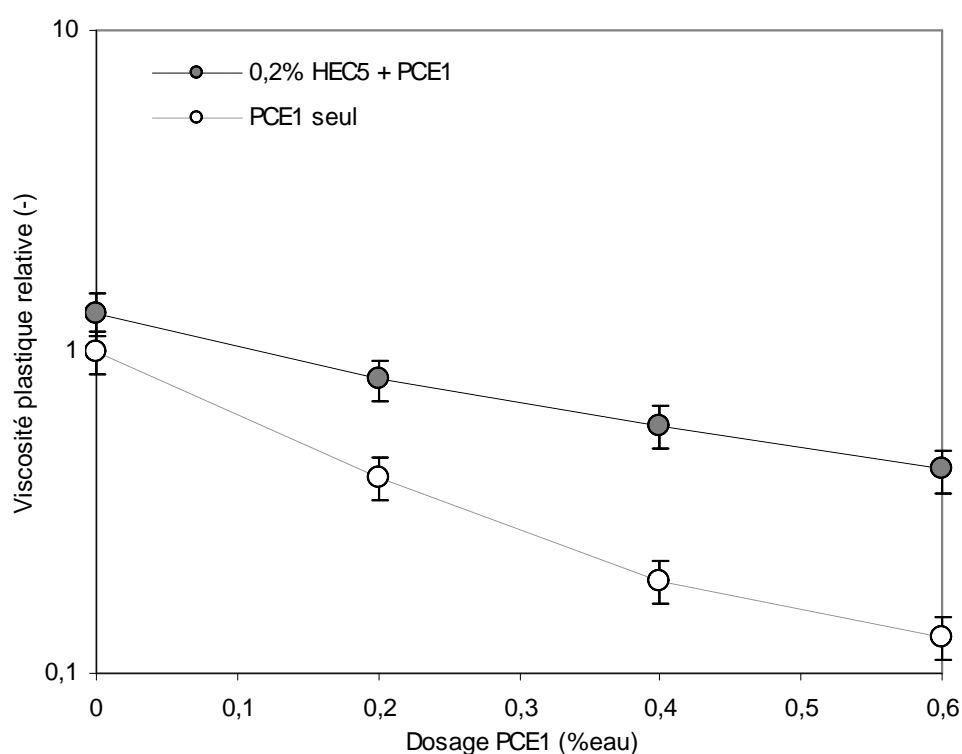


Figure 6-19 Viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant les polymères et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage en PCE1

Nous traçons sur la Figure 6-18 et la Figure 6-19, l'évolution du seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant les polymères et le seuil de la pâte de référence et de la viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant les polymères et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage de PCE1 respectivement. A titre comparatif, nous avons ajouté à ces figures, l'évolution du seuil et de la viscosité des pâtes de ciment contenant uniquement du PCE1.

En première observation, nous notons une diminution du seuil et de la viscosité en fonction du dosage de PCE1. A partir d'un dosage critique de PCE1 de l'ordre de 0.4%, correspondant au dosage séparant les régimes 2 et 3 d'adsorption, le seuil de la pâte de ciment contenant le HEC 5 et le PCE1 devient similaire au seuil de la pâte de ciment contenant uniquement du PCE1. En revanche, la viscosité reste supérieure à la viscosité de la pâte de ciment contenant uniquement le super-plastifiant PCE1.

La diminution du seuil et de la viscosité plastique avec le dosage de PCE1 peut être expliquée par l'adsorption des PCE1 entraînant la désorption graduelle du HEC5. Dans cette situation, la diminution du seuil a deux origines : l'adsorption du super-plastifiant PCE1 et la désorption du flocculant HEC5. D'après les mesures d'adsorption, à forts dosages de PCE1, les particules de ciment sont principalement couvertes par des PCE1 et tous les HEC5 se retrouvent dans le fluide interstitiel de la pâte de ciment. Dans cette situation, nous nous attendons à ce que le seuil de la pâte de ciment contenant les deux polymères soit similaire au seuil de la pâte contenant uniquement des PCE1.

Nos résultats sont en parfaite cohérence avec ces prédictions et nous observons une superposition des deux courbes de seuil. Dans cette plage de dosage, les résultats suggèrent que le seuil de la pâte de ciment est uniquement dicté par les PCE1 adsorbés. Les HEC5 non adsorbés n'ont aucun effet sur le seuil de la pâte et, ne pouvant s'adsorber, ils ne sont pas à l'origine de forces de pontage. En revanche, ces polymères peuvent augmenter considérablement la viscosité du fluide interstitiel et entraîner par conséquence l'augmentation de la viscosité de la pâte de ciment. C'est ce que nous observons sur Figure 6-19. Dans ce régime, la viscosité de la pâte de ciment contenant les deux polymères est supérieure à la viscosité de la pâte de ciment contenant le PCE1 uniquement. Dans cette situation, le seuil est régi par les PCE1 adsorbés tandis que la viscosité est principalement dictée par la concentration des HEC5 en solution.

Ces résultats montrent que la compétition d'adsorption n'a pas que des effets négatifs sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment comme observé dans les cas précédents (i.e Compétition avec les sulfates ou avec le NG). Elle peut, en effet, comme dans ce cas entraîner une synergie entre les polymères. Dans ce cas, grâce à la compétition d'adsorption, la fluidité de la pâte est maintenue constante et sa stabilité est améliorée.

6.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la compétition d'adsorption entre polymères à la surface des particules de ciment.

Nous avons, tout d'abord, décrit le protocole expérimental développé sur la DLS nous permettant de distinguer les adsorptions respectives de deux polymères sur une même surface.

Nous avons ensuite illustré la compétition d'adsorption et l'utilisation potentielle qui peut être faite de cette technique dans trois cas : celui d'une compétition entre un PCE et des ions sulfates, celui d'une compétition entre un PCE et un retardateur NG et, enfin, celui d'une compétition entre un PCE et un HEC.

Nos résultats ont montré que, selon le taux de couverture de surface, cette compétition peut être plus au moins marquée et ses conséquences rhéologiques plus au moins drastiques.

A faibles taux de couverture de surface, aucune compétition d'adsorption entre polymères n'a été observée et les polymères s'adsorbent comme s'ils étaient seuls. A l'approche de la saturation, c'est le polymère dont l'adsorption est favorisée énergétiquement qui s'adsorbe en priorité. Les autres espèces ne s'adsorbent alors que s'il reste des sites à la surface pouvant les accueillir. A la saturation, la seule espèce qui s'adsorbe est celle qui minimise le plus l'énergie du système.

Par ailleurs, nos résultats sur le PCE1 et le NG ont montré que la compétition d'adsorption peut expliquer les problèmes d'incompatibilité entre polymères observés dans la pratique. Elle peut aussi, comme dans le cas de la compétition entre le PCE1 et le HEC5, entraîner une synergie entre molécules.

6.5 Références

[1] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 375 – 383.

[2] R. J. Flatt, J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, I. Schober, C. Plassard, E. Lesniewska, The role of adsorption energy in the sulphate-polycarboxylate competition, *Proc. 9th ACI Int. Conf. Superplasticizers and Other*

Chemical Admixtures in Concrete, (editors: Holland, T.C., Gupta, P.R., Malhotra, V.M.), American Concrete Institute, Seville, SP-262-12 (2009) pp. 153-164.

[3] J. Plank ,C. Winter "Competitive Adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface", *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 599-605

[4] J. Plank, N. Recalde Lummer, F. Dugonjic-Bilic "Competitive Adsorption between an AMPS®-based Fluid Loss Polymer and Welan Gum Biopolymer in Oil Well Cement", *Journal of Applied Polymer Science* 116 (5) (2010) 2913 – 2919.

[5] G.J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)

[6] M. A. Cohen Stuart, G. J. Fler, J. M. H. M. Scheutjens, Displacement of Polymers: I Theory. Segmental Adsorption Energy from Polymer Desorption in Binary Solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 97. No. 2, February 1984

[7] M. A. Cohen Stuart, G. J. Fler, J. M. H. M. Scheutjens, Displacement of Polymers: II. Experiment. Determination of Segmental Adsorption Energy of Poly(vinylpyrrolidone) on Silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 97, No. 2, February 1984

[8] M. Kawaguchi, A. Sakai, A. Takahashi, *Macromolecules* 19 (1986) 2952

[9] J.A. Kling, H.J. Ploehn, *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 241.

[10] R.J. Flatt, Y.F. Houst, R. Oesch, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, U. Maeder, T.A. Bürge Analysis of superplasticizers used in concrete. *Analisis* 1998; 26(2):M28–35.

[11] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 251–262

[12] Q.D. Nguyen, D.V. Boger (1985), Direct yield stress measurement with the Vane method, *Journal of rheology*, vol. 29 (3), pp. 335-347.

[13] G.J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent *Polymers at Interfaces* Chapman and Hall (1993)

[14] F. Dalas, A. Nonat, S. Pourchet , M. Mosquet, David Rinaldi , Serge Sabio, Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption, *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 21–30

[15] T. M. Vickers Jr., S. A. Farrington, J. R. Bury, L. E. Brower, Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, Issue 10, (2005), Pages 1882-1890

[16] K.H. Khayat (1998), Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 171-188.

[17] M. Lachemi, K. M. A. Hossain, V. Lambros, P.-C. Nkinamubanzi and N. Bouzouba,, Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 34 (2) (2004), 185-193.

[18] C. Brumaud , R. Baumann, M. Schmitz , M. Radler , N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cement and Concrete Research* 55 (2014) 14–21

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse nous avons défini un cadre général physique permettant de caractériser qualitativement les conséquences de l'introduction d'un ou plusieurs polymères dans une pâte de ciment.

Dans le premier chapitre nous avons décrit les systèmes étudiés dans ce travail. Nous avons présenté les polymères testés et leurs structures moléculaires ainsi que les pâtes de ciment de référence.

Dans un second chapitre, nous avons mesuré les rayons hydrodynamiques de nos polymères en solution par diffraction dynamique de la lumière. Nous avons fait varier les compositions ioniques des solutions pour nous rapprocher des conditions d'une solution interstitielle de pâte de ciment. Nous avons pu mettre en évidence qu'au premier ordre, la conformation, en régime dilué, de la majorité des polymères étudiés ici et tirés de la littérature, peut être décrite par la même courbe maitresse de la forme $R_G = K_{R_G} M^\nu$ avec ν de l'ordre de 3/5. Cette courbe décrit la taille de la plupart des polymères en solution sans faire de distinctions basées sur leurs spécificités chimiques (linéaire, peigne, neutre, anionique, associatif). La valeur de 3/5 suggère que ces polymères dans le fluide interstitiel d'une pâte de ciment sont dans un bon solvant. Nous avons discuté l'origine de l'unicité de cette courbe.

Par ailleurs, nous avons montré que, tandis que les polymères neutres semblent être insensibles au changement du pH et de la composition ionique du solvant (PEG,HEC), certains poly-électrolytes (PNS,PCE) sont totalement écrantés par les contre-ions présents en solution et se comportent comme des polymères neutres. Sous l'effet de ces contre-ions d'autres poly-électrolytes se contractent considérablement par réticulation intramoléculaire (PAM) ou précipitent (CMC). Au-delà d'une Concentration d'Agrégation Critique, nous avons aussi détecté à la DLS, pour les polymères à caractère hydrophobe, la formation d'agrégats dont la taille et le nombre augmentent avec le dosage.

Dans le troisième chapitre, nous avons mesuré les conséquences de l'ajout de polymères sur la viscosité du liquide interstitiel d'une pâte de ciment. Nous avons ainsi pu illustrer que, dans le cas de nos matériaux comme dans celui des solutions de polymères modèles dans la littérature, le paramètre principal dictant le comportement mécanique de la solution est la fraction volumique des polymères en solution définie par le produit $c[\eta]$. Nos résultats ont montré que ce nombre est à même de capturer la physique dominante et commune à tous les polymères étudiés ici et régissant leur comportement macroscopique en solution.

Par ailleurs, nous avons pu identifier une fraction volumique critique $c[\eta]^*$ marquant la transition entre un régime dilué et un régime semi-dilué. En dessous de cette fraction, la viscosité spécifique augmente proportionnellement au produit $c[\eta]$. Au-dessus de cette fraction, l'enchevêtrement des polymères entraîne une augmentation considérable de la viscosité de la solution.

Enfin, nos mesures de viscosité confirment les changements de conformation observés à la DLS. En présence des ions calcium, par exemple, l'effet du PAM et du CMC sur la viscosité de la solution est drastiquement diminué. Enfin, au delà d'une concentration d'Agrégation Critique, le pouvoir épaississant des polymères associatifs est considérablement amélioré.

Dans le quatrième chapitre, nous avons mesuré l'adsorption de nos polymères à la surface des grains de ciment. Nous avons analysé nos résultats dans deux régimes asymptotiques de la littérature: le régime d'adsorption à faible taux de couverture de surface et le régime d'adsorption à la saturation qui nous donnent respectivement des informations sur l'affinité intrinsèque du trio polymère/surface/solvant et sur la conformation des polymères adsorbés à la saturation. Nous avons alors discuté les valeurs d'affinité mesurées à la lueur des paramètres et des structures moléculaires de nos polymères.

Enfin, en nous focalisant sur l'adsorption des polymères à la saturation, nous avons identifié une courbe maitresse commune à tous les polymères étudiés ici, à l'exception du PAM et du CMC, pouvant lier le nombre de polymères adsorbés à la saturation à leur rayon hydrodynamique mesuré à la DLS à la puissance deux. Nous avons alors suggéré que l'adsorption des polymères linéaires étudiés ici respectait les lois d'échelle de la littérature décrivant l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé.

Dans le cinquième chapitre, nous avons rappelé les origines physiques microscopiques du comportement rhéologique d'une pâte de ciment. A partir de ce cadre théorique, nous avons identifié, dans le cas où les polymères n'introduisent pas de nouvelles forces dans le système et ne font que modifier les forces dominantes existantes, deux paramètres principaux pouvant être ajustés par l'ajout de polymères et entraîner des changements majeurs dans la rhéologie d'une pâte de ciment standard. Ces paramètres sont la distance inter-particulaire (caractéristique de l'état de floculation et qui conditionne à la fois contribution colloïdale et contribution visqueuse) et la viscosité du fluide interstitiel.

