

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des polymères

Présenté par

Madame **BELKHODJA épouse AISSAT Aicha**

THEME

**ETUDE DES INTERACTIONS CIMENT – POLYMÈRES DANS
UN MATÉRIAU DE CONSTRUCTION**

Soutenu le : 10/06/2013 devant le jury composé de :

M ^r Abdelkader BERRAYAH	Professeur	Président
M ^{elle} Amina NEGADI	Professeur	Examineur
M ^r Boumediene DALI YUCEF	Maître de conférences	Examineur
M ^r Abdelhak BOUSSAID	Maître de conférences	Encadreur

Année 2013

Remerciement

En tout premier lieu, Je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique des polymères du département de physique de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen, sous la direction du monsieur **Abdelhak BOUSSAID** maître de conférences. Ma plus grande gratitude va à mon encadrant, pour sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée. Je vais profiter pendant longtemps du savoir et savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi le remercier pour l'autonomie qu'il m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur le professeur **Abdelkader BERRAYAH** pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Que Mademoiselle **Amina NEGADI** professeur à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Que Monsieur **Boumediene DALI YUCEF**, maître de conférences à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce modeste mémoire.

*Au nom de Dieu Le Clément et Le Miséricordieux Louange à
ALLAH le Tout-puissant*

A mon encadreur qui ma beaucoup aidé.

*A mes parents qui ont sacrifiés leurs vies pour donner sens à la
mienne.*

A mes frères et mes sœurs.

A mon cher mari.

A mes enfants.

A ma belle famille.

A tout mes amies, en particulier Karima, Leila et Latifa.

Aicha

Table de matière

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	2
Introduction générale.....	3
Chapitre I	
I-2..Polymères en solution.....	8
I-2-1.Introduction.....	8
I-2-2-1. Polymères neutres flexibles à différentes concentrations.....	9
I-2-2-1.1 Régime dilué d'une solution de polymères neutres flexibles.....	10
I-2-2-1-2. Régime semi-dilué d'une solution de polymères neutres flexibles.....	10
I-2-2-1-3. Régime concentré d'une solution de polymères neutres flexibles.....	11
I-2-2-2 .Une Chaîne de polyélectrolyte.....	11
I-2-2-3. Polyélectrolytes flexibles à différentes concentrations (sans sel ajouté).....	13
I-2-2-3-1. Régime dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles.....	13
I-2-2-3-2.. Régime semi-dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles.....	14
I-2-2-4. Polyélectrolytes semi-flexibles.....	15
I-2-2-5. Bilan polymères et polyélectrolytes flexibles en solution.....	16
I-2-3. Polymères chargés en solution près d'une surface de charge opposée.....	17
I-2-3-1. Bilan de la théorie du champ moyen.....	17
I-2-3-2.Loi d'échelle.....	18
I-2-3-2-1. Une Chaîne unique de polyélectrolyte.....	18
I-2-3-2-1-1. Une Chaîne de polyélectrolyte flexible.....	19
I-2-3-2-1-2. Une Chaîne de polyélectrolyte semi-flexible.....	21
I-2-3-2-2. Plusieurs chaînes de polyélectrolyte (sans sel ajouté).....	22
Référence bibliographique pour le chapitre I.....	27
Chapitre II	
II-Les ciments portland.....	29
II-1.Processus de fabrication.....	29
II-2.Composition du ciment, Notations.....	30
II.3. Réactions d'hydratation, déroulement de l'hydratation	32
II-4. Equations bilans des réactions d'hydratation.....	33
II-5. Structure poreuse.....	35
Référence bibliographique pour le chapitre II	37
Chapitre III	
III.1. Nature, rôle et modes d'action des adjuvants.....	38
III-2. Les éthers cellulosiques.....	40
III-2-1. Présentation.....	40
III-2-2. MHEC et MHPC.....	41
III-2-3.Interactions avec le mortier.....	43
III-2-3-1.Hydratation.....	43
III-3. Les latex.....	45
III-3-1. Présentation.....	46
III-3-2. Latex, interactions avec la matrice cimentaire, propriétés.....	46
III-3-2-1. Généralités.....	46
III-3-2-2. Hydratation.....	50
III-3-2-3. Maniabilité, air entraîné, rétention d'eau.....	51
III-3-2-4. Résistances mécaniques.....	52
III-3-2-5. Porosité.....	54
III-3-2-6. Perméabilité.....	55

III-3-2-7. Autres propriétés.....	56
III-4. Les entraîneurs d'air et les agents hydrofuges.....	56
III-4-1. Les entraîneurs d'air.....	56
III-4-2. Les agents hydrofuges.....	58
III-5. Influence combinée de plusieurs adjuvants.....	60
III-5-1. Généralités.....	60
III-5-2. Porosité.....	60
Référence bibliographie pour le chapitre III.....	62
Chapitre IV	
IV-1. Du ciment au système modèle	67
IV-2. Généralités sur les suspensions	67
IV-2-1. Définition	67
IV-2-2. Forces volumiques.....	68
IV-2-3. Forces de surface.....	70
IV-3. Suspension simple.....	72
IV-4. Effet de la nature du polymère.....	80
IV-5. Effet de la concentration.....	82
Référence bibliographie pour le chapitre IV.....	85
Conclusion Générale.....	86

Liste des figures

Figure I.1 Illustration schématique de chaînes de polymères.....	10
Figure I.2 Evolution du taux de charge	12
Figure I.3 Diagramme d'une chaîne unique	12
Figure I.4 : Chaîne flexible de polyélectrolyte	13
Figure I.5 Chaîne de polyélectrolyte flexible	14
Figure I.6 Représentation schématique de chaînes de polymères	16
Figure I.7 Représentation d'un homopolymère	17
Figure I.8 profil normalisés d'un schéma d'une chaîne	18
Figure I.9 Une chaîne de polyélectrolyte adsorbée	19
Figure I.10 Représentation schématique de l'épaisseur δ solvant.	20
Figure I.11 Polyélectrolytes semi-rigides adsorbés.....	21
Figure I.12 Diagramme d'absorption d'un polyélectrolyte	22
Figure I.13 Epaisseur δ d'une couche adsorbée	24
Figure I.14 Représentation schématique d'une couche adsorbée	25
Figure II.1 Processus de fabrication du ciment portland.	30
Figure III.1 maillon de cellulose.	41
Figure III.2 : formule semi-développée d'un motif de MHPC.....	42
Figure III.3: formule semi-développée d'un motif de MHEC	42
Figure III.4 image in situ ESEM	43
Figure III.10 principe de stabilisation d'un latex.....	47
Figure III.11 : modèle d'interactions entre	49
Figure III.12 : (a) formation du film de latex.....	50
Figure III.13 schéma réactionnel entre un latex SBR	50
Figure III.14 : Rétenion en eau de différents mortiers.....	53
Figure III.15: (a) résistances en flexion et en compression.....	54
Figure III.16 Essai de flexion trois points sur des mortiers.....	55
Figure III.17: distribution porosimétrique d'un mortier.....	56
Figure 3.18 : épaisseur de carbonatation.....	56
Figure III.19 taux d'absorption en eau	60
Figure III.20 : absorption en eau d'un mortier	60
Figure III.21 : observations au MEB de mortiers.....	62
Figure III.22 : distribution porosimétrique	71
Figure III.2: distribution porosimétrique de pâtes de ciment.....	73
Figure IV.1 : Trois échelles caractéristiques	69
Figure IV-2 Structure dispersée (a)	71
Figure IV-3 Potentiels d'interaction de surface	73
Figure IV-4 Evolution de la viscosité et de l'indice La.....	75
Figure IV-5 : Représentation schématique de.....	77
Figure IV-6 Représentation schématique de l'évolution	79
Figure IV-7 Représentation schématique de l'effet	79
Figure IV-8 Modes de fixation et de configuration.....	81
Figure IV-9: Evolution de la couche de polymère.....	82
Figure IV-10 Représentation schématique de la stabilisation.....	84
Figure. IV-11 Le polymère ne s'adsorbant pas	84

Liste des tableaux

Tableau II.1 Notation chimique et cimentière	31
Tableau II.2 Notation chimique et cimentière des phases.....	32
Tableau II.3 : catégories de pores dans un mortier.....	36
Tableau III-1 : Rétention en eau d'éthers de cellulose	43
Tableau. VI.1: Constante de Hamaker	74
Tableau. IV.2 : Effet de la correction	78

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Au cours de ces dernières décennies la formulation des matériaux cimentaires a été profondément modifiée par l'introduction d'additifs organiques. En effet, ces additifs qui ne sont autres que des polymères permettent d'améliorer de façon notable les propriétés du ciment en lui conférant des propriétés très intéressantes qui répondent à certaines exigences requises.

Dès les origines de la fabrication du béton de ciment Portland, commencent les recherches sur l'incorporation de ces produits susceptibles d'améliorer certaines de ses propriétés. On cherche à agir sur les temps de prise, les caractéristiques mécaniques et rhéologiques ainsi que sa mise en œuvre. Dès 1881, Candlot étudie l'action des accélérateurs et des retardateurs de prise. Le sucre est déjà connu comme retardateur de prise et souvent employé à partir de 1909. Entre 1910 et 1920, débute la commercialisation d'hydrofuges et d'accélérateurs à base de chlorure de calcium. À partir de 1930, les entraîneurs d'air sont fréquemment utilisés. Ils seront suivis par les antigels et les produits de cure.

Depuis 1960, avec le développement du béton préfabriqué et du béton prêt à l'emploi, les adjuvants prennent une place grandissante. Le contrôle des adjuvants est vite devenu une nécessité. En 1964, est créée la COPLA (Commission Permanente des Liants hydrauliques et des Adjuvants du béton). Elle était chargée de l'agrément et du contrôle des adjuvants ayant une réelle efficacité et pouvant être employés en toute sécurité et d'en établir la liste officielle.

Le développement des normes d'adjuvants à partir de 1972 a abouti en 1984 à la mise en place d'une certification par la marque NF Adjuvants, véritable label de qualité. La liste des adjuvants bénéficiant de la marque NF est publiée régulièrement par l'AFNOR. L'action de ces Adjuvant cache beaucoup de problèmes qui restent non résolus à cause du système cimentaire qui est très complexes de par ses innombrables constituants ainsi que les différentes phases d'hydratation du ciment.

En vu de mieux comprendre l'action de ces Adjuvants, nous nous sommes intéressé essentiellement à l'étude du mode d'action de ce certains additifs généralement organiques, sur l'hydratation du ciment Portland. Une classe d'additifs qui retient l'attention des cimentaires actuellement est celle des superplastifiants qui agissent en dispersant les particules de ciment et en empêchant l'agrégation des particules grâce à des répulsions stériques et/ou électrostatiques. Ce sont des polymères à longues chaînes, en présence de leurs sels. Leurs

actions de plastification sont dues à la nature tensio-active du polymère qui s'adsorbe sur la surface des grains de ciment avec un groupe ionique se dirigeant vers l'extérieur. Ce qui permet à la surface d'acquérir une charge négative uniforme de l'ordre de quelques millivolts causant ainsi une répulsion mutuelle entre particules du ciment et empêchant ainsi leur floculation.

Le quasi totalité des études menées pour tenter de comprendre le mode d'action de ces adjuvants met en avant comme étape initiale à cette action, l'adsorption de l'additif à la surface du minéral. Cette adsorption est rendue possible par la formation de liaisons spécifiques entre le polymère et la surface, qu'elles soient de type hydrogène, liées à des interactions acide/base, à des phénomènes de complexation, ou bien encore dues à l'hydrophobicité du polymère. Nombreuses études ont été réalisées sur l'adsorption de polyélectrolytes divers et variés sur des minéraux non solubles (TiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , etc) apportant ainsi de nombreuses informations sur les mécanismes d'adsorption. D'autres travaux ont porté sur les interactions entre polymères et minéraux solubles et ont également apporté des informations très intéressantes. Un rapide aperçu de la littérature met donc en évidence que de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de l'adsorption de polymères sur des surfaces minérales, cependant ces travaux se trouvent pour la plupart réalisés dans des conditions où la réactivité chimique n'intervient pas, où la physico-chimie du minéral adsorbant est parfaitement définie, initialement et au cours de l'expérience.

Ces conditions ne sont évidemment pas celles rencontrées dans le cas de l'hydratation de grains de ciment multiphasiques où chaque phase réagit selon une cinétique particulière. De plus, dans de tels systèmes, la granularité évolue constamment au cours de la réaction et cette évolution granulaire modifie elle aussi la cinétique d'hydratation. Si l'on ajoute en plus l'influence de certains ions qui peuvent être présents dans la solution d'hydratation tels que les ions alcalins (Na^+ et K^+), ainsi que l'impact de la présence d'adjuvants différents qui vont engendrer des modifications réactionnelles variables selon les molécules et les dosages employés, nous aurons vite compris que ces différentes études se trouvent bien éloignées de notre contexte de travail.

Cependant, malgré leurs limites, ces études consacrées à des situations "simples" mais bien maîtrisées, revêtent un caractère essentiel pour qui veut comprendre les fondements du mode d'action de polymères sur la fluidification de suspensions de phases minérales. Il nous est en effet rapidement paru illusoire de chercher à analyser les informations obtenues lors de cinétique d'hydratation, qu'il s'agisse de ciment ou de phases pures, sans posséder des données

relatives à l'adsorption de nos additifs. La multiplicité et la simultanéité des événements font qu'il est difficile de dégager des tendances précises sans ce type d'informations qui peuvent sembler bien éloignées du système réel mais qui s'avèrent pourtant essentielles. L'objectif de ce mémoire étant essentiellement l'accroissement de la connaissance des interactions ciments-adjuvant, nous avons mené notre travail suivant les quatre chapitres suivants :

Le premier introduit les polymères en solutions et en présence d'une surface chargée en vue de comprendre leurs interactions avec la matrice cimentaire qui, nous rappelons, est très complexe.

Le deuxième chapitre fait le point sur l'état des connaissances concernant le ciment et son hydratation.

Le troisième chapitre présente quelques Adjuvants, leur nature, leur rôle, ainsi que leurs modes d'actions.

Enfin le quatrième chapitre, donne un inventaire des forces volumiques et surfaciques des particules mises en suspension tout en montrant les analogies physico-chimiques entre le ciment et le système modèle adopté (billes de silice).

CHAPITRE I

Polymères en solution ^[1]

Ce premier chapitre est un rappel théorique sur les propriétés des polymères en solution. Il aborde plus particulièrement le cas des polyélectrolytes près d'une surface de charge opposée.

[1] Thèse de Doctorat « Adsorption de polyélectrolytes par une surface liquide chargée » par Laurianne Vagharchakian ,Université Paris 6 – Pierre et Marie Curie, Physique des liquides 31 octobre 2003.

I-1. Introduction

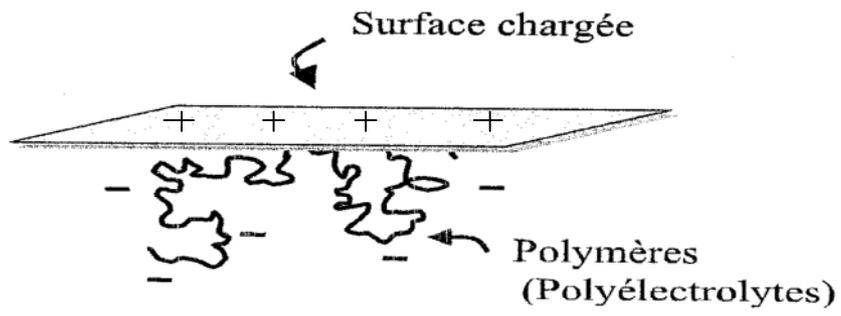
L'utilisation des polymères remonte à bien longtemps (1200 av J.C), où ils étaient directement tirés des substances végétales. Il faudra attendre le XX^{ème} siècle, et le développement industriel, pour que des chimistes (Staudinger 1920) élaborent des techniques de synthèse de ces molécules si particulières.

Les chaînes de polymères sont constituées de motifs élémentaires à répétition, liées de manière covalente. Elles se trouvent aussi bien à l'état solide, liquide ou en solution. Dans le cas des polymères en solution, deux grandes classes sont distinguées : les polymères neutres, et les polyélectrolytes, composés de groupements ionisables susceptibles de se dissocier dans un solvant polaire (généralement l'eau). La présence des groupements chargés améliore alors la solubilité des chaînes. Les polymères ont des propriétés remarquables qui sont à l'origine de nombreuses applications. L'une des propriétés les plus spécifiques est leur nature flexible. Les chaînes peuvent ainsi s'étirer sous contraintes, ou résister aux étirements. Cette caractéristique a permis l'essor de *nouveaux matériaux* comme par exemple, le caoutchouc, le nylon, le Lycra...

De même, l'ajout de polymères en solution permet d'élaborer des fluides non newtoniens, appelés plus généralement *fluides complexes*, dont les propriétés sont caractérisées par une viscoélasticité. Ainsi un grand nombre de produits industriels sont confectionnés en tirant partie de cette spécificité : produits d'entretien, cosmétiques, peintures...

L'emploi des polymères aux interfaces offre également bon nombre d'applications. Le revêtement par une fine couche de polymères est couramment utilisé pour changer les propriétés interfaciales telles que le mouillage (lentilles de contact), l'adhésion (colle, scotch), ou l'anti-adhésion (poêle). Mais également, le greffage ou l'adsorption de polymères sur la surface de petites particules en suspension de taille inférieure au micron, appelées dispersions colloïdales, permet la stabilisation (coulis de ciment) ou au contraire la floculation (traitement des eaux) des suspensions. Outre les applications industrielles qui sont faites, l'étude des polymères reste d'un intérêt fondamental. A long terme, l'utilisation des polymères dans le domaine du génie civil est aussi envisagée (par exemple pour fluidifier les bétons et ainsi faciliter leur mise en place). Ce procédé soulève bien des questions d'un point de vue théorique. Quelle est l'origine de cette fluidité et quels sont les facteurs essentiels qui la contrôlent.

Dans ce chapitre, nous allons surtout nous intéresser à l'adsorption de polyélectrolytes par une surface de charge opposée en vue de mieux comprendre l'effet de l'adsorption des polyélectrolytes sur les grains de ciments.



I-2. Polymères en solution

I-2-1. Introduction

Les polymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'unités appelées monomères. Le plus simple des polymères à considérer est l'homopolymère linéaire de formule $(-A-)_N$, A désigne le motif de répétition ou le monomère et N le degré de polymérisation. Il existe ensuite un grand nombre d'architectures: multibloc, étoile, peigne, branché...

Les polyélectrolytes sont des polymères constitués de monomères chargés (groupes ionisés). Le taux de dissociation α est défini comme le rapport du nombre de monomères chargés sur le nombre de monomères ionisables.

Un polyélectrolyte est dit *faible* quand α dépend du pH. Il est dit *fort* quand $\alpha = 1$ (quel que soit le pH). Deux méthodes sont couramment utilisées pour contrôler le taux de charge f d'un polyélectrolyte, c'est-à-dire le nombre de monomères chargés sur le nombre total de monomère. Un hétéropolymère qui est polymérisé à partir de monomères neutres et de monomères d'acide ou de base forts, la distribution des charges le long de la chaîne est alors 'bloquée'.

Soit le polyélectrolyte est un polyacide ou une polybase faible ($\alpha < 1$), le taux de charge f est alors directement lié au taux de dissociation α qui est contrôlé par le pH ; dans ce cas la charge est non localisée.

Les degrés de liberté entre monomères consécutifs permettent aux polymères d'avoir une grande variété de configurations. Les liaisons covalentes imposent des contraintes d'orientation qui induisent une rigidité du polymère.