Par ailleurs, nous avons illustré, à partir de nos mesures de rhéologie sur pâtes adjuvantées pour des polymères variés, les conséquences de l'introduction d'un polymère sur la distance interparticulaire et la viscosité du fluide interstitiel et sur le comportement du système en écoulement.

Finalement, nous avons illustré les limites du cadre théorique ci-dessus dans le cas spécifique de l'introduction de forces n'existant pas dans une pâte de ciment non adjuvantées : les forces de pontage. Nous avons alors discuté les évolutions de la contrainte seuil d'écoulement de nos pâtes en fonction des paramètres moléculaires des molécules à l'origine de ces forces de pontage.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, nous avons étudié la compétition d'adsorption entre polymères à la surface des particules de ciment. Nous avons, tout d'abord, décrit le protocole expérimental développé sur la DLS nous permettant de distinguer les adsorptions respectives de deux polymères sur une même surface.

Nous avons ensuite illustré la compétition d'adsorption et l'utilisation potentielle qui peut être faite de cette technique dans trois cas, celui d'une compétition entre un superplastifiant PCE1 et trois autres espèces : des ions sulfates, un retardateur de prise NG et un agent de viscosité HEC5.

Nos résultats ont montré que, selon le taux de couverture de surface, cette compétition peut être plus au moins marquée et ses conséquences rhéologiques plus au moins drastiques.

A faibles taux de couverture de surface, aucune compétition d'adsorption entre polymères n'a été observée et les polymères s'adsorbent comme s'ils étaient seuls. A l'approche de la saturation, c'est le polymère dont l'adsorption est favorisée énergétiquement qui s'adsorbe en priorité. Les autres espèces ne s'adsorbent alors que s'il reste des sites à la surface pouvant les accueillir. A la saturation, la seule espèce qui s'adsorbe est celle qui minimise le plus l'énergie du système.

Par ailleurs, nos résultats sur le PCE1 et le NG ont montré que la compétition d'adsorption peut expliquer les problèmes d'incompatibilité entre polymères observés dans la pratique. Elle peut aussi, comme dans le cas de la compétition entre le PCE1 et le HEC5, entraîner une synergie entre molécules.

Il serait, par la suite, intéressant de sortir du cadre théorique où le comportement de la suspension est, au premier ordre, imposé par la distance inter-particulaire et la viscosité du fluide interstitiel et d'introduire des forces additionnelles au système comme les forces de déplétion, les forces capillaires ou les forces de pontage.

Nous avons choisi dans ce travail de limiter les interactions chimiques des polymères avec les produits d'hydratation. Pour se rapprocher de l'utilisation industrielle de ces adjuvants, il est nécessaire d'étudier, par la suite, les conséquences de ces interactions sur leur mécanisme d'action dans une pâte de ciment.

Enfin, dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'effet de ces polymères sur la rhéologie des pâtes de ciment en régime stationnaire. Il serait important de compléter cette étude en se focalisant sur l'effet des polymères sur la thixotropie des matériaux cimentaires peut être dans certains cas non négligeable.

ANNEXES

ANNEXE : Effect of Polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes

Paper published in CCR

Hela Bessaies-Bey¹, Robert Baumann², Marc Schmitz², Michael Radler², Nicolas Roussel^{1*}

¹ IFSTTAR, Laboratoire Navier, Université Paris Est, FRANCE

² Dow Construction Chemicals, Horgen, Switzerland

***, Corresponding author, nicolas.roussel@ifsttar.fr

Highlights

We measure the rheology of various aqueous ionic solutions containing PAM.

We measure the hydrodynamic radii of PAM using DLS in various aqueous solvents.

We suggest that calcium ions are able to cross-link PAM chains and form micro-gels.

We measure adsorption isotherms of PAM on cement grains.

We measure yield stress of fresh cement pastes containing PAM.

We suggest that PAM micro-gels do bridge cement grains and increase the macroscopic yield stress of cement pastes.

Abstract

In this paper, we study the effects of PAM polymers addition to both aqueous solutions and fresh cement pastes. Our solution viscosity and hydrodynamic radii measurements in distilled water, calcium hydroxide solution and synthetic cement pore solution suggest that

calcium ions lead to a cross-linking of anionic PAM and to the formation of PAM micro-gels. Our adsorption measurements show that the majority of these micro-gels do adsorb on cement grains whereas our rheological measurements on cement pastes suggest that these micro-gels are able to adsorb simultaneously on several cement grains and bridge them increasing therefore the macroscopic yield stress of the suspension. Finally, we show that this contribution of PAM to yield stress is very sensitive to shear history, as the paste structure seems to progressively lose its ability to rebuild with each shearing or re-mixing cycle. We suggest that this feature could find its origin in the progressive flattening of the micro-gels at the surface of the cement grains.

Keywords

Rheology, adsorption, admixture, polymers, yield stress, thixotropy

1. Introduction

Polyacrylamides (PAM) are water-soluble polymers, the molecular structure of which can be readily tailored to provide a broad range of properties. They are therefore commonly used as thickeners or flocculants in various industries among which the construction materials industry.

For instance, fiber cement composites production involves addition of PAM in order to tailor the flocculation properties to the casting process [1-4]. According to [5-7], PAM allows for an increase in the density of the resulting industrial product, which, in turn, is at the origin of an increase in mechanical strength. PAM is also used as an anti-washout admixture in concrete application as these molecules seem to be able to reduce bleeding and significantly increase

fresh concrete cohesion when placed underwater [5,8-9]. Another example can be found in the field of mono-layer render mortar or tile adhesives, in which PAM along with cellulose ether are often added to improve sagging resistance (*i.e.* the ability of these products to stick to the supporting vertical wall and only slightly deform under their own weight) [10,11].

Compared to other chemical admixtures in the construction industry such as cellulose ethers [10-21] or poly-carboxylic ethers [22], the physical and chemical phenomena at the origin of the effects of PAM on cement paste or mortar rheology are still unclear and the use of this polymer is based on empirical data in most industrial practices. Within this frame, this work focuses on the mechanism of action of PAM in a cement suspension by combining microscopic measurement (adsorption at the surface of cement grains and polymer conformation in various aqueous solutions) and macroscopic measurements (polymer aqueous solution viscosity and cement paste rheological properties).

We study here commercial PAM polymers with various molecular structures. We first study their viscosity enhancing effects in aqueous solutions along with their hydrodynamic radii in distilled water, calcium hydroxide solution and synthetic cement pore solution. Using Total Organic Carbon measurements (TOC), we then measure the adsorption of these molecules at the surface of cement particles. From rheological measurements on cement pastes prepared with PAM, we discuss the changes in cement particles interaction forces in presence of PAM. Finally, we show that the contribution of PAM to the fresh behavior is very sensitive to shear history as the paste structure seems to progressively lose its ability to rebuild with each shearing or re-mixing cycle.

2. Materials and experimental protocols

2.1. Materials

The cement used in this study is a Portland cement equivalent to ASTM Type I cement. Its chemical composition obtained through ICP-AES and ATD-ATG is given in Tab. 1. Its Bogue composition is also given in Tab. 1. The free lime was determined by extraction with hot ethylene glycol [23]. The cement maximum packing fraction was estimated to be around 60% in [24] and its Blaine specific surface is $3650 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Table 1. Chemical and Bogue composition of the cement studied here.

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	CaO free	Ignition Loss
64,00%	14,00%	2,50%	14,00%	21.04%	3.34%	4.14%	65.43%	0.83%	0.22%	0.35%	2.31%	0.02%	0.69%	1.53%

Anionic PAM(s) are hydrophilic polymers with high molecular weight (*i.e.* often more than one million Dalton). They are obtained by copolymerization of polyacrylamide with a carboxylic acid salt (Cf. Fig.1). Their water solubility comes from the strong solvation of their polar groups, either ionic or non-ionic. Four anionic polyacrylamides labeled M X/Y are studied in this work. X and Y correspond respectively to the molecular weight expressed in 10⁶ Da and to the degree of anionicity (in %) defined as the ratio of anionic monomers to the total number of monomers in the chain. The polymers studied here are commercial products from SNF Floerger in powder form. The monomers were polymerized in a gel form, ground and then dried. The molecular weight of the PAM molecules studied here was computed from calibrated capillary viscometry measurements. The anionic charges were measured by the reaction of a cationic colloid, a methyl glycol chitosan, which reacts stoichiometrically with the anionic charges. The excess was back titrated with potassium polyvinyl sulfate in

the presence of toluidine blue. Their molecular parameters are gathered in Tab. 2. A polyethylene oxide (PEG) from Dow Chemical is also used in this work. It is a linear polymer, which is synthesized by ionic polymerization of ethylene oxide utilizing metal alkoxide compounds as catalysts [25,26]. For the PEG studied here, a molecular weight of $4 \cdot 10^6$ g/mol and a hydrodynamic radius of 80 nm were obtained from rheological and dynamic light scattering measurements respectively.

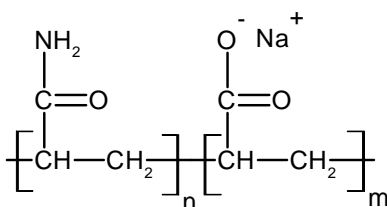


Figure 1. Chemical structure of poly(acrylamide-co-sodium acrylate).

Table. 2. Tested Polyacrylamides molecular parameters

Designation	Anionicity (%) $m/(m+n)$	Molar mass (10^6 Da)
M8/05%	5%	8
M4/30%	30%	4
M10/30%	30%	10
M15/30%	30%	15

2.2. Sample preparation

2.2.1. Polymer solutions

Aqueous solutions of PAM were prepared using various solvents: distilled water, calcium hydroxide solution, magnesium chloride solution and synthetic cement pore solution [27].

The polymer was dissolved in the solvent by magnetic stirring during 4 h. The solutions were

prepared by adding to distilled water either 0.85 g/L Ca(OH)₂ or 1.08 g/L MgCl₂ whereas the synthetic cement pore solution was prepared by adding 1.72 g/L of CaSO₄·2H₂O, 6.959 g/L Na₂SO₄, 4.757 g/L K₂SO₄ and 7.12 g/L KOH. The pH of the calcium hydroxide solution and cement pore solution at 21°C are respectively equal to 12.39 and 13.06. All chemicals used here were purchased from Sigma Aldrich.

2.2.2. Cement pastes

In order to focus on the influence of the presence of PAM on the rheology of cement pastes, we have chosen here a preparation protocol, which was shown to limit the consequences of any potential early chemical interaction between early hydrates and polymers [28]. The cement powder and 80% of water were first homogenized by hand and then mixed during 1 minute using a Turbo-Test Rayneri VMI mixer at 840 rpm. The polymer dissolved in the 20% remaining water was added to the system 15 minutes after the first contact between the cement powder and water (*i.e.* we expect that most of the initial aluminates have already nucleated). The cement paste was then mixed for 1 minute. After 15 minutes of rest, the sample was finally mixed for 1 minute before starting any measurements. In the specific case of the samples used further to study the effect of shear history on structuration, they were directly filled in the rheometer cup at the end of the 15 minutes resting time in order to acquire rheological data from the rheometer as early as possible through the material's history.

For all rheological measurements, cement pastes were prepared with a water to cement mass ratio (W/C) equal to 0.4. For adsorption measurements, they were prepared with a water to cement ratio (W/C) equal to 0.8 in order to facilitate the extraction by centrifugation of the interstitial fluid. Only dosage and nature of PAM varied from one

sample to another. All PAM dosages are expressed in this paper as a mass percentage of water in the system. It can finally be noted that all mixing and testing protocols were carried out at 20 ± 1 °C.

2.3. Rheological measurements

2.3.1. Polymer solution viscosity measurements

The viscosity of polymer solutions was measured using a C-VOR Bohlin stress-controlled rheometer equipped with serrated parallel plates [29]. The diameter of the plates was 40 mm and the gap between the plates was 0.5 mm. The tested polymer solution was poured on the lower plate of the rheometer before the upper plate was set into position. The apparent viscosity was then measured as a function of shear rate. An increasing shear rate ramp from 1 s^{-1} to 1000 s^{-1} was applied during 1000 s followed by a similar decreasing ramp. As no thixotropic behavior was detected for the tested solutions in this study and, as increasing and decreasing shear rate ramps were therefore superimposed, only decreasing shear rate ramps are shown in the following. It should finally be noted that a special attention was paid to keep the temperature constant between each measurement (20 ± 0.5 °C in the present case). Finally, in order to prevent the evaporation of the solution, a water trap covered the measurement system.

2.3.2. Cement paste yield stress measurements

The cement paste yield stress measurements were carried out with a C-VOR Bohlin

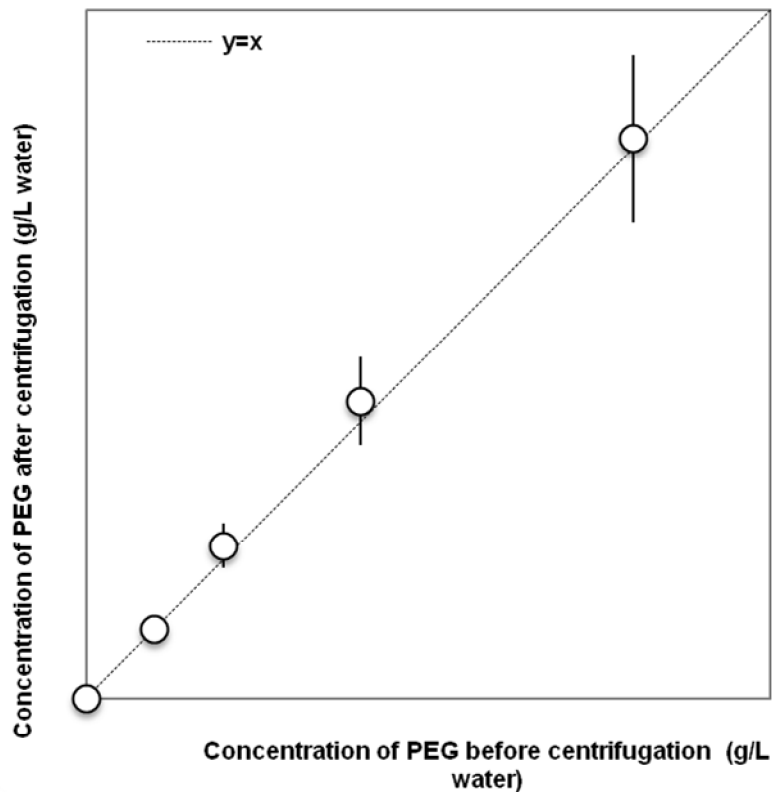


Figure 2. PEG concentration in the filtrate after centrifugation as a function of the initial PEG concentration before contact with cement.

rheometer equipped with a spindle with Vane geometry [30]. The Vane tool diameter was 25 mm, the outer cup diameter was 50 mm and its depth was 60 mm. The cup of the rheometer was filled with the tested cement paste and the measurement sequence was started. The cement paste was first pre-sheared at 100 s^{-1} during 90 s in order to bring it to a reference structuration state. After a resting time of 300 s, the measurement sequences started when a constant shear rate of 0.01 s^{-1} was applied for 300 s.