Les interactions entre monomères chargés, dans le cas d'une chaîne de polyélectrolyte, augmentent cet effet.

La longueur de persistance définit la longueur à partir de laquelle le polymère apparaît flexible. A la fin des années 70, des théoriciens ont établi une longueur de persistance effective pour les polyélectrolytes qui prend en compte l'effet du taux de charge f sur la longueur de persistance sans charge l_0 du polymère.

Outre la nature du polyélectrolyte (flexibilité), deux paramètres sont essentiels dans la configuration du polyélectrolyte: la concentration en solution du polyélectrolyte et la nature du solvant. En effet, une chaîne de polyélectrolyte n'est pas insensible à son environnement, suivant la qualité du solvant, elle tend à éviter le contact des autres chaînes ou du solvant.

Les caractéristiques (flexibilité, taille) d'un polyélectrolyte sont fortement dépendantes du pH . A faible taux de charge, elles tendent vers celles d'un polymère neutre, et s'en éloignent progressivement aux taux plus élevés.

I-2-2. Polymères en solution

Si une surface chargée est placée en contact avec une solution de polyélectrolytes, elle exerce alors une influence sur les polyélectrolytes en solution. Avant de considérer la présence de la surface, une description des propriétés de volume des polyélectrolytes est nécessaire, tout d'abord pour un polymère neutre (limite des taux de charges nuls) puis pour un polyélectrolyte. Dans chacun des cas, la première étape consiste à considérer une chaîne unique, et à prendre ensuite en compte la concentration en chaînes.

Un modèle plus général introduit une interaction à 2 corps entre monomères. Cette interaction est modélisable à l'extrême par un cœur dur et revient finalement à introduire un volume effectif v occupé par monomère. Cette exclusion, ou effet de volume exclu, est directement liée à la qualité du solvant dans lequel le polymère est dissous. Il s'exprime en fonction du paramètre de mélange *polymère-solvant* χ : $v = (1 - 2\chi)a^d$ où a est la taille du monomère- et d la dimension de l'espace.

-En bon solvant $v > 0$, le polymère est parfaitement miscible, les monomères préfèrent être en contact avec le solvant qu'avec d'autres monomères.

-En mauvais solvant $v < 0$, la limite de solubilité du polymère est faible, et les monomères évitent le plus possible les interactions avec le solvant. Un solvant est dit θ pour un volume exclu nul, dans ces conditions la chaîne est idéale sans interaction.

P.J. Flory a été le premier à étudier, par des arguments simples, la taille de la chaîne. Plus tard, De Gennes a généralisé ce résultat, et a montré que pour les grandes valeurs de N , le comportement de la chaîne devient universel. La taille du polymère s'exprime sous la forme d'une loi d'échelle :

$$R \approx aN^{\nu} \quad (\text{I.1})$$

L'exposant ν dépend de la qualité du solvant dans lequel est dissous le polymère ainsi que la dimension d de l'espace.

I-2-2-1. Polymères neutres flexibles à différentes concentrations

La conformation adoptée par les chaînes de polymères dépend donc énormément de la nature du solvant. La concentration en polymères est également un paramètre essentiel.

-Aux faibles concentrations, les chaînes n'interagissent pas entre elles, elles sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime *semi-dilué*.

-La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement c^* . Elle est atteinte lorsque la concentration en solution est égale à la concentration locale d'une chaîne:

-Enfin aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est concentrée. Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu.

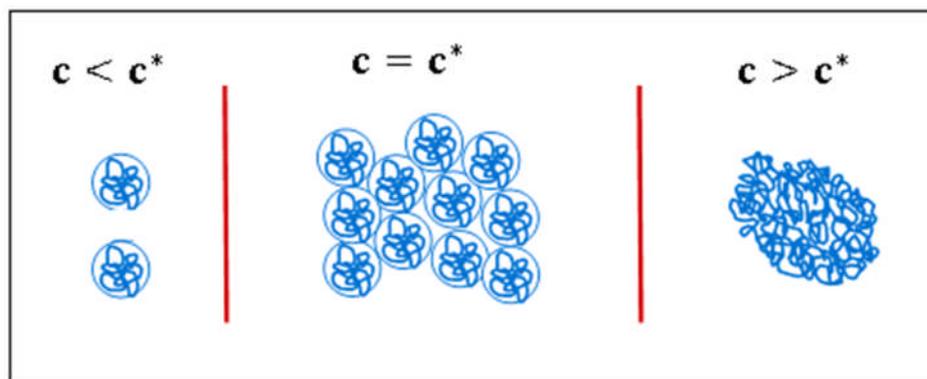


Figure I.1 Illustration schématique de chaînes de polymères à différents régimes de concentration.

1-2-2-1-1. Régime dilué d'une solution de polymères neutres flexibles

-En bon solvant, les monomères se repoussent. La pelote de polymères est gonflée :

$$R \propto aN^{\nu} \text{ avec } \nu = 3 / (d + 2) \quad (\text{I.2})$$

- En solvant Θ , la chaîne est idéale, sans interaction de volume exclu. Le rayon de la pelote gaussienne est donné par :

$$R \propto aN^{\nu} \text{ avec } \nu = 2 / (d + 1) \quad (\text{I.3})$$

-En mauvais solvant, le volume exclu devient négatif et les interactions entre monomères deviennent attractives. La chaîne est effondrée sur elle-même et son rayon suit la loi:

$$R = aN^{1/d}. \quad (\text{I.4})$$

I-2-2-1-2. Régime semi-dilué d'une solution de polymères neutres flexibles

En augmentant la concentration en polymères, les chaînes s'enchevêtrent, à partir de cette concentration, les interactions intermoléculaires deviennent importantes.

Chaque chaîne de polymère ne peut plus être considérée individuellement, et la distance R entre extrémités n'est plus la variable adaptée au problème.

L'approche la plus pertinente pour ce régime est celle introduite par De Gennes [De Gennes73] en termes de lois d'échelle. Cette théorie définit une nouvelle longueur caractéristique ξ telle qu'à l'intérieur d'un blob de diamètre ξ , les monomères adoptent un comportement de chaîne isolée. ξ est une longueur de corrélation, elle définit la distance moyenne entre segments de chaînes différentes. Cette longueur décroît avec l'augmentation de concentration

$$\xi \propto c^{-\nu / (\nu d - 1)} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$$v = 3/(d + 2) \text{ en bon solvant} \quad (\text{I.5.a})$$

$$v = 2/(d + 1) \text{ en solvant } \Theta \quad (\text{I.5.b})$$

$$v = 1/d \text{ en mauvais solvant} \quad (\text{I.5.c})$$

I-2-2-1-3. Régime concentré d'une solution de polymères neutres flexibles

Lorsque la fraction volumique φ est proche de 1, il n'y a quasiment plus de molécules de solvant, la solution de polymères est dite concentrée. Dans le cas d'un fondu de polymères où $\varphi = 1$, et d'un liquide incompressible, les fluctuations de concentration sont nulles.

Flory a montré que le polymère suit une marche aléatoire Gaussienne à toutes les échelles.

$$R \propto aN^v \text{ avec } v = 2/(d + 1). \quad (\text{I.6})$$

Les interactions entre monomères d'une même chaîne, responsables du gonflement de la chaîne isolée sont ici écrantées par les chaînes qui l'entourent. Celles-ci exercent la même force mais cette fois-ci dirigée vers la chaîne considérée. Le bilan des deux types d'interactions est nul, et la chaîne est gaussienne.

I-2-2-2. Une Chaîne de polyélectrolyte

Dans le cas d'une chaîne de polyélectrolyte, il faut prendre en compte la présence des monomères chargés. Les contre-ions des groupes ionisables jouent un rôle important sur la charge effective du polyélectrolyte. Ils peuvent, soit s'éloigner en solution, soit resté proche de la chaîne. Leur répartition se fait de telle sorte que la distance entre deux charges voisines sur la chaîne soit au minimum égale à la longueur de Bjerrum [Manning 69] [Oosawa71].

Lorsque le taux de charge est faible, tous les sites chargés sont ionisés et chaque chaîne porte une charge fN . En revanche, lorsque la distance entre deux charges consécutives le long d'une même chaîne est inférieure à l_B , ce qui correspond à $l_B \tau z < 1$ avec τ la charge par unité de longueur $\tau = f/a$ et z la valence des contre-ions, une partie des contre-ions se condense sur le polyélectrolyte. C'est le phénomène de *condensation* de Manning [Fuoss 51], [Manning 69]. Cette condensation permet d'assurer une distance de 7 \AA (longueur de Bjerrum dans l'eau à 20°C) entre deux charges successives. Le taux de charge effectif est alors saturé à

$$f_{\text{eff}} = a/zl_B \quad (\text{I.7})$$

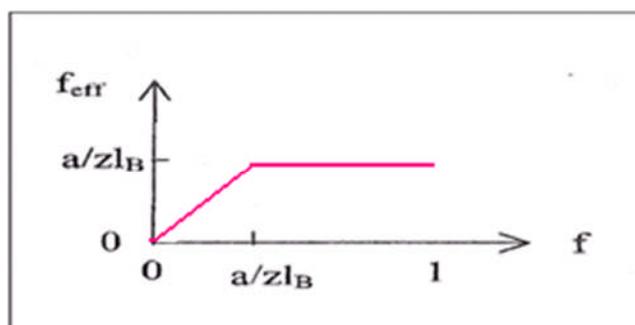


Figure 1.2 Evolution du taux de charge effectif f_{eff} en fonction du taux de groupes ionisés f . A fort taux de groupes ionisés f , le taux de charge effectif f_{eff} sature: condensation de Manning Dans le cas d'un polyélectrolyte faible, $f = \alpha$ avec α est le taux de dissociation. a est la taille du monomère, z la valence des contre-ions et $l_B \sim 7\text{\AA}$ la longueur de Bjerrum.

La présence des charges le long de la chaîne change sa flexibilité. Lorsque les polymères sont neutres, les contraintes sont uniquement stériques et fixées par l'angle θ entre monomères consécutifs; la longueur de persistance l_0 définit la portée de l'orientation imposée par la liaison ($\cos\theta \equiv \exp(-a/l_0)$).