Finally, the effect of the shear history on the yield stress behavior was studied by measuring the yield stress evolution of a sample submitted 14 times consecutively to the shear cycle

described above (100 s^{-1} pre-shear and 300 s resting time followed by the measurement sequence at 0.01 s^{-1}).

2.4. Adsorption measurements

A Total Organic Carbon (TOC) analyzer was used in this work. The analysis technique allows for the measurement of both the amount of Inorganic Carbon (IC) by acidification of the sample and the amount of Total Carbon (TC) in the sample. TOC is calculated by subtraction of the IC value from the TC of the sample. The TOC analyzer was first calibrated with a cement paste sample without any polymer in order to take into account the amount of organic carbon in the cement powder due, for instance, to cement grinding agents. After the mixing protocol described above, cement pastes were centrifuged at 1000 g during 10 minutes in order to extract the interstitial fluid. This filtrate was then analyzed with the TOC analyzer. The quantity of adsorbed polymer was then computed from the difference between the carbon content in the interstitial solution extracted by centrifugation solution before and after contact with cement.

Before studying the adsorption of PAM at the surface of cement grains, we first check that our adsorption measurement protocol was compatible with a high molar mass polymer such as PAM. For such polymers, it must indeed be kept in mind that the centrifugation process may not be able to mechanically extract the non-adsorbed polymer coils entrapped in the porosity of cement paste. We investigated this potential artefact by studying first solutions of the PEG polymer described above. It can be reminded here that this polymer has a hydrodynamic radius of the same order of the ones of the PAM molecules studied here and it is known that PEG do not adsorb at the surface of cement grains [31]. We prepared

therefore cement pastes containing various dosages of PEG following the mixing protocol described above. We then separated the liquid phase by centrifugation and analysed it by TOC. We plot in Fig. 2 the measured concentration of PEG in the filtrate as a function of the initial PEG concentration before contact with cement. This figure suggests that the centrifugation protocol used here is able to extract from the fresh paste polymers as large as at least approximately 100 nm.

2.5. Hydrodynamic radius measurement using dynamic light scattering

In order to measure the hydrodynamic radius of PAM coils in aqueous solution, Dynamic Light Scattering (DLS) measurements were performed using a Zetasizer nano S from Malvern Instrument. The wavelength of the incident light was 633 nm and the scattered light was detected at an angle of 173°. The value of the hydrodynamic radius of PAM polymer coils in solution was computed from the average of five independent measurements. The apparatus was first calibrated on reference dilute solution of polystyrene spheres (Thermo Scientific™ 3000 Series Nanosphere), which have a diameter of 60 nm. The DLS allows for measurements in the range of 0.6 nanometers to 6 micrometers. PAM and PEG solutions were filtrated through a 0.45 µm filter to remove any contaminants (or dust) before testing. We checked that this filtration process was not removing any polymer from the solution by doing some TOC measurements on filtrated and non-filtrated PAM solutions.

3. Results and discussion

3.1. Solutions of polyacrylamide

We plot in Fig. 3 the measured viscosities of M10/30% solutions for various solvents (distilled water, calcium hydroxide solution or synthetic cement pore solution) as a function of shear rate. The viscosity of distilled water is also plotted as a reference in this figure. As a

first observation, it can be noted that the M10/30% molecule highly increases the viscosity of distilled water. Moreover, all measured solutions exhibit a shear thinning behavior, which tends at high shear rates toward a Newtonian plateau. We moreover note a significant drop in PAM viscosity both in calcium hydroxide solution and cement synthetic pore solution.

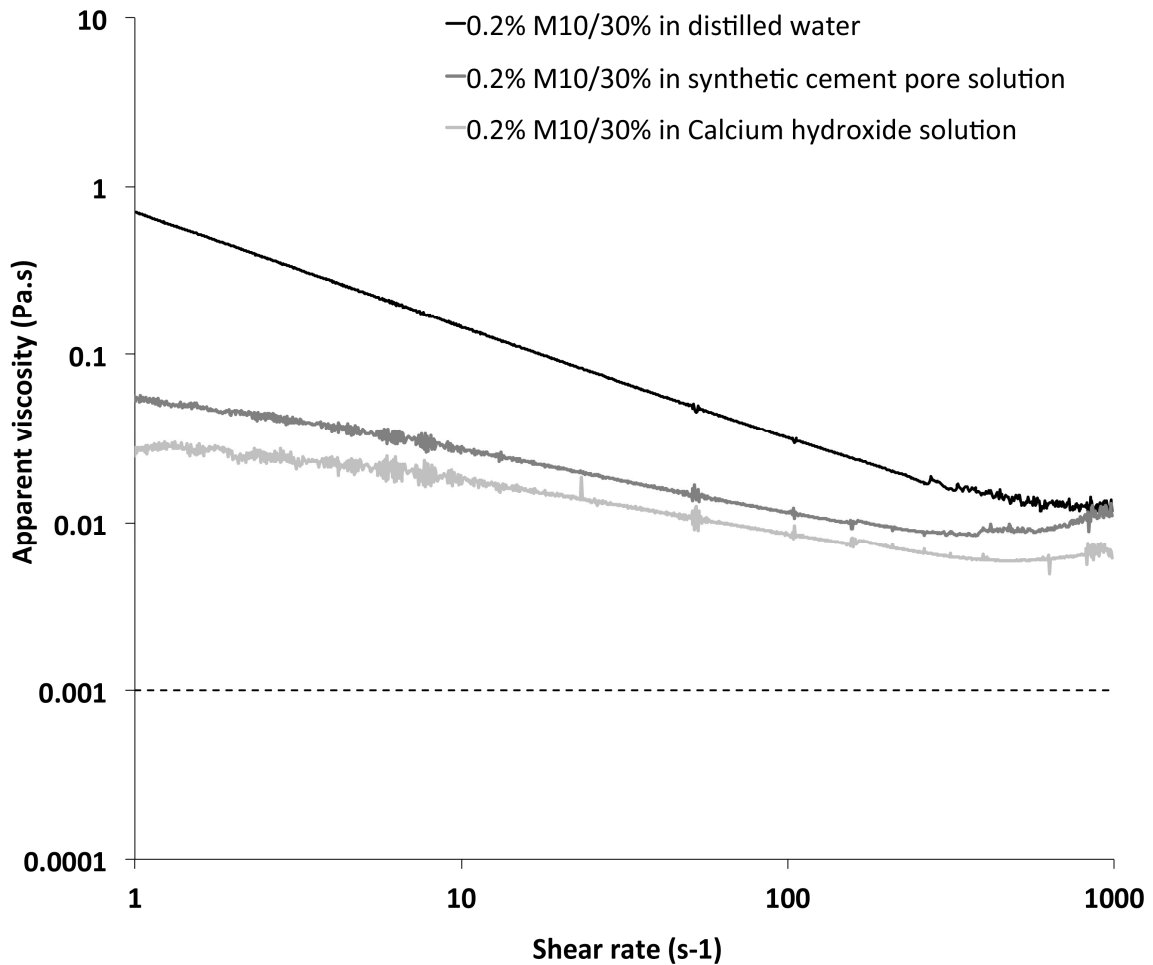


Figure 3. Apparent viscosity as a function of shear rate for various solvents and 0.2% of M10/30%. Dashed line is the reference viscosity of distilled water at 20°C.

We plot in Fig. 4 the size distribution by intensity of M10/30%. The measured hydrodynamic radius (R_H) is around 185 nm, which is far higher than the hydrodynamic radius of the most

commonly used polymers in cement pastes (from few nanometers to few tens of nanometers [22]).

Fig. 5 shows the measured hydrodynamic radius as a function of molecular weight for M4/30%, M10/30% and M15/30% solutions prepared either in distilled water, in calcium hydroxide solution or in synthetic pore solution. We note that all measured hydrodynamic radii drop in calcium hydroxide solution or in cement synthetic pore solution for these three polymers whereas it stays unchanged for M8/05% (not plotted in Fig. 4).

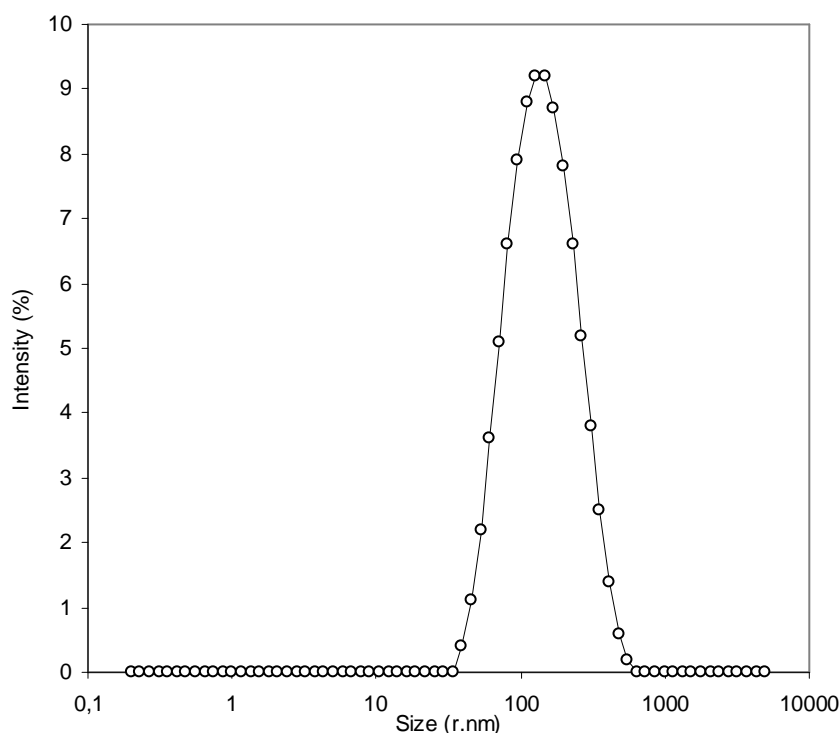


Figure 4. Size distribution by intensity of M10/30% solution (distilled water).

The measurements on simple PAM solutions in various solvents already suggest several important pieces of information on the studied PAM molecules.

First, it can be reminded here that, for polymer solutions, a shear thinning behavior results typically from a complex interplay between intermolecular, intramolecular, solvent/monomer and hydrodynamic interactions.

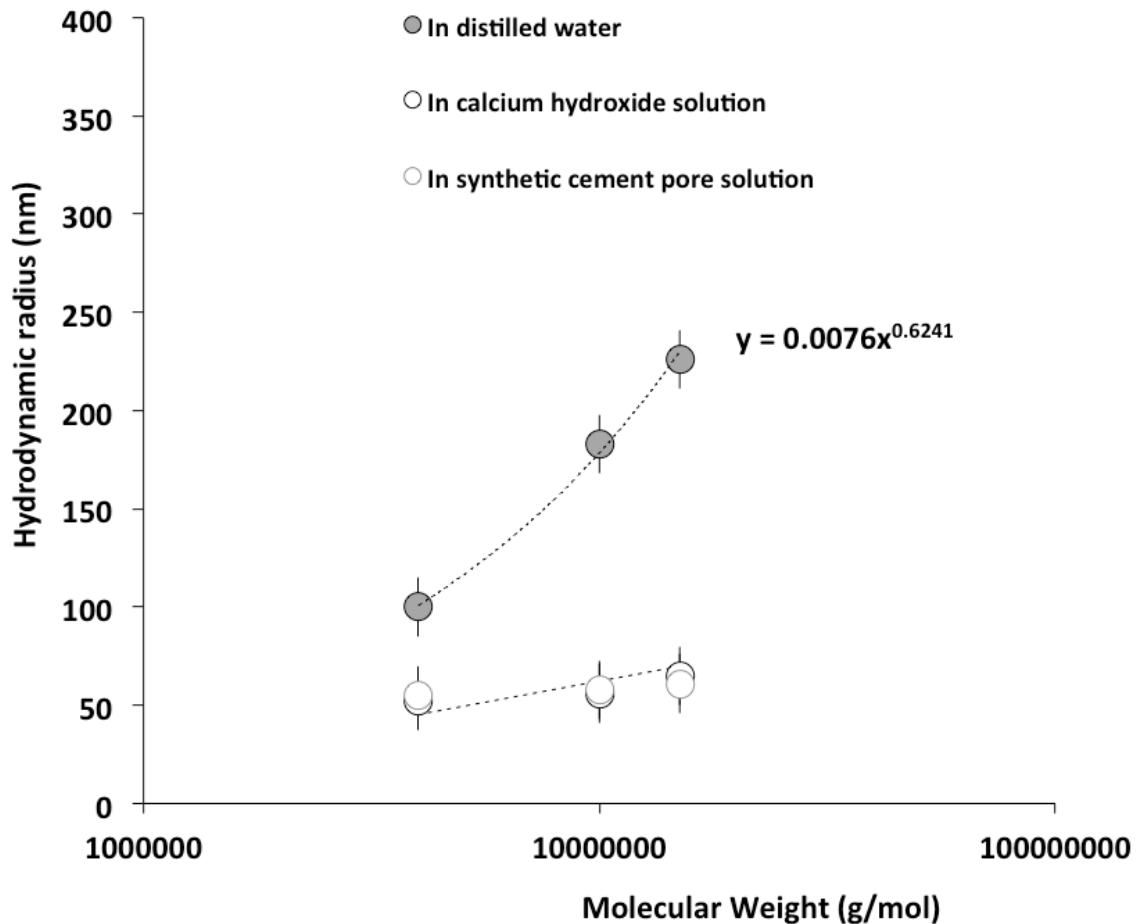


Figure 5. Hydrodynamic radii as a function of molar mass for various solvents for the PAM molecules with 30% degree of anionicity.

When no intermolecular interactions are involved (*i.e.* dilute solutions / no entanglement), intramolecular and solvent/monomers interactions dictate the hydrodynamic radius of the polymer coils. The conformation of a polymer in solution depends in this case on specific molecular parameters such as molecular weight, chain flexibility, monomers/solvent interaction energy or monomers/monomers interaction energy [32]. From a dimensional point of view, relations between the hydrodynamic radius R_g of the coils and the molecular weight M_w of the polymer write as $R_g \sim M_w^\alpha$ where the exponent α depends on the so-called

“affinity” between the monomers and the solvent. By plotting hydrodynamic radius measured in distilled water against molecular weight in Fig. 5 for three PAM molecules with identical anionicity, a regression curve is obtained with a slope $= 0.62$ very close to the $3/5$ power corresponding to the ideal good solvent case. This suggests that the intramolecular electrostatic repulsive forces between monomers do not lead to a major expansion of the coil as the measured power stays very close to the expected exponent for a polymer coil only affected by self-excluding volume effects.

When such a solution of polymer coils flows at high shear rates, coils can be considered as being far less deformable than water (*i.e.* their relaxation time is far longer than the inverse of the shear rate) and shear concentrates between the coils. As already stated above, if there are no interactions between these coils, the measured behavior shall be Newtonian and the viscosity of the solution shall increase with the volume occupied by the coils. In the dilute regime, this increase shall be proportional to the volume concentration of polymer coils. As soon as shear thinning is measured at high shear rates, this suggests that there exist a deviation from the above ideal situation. Intermolecular interactions are involved and the system cannot be considered as being in the dilute regime. This situation is expected to occur for volume fraction of coils higher than what is called the overlapping concentration c^* . This overlapping concentration corresponds to the specific situation when the volume of the coils per unit volume equals unity and writes, from a dimensional point of view, $c^* = M_w / NR_g^3$ where N is the Avogadro number. It can be noted that, in the specific case of high intermolecular interactions, the transition to semi-dilute regime can happen for volume concentrations far lower than the overlapping concentration. This however leads to the formation of heterogeneous structures similarly to the case of a flocculated colloidal

suspension. For the polymers studied here, c^{*} can be computed from Fig. 4 and Tab. 1 and it is of the order of 0.1 % (mass percentage of water). Depending on the industrial range of dosages compared with this overlapping concentration, PAM addition could not only thicken the interstitial fluid of a fresh cement paste but also turn its behavior from Newtonian to shear thinning.

The above discussion seems however to be of relatively low interest as soon as one considers what happens when anionic PAM is introduced in solvents similar to the interstitial fluid in a cement paste.

The measured decreases in both solution viscosity and hydrodynamic radius in Fig. 3 and 5 suggest that there exists a strong interaction between the organic molecule and some of the ions present in the solvent. Considering the minor difference at first order between the calcium hydroxide solution and the synthetic cement pore solution, we suggest that it is preferentially an interaction with the calcium ions, which is at the origin of the contraction of the coil. This minor difference could moreover find its origin in the slightly higher (+15 %) calcium ions concentration in the calcium hydroxide solution compared to our synthetic cement pore solution. Other effects such as interactions with sulfates or consequences of pH variations will be therefore neglected at this stage. As we do not detect any precipitate even after several days, the interaction with calcium does not seem to affect the polymer solubility in the range of concentrations studied here. It shall however be kept in mind that, within a real cement paste, over time, as cement reacts, more and more calcium is released. This contrasts with our solution experiments and, according to the solubility of Ca-PAM salts, some precipitation could potentially occur in the real system. Simultaneously with the decrease in hydrodynamic radius, a decrease in viscosity is measured along with a behavior

closer to a Newtonian behavior with a variation of only a factor 2 in viscosity on a four decades range of shear rates. This suggests that the decrease in hydrodynamic radius for a constant number of polymer coils (as indicated by the constant derived count rate of the DLS measurements) is able to bring the solution state closer to the dilute regime.

We remind here that the anionic PAM(s) studied in this section are partially made of monomers containing carboxylic groups. The slightly expanded coil conformation measured above ($\phi = 0.62$) in distilled water can therefore be attributed, as already suggested above, to the dissociation of these carboxylic groups and to the resulting repulsive coulomb forces between neighboring charged monomers [33-34].

As these carboxylic groups may coordinate with calcium ions [35], the screening of the charges on the polymer chain and the associated decrease in intramolecular repulsive forces could lead to a more compact conformation. This shall lead to a decrease in the exponent when calcium is added to the system down to values of order 0.5, which ideally correspond to fully screened interactions between monomers. We however see in Fig. 4 that, as soon as calcium is added to the system, the size of the resulting suspending objects in solution increases with the molar mass of the polymer at a power not higher than 1/3. This puzzling feature suggests that something else than calcium screening of carboxylic groups is involved. We suggest therefore here, similarly to other authors [36], that a dominantly intramolecular crosslinking process through calcium cross-linkers leads to a contraction of the polymer coil as shown in Fig. 5. Instead of the typical scaling of the blob size with $N^{3/5}$ in the case of chains in good solvent already discussed above, N being the total number of monomers in the chain, cross-linked ideal chains characteristic size scales with $M^{1/5}(N/M)^{3/5}$, where M is the number of uncorrelated cross-links [37]. In most applications of micro-gels or colloidal

dispersion gels in literature [36], M is imposed by the amount of available cross-linkers in solution. However, in the specific case studied here, the amount of calcium ions in the system is of the order of 10 mmol/L whereas the concentration of anionic carboxylates (*i.e.* potential crosslinking monomers) for PAM dosages of the order of a few tenths of % is a couple decades lower being of the order of 0.1 mmol/L when considering that all carboxylates are dissociated. As a consequence, the value of M shall not be imposed by the amount of available calcium ions in solution but by the number of anionic monomers. M shall then be proportional to N for the polymers tested in Fig. 4, which all have identical degrees of anionicity. However, because the coil density cannot go above the limiting density corresponding to a densely packed network in space (*i.e.* above a size R_G proportional to $N^{1/3}$ in a three dimensions space), M cannot be higher than $N^{2/3}$. For the polymers studied here, the values of N lead to maximum values for M of the order of a few % of N . As this maximum value for M is lower than the degree of anionicity of the polymers tested here, this means that coil conformation is dictated by the value of limiting density of a coil in a three dimensions space. As a consequence, it can be expected that the hydrodynamic radius of PAM coils in cement pore solution shall scale with the molar mass as $M_w^{1/3}$, which is indeed close to the measured exponent in Fig. 4. This suggests that, when PAM is introduced in cement, cross-linked micro-gels are formed and the typical PAM coil size in the paste shall be far lower than the hydrodynamic radius measured in distilled water as illustrated in Fig. 6.

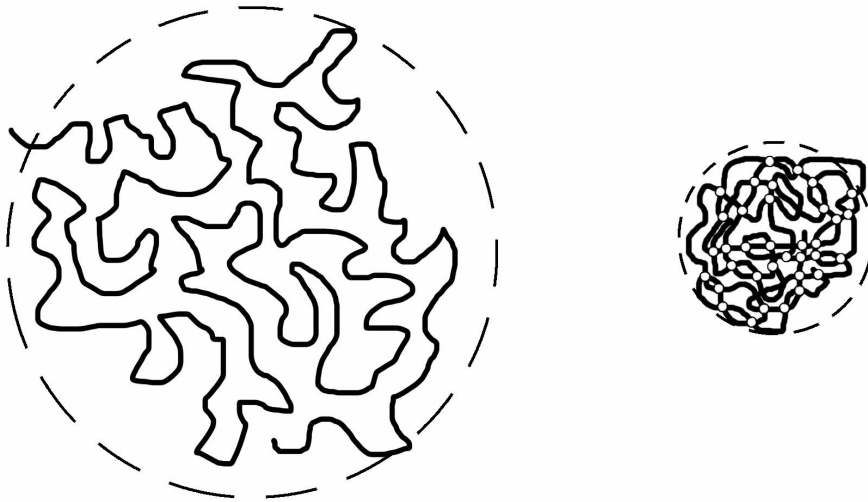


Figure 6. Decrease in radius of gyration due to cross-linking by calcium ions (white dots)

This suggestion is further supported by the measurements of hydrodynamic radii in solutions of magnesium chloride shown in Fig. 7. The data in this figure suggest that a similar crosslinking leading to a similar hydrodynamic radius for the micro-gel can be obtained with another bivalent cation.

We moreover measured the evolution with time of the hydrodynamic diameter of the coils using DLS. We can see in Fig. 8 that coils diameter decreases with time, which suggests that the cross-linking process is not instantaneous. If we assume that coils initial size shall be of the order of their size in distilled water, we can conclude that the characteristic cross-linking time shall be of the order of a few thousands seconds. This time would obviously be influenced by the shear history of the PAM solution, which shall fasten the cations diffusion process and decrease the time needed for the coils to reach their final conformation. Because of the complexity of these processes, the above characteristic time shall therefore only be considered as a rough order of magnitude.

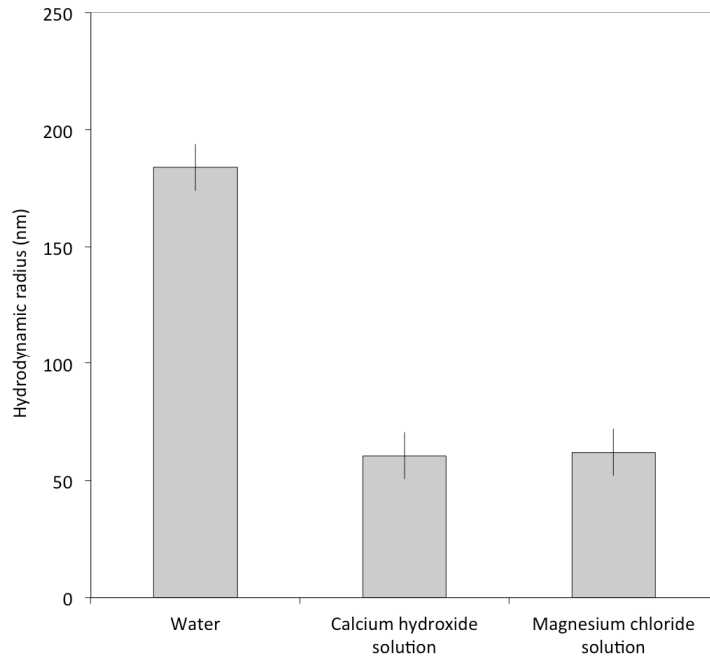


Figure 7. Hydrodynamic radius of PAM M10/30% in various solutions.

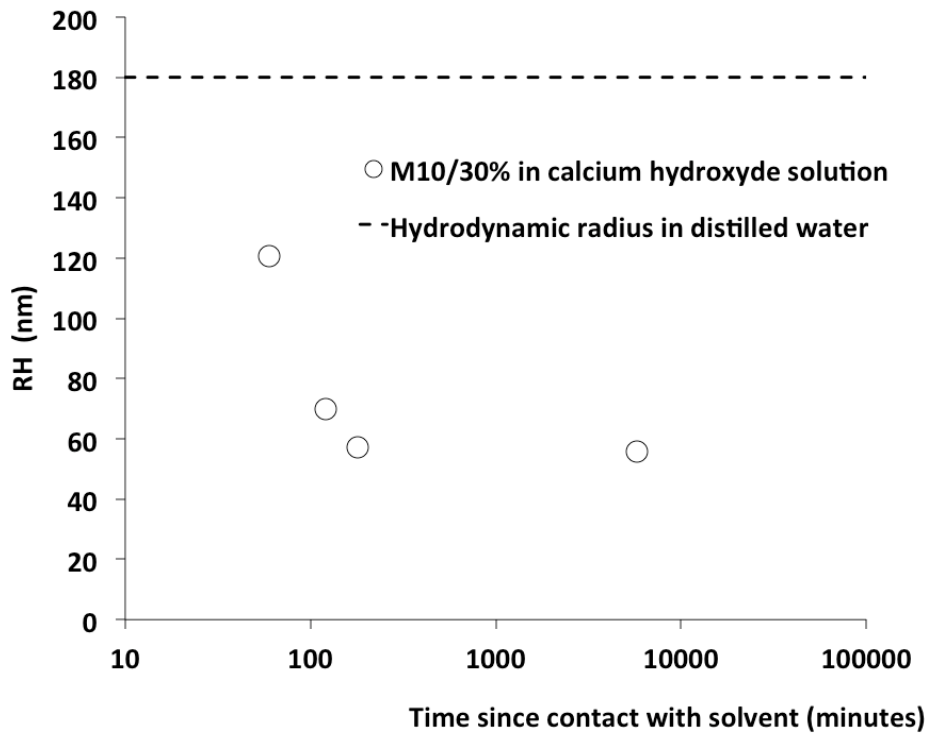


Figure 8. Hydrodynamic radius of gyration as a function of time since contact with solvent for M10/30%

3.2. Adsorption of PAM at the surface of cement grains

We plot in Fig. 9 both the measured adsorption isotherms and the fraction of adsorbed polymer as a function of dosage for M4/30%, M10/30% and M8/05%. We note obviously an increase of the adsorbed amount with PAM dosage along with an adsorption plateau at high dosages, which shall correspond to full surface coverage.