En effet, les répulsions entre monomères chargés induisent des contraintes supplémentaires, qui rendent la chaîne plus rigide. On introduit une nouvelle longueur : $L_{\text{elect}} = l_0(l_B l_0 \tau^2)^{-2/3}$ qui caractérise la rigidité électrostatique : à des échelles plus petites, le polymère se comporte comme un polymère neutre, et aux échelles supérieures il est étendu par les répulsions électrostatiques [Netz 99,02].

La comparaison de cette longueur L_{elect} à la longueur de persistance sans charge l_0 permet de définir les différents régimes de flexibilité.

Le passage d'un régime à l'autre pour un polyélectrolyte donné (l_0 fixé) est possible en augmentant τ . On s'éloigne de ces deux régimes en ajoutant du sel (en augmentant κ). La présence d'ions diminue les interactions électrostatiques, les chaînes perdent alors de leur rigidité. Aux fortes salinités, le polyélectrolyte tend alors vers un régime gaussien à toutes les échelles.

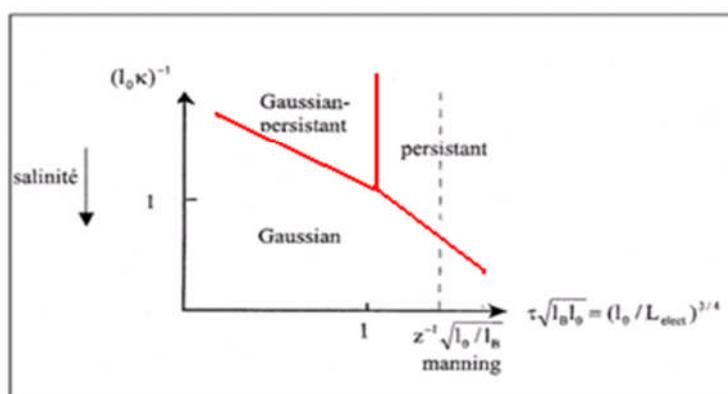


Figure I.3 Diagramme d'une chaîne unique de polyélectrolyte en solution dans l'eau

Ces modèles furent ensuite améliorés en prenant également en compte d'autres effets notamment les fluctuations de la chaîne et la présence des contre-ions [Baratt 93][Ariel01].

I-2-2-3. Polyélectrolytes flexibles à différentes concentrations (sans sel ajouté)

La configuration d'une chaîne résulte d'un équilibre entre les forces électrostatiques favorables à l'élongation (minimisation des interactions entre monomères) et les forces élastiques qui s'opposent aux précédentes (maximisation de l'entropie de configuration).

Le rôle des contre-ions dans la configuration d'une chaîne de polyélectrolyte est essentiel. En régime dilué, la longueur de Debye est beaucoup plus grande que la distance entre deux chaînes. Par conséquent les contre-ions, répartis uniformément, écrantent peu les interactions entre monomères chargés.

Les polyélectrolytes ont une configuration étendue dont la taille est proportionnelle au nombre N de monomères. En augmentant la concentration des polyélectrolytes, le nombre élevé des contre-ions (longueur de Debye réduite) diminue la répulsion entre monomères. Les polyélectrolytes 'en bâton' du régime dilué deviennent plus flexibles en régime semi-dilué. Dans la suite, la dimension de l'espace d est fixée à $d = 3$.

I-2-2-3-1. Régime dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles

Chaque polyélectrolyte est représenté comme une chaîne de blobs électrostatiques. A l'intérieur de chaque blob électrostatique de taille D , la chaîne se comporte comme un polymère neutre.

$D \propto a(a/f^2 l_B)^\alpha$ Où $\alpha = 1/3$ en solvant Θ et en mauvais solvant,

Et $\alpha = 3/7$ en bon solvant.

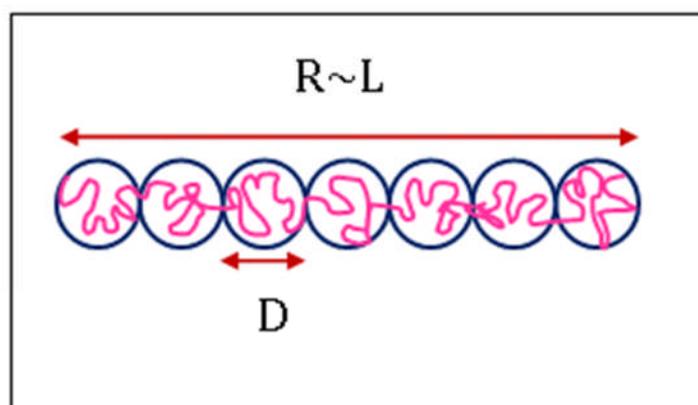


Figure I.4: Chaîne flexible de polyélectrolyte en solution diluée. Les longueurs caractéristiques de la chaîne sont: la taille du blob électrostatique $D = a(a/f^2 l_B)^\alpha$, et la distance entre extrémités $L \sim Na(f^2 l_B/a)^\beta$.

A des échelles supérieures à D , les forces électrostatiques dominent, les blobs électrostatiques se repoussent.

$$L : R \propto N a (f^2 l_B / a) \text{ avec } \beta = 2/7, 1/3, 2/3, 1/2 \quad (\text{I.8})$$

Respectivement pour une température supérieure, égale, inférieure, et très inférieure à θ).

I-2-2-3-2. Régime semi-dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles

Quand la distance entre deux chaînes voisines est égale à L , la concentration de recouvrement c^* est atteinte:

$$c^* \sim N/L^3, \text{ soit } c^* \sim N^2 a^{-3} (f^2 l_B / a)^{-3\beta} \quad (\text{I.9})$$

-Au dessus de cette concentration, les chaînes flexibles s'entremêlent. Une longueur de corrélation ξ est introduite [De Gennes76]. Elle définit la distance caractéristique à partir de laquelle les répulsions intra-chaînes sont écrantées.

-En dessous de cette échelle, les forces électrostatiques sont dominantes, et les chaînes conservent la même configuration de bâtonnet de blobs qu'en régime dilué.

- Au dessus, ni les forces électrostatiques ni celles de volume exclu n'interviennent, le polyélectrolyte est représenté par une chaîne idéale de blobs de taille ξ .

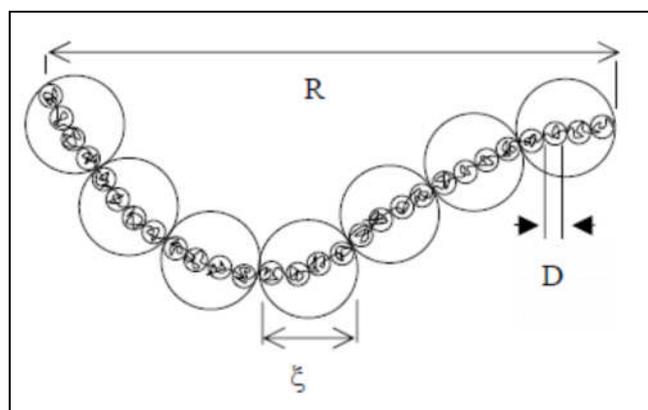


Figure I.5 Chaîne de polyélectrolyte flexible en solution semi-diluée. La longueur de corrélation suit $\xi \propto c^{-1/2}$ et la longueur entre extrémité $R \propto c^{-1/4}$.

- $r < D$: l'agitation thermique et les interactions de volume exclu dominant. Dans le blob électrostatique de taille D la chaîne a un comportement de polymère neutre (dépendance de la nature du solvant).
- $D < r < \xi$ l'énergie électrostatique domine. La chaîne de blobs électrostatiques de taille D est complètement étendue.
- $r > \xi$, l'énergie électrostatique est écrantée, seules les énergies d'origine entropique restent. Les blobs de corrélation de taille ξ forment alors une chaîne de configuration gaussienne.

1-2-2-4. Polyélectrolytes semi-flexibles

La configuration d'une chaîne isolée de polyélectrolytes semi-flexibles dépend directement de la longueur de persistance l_p . Pour des longueurs L de chaîne très courtes devant l_p ($L \ll l_p$), la taille R dépend linéairement de N comme dans le cas d'une chaîne flexible:

$$R \propto N \quad (\text{I.10})$$

En revanche lorsque les longueurs de chaîne sont suffisamment grandes ($L \gg l_p$), la chaîne peut être considérée comme une succession de segments de taille l_p . L'énergie d'une chaîne s'écrit comme la somme d'une énergie électrostatique et d'une énergie d'origine entropique:

$$F/kT = dR^2 / (l_p L) + v(L/l_p)^2 / R^d \quad (\text{I.11})$$

La taille obtenue par minimisation de l'énergie libre suit la variation $R \sim L^{3/5}$ à 3 dimensions. Un régime *gaussien* $R \sim L^{1/2}$ est prédit pour les tailles de chaînes intermédiaires [Netz 02].

Ces lois d'échelle sont analogues à celles obtenues pour un polymère neutre en remplaçant la taille du monomère par la longueur de chaîne.

I-2-2-5. Bilan polymères et polyélectrolytes flexibles en solution.