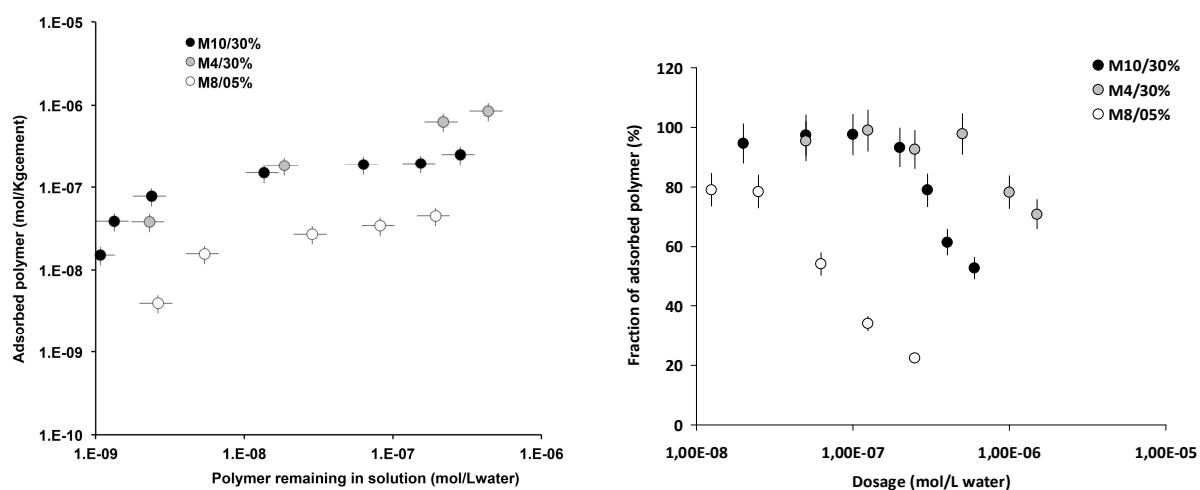


Figure 9. Adsorption isotherms (left) and fraction of adsorbed polymer as a function of dosage (right) for M10/30%, M4/30% and M8/05%.

At low dosages, we note a very high adsorption fraction of the two anionic PAM M10/30% and M4/30% (above 95%) whereas PAM M8/05% with a low degree of anionicity shows a lower adsorption fraction (around 80%). At low surface coverage, binding energy is independent of the presence of other adsorbed molecules [38]. It only depends on the polymer affinity with the unoccupied cement surface. This affinity is strongly influenced by the polymer anionicity, which enhances its electrostatic attraction with positively charged surface and the enthalpy contribution to the free energy variations associated to the adsorption process. This suggests that most of the anionic PAM coils added to a cement

paste are adsorbed at the surface of the cement grains as long as we stay far from the full surface coverage regime.

We moreover note that the number of adsorbed coils per surface unit at full surface coverage is far lower in the case of M8/05% whereas it is almost equivalent for the two anionic polymers M10/30% and M4/30%. We remind here that, in the case of weak polymer adsorption (in which changes in polymer conformation between solution and the surface of cement particle are small), the number of adsorbed coils per surface unit shall decrease for coils with high radii of gyration (*i.e.* high molecular weight). Indeed, as the surface occupied by an adsorbed coil obviously increases with the polymer molecular weight, polymer density at full surface coverage can be expected to decrease when molecular weight increases. We clearly see it is not the case in Fig. 9. We therefore suggest that the effective radii of gyration of the two anionic PAM in Fig. 9 being reduced because of the cross-linking process, the number of adsorbed coils is far higher than the number of adsorbed M8/05% coils. These, because of their low degree of anionicity, are not cross-linked by calcium ions (see previous section) and do not form a contracted micro-gel. We moreover suggest that the difference between the two anionic PAM in the full-surface coverage regime is comparatively small because the dependency of their radius of gyration on molecular weight is only at the power $1/3$ as discussed above. As a consequence, a variation in molecular weight only induces slight changes in the surface occupied by each coil at the cement grain surface and in the total number of adsorbed coils at full-surface coverage.

3.3. Effect of polyacrylamide on flow properties of cement paste

We plot in Fig. 10 flow onset measurements for the reference cement paste along with measurements obtained for increasing dosages of M10/30% as a function of shear strain. They all show a stress peak typical of the strength of the percolated network of interacting cement particles [10, 39]. The value of this stress peak corresponds to so-called called “static yield stress” and it is associated to a critical strain, for which flow occurs and above which the particle configuration is non-reversibly modified.

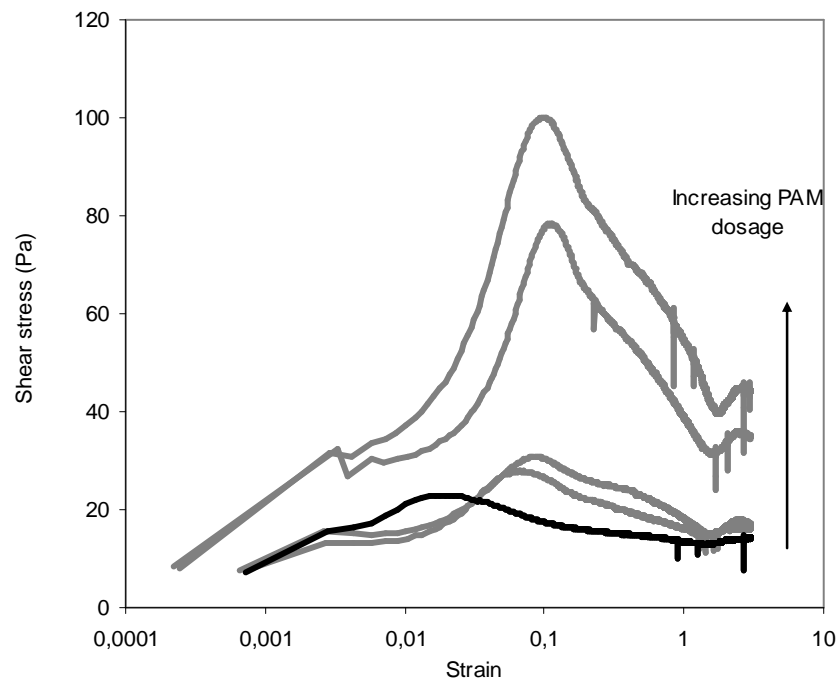


Figure 10. Flow onset measurements for the reference cement paste (black curve) and for pastes containing 0.01, 0.02, 0.04 and 0.08 % of M10/30%.

Addition of PAM strongly affects both yield stress and critical strain. Yield stress increases by a factor up to 5 whereas critical strain increases from the order of a couple of % for the reference cement paste to around 10 % on the range of dosages shown in Fig. 10. It can be noted that these changes are similar to the ones measured on cement pastes containing

increasing dosages of cellulose ethers (CE) molecules [10] although the variations in critical strain are far higher in the case of CE.

The increase in the critical stress needed to initiate flow of cement pastes containing PAM suggests an increase in the attractive interactions forces between cement grains. An increase in the existing van der Waals forces in the reference paste could find its origin in a decrease in the surface-to-surface separating distance at the pseudo-contact point between grains. This is obviously non-plausible as this distance results from the equilibrium between electrostatic repulsive forces and van der Waals attractive forces [40-41]. A decrease in the surface-to-surface separating distance would therefore involve a decrease in electrostatic repulsive forces at length scales far smaller than the size of the PAM coils and therefore not affected by the presence of the PAM coils.

This therefore suggests that addition of PAM generates in the suspension some alternative attractive forces. These forces could originate, for instance, from a non-Newtonian behavior of the squeezed inter-particle fluid induced by the addition of high molecular weight polymers. We however showed above that, in presence of calcium ions, the addition of PAM to the interstitial fluid did not affect the Newtonian behavior of the inter-particle fluid. These forces could also result from attractive depletion forces [42-43] due to the presence of PAM coils in the gap between particles. Our adsorption measurements however suggest that most of the anionic PAM coils are adsorbed at the surface of cement grains and that the residual amount of polymers in the interstitial fluid is relatively low. We therefore favor here the possibility of bridging forces [44-48] between cement grains due the adsorbed PAM molecules similarly to the case of CE [10-11].

This is further confirmed by the value of the critical strain in Fig. 10. Indeed, it was shown in [39, 41] that the value of the macroscopic critical strain measured in shear rheometry for a system at a given solid volume fraction is correlated to the relative microscopic displacement between particles (or between flocs in flocculated systems), at which inter particle forces vanishes allowing flow onset to occur. For instance, the breakage of the van der Waals colloidal inter-particle forces network in a cement paste is associated to a macroscopic critical strain in the range of a couple % (Cf. reference paste in Fig. 10) knowing that van der Waals forces between cement particles shall vanish for separating distance of the order of 10 nm [49]. The critical strain measured in Fig. 8 for pastes containing PAM is of the order of 10% suggesting that the attractive forces at the origin of the measured yield stress do vanish for relative microscopic displacement of the order of several tens of nm, which seems to be indeed of the order of the typical size of PAM cross-linked micro-gels. This suggests that PAM cross-linked micro-gels do adsorb simultaneously on two cement grains and that desorption from at least one of the grains is needed for flow to occur. This feature would then be at the origin of attractive bridging forces between cement grains and, at a macroscopic scale, at the origin of the measured increase in the yield stress of the suspension.

The above analysis is further confirmed by the role played by molecular parameters such as anionicity and molecular weight. We plot in Fig. 11 the measured yield stress evolution for increasing dosages of M10/30%, M4/30% and M8/05%. As a first observation, we note an increase in yield stress with dosage for the cement pastes containing PAM with high degree of anionicity whereas M8/05% has only a slight effect on the paste yield stress. We also note that cement pastes containing high molecular weight PAM (M10/30%) exhibit higher

yield stress than the ones containing low molecular weight PAM (M4/30%). Both parameters variations (*i.e.* increase in degree of anionicity and increase in molecular weight) are at the origin of an increase of the magnitude of the free energy variation associated to the adsorption or desorption process and may lead therefore to an increase of the attractive bridging forces between neighboring cement grains.

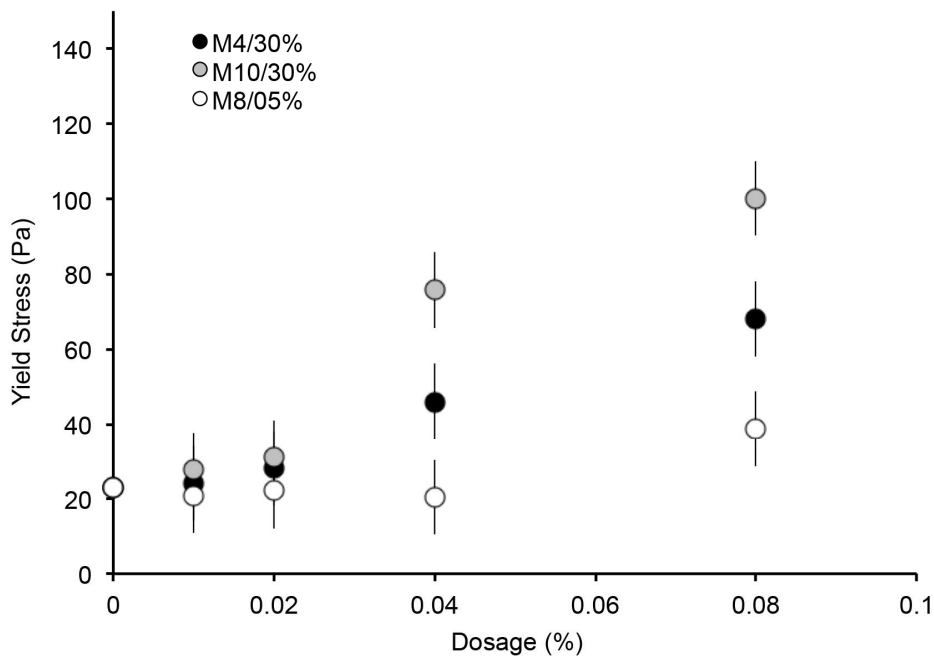


Figure 11. Yield stress as a function of PAM dosage for M4/30%, M10/30% and M8/05%.

3.4. Effect of shear history on the PAM contribution to the yield stress behavior

We investigate in the following the effect of re-mixing on the flow onset of pastes containing PAM. We plot respectively in Fig. 12 and Fig. 13 the yield stress and critical strain evolutions as a function of the number of remixing cycles applied to a cement paste containing 0.04 % of M10/30% along with the same measurements carried out for the reference cement paste. We first note that both the yield stress and critical strain of the paste containing PAM quickly decrease with the number of remixing cycles. We moreover note that after 5 to 10 remixing

cycles, the behavior of the paste containing PAM becomes similar to the behavior of the reference paste. For a high number of remixing cycles (*i.e.* samples tested around 2 hours after mixing), both pastes yield stress increases slightly with the number of remixing cycles.

This last feature is typical of the non-reversible macroscopic evolution of the cement rheology due to hydration. This non-reversible increase in yield stress can be attributed to the formation of resistant chemical bonds between particles, which cannot be broken by the applied shear [39, 50-51].

Fig. 12 and 13 suggest that PAM contribution to yield stress (*i.e.* the bridging of cement grains through micro-gels adsorption) seems to be limited in time. The measured decrease in critical strain suggests that the relative particle displacement needed for flow to occur through desorption of PAM micro-gels decreases. This further suggests that the size of the adsorbed coils decreases with each re-mixing cycle.

This feature could be due to the cross-linking process described above, which was shown to lead to a progressive decrease of the PAM coil hydrodynamic radius. At the surface of cement grain, this process could lead to a progressive change in conformation of the polymer coil. During each remixing cycle, the micro-gel has to desorb from all except one of the cement grains it is adsorbed on. The polymer is then able to explore some alternative conformations but, as at the surface of cement grain calcium concentration is higher than the bulk, it was suggested in [4] that the PAM molecule progressively flattens and turns from a “coil” to a “patch” conformation. As such a flattened conformation does not easily allow for any further bridging when shear is released and the system goes back to rest, it can then be expected that the PAM contribution to yield stress progressively decreases until the flattened PAM patches contribution becomes neglectable.