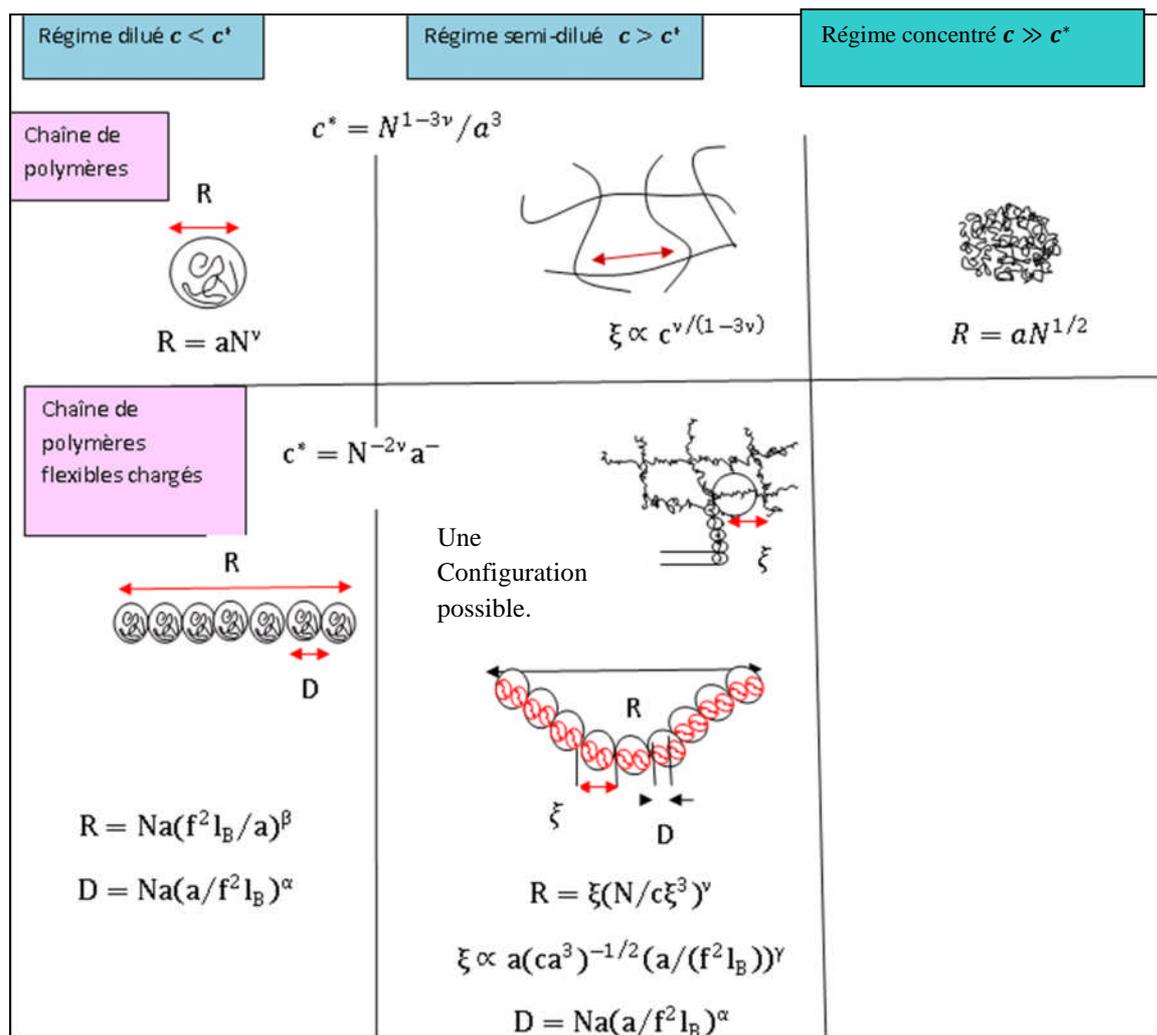


Figure I.6 Représentation schématique de chaînes de polymères neutres ('en haut) et de polyélectrolytes (en bas) en fonction de la concentration en solution c (de gauche à droite) R : longueur bout a bout de la chaîne. ξ : Longueur de corrélation caractéristique du régime semi-dilué, elle est indépendante du nombre total de monomères, D la taille du blob électrostatique. ν exposant des lois d'échelle, dépend uniquement du solvant et de la dimension de l'espace (ici; $d=3$)

	ν	α	β	γ
Bon solvant	3/5	3/7	2/7	1/7
Solvant Θ	1/2	1/3	1/3	1/6
Mauvais solvant	1/3	1/3	2/3	1/3

I-2-3. Polymères chargés en solution près d'une surface de charge opposée

Cette partie est consacrée à l'adsorption de polyélectrolytes par une surface de charge opposée. Le problème est introduit de manière générale, mais seul le cas des polyélectrolytes en solvant Θ et en bon solvant est entièrement développé ($v \geq 0$); pour le cas d'un mauvais solvant ($v < 0$) [Dobrynin 02].

La surface chargée est mise en contact avec une solution de polyélectrolytes (sans sel ajouté). Les polyélectrolytes, constitués de N monomères dont fN sont chargés, tendent à s'adsorber pour neutraliser la surface de charge opposée.

Les contre-ions condensés de la surface sont alors remplacés par les polyélectrolytes adsorbés, et le système gagne globalement en entropie: la perte de configuration de la chaîne ($\sim kT$) est bien inférieure au gain entropique des contre-ions de la surface ($fNkT$) relâchés dans la solution.

Cela suppose implicitement que les ions sont monovalents, ainsi l'interaction entre la surface et les contre-ions n'est pas trop forte et peut être remplacée par l'interaction surface-monomère. Aucune attache spécifique (chimique) n'est considérée entre les chaînes et la surface, autrement dit les chaînes ne sont pas 'greffées' à la surface. Lorsque les chaînes s'adsorbent, elles forment à la surface des queues, des trains et des boucles.

Les queues sont les bouts libres des chaînes, les trains désignent les portions des chaînes à plat sur la surface, et les boucles les portions des chaînes situées entre deux monomères en contact avec la surface. L'énergie de la chaîne adsorbée dépend directement de sa conformation.

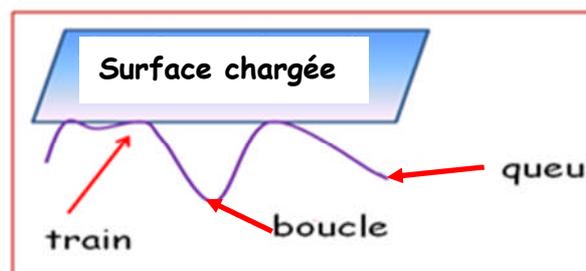


Figure I.7 Représentation d'un homopolymère adsorbé sur une surface.

I-2-3-1. Bilan de la théorie du champ moyen

La quantité adsorbée dépend de la charge du polyélectrolyte. D'une part, selon la nature de la charge (charges fixes ou non), la possibilité d'adapter localement la charge est plus favorable à l'adsorption.

D'autre part, le taux de charge a un rôle primordial: la quantité adsorbée présente un maximum en fonction du taux de charge du polyélectrolyte. ($PH = PK_a - 1$)

Lorsque $PH > PK_a - 1$ la densité surfacique de polyélectrolytes adsorbés Γ par une surface de charge opposée suit la loi de variation suivante (directement issue de la neutralisation)

$$\Gamma \sim \sigma / f \quad (\text{I.12})$$

avec σ le nombre de charges portées par la surface (par unité de surface) et f le taux charge des polyélectrolytes. Le profil des monomères en fonction de la distance présente un maximum

$$c_{\max} = \phi_{\max}^2 \quad (\text{I.13})$$

à une distance caractéristique δ . Andelman et al. montrent que cette distance est la longueur dominante du problème [Borukhov 98].

En normalisant les grandeurs du système (concentration, potentiel), les différents profils d'adsorption précédents (Figure I.7) convergent vers une unique courbe. L'existence de cette longueur permet une description généralisée en termes de loi d'échelle.

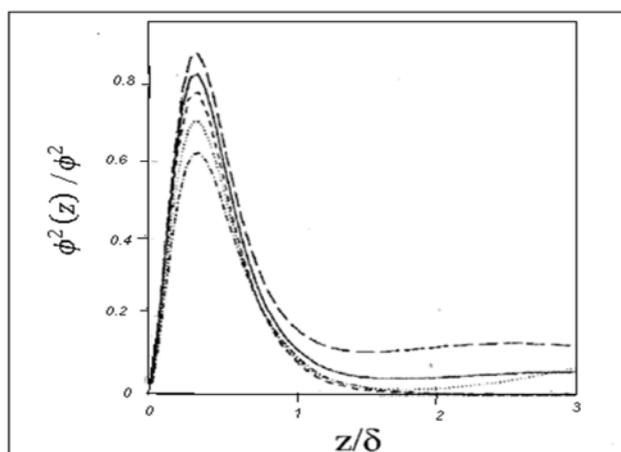


Figure I.8 Profil normalisé d'une résolution numérique pour l'adsorption de polyélectrolytes en bon solvant ($v > 0$) par une surface de charge opposée. Rapport des concentrations de polymères locales et en volume $\phi^2(z)/\phi^2$.

I-2-3-2. Lois d'échelle

1-2-3-2-1. Une Chaîne unique de polyélectrolyte

Le polyélectrolyte de charge linéique $-\tau e$ (avec $\tau = f/a$) est attiré par la surface de charge surfacique σe de signe opposée. Il s'adsorbe à la surface et y forme une couche d'épaisseur δ . La surface chargée crée un champ électrostatique

$$E_{\text{surface}} = \sigma e / \epsilon \epsilon_0 \quad (\text{I.14})$$

qui tend à comprimer le polyélectrolyte de charge $-Nf e$ sur la surface. Une force d'origine entropique s'oppose à ce confinement [Odjikk 77]. L'épaisseur δ , qui résulte de la balance entre ces deux forces, décroît avec la densité surfacique de charges. La loi de variation de l'épaisseur dépend de la nature du polyélectrolyte (flexibilité) et du domaine de la densité surfacique (σ faible ou élevée).

1-2-3-2-1-1. Une Chaîne de polyélectrolyte flexible

Trois régimes sont mis en évidence dans l'adsorption d'un polyélectrolyte flexible [Borisov 94].