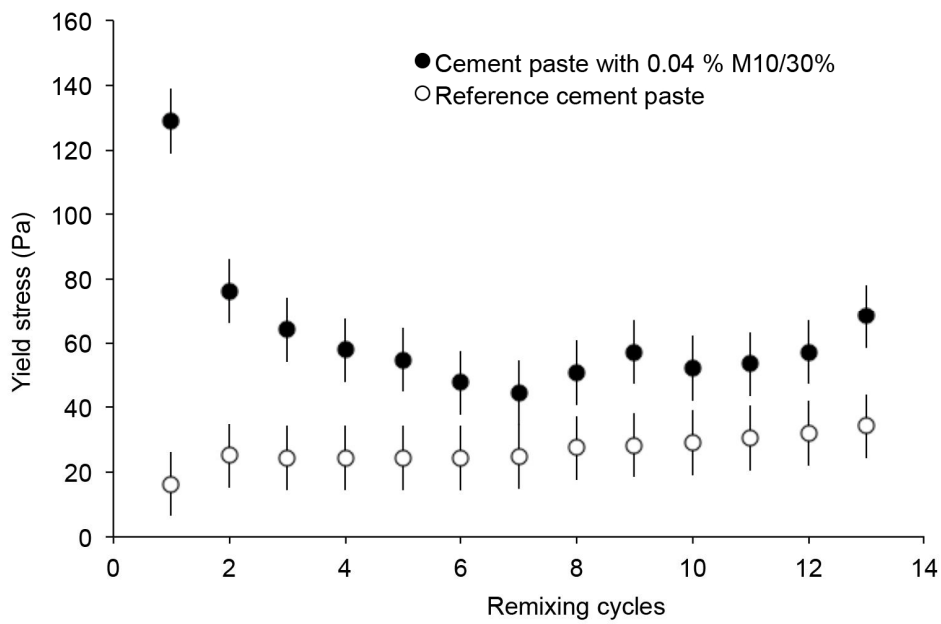


Figure 12. Yield stress as a function of the number of remixing cycles

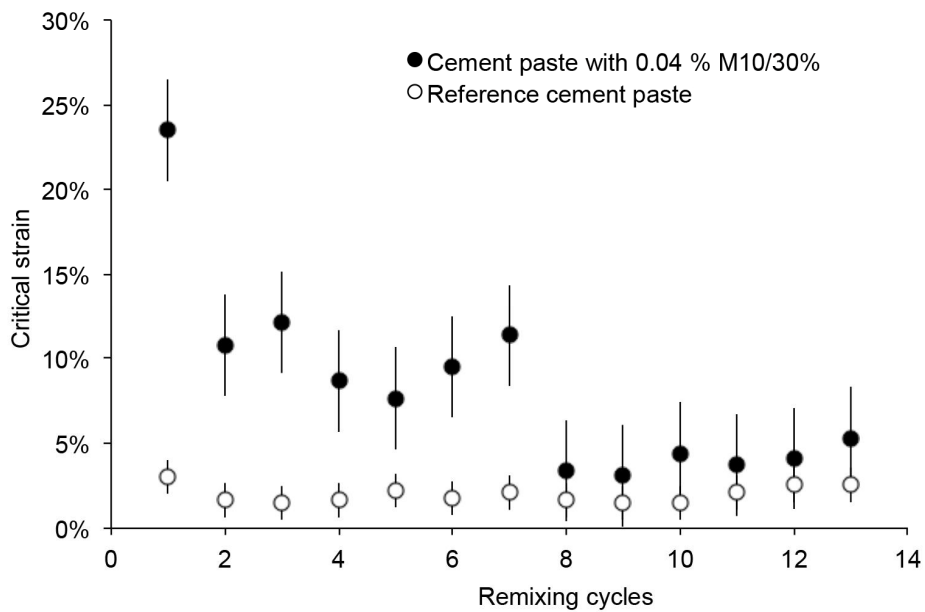


Figure 13. Critical strain as a function of the number of remixing cycles.

Changes in PAM adsorption with remixing could also explain the decrease of the PAM contribution to yield stress. Indeed, as PAM coils progressively turn into micro gels, their

adsorption capability could decrease. We plot in Fig. 14 the evolution of the fraction of adsorbed polymer as a function of the number of remixing cycles applied to a cement paste containing 0.05 % of M10/30%. We note that the fraction of adsorbed polymer remains almost unchanged. This result suggests that remixing cycles do not affect the adsorption of PAM molecules and the adsorbed coils stay at the surface of the cement grains through the shear history.

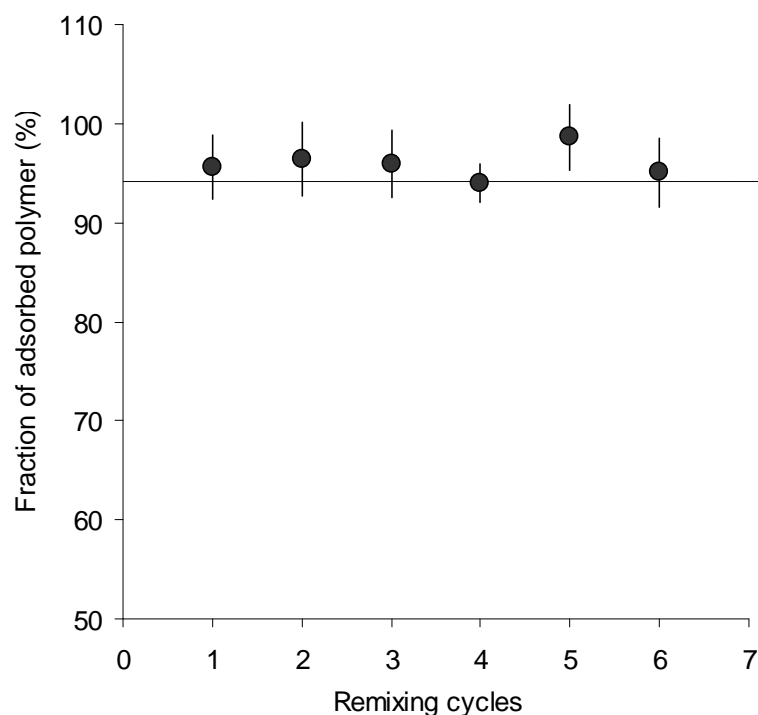


Figure 14. Fraction of adsorbed M10/30% (initial concentration 0.05%) as a function of remixing cycles

It must also be kept in mind that some authors also suggested that high shear could mechanically degrade the PAM chains [52-55] and reduce their average length and molecular weight, reducing their ability to bridge cement grains and increase yield stress. This decrease in molecular weight could also explain, through a reduction of the average size of the bridging coils, the measured decrease in critical strain. We measured therefore the coil size distribution of M8/05% in a solution extracted through centrifugation from a

cement paste just after mixing and compared it to the coil size distribution in a solution extracted through centrifugation from a cement paste after 20 minutes of the highest shear allowed by our mixer (*i.e.* far higher than the shear applied in our rheometer measurements). This comparison is plotted in Fig. 15 and suggests that the level of shear studied here is not able to degrade the PAM molecules.

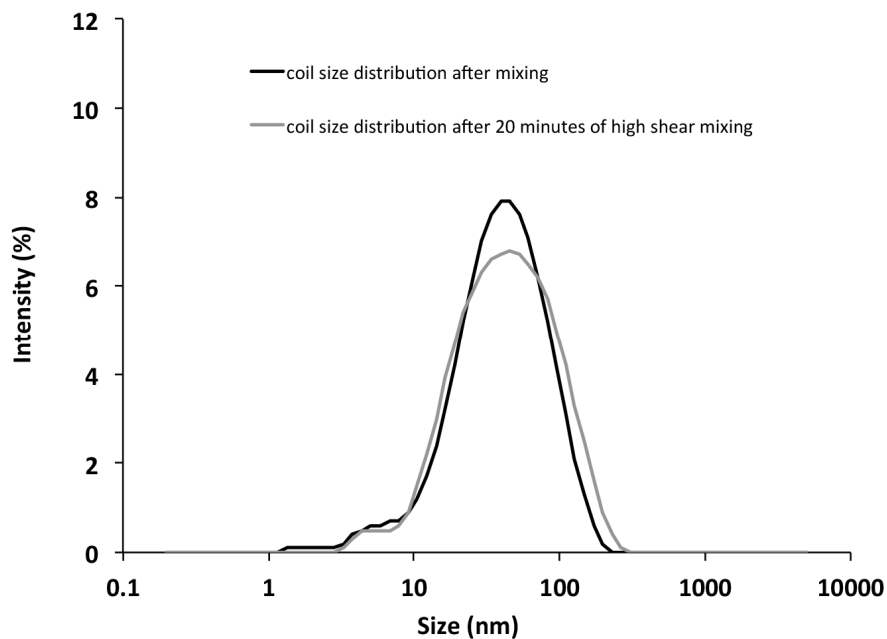


Figure 15. Coil size distribution measured by DLS after mixing and after 20 minutes of high shear mixing.

4. Conclusion

In this paper, we studied commercial PAM polymers with various molecular structures and their effects on both aqueous solutions and fresh cement pastes. We first studied their viscosity enhancing effects in aqueous solutions along with their hydrodynamic radii in distilled water, calcium hydroxide solution, magnesium chloride solution and synthetic cement pore solution. Our results suggest that calcium ions (or magnesium ions) lead to a

cross-linking of anionic PAM leading to a contraction of the coils and the formation of micro-gels. Using Total Organic Carbon measurements (TOC), we then measured the adsorption of these molecules at the surface of cement particles and showed that the majority of these micro-gels do adsorb on cement grains. From rheological measurements on cement pastes prepared with PAM, we then suggested that these micro-gels are able to adsorb simultaneously on several cement grains and bridge them increasing therefore the macroscopic yield stress of the suspension. Finally, we showed that this contribution of PAM to yield stress is very sensitive to shear history, as the paste structure seems to progressively lose its ability to rebuild with each shearing or re-mixing cycle. We suggested that this feature could find its origin in the progressive flattening under shear of the micro-gels adsorbed at the surface of cement grains.

5. List of references

- [1] C. Negro, E. Fuente, L.M. Sánchez, A. Blanco, J. Tijero, Evaluation of an alternative flocculation system for manufacture of fiber-cement composites, *Ind. Eng. Chem.Res.* 45 (2006) 6672–6678.
- [2] C. Negro, L.M. Sánchez, E. Fuente, A. Blanco, J. Tijero, Effects of flocculants and sizing agents on bending strength of fiber cement composites, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2104–2109.
- [3] C. Negro, A. Blanco, E. Fuente, L.M. Sánchez, J. Tijero, Influence of Flocculant molecular Weight and anionic charge on Flocculation behaviour and on the manufacture of Fiber cement composites by the Hatschek process, *Cem.Concr.Res.* 35 (2005) 2095–2103.

- [4] C. Negro, L.M. Sánchez, E. Fuente, A. Blanco, J. Tijero, Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2522–2532.
- [5] Z. Lu, X. Zhou, J. Zhang, Study on the performance of a new type of water-repellent admixture for cement mortar, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2015–2019.
- [6] U.S. Rai, R.K. Singh, Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar, *Mater. Sci. Eng. A* 392 (2005) 42–50
- [7] S. Zengzhi, X. Qinwu, Micromechanical analysis of polyacrylamide-modified concrete for improving strengths, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2008)181-192
- [8] K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials—an overview, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 171–188.
- [9] Z. Jiang , Effects of polymers on properties of underwater antiwashout self-compacting concrete, *SCC'2005-China: 1st International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete*, RILEM Publications SARL (2005) 153 – 160
- [10] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 55 (2014) 14–21
- [11] C. Brumaud, *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*, (PhD Thesis) Université Paris-Est, 2011. 160.
- [12] L. Patural, P. Porion, H. Van Damme, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O.r Devès, A pulsed field gradient and NMR imaging investigations of the water retention mechanism by cellulose ethers in mortars, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1378–1385.

- [13] 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 (2010) 242–252
- [14] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau , B. Ruot, O. Deves, Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars, *Cem. Concr. Res.* 41, 1 (2011) 46-55
- [15] J. Desbrieres, Cement cake properties in static filtration. Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 347-358.
- [16] J. Desbrieres, Cement cake properties in static filtration. On the role of fluid loss control additives on the cake porosity, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 1431-1442.
- [17] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1501–1512
- [18] D. Bulichen, J. Plank, Mechanistic Study on Carboxymethyl Hydroxyethyl Cellulose as Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 2340–2347 (2012)
- [19] D. Bulichen, J. Plank, Role of Colloidal Polymer Associates for the Effectiveness of Hydroxyethyl Cellulose as a Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, E25–E34 (2012).
- [20] D. Bülischen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 953–959.
- [21] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 176-184.

- [22] R.J. Flatt, Chap. 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: Underst. Rheol. Concr., Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [23] M.P. Javellana, I. Jawed, Extraction of free lime in Portland cement and clinker by ethylene glycol, *Cem. Concr. Res.* 12 (1982) 399-403.
- [24] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 937–944.
- [25] F.E. Bailey, J.V. Koleske, Polyoxyalkylenes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 29, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [26] H.-G. Elias, in: 6th ed., Industrial Polymers and Syntheses in Macromolecules, vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [27] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism, Proceedings of the Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures 2012, Ed. Malhotra, 2012, pp. 435-449.
- [28] J. Hot, H. Bessaies-Bey, C. Brumaud, M. Duc, C. Castella, N. Roussel, Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 63 (2014) 12-19.
- [29] P. Coussot (2005), Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- [30] Q.D. Nguyen, D.V. Boger, Direct yield stress measurement with the vane method, *J. Rheol.* 29 (1985) 335–347.
- [31] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1306–1314.

- [32] R.A.L. Jones, R.W. Richards (1999), *Polymers at Surfaces and Interfaces*, Ed. Cambridge University press.
- [33] E. Arinaitwe, M. Pawlik, A role of flocculant chain flexibility in flocculation of fine quartz. Part I. Intrinsic viscosities of polyacrylamide-based flocculants, *International Journal of Mineral Processing* 124 (2013) 50–57
- [34] E. Arinaitwe (2008), characterization of industrial flocculants through intrinsic viscosity measurements, PhD thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- [35] J. Plank, B. Sachsenhauser, Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1-5.
- [36] M. Blorsvik, H. Hoiland, A. Skauge, Formation of colloidal dispersion gels from aqueous polyacrylamide solutions, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 317 (2008) 504-511.
- [37] T.A. Vilgis, Crosslinked polymer chains with excluded volume: a new class of branch polymers ?, *Macromolecular Theory and Simulations* 7 (1998) 59-63.
- [38] P. G. De Gennes, Scaling theory of polymer adsorption, *Le journal de physique* 37 (1976) 1445-1452.
- [39] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 148-157.
- [40] R.J. Flatt, Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Materials and Structures*, 27 (2004) pp. 289–300.
- [41] N. Roussel, A. Lemaitre, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 77–84.