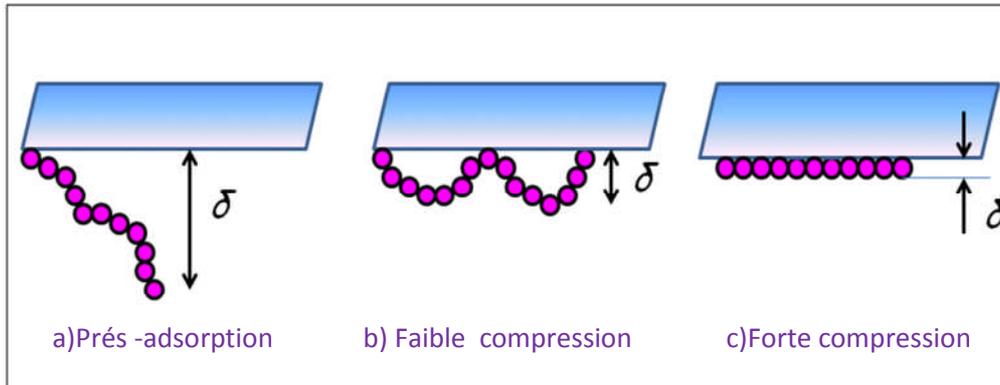


Figure 1.9 Une chaîne de polyélectrolyte adsorbée sur une surface de charge opposée croissante. La chaîne est représentée par une succession de blobs électrostatiques.

(a) pré-adsorption

- ✓ Avec une faible attraction, le polyélectrolyte s'attache à la surface et s'oriente de manière aléatoire. La surface réduit d'un demi-espace les configurations du polyélectrolyte mais il n'y a pas de réarrangement de sa structure interne. Les forces électrostatiques étant de l'ordre de kT , l'épaisseur δ est inversement proportionnelle à la densité surfacique σ .

(b) faible compression

- ✓ A plus forte densité surfacique, la force électrostatique conduit à une compression transversale du polyélectrolyte. Dans le cas d'un polyélectrolyte flexible, l'énergie de confinement résulte de l'élasticité de la chaîne de blobs.

La minimisation de l'énergie libre pour une chaîne gaussienne (solvant θ) entraîne une épaisseur

$$\delta = (l_B f / a^2)^{-1/3} \sigma^{-1/3} \quad (\text{I.15})$$

et en bon solvant, l'épaisseur obtenue est peu différente

$$\delta = (l_B^8 f^9 / a^{15})^{-1/21} \sigma^{-1/3} \quad (\text{I.16})$$

(c) forte compression

- ✓ A des densités surfaciques plus grandes, la chaîne adopte une conformation 2D à plat sur la surface. Elle est représentée comme une succession de blobs de taille δ ayant chacun une énergie kT .

- ✓ A l'intérieur de chaque blob, la chaîne a un comportement de chaîne isolée et n'est pas perturbée par les interactions intramoléculaires des blobs voisins.
- ✓ A des échelles supérieures à δ , sans force extérieure latérale, la chaîne a une orientation aléatoire dans le plan de la surface [Maier99]. L'épaisseur de la couche adsorbée est donnée par :

$$\delta \propto \sigma^{-\nu/(1+\nu)} \quad (\text{I.17})$$

$$\nu = 1/2 \text{ pour une chaîne idéale} \quad (\text{I.17.1})$$

$$\nu = 3/5 \text{ en bon solvant} \quad (\text{I.17.2})$$

$$\nu = 3 \text{ en mauvais solvant} \quad (\text{I.17.3})$$

Dans le cas particulier d'un solvant Θ , il n'y a pas de changement par rapport aux faibles compressions

$$\delta \propto \sigma^{-1/3} \quad (\text{I.18})$$

La décroissance de l'épaisseur δ de la couche adsorbée continue avec la densité surface σ jusqu'à ce que δ devienne plus petite que la longueur de Gouy-Chapman l_{GC} qui est l'épaisseur du nuage de contre-ions de la surface ($l_{GC} \sim 1/\sigma l_B$).

Aux fortes densités, les contre ions écrantent alors l'interaction surface/polyélectrolyte et δ est alors indépendante de

$$\sigma: \delta = a \sigma^{-\nu} \quad (\text{I.19})$$

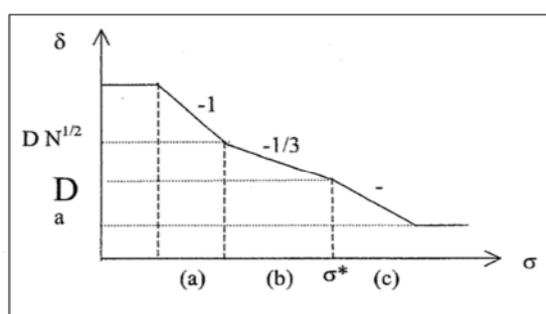


Figure 1.10 Représentation schématique de l'épaisseur δ d'une chaîne de polyélectrolyte flexible en fonction du nombre de charges par unité de surface σ . D est la taille du blob électrostatique, ' a ' la taille du monomère et ' N ' le degré de polymérisation; $\nu = 1/2, 3/5, 1/3$ respectivement en solvant Θ , en bon solvant et mauvais solvant.

Des simulations Monte Carlo mettent bien en évidence les trois régimes d'absorption prédits par les lois d'échelle. Pour des polyélectrolytes plus faiblement chargés, le régime de pré-adsorption n'est pas observé.

I-2-3-2-1-2. Une Chaîne de polyélectrolyte semi-flexible

Dans le cas d'un polyélectrolyte semi-flexible, la force de confinement qui s'oppose à la force électrostatique dépend de sa longueur de persistance [Odjik83]. L'énergie de répulsion de confinement est d'autant plus grande que le polyélectrolyte est rigide.

Si l'épaisseur de la couche est inférieure à la longueur de persistance, le polyélectrolyte perd un kT par déflexion. Pour des épaisseurs supérieures, la perte est de un kT par blob.

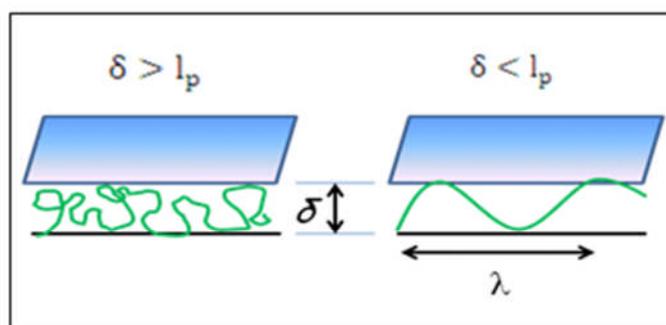


Figure I.11 Polyélectrolytes semi-rigides adsorbés à l'interface d'une surface chargée.

- ✓ Aux faibles compressions ($\delta > l_p$), le polymère a une conformation aléatoire dans la couche d'épaisseur δ . La description en termes de polymère flexible est valide. L'épaisseur obtenue est alors [Andelmann]

$$\delta = \left(l_B \tau \sigma l_p^{1/3} \right)^{-1/3} \quad (\text{I.20})$$

- ✓ Pour des fortes compressions ($\delta < l_p$), le nombre de déflexions

$$\left(F_{\text{conf}}/KT = Na/\lambda \text{ avec } \lambda = (\delta^2 l_p)^{1/3} \right) \quad (\text{I.21})$$

impose une épaisseur de couche [Netz 99]

$$\delta = \left(l_B \tau \sigma l_p^{1/3} \right)^{-5/3} \quad (\text{I.22})$$

Ceci correspond au cas où l'adsorption est favorable: $\delta < \kappa^{-1}$. Au contraire pour $\delta \sim \kappa^{-1}$ le polyélectrolyte désorbe [Netz 03].

La flexibilité d'un polyélectrolyte en volume diminue en augmentant le taux de charge τ : passage du régime *gaussian-persistent* à *persistent*. De même, la nature de la couche (les polyélectrolytes adsorbés sur une surface de charge opposée dépend également de τ).

- ✓ A faible taux de charge ($\tau > \tau^*$) le polyélectrolyte est adsorbé en faisant des boucles, et l'épaisseur de la couche adsorbée est égale à

$$\delta = l_B \tau \sigma / l_p^{-1/3} \quad (I.23)$$

✓ Aux taux de charge plus élevés ($\tau > \tau^*$) il est à plat

$$\delta = (l_B \tau \sigma / l_p)^{-3/5} \quad (I.24)$$

Ce changement de configuration d'un polymère en boucle à un polymère à plat a lieu pour un taux de charge τ^* décroissant avec la charge de surface. Andelman et Netz ont défini les différents régimes du polyélectrolyte en fonction de la charge de surface adimensionnée

$$\Sigma = \sigma l_0^{3/2} l_B^{1/2} \quad (I.25)$$

✓ Pour des fortes salinités, les interactions électrostatiques sont écrantées, le polyélectrolyte ne s'adsorbe pas ($\delta \sim \kappa^{-1}$).

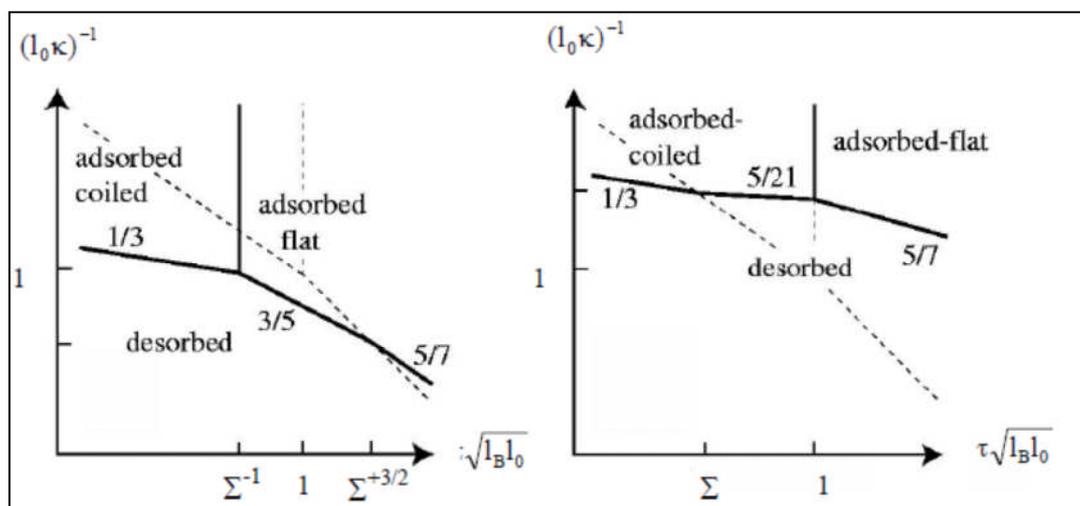


Figure I.12 Diagramme d'absorption d'un polyélectrolyte sur une surface chargée en fonction du taux de charge du polyélectrolyte dans le cas d'une surface. a) faiblement chargée $\Sigma < 1$.b) fortement chargée $\Sigma > 1$ où $\Sigma = \sigma l_0^{3/2} l_B^{1/2}$ En augmentant τ , le polymère adsorbé en boucle avec une épaisseur $\delta \sim (\sigma \tau)^{-1/3}$ passe une configuration à plat $\delta \sim (\sigma \tau)^{-3/5}$ Le polyélectrolyte ne s'adsorbe plus pour de forte salinité $\delta \sim \kappa^{-1}$. En pointillés sont indiquées les lois d'échelle obtenues pour le polyélectrolyte en volume [Netz 03].