- [42] S. Asakura, F. Oosawa, On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1255–1256.
- [43] A.A. Louis, E. Allahyarov, H. Löwen, R. Roth, Effective forces in colloidal mixtures: from depletion attraction to accumulation repulsion, *Phys. Rev. E* 65 (2002) 061407.
- [44] E. Dickinson, L. Eriksson, Particle flocculation by adsorbing polymers, *Adv. Colloid Interface Sci.* 34 (1991) 1–29.
- [45] J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe, Mechanism and strength of polymer bridging flocculation, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 5840–5843.
- [46] J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe, Structure of bridging polymers, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9750 – 9756.
- [47] S. Biggs, M. Habgood, G.J. Jameson, Y.D. Yan, Aggregate structures formed via a Bridging flocculation mechanism, *Chem. Eng. J.* 80 (2000) 13–22.
- [48] F. Lafuma, K. Wong, B. Cabane, Bridging of colloidal particles through adsorbed polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(1991) 9-21.
- [49] R.J. Flatt, Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) pp. 399–408.
- [50] N. Roussel, Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 35 (9) (2005) 1656–1664.
- [51] N. Roussel, A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1797–1806.
- [52] J.M. Maerker, Shear degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Soc. Pet. Eng. J.* 15 (4) (1975) 311–322.

[53] A.M. Mansour, R.S. Al-Maamari, A.S. Al-Hashmi, A. Zaitoun, H.H. Al-Sharji, In-situ rheology and mechanical degradation of EOR polyacrylamide solutions under moderate shear rates, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 115 (2014) 57–65.

[54] A.R. Al Hashmi, R.S. Al Maamari, I.S. Al Shabibi, A.M. Mansoor, A. Zaitoun, H.H. Al Sharji, Rheology and mechanical degradation of high-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide during flow through capillaries, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 105 (2013) 100–106.

[55] M.W. Liberatore, S. Baik, A.J. McHugh, T.J. Hanratty, Turbulent drag reduction of polyacrylamide solutions: effect of degradation on molecular weight distribution, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 123 (2004) 175-183

Bibliographie générale

Bibliographie générale

- A. Lange, T. Hirata, J. Plank, The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism, *ACI Spec. Publ.* 288 (2012) 435–449.
- A. Li et al. Effects of two retarders on the fluidity of pastes plasticized with aminosulfonic acid-based superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 2012. 26(1): p72-78.
- A. M. Kjeldsen , R. J. Flatt , L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cem. Conc. Res.* 36 (2006) 1231–1239.
- A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 937–944.
- A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 301–312.
- A. Lemaitre , J.N. Roux, F. Chevoir (2010), What do dry granular flows tell us about rheology of dense suspensions ?, *Rheologica Acta*, vol. 48, pp. 925-942.
- A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cement and Concrete Research.* 36 (2006) 1231–1239.
- B. Nystrom and J. Roots, *Prog. Pol. Sci.* 8 (1982) 333
- B.-G. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur, P.-C. Aïtcin, The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 887–893.
- B.L. Hager, G.C. Berry, *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1982;20(5):911–28.
- B. Magny, *Polyélectrolytes associatifs: Méthode de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*, 1992, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 176–184.

- C. Brumaud, Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2011.
- C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cement and Concrete Research* 55 (2014) 14–21
- C. Clasen, W.M. Kulicke, (2001), Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives, *Progress in Polymer Science*, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- C. Esquenet (2003). Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- C. Famy, K. Scrivener, A.K. Crumbie (2002), What causes differences of C-S-H grey level in backscattered electron images ?, *Cement and Concrete Research*, vol. 32 (9), pp. 1465-1471.
- C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Adv. Colloid Interface Sci.* 94 (2001) 229–236.
- C.M. Neubauer, M. Yang, H.M. Jennings (1998), Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions: effects of admixtures, *Advanced cement based materials*, vol. 8, pp. 17– 27.
- C. Giraudeau, J. D’Espinose De Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R.J. Flatt, Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2471–2488.
- C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1501–1512.
- C. Tanford. *Physical chemistry of macromolecules*. NY: Wiley; 1961.
- C.V. Francis, Sodium Carboxymethyl Cellulose (CMC) Determination of the degree of substitution and active agent. *Anal chem.* 1953;25:941-3 .
- C.-Z. Li, N.-Q. Feng, Y.-D. Li, R.-J. Chen, Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 867–873.
- D. Andelman and J.-F. Joanny, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 1, Ser. IV, 1153-1162 (2000)

- D. Bonen, S.L. Sarkar, The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1423–1434.
- D. Bülchen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 953–959.
- D. Bulichen, J. Plank, Mechanistic study on carboxymethyl hydroxyethyl cellulose as fluid loss control additive in oil well cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 2340–2347.
- D. Bulichen, J. Plank, Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) E25–E34.
- De Gennes PG. *Macromolecules* 1976;9(4):594–8.
- E. Dickinson, L. Eriksson. (1991), Particle flocculation by adsorbing polymers, *Advances in Colloid Interface Science*, vol. 34, pp. 1-29.
- E. Gallucci, P. Mathur, K. Scrivener (2008), Microstructural studies of early age hydration of OPC using TEM, 12th International Congress on the Chemistry of Cement.
- E. Jenkel and B. Rumbach, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 612.
- F. Dalas, A. Nonat, S. Pourchet, M. Mosquet, D. Rinaldi, S. Sabio, Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption, *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 21–30.
- F. de Larrard, *Concrete Mixture Proportioning*, E & FN Spon, London, 1999
- F. Perche, Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- F. Petit, Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes, 1996, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- F. Reif, “Fundamentals of Statistical and Thermal Physics” ; McGraw-Hill (1965) chs. 12 and 15.
- F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 251-262

F.E. Bailey, J.V. Koleske, Polyoxyalkylenes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 29, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, (2006). Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging, Journal of Rheology, vol. 50, pp. 259-292.

G.J. Flier, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent Polymers at Interfaces Chapman and Hall (1993).

G.S. Manning, J. Chem. Phys. 51 (1969) 924.

H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, Cement and Concrete Research. 38 (2008) 1306–1314.

H. Terasse-Viallis, A. Nonat, J.C. Petit (2001), Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 244, pp. 58-65.

H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cement and Concrete Research. 27 (1997) 37–50.

H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper&Row, NY (1971)

H.F.W. Taylor (1990), Cement chemistry, Ed. London Academic Press.

H.-G. Elias, in: 6th ed., Industrial Polymers and Syntheses in Macromolecules, vol.2, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

I. Teraoka , Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. John Wiley & Sons, Inc.(2002)

I.M. Krieger, T.J. Dougherty. (1959), A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Transaction of the Society of Rheology, vol. 3, pp. 137-152.

J. Bock, Jr. Valint, P.L., Pace, S.J., Siano, D.B., Schulz, D.N., Turner, S.R., Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery. G. A. Stahl, D. N. Schulz, Plenum Press, Chap 9, 147, 1988, New York.

I. Müller (2006), Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration, Thèse de doctorat, Université de Karlsruhe.

J. Hot, H. Bessaies-Bey, C. Brumaud, M. Duc, C. Castella, N. Roussel, Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes, *Cement and Concrete Research* 63 (2014) 12–19.

J. Hot, Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires, (PhD thesis) Université Paris-Est, France, 2013.

J. Pickelmann, J. Plank. "A mechanistic study explaining the synergistic viscosity increase obtained from polyethylene oxide (PEO) and β -naphthalene sulfonate (BNS) in shotcrete", *Cement and Concrete Research* 42 (2012), 1409 – 1416.

J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese, Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 699 – 709.

J. Plank, C. Schröfl, M. Gruber, Use of a supplemental agent to improve flowability of ultra-high performance concrete, V. M. Malhotra (Ed.) 9th CANMET/ACI Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-262-1, ACI, Seville, 2009, p. 1-16.

J. Plank, C. Winter "Competitive Adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface", *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 599-605.

J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F.V. Hössle, W. Seidl, Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 45–57.

J. Plank., N. Recalde Lummer, F. Dugonjic-Bilic "Competitive Adsorption between an AMPS®-based Fluid Loss Polymer and Welan Gum Biopolymer in Oil Well Cement", *Journal of Applied Polymer Science* 116 (5) (2010) 2913 – 2919.

J. Pourchez (2006), Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne.

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 (2006) 1252–1256.

J. Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot, Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 179–188.

J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe (1998), Mechanism and strength of polymer bridging flocculation, *Physical Review Letters*, vol. 81 (26), pp. 5840-5843

J. Yamine, M. Chaouche, M. Guerin, M. Moranville, N. Roussel, From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: a transition between frictional and hydrodynamic interactions, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 890–896.

J.A. Kling, H.J. Ploehn, *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 241.

J.A. Lewis, H. Matsuyama, G. Kirby, S. Morissette, J.F. Young, Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of the American Ceramic Society.* 83 (2000) 1905–1913.

J.P. Perez, The mechanism of action of sodium gluconate on the fluidity and set of Portland Cement, the 12th International congress of the chemistry of cement Montréal 2007

K.H. Khayat, Chap. 8 – Viscosity-enhancing admixtures and the rheology of concrete, in: *Underst. Rheol. Concr.*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp.209-228.

K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials — an overview, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 171–188.

K. Yamada, S.Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 375 – 383.

K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahar(1997), Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers in concrete, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80 (10), pp. 2667–2671.

K. Muhle (1987), The effect of mechanical forces on adhesive strength in bridging flocculation, *Colloids and Surfaces*, vol. 22 (2), pp. 237-248.

L. Nachbaur, P.C. Nkinamubanzi , A. Nonat, J.C. Mutin (1998), Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 202 (2), pp. 261-268.

M. A. COHEN STUART, G. J. FLEER, AND J. M. H. M. SCHEUTJENS, Displacement of Polymers: II. Experiment. Determination of Segmental Adsorption Energy of Poly(vinylpyrrolidone) on Silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 97, No. 2, February 1984.

M. A. COHEN STUART, G. J. FLEER, AND B. H. BIJSTERBOSCH , The Adsorption of Poly(vinyl pyrrolidone) onto Silica *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 90, No. 2, December 1982.

M. Adam, M. Delsanti, *J de Phys (Paris)* 1982;43(3):549–57.

- M. Adam, M. Delsanti, *J de Phys (Paris)* 1983;44(10):1185–93.
- M. Blorsvik, H. Hoiland, A. Skauge, Formation of colloidal dispersion gels from aqueous polyacrylamide solutions, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 317 (2008) pp. 504-511.
- M. Bousmina, A. Ait-Kadi, J.B. Faisant (1999), Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *Journal of Rheology*, vol. 43, pp. 415-433.
- M. Cyr, C. Legrand, M. Mouret, Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1477–1483.
- M. Daimon, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 103–109.
- M. Kawaguchi, A. Sakai, A. Takahashi, *Macromolecules* 19 (1986) 2952.
- M. Lachemi, K. M. A. Hossain, V. Lambros, P.-C. Nkinamubanzi and N. Bouzouba,, Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 34 (2) (2004), 185-193.
- M. Medala, C. Labbez, I. Pochard, A. Nonat, Ettringite surface chemistry: interplay of electrostatic and ion specificity, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 765–770.
- M. Yang, C.M. Neubar, H.M. Jennings, Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions, *Adv. Cem. Based Mater.* 5 (1997) 1 – 7.
- M. Doi, S.F. Edwards, J.S.C., *Farady Trans.*, II, 74, 1789, 1802, 1818 (1978)
- M. Kurata and W.H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 3 (1963) 196.
- M.L. Huggins, Theory of solution of high polymers, *J am Chem Soc* 1942 ;64 :1712-9
- M. Yang, C.M. Neubauer, H.M. Jennings (1997), Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions, *Advanced Cement Based Materials*, vol. 5, pp. 1-7.
- N. Roussel, A. Lemaître, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 77–84.
- N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 148–157.

- N. Tenotasse And N.B.Singh, Effect of glucose and calcium gluconate on the hydration of Portland cement. *Indian J. technol.*, 1978. 16 (5): p. 184-189.
- P. Coussot et E. Guyon, " Rhéophysique : La matière dans tous ses états" edited by EDP Sciences (2012).
- P. Coussot, C. Ancey (1999), Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes, *Physical Review E*, pp. 4445-4457
- P. Estelle, C. Lanos, A. Perrot, S. Amziane (2008), Processing the vane shear flow data from Couette analogy, *Applied Rheology*, vol. 18, pp. 34037-34481.
- P. Rai, S.L. Rosen, *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997;35(12): 1985–7.
- P.G. de GENNES, POLYMERS AT AN INTERFACE; A SIMPLIFIED VIEW, *Advances in Colloid and Inter/ace Science*, 27 (1987) 189-209
- P.G. de Gennes, *Scaling Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1979.
- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca NY (1953)
- P.J. Flory,. *Principle of polymer chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1953.
- Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao , J. Liu, S. Wu, J. Shen , *Journal of Colloid and Interface Science* - Vol. 336 - Issue 2 - 2009 - pp. 624-633.
- Q.D. Nguyen , D.V. Boger (1985), Direct yield stress measurement with the Vane method, *Journal of rheology*, vol. 29 (3), pp. 335-347.
- R.J. Flatt, (2004), Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 399–408.
- R.J. Flatt, Chap. 7 — Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Underst. Rheol. Concr*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, *Langmuir* 25 (2008) 845–855.
- R.J. Flatt, I. Schober, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Understanding the Rheology of Concrete*, Woodhead Publishing, 2012.
- R.J. Flatt, J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, I. Schober, C. Plassard and E. Lesniewska, "The role of adsorption energy in the sulphate-polycarboxylate competition", *Proc. 9th ACI*

Int. Conf. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, (editors: Holland, T.C., Gupta, P.R., Malhotra, V.M.), American Concrete Institute, Seville, SP-262-12 (2009) pp. 153-164.

R.J. Flatt, P. Bowen, Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: domain of validity of linearized Poisson– Boltzmann equation for non-ideal electrolytes, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 781 – 791.

R.J. Flatt, P. Bowen, Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL), *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (4) (2007) 1038–1044.

R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: a yield stress model for suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 89,(2006) 1244–1256.

R.J. Flatt, Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Mater.Struct.* 27 (2004) 289–300.

R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research.* 31 (2001) 1169–1176.

R.J. Flatt, Y.F. Houst, R. Oesch, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, et al. Analysis of superplasticizers used in concrete. *Analisis* 1998; 26(2):M28–35.

S. Lipatov, S. Yu, and L.M. sergeeva, “Adsorption of polymers” pp. 17-23. Wiley, New York, 1974.

S. Biggs J., Selb, F. Candau, *Langmuir*, 1992, 8(3), p. 838-847.

S. Mansoutre, P. Colombet, H. Van Damme, Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration, *Cement and Concrete Research.* 29 (1999) 1441–1453.

S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 431–439.

S. Richardson, L. Gorton, (2003). Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives, *Analytica Chimica Acta*, vol. 497, pp. 27–65.

S.A. Ezzell, C.E. Hoyle, D. Creed, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 1992, 25(7),p. 1887-1895.

S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* 85 (1965) 613;88 (1966) 265.

S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, 27, p. 213-227.

S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, 27, p. 229-242.

T. Heinze ,D. Klemm ,F. Loth ,I. Nehls, Spherical ionotropic gels of cellulose derivatives containing carboxy groups as carriers for biocatalysts, IV. Synthesis of carboxycellulose and ionotropic gelation with calcium ions. *Angew Makromol Chem* 1990;178:95±107.

T.A. Vilgis, Crosslinked polymer chains with excluded volume : a new class of branch polymers ?, *Macromolecular Theory and Simulations* 7 (1998) 59-63.

Th. F. Tadros, *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*, 2012, Ed. Wiley.

Th. M. Vickers Jr., S. A. Farrington, J. R. Bury, L. E. Brower, Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, Issue 10, (2005), Pages 1882-1890

Th. Odijk, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 145.

W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.C. Aitcin, Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 79–85.

W. Prince, M. Espagne, P.C. Aitcin, Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 635–641.

W. W. Graessley, " Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power" *Polymer*, 2-11, 258 (1980).

W.Kuhn, *Kolloid Z.* 68 (1934) 2.

Y. Nakajima, K. Yamada, The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 839–844.

Y. Takahashi , Y. Isono, I. Noda, M. Nagasawa, *Macromolecules* 1985; 18(5):1002–8.

Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, U. Mäder, J. Widmer, et al., Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement paste, in: *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Monterrey, Mexico, 1999: pp. 387–402

Y.F. Houst. "Design and Function of Novel Superplasticizers for More Durable High Performance Concrete (Superplast Project)", *Cem. Concr. Res* 38 (2008) 1197 – 1209

Y.F.Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.-F. LeMeins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project), *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1197–1209.

Z. Jiang , Effects of polymers on properties of underwater antiwashout self-compacting concrete, *SCC'2005-China: 1st International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete*, RILEM Publications SARL (2005) 153 – 160.

Z. Lu, X. Zhou, J. Zhang, Study on the performance of a new type of water-repellent admixture for cement mortar, *Cement Concrete Res.* 34 (2004) 2015–2019.

Liste des figures

<i>Figure 1-1. Structure chimique d'un polycarboxylate (PCE)</i>	24
<i>Figure 1-2. Représentation schématique des polymères peignes</i>	25
<i>Figure 1-3. Digramme de phases des homopolymères peignes selon</i>	26
<i>Figure 1-4 Structure chimique du polynaphtalène sulfonate</i>	27
<i>Figure 1-5. Structure chimique du sodium gluconate</i>	27
<i>Figure 1-6. Structure de la cellulose naturelle</i>	28
<i>Figure 1-7. Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC)</i>	29
<i>Figure 1-8. Structure chimique d'un PEG</i>	30
<i>Figure 1-9. Structure chimique du poly(acrylamide-co-sodium acrylate)</i>	31
<i>Figure 2-1. Longueur apparente r_p d'une chaîne de polymère constituée de tronçons de longueur b et d'orientations aléatoires (représentées par les vecteurs b_i). G est le centre de gravité</i>	37
<i>Figure 2-2. Chaîne de polymère constituée d'une succession de monomères de longueur a, ayant une orientation relative (α) (nombre d'orientations fini). Cette chaîne de polymère est aussi une succession de tronçons de longueur b ayant une orientation relative (β) aléatoire [2]</i>	38
<i>Figure 2-3. Les principaux régimes de concentration de polymères dans un bon solvant</i>	40
<i>Figure 2-4. Conformation d'un polymère en fonction de son affinité avec le solvant</i>	43
<i>Figure 2-5. Dessin d'un polymère peigne</i>	44
<i>Figure 2-6 Distribution de taille du PEG3 dans l'eau distillée</i>	47
<i>Figure 2-7. Rayons hydrodynamiques des polymères dans l'eau distillée et dans une solution synthétique d'une pâte de ciment</i>	48
<i>Figure 2-8. Le rayon hydrodynamique dans une solution synthétique d'une pâte de ciment en fonction de la masse molaire</i>	50
<i>Figure 2-9. Valeur du terme dominant K_{RG} (la flexibilité) des chaînes de polymères linéaires étudiés ici</i>	52
<i>Figure 2-10. Le rayon hydrodynamique des PCE en fonction de la masse molaire</i>	55
<i>Figure 2-11. Les rayons calculés selon le modèle de Gay et Raphael [9] en fonction du rayon mesuré à la DLS</i>	57
<i>Figure 2-12. Contribution relative à l'intensité diffusée en fonction du rayon hydrodynamique dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment avant et après la CAC.</i>	59
<i>Figure 2-13. Formation d'association lors de l'augmentation de la concentration en polymère []</i>	60
<i>Figure 2-14. Le rayon hydrodynamique du PAM dans l'eau et dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment en fonction de la masse molaire</i>	62
<i>Figure 2-15. Diminution du rayon de giration à cause de la réticulation intramoléculaire (points blancs)</i>	63
<i>Figure 2-16. Formation d'un précipité lors du rajout de solution d'hydroxyde de calcium (1.7g/L) à une solution de CMC préparée dans l'eau distillée (2g/L) (avant homogénéisation)</i>	64
<i>Figure 3-1. Géométrie Plan/Plan</i>	77
<i>Figure 3-2. Viscosité dans l'eau distillée à un dosage fixe de polymères (0,2%) en fonction de la vitesse de cisaillement</i>	78

Figure 3-3. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de PEG et HEC (gauche) et CMC et PAM (droite) préparées dans l'eau distillée et dans une solution d'hydroxyde de calcium.....	79
Figure 3-4. Viscosité spécifique en fonction du dosage dans une solution d'hydroxyde de calcium	81
Figure 3-5. Viscosité spécifique en fonction de $c[\eta]$	83
Figure 3-6. Viscosité spécifique en fonction de $c[\eta]$: influence du type du substituant	86
Figure 3-7. Viscosité spécifique du HPMC en fonction de $c[\eta]$, Figure extraite	87
Figure 3-8 . Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de PAM10,30	88
Figure 3-9 Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de PAM8,05	89
Figure 3-10. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de solutions de CMC	90
Figure 4-1 Concentration moyenne de polymère en fonction de la distance de la surface d'adsorption.	97
Figure 4-2 Conformation d'un polymère linéaire adsorbé.....	98
Figure 4-3 Isotherme d'adsorption d'un polymère.....	100
Figure 4-4 Polymère adsorbé en fonction du dosage	104
Figure 4-5. Fraction de polymère adsorbé en fonction du dosage en polymère pour deux rapports de E/C.....	106
Figure 4-6. Fraction de polymère adsorbé en fonction de la couverture de surface pour différents polymères étudiés ici.....	107
Figure 4-7. Surface d'une particule de ciment sur laquelle des polymères sont adsorbés.....	108
Figure 4-8. Fraction de PCE adsorbé en LSC en fonction du type de ciment.....	109
Figure 4-9. Fraction de polymère adsorbé en LSC sur l'ettringite en fonction de la fraction adsorbé sur la calcite en LSC (données extraites). L'équation de la ligne en pointillé est $y = x$	110
Figure 4-10. Fraction de polymère adsorbé en fonction du taux de couverture de surface .	112
Figure 4-11. Effet de la densité de charge ($N-1$) et de la longueur de chaîne P sur la fraction de polymère adsorbé	113
Figure 4-12. Fraction de PCE adsorbé en LSC en fonction de N, n et P).....	114
Figure 4-13. Fraction de PCE adsorbé en LSC en fonction de N, n et P (expression que nous avons proposée)	115
Figure 4-14. Fraction de polymère adsorbé en fonction du taux de couverture de surface...	116
Figure 4-15 Fraction adsorbée au LSC en fonction du DS et du type de substitution	118
Figure 4-16 Fraction de PAM adsorbé en fonction du taux de couverture de surface.....	119
Figure 4-17 Polymère adsorbé à la saturation en fonction de la masse molaire	120
Figure 4-18 Polymère adsorbé à la saturation en fonction du rayon hydrodynamique au carré	121
Figure 5-1. Diamètre moyen, rayon de courbure et surface interparticulaire au point de « contact »	130
Figure 5-2. Contrainte en fonction de la déformation mesurée à faible vitesse de déformation.. ..	132
Figure 5-3. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment standard. Schéma de principe.....	134
Figure 5-4. Géométrie Vane	138

<i>Figure 5-5. Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment de référence et pour quatre dosages de PCE.....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 5-6. Viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment de référence et pour quatre dosages de PCE.....</i>	<i>142</i>
<i>Figure 5-7. Seuil relatif en fonction du taux de couverture de surface de six différents PCE.</i>	<i>146</i>
<i>Figure 5-8. Viscosité relative en fonction du taux de couverture de surface de six différents PCE.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 5-9. Viscosité relative en fonction du seuil relatif.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 5-10. Seuil d'écoulement relatif et viscosité résiduelle relative en fonction du dosage en PEG2.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 5-11. Ratio entre viscosité résiduelle de la pâte et viscosité de la solution interstitielle en fonction de la viscosité de la solution interstitielle. Les droites en pointillés sont des droites de pente -1 et 0 (voir texte).....</i>	<i>152</i>
<i>Figure 5-12. Viscosité résiduelle de la pâte corrigée de la contribution inertielle en fonction de la viscosité au plateau de la solution équivalente de polymère.</i>	<i>154</i>
<i>Figure 5-13. Viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de référence et pour deux dosages en HEC2.</i>	<i>155</i>
<i>Figure 5-14. Distance inter-particulaire déduite de la viscosité résiduelle de la pâte à la saturation des surfaces en polymères en fonction du rayon hydrodynamique mesuré en DLS pour cinq HEC.</i>	<i>157</i>
<i>Figure 5-15. Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour la pâte de référence et des dosages croissants en HEC1 et HEC4.</i>	<i>158</i>
<i>Figure 5-16. Seuil relatif en fonction du taux de couverture des surfaces.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure 5-17. Seuil relatif en fonction du nombre moyen de polymères adsorbés par grain de ciment pour des HEC et des HPMC.</i>	<i>164</i>
<i>Figure 6-1. Distribution de taille en intensité d'une solution de 0.3% PCE1 et d'une solution de 0.05% HEC5</i>	<i>177</i>
<i>Figure 6-2. Courbes d'étalonnage du PCE1 et HEC5</i>	<i>178</i>
<i>Figure 6-3. Distribution de taille en intensité d'une solution de PCE1, de HEC5 et de PCE1+HEC5 (gauche) et d'une solution de PCE1, de NG et de PCE1+NG (droite)</i>	<i>179</i>
<i>Figure 6-4. Concentrations des PCE1 (gauche) et HEC5 (droite) mesurées à la DLS en fonction des concentrations réelles de la solution</i>	<i>180</i>
<i>Figure 6-5. Distributions de taille en intensité de 0.1% de HEC5 avant et après contact avec la pâte de ciment (gauche) et de 0.8% de PCE1 avant et après contact avec la pâte de ciment (droite)</i>	<i>181</i>
<i>Figure 6-6. Comparaison des isothermes d'adsorption du HEC5 obtenus par le TOC et la DLS</i>	<i>182</i>
<i>Figure 6-7. Comparaison des isothermes d'adsorption du PCE1 obtenus par le TOC et la DLS</i>	<i>182</i>
<i>Figure 6-8. Effet de l'acide sur la distribution de taille en intensité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment contenant des PCE1</i>	<i>183</i>
<i>Figure 6-9. Courbes d'étalonnage du PCE1 (droite) et du HEC5 (gauche) dans les solutions A et B.</i>	<i>185</i>
<i>Figure 6-10. Fraction de PCE adsorbé en fonction du dosage initial en polymère pour différentes additions de sulfate.....</i>	<i>187</i>

<i>Figure 6-11. Quantité de PCE adsorbé en fonction de leur concentration en solution pour différentes additions de sulfate.....</i>	<i>188</i>
<i>Figure 6-12. Isotherme de désorption de PCE1 pré-adsorbé (dosage initial 0,4%) de la surface des particules de ciment par ajout de NG. L'isotherme d'adsorption simultanée du NG est aussi tracée ainsi que l'adsorption de ces deux polymères seuls dans une pâte de ciment... </i>	<i>190</i>
<i>Figure 6-13 Seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant le polymère et le seuil de la pâte de référence) en fonction du dosage en polymère (gauche). Viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant le polymère et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage en polymère</i>	<i>191</i>
<i>Figure 6-14. Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des pâtes de ciment contenant différents dosages de PCE1 et NG</i>	<i>192</i>
<i>Figure 6-15. Seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant le polymère et le seuil de la pâte de référence) en fonction du dosage de NG.....</i>	<i>194</i>
<i>Figure 6-16. Viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant le polymère et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage de NG</i>	<i>195</i>
<i>Figure 6-17. Isotherme de désorption de HEC5 pré-adsorbé (dosage initial 0,2%) de la surface des particules de ciment par ajout de PCE1. L'isotherme d'adsorption simultanée du PCE1 est aussi tracée ainsi que son adsorption lorsqu'il est seul dans une pâte de ciment.....</i>	<i>197</i>
<i>Figure 6-18 Seuil relatif (i.e. ratio entre le seuil de la pâte de ciment contenant les polymères et le seuil de la pâte de référence) en fonction du dosage en PCE1.....</i>	<i>198</i>
<i>Figure 6-19 Viscosité résiduelle relative (i.e. ratio entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment contenant les polymères et la viscosité résiduelle de la pâte de référence) en fonction du dosage en PCE1</i>	<i>199</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau 1-1. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PAM étudiés.</i>	<i>25</i>
<i>Tableau 1-2. Récapitulatif des différentes caractéristiques des HEC étudiés.....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 1-3. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PEG étudiés.</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 1-4. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PAM étudiés.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau 1-5. Composition chimique du ciment de référence</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 2-1 Concentration des polymères</i>	<i>46</i>
<i>Tableau 2-2 Les constantes de la relation R_G-M_w.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 4-1. Fraction de polymère adsorbé au LSC des polymères étudiés ici.....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau 5-1. Epaisseur de la couche de PCE adsorbées calculée</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 6-1 Composition des différentes solutions d'étalonnage.....</i>	<i>184</i>