I-2-3-2-2. Plusieurs chaînes de polyélectrolyte (sans sel ajouté)

Shklovskii a montré que l'équation de Poisson-Boltzmann ne s'applique pas aux systèmes contenant des ions multivalents, a fortiori à des polyélectrolytes [Shklovskii99]. Elle néglige les effets de corrélation entre les polyélectrolytes. D'autre part, l'approche en champ moyen néglige les fluctuations de concentration dans la direction parallèle à la surface. Ces effets peuvent être si importants qu'ils conduisent à des 'Liquides de Wigner' [Perel 99] [levin 99] [Nguen 00].

✓ Aux faibles densités

$$\sigma < \sigma^* \text{ ou } \sigma^* = f/a^2 \quad (I.26)$$

soit $\delta > D$, l'épaisseur de la couche adsorbée δ est plus grande que la taille d'un blob électrostatique D . Dans ce régime, les blobs électrostatiques ne sont pas déformés par les interactions avec la surface.

L'adsorption se ramène au cas d'une chaîne unique. Aux très faibles densités, l'énergie électrostatique attractive est balancée par l'énergie thermique (régime de pré-adsorption, ($\delta \propto \sigma^{-1}$)) puis aux densités plus élevées par l'énergie entropique de confinement de la chaîne (régime faible compression, [Andelmann00] [Varoqui 93]).

$$\delta \propto \sigma^{-1/3} \quad (I.27)$$

Dobrynin et al. [Dobrynin 00,01] assimilent ce régime à un liquide de Wigner 2D.

En s'adsorbant les polyélectrolytes substituent les contre-ions de la surface chargée et forment un liquide 2D fortement corrélé dont l'épaisseur décroît avec la densité de surface σ .

Lorsqu $\sigma = \sigma^*$ la charge de surface critique, les blobs électrostatiques compensent exactement la charge de surface σ .

La couche adsorbée est constituée alors d'un tapis de chaînes non enchevêtrées en 'close' packing' vidé de contre ions.

✓ Aux densités plus élevées $\sigma > \sigma^*$, ce qui correspondent à $\delta < D$, la couche est plus dense et les interactions monomère-monomère interviennent. Près de la surface où la concentration est élevée, les interactions à trois corps (3ème coefficient de viriel) deviennent importantes.

L'épaisseur de la couche adsorbée résulte de l'équilibre entre l'attraction électrostatique surface chargée - monomère et la répulsion à courte portée entre monomères [Joanny 99] [Dobrynin 00,01]. L'épaisseur augmente alors avec la densité de charge surfacique: $\delta \propto \sigma^{1/3}$ en solvant Θ et $\delta \propto \sigma^{1/9}$ en bon solvant.

Les polyélectrolytes forment une couche 3D auto- similaire.

✓ Aux fortes densités $\sigma > \sigma_{ion}$ (où $\delta < l_{GC}$) les répulsions entre monomères sont défavorables, et l'adsorption sature. Lorsque la charge de surface augmente, il est alors moins coûteux au système de neutraliser l'interface avec des contre-ions.

La quantité de polyélectrolytes adsorbés reste alors constante avec σ , elle ne dépend que du taux de charge f des polyélectrolytes:

$$\Gamma = \sigma_{\text{ion}}/f \text{ avec } \sigma_{\text{ion}} = f^q(a^3 l_B)^{-1/2} \quad (\text{I.28})$$

Où

$$q = 3/4 \text{ en solvant } \Theta$$

$$q = 9/10 \text{ en bon solvant}$$

Les polyélectrolytes adsorbés forment une structure 3D d'épaisseur constante : $\delta \sim (a^3/l_B)^{1/2} f^{-q}$ [Dobrinin 00,01].

La variation de la quantité de monomères adsorbées (par unité de surface) Γ en fonction de σ le nombre de charges de la surface (par unité de surface) présente deux régimes définis en fonction de σ_{ion} .

✓ Aux faibles densités $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$, la charge de surface est neutralisée (au 1er ordre) uniquement par des polyélectrolytes, la quantité adsorbée suit alors la loi $\Gamma \approx \sigma/f$ (à la surcompensation près), ce régime est appelé *régime I*.

✓ Aux densités élevées $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$, la charge de surface est neutralisée par un mélange de polyélectrolytes et de petits ions. La quantité Γ suit la loi

✓ $\Gamma \approx \sigma_{\text{ion}}/f$ Au delà de σ_{ion} , la quantité Γ sature et ce sont les petits ions qui neutralisent toute augmentation de la charge de surface. Pour un polyélectrolyte donné, cette densité ne dépend que de f , et la quantité Γ dans ce régime "régime II" est alors fixée par f .

Sur les figures suivantes, sont résumées les lois d'échelles de l'épaisseur de la couche adsorbée (figure I.13) ainsi que la représentation des polyélectrolytes dans cette couche (figure I.14) en fonction du nombre de charges σ porté par la surface.

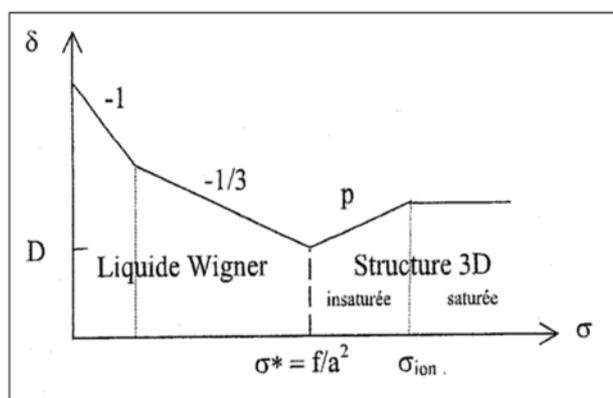


Figure I.13 Epaisseur δ d'une couche adsorbée de polyélectrolytes flexibles sur une surface de charge opposée en fonction de σ nombre de charges de la surface (par unité de surface). Etude dans la limite des faibles salinités $\kappa\delta \ll 1$ $P = 1/3$ en solvant Θ , en bon solvant [Dobrinin 00].

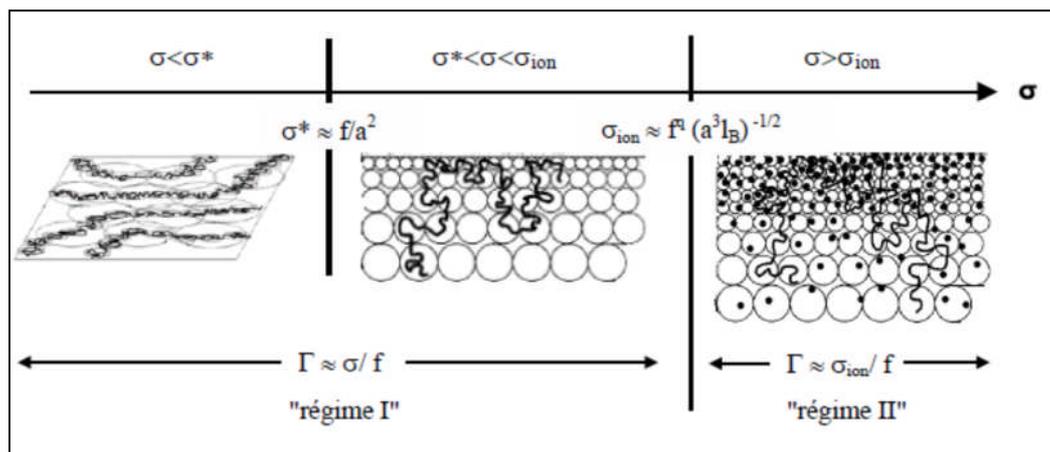


Figure 1.14 Représentation schématique d'une couche adsorbée de polyélectrolytes flexibles sur une surface de charge opposée portant σ charges par unité de surface.

Différents régimes d'absorption sont prédits en augmentant σ (gauche à droite). Dans le régime I, soit $\sigma < \sigma_{ion}$ la surface chargée est neutralisée uniquement par les polyélectrolytes. La quantité de polyélectrolytes adsorbée Γ (exprimée en monomères par unité de surface) suit la loi: $\Gamma \approx \sigma/f$ la surcompensation près) où f est le taux charge des polyélectrolytes.

Aux faibles densités ($\sigma < \sigma^*$) les polyélectrolytes s'adsorbent aplat et aux densités intermédiaires ($\sigma^* < \sigma < \sigma_{ion}$) une couche 3D. Dans le régime II, soit $\sigma > \sigma_{ion}$ la densité de polyélectrolytes Γ sature et ne dépend que de f : $\Gamma_{ion} \approx \sigma_{ion}/f$, Où $\sigma_{ion} \approx f^q (a^3 l_B)^{-1/2}$ en solvant θ et $q = 9/10$ en bon solvant. La surface chargée est alors neutralisée a la fois par les polyélectrolytes et par des petits ions. [Dobrinin 01,02].

I-2-3-3. Cinétique d'adsorption

Les études théoriques, développées dans les paragraphes précédents, traitent de l'adsorption à l'état d'équilibre. Dans la pratique, une cinétique d'adsorption existe, et elle dépend des caractéristiques des polymères adsorbés.

Pour certains systèmes, l'état d'équilibre peut ne pas être atteint : les systèmes peuvent se bloquer dans des états métastables ou tend tellement lentement vers l'état d'équilibre qu'il est rendu difficilement accessible expérimentalement.

Vers la fin des années 80, De Gennes décrit en 2 étapes le processus d'adsorption pour des polymères neutres [De Gennes 88]. Dans un premier temps, les chaînes doivent franchir à proximité de l'interface une barrière d'origine entropique due aux chaînes déjà adsorbées.

Dans un deuxième temps, elles pénètrent dans la couche adsorbée pour entrer directement en contact avec la surface. L'arrivée des nouvelles chaînes engendre alors une réorganisation de la couche. Joanny a affiné cette approche en tenant compte des configurations statistiques des chaînes adsorbées (boucle, train, queue) et de celle de la chaîne s'adsorbant (ancrage de la nouvelle chaîne par un monomère en milieu ou bout 'de chaîne) [Joanny 99].

Ces théories ont été ensuite étendues aux systèmes chargés. Cohen Stuart a étudié la cinétique d'adsorption de polyélectrolytes par une surface de charge opposée [Cohen Stuart 97].

Les chaînes adsorbées rencontrent de la part des polyélectrolytes déjà adsorbés une barrière entropique (interaction de volume exclu) et électrostatique (répulsion entre monomères de même charge).

Les simulations mettent en évidence deux temps caractéristiques: les temps courts liés à la neutralisation de la charge de surface par les polyélectrolytes, et les temps longs qui correspondent à la surcompensation.

A faible salinité, l'étude montre que la cinétique est particulièrement lente aux faibles salinités, et que l'équilibre est donc difficilement atteint. Ces temps caractéristiques ont été étudiés en fonction des charges du système.

D'une part, la cinétique du système est plus lente avec des densités surfaciques σ décroissantes. En effet, les simulations montrent que le poids relatif de la surcompensation (temps longs) augmente quand σ diminue, et le temps d'adsorption augmente. D'autre part, la dépendance en f n'est pas monotone.

Le temps de formation du film commence par croître puis décroît avec f . En effet aux faibles f , on tend vers une situation de polymères neutres, il n'y a pas de barrière à l'adsorption due à la surcompensation, l'adsorption est relativement rapide.

En augmentant f la barrière à l'adsorption croît et le temps d'adsorption aussi. Cependant aux fort taux de charge, la quantité adsorbée est faible et le temps d'adsorption est de nouveau court.

Dans ces approches, les chaînes sont supposées suffisamment courtes. Avec des chaînes très longues, la réorganisation des chaînes adsorbées peut entraîner des phénomènes d'étranglements capables de figer la couche dans un état métastable.

D'autre part, l'adsorption des polyélectrolytes n'est pas sous contrôle thermodynamique, comme le considère les théories, mais sous contrôle cinétique.

Expérimentalement, cela donne lieu à des comportements de l'adsorption qui dépendent de l'histoire. Le système reste dans des minimums locaux d'énergie. De nombreuses expériences ont ainsi mis en évidence des hystérésis du comportement [Raviv 02] [Sukhisvili 98,99] [Théodoly 99].

Références bibliographiques pour le chapitre I

- [Andelman00] D. Andelman, J.F. Joanny, Polyelectrolyte adsorption, C.R.A.S., 2000, série IV, 1153.
- [Ariel01] G.Ariel and David Andelman, Polyelectrolyte Persistence Length : Attractive Effect of Counterion Correlations and Fluctuations, 2001, cond-mat/0112337.
- [Barrat93] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, Persistence Length of Polyelectrolyte Chains, Europhys. Lett., 1993, 24, 5, 333.
- [Borisov94] O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, Polyelectrolyte molecule conformation near a charged surface, J. Phys II France 4, 1994, 913.[Borukhov98] I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, Scaling Laws of Polyelectrolyte Adsorption, Macromol., 1998, 31, 1665.
- [CohenStuart97] C. Cohen-Stuart, C.W. Hoogendam A. Keizer, J. Condens. Matter, Kinetics of polyelectrolyte adsorption, 1997, 9, 7767.
- [DeGennes73] P.-G. De Gennes, Scaling concepts in Polymers Physics, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1973.
- [DeGennes76] P.-G. De Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, Remarks on Polyelectrolyte Conformation, Journal de Physique , 1976, 37, 1461.
- [DeGennes88] P.-G. De Gennes, Studies in Polymer Science, Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems, 1988, 2, 315, M. Nagasawa Ed (Elsevier Sci Publishers).
- [Dobrynin00] A.V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface, Phys. Rev. Lett., 2000, 84, 14, 3101.
- [Dobrynin01] A.V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, Adsorption of Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces, Macromol, 2001, 34, 3421-3436
- [Dobrynin01] A.V. Dobrynin, Effect of solvent on Polyelectrolytes adsorption at an Oppositely Charged Surface, Journal of Chemical Physics, 2001, 114, 18, 8145.
- [Dobrynin02] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, Adsorption of Hydrophobic Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces, 2002, Macromol, 35, 7, 2754.
- [Joanny99] J.-F. Joanny, Polyelectrolyte adsorption and charge reversal, Eur. Phys. J. B, 1999, 9, 117.
- [Levin99] Y. Levin, J.J. Arenzon, J.F. Stilck, The Nature of Attraction between Like-Charged Rods, Phys. Rev. Lett, 1999, 83, 13, 2680.
- [Manning69] G.S. Manning, J. Chem. Phys., 1969, 51, 954.
- [Maier99] B. Maier J.O; Rädler, Conformation and self-Diffusion of a single DNA Molecules Confined to Two Dimension, Phys. Rev. Lett, 1999, 82, 9, 1911.
- [Netz99] R.R. Netz, J.-F. Joanny, Adsorption of semi-flexible Polyelectrolytes on Charged Planar Surfaces: charge Compensation, Charge Reversal, and Multilayer Formation, Macromol., 1999, 32, 26, 9013.
- [Netz02] R.R. Netz, J.-F. Joanny, Complexation between a Semiflexible Polyelectrolyte and an Oppositely Charged Sphere, Macromol., 1999, 32, 26, 9026.
- [Netz03] R.R. Netz, D. Andelman, Neutral and Charged Polymers at Interface, 2003, Physics

Reports, 380,1 // cond-mat/0203364.

[Nguyen00] T.T. Nguyen, A.Y. Grosberg, B.I. Shklovskii, Screening of a charged particle by multivalent counterions in salty water : Strong charge inversion, *J. Chem Phys.*, 2000, 113, 7, 1110.

[Oosawa71] F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, 1971, M. Dekker, New York

[Odjik77] T. Odjik, *Polyelectrolytes near the Rod Limit*, *J. Poly. Sci.*, 1977, 15, 477.

[Odjik83] T. Odjik, *On the statistics and Dynamics of Confined or Entangled Stiff Polymers*, 1983, *Macromol.*, 16, 8, 1340.

[Perel99] V.I. Perel, B.I. Shklovskii, Screening of a macroion by multivalent ions : a new boundary condition for the Poisson-Boltzmann equation and charge inversion, *condmat/9902016*, May 1999.

[Raviv02] U. Raviv, J. Klein, T.A. Witten, *The polymer mat : Arrested rebound of a compressed polymer layer*, \$.

[Sukhisvili98] S.A. Sukhisvili, S. Granick, *Polyelectrolyte adsorption onto an initially bare solid surface of opposite electrical charge*, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 16, 6861.

[Sukhisvili99] S.A. Sukhisvili, A. Dhinojwala, S. Granick, *How Polyelectrolyte adsorption depends on History : A combined Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Attenuated Total Reflection and Surface Force Study*, *Langmuir*, 1999, 15, 24, 8475.

[Théodoly99] O. Théodoly, *Université Paris 6, Polyélectrolytes aux interfaces : adsorption et confinement*, 1999.

[Varoqui93] J. Varoqui, *Structure of weakly charged polyelectrolytes at solid-liquid interface*, *Phys. II France* 3, 1993, 1097.

CHAPITRE II

Le ciment portland^[2,3]

Ce petit chapitre permet de rappeler les principaux constituants du ciment portland ainsi que la notation adoptée par les cimentaires.

Les différentes réactions d'hydratation ainsi que leur déroulement sont décrites succinctement aussi.

Quoique très succinct ce chapitre s'avère important car il présente les différents acteurs contribuant à la prise du ciment ainsi que les différentes scènes décrivant cette prise.

[2,3] Thèse de Doctorat « *Interactions mortier-support : éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier* » Par M. Nicot Pierre, l'Université Toulouse III – Paul Sabatier, Génie Civil 7 octobre 2008.

II- Les ciments Portland

II-1. processus de fabrication

Les matières premières sont extraites de carrière (proches du site de production, pour des considérations économiques liées au coût du transport). Celles-ci sont mélangées précisément pour obtenir une composition régulière du ciment :

- Carbonate de calcium CaCO_3 ~ 80%
- Silice SiO_2 ~ 15%
- Alumine Al_2O_3 ~ 3%
- Oxyde ferrique Fe_2O_3 ~ 3%

Elles sont ensuite séchées et broyées, pour obtenir la « farine ». Celle-ci passe ensuite lentement dans un four rotatif, légèrement incliné et rotatif (1,5 à 3 tours/minutes). A cette très haute température (1450°C) interviennent la décarbonatation du carbonate de calcium qui donne de la chaux vive, ainsi que la scission de l'argile en silice et alumine. Il y a formation de silicates et d'aluminates de chaux : c'est la clinkérisation.

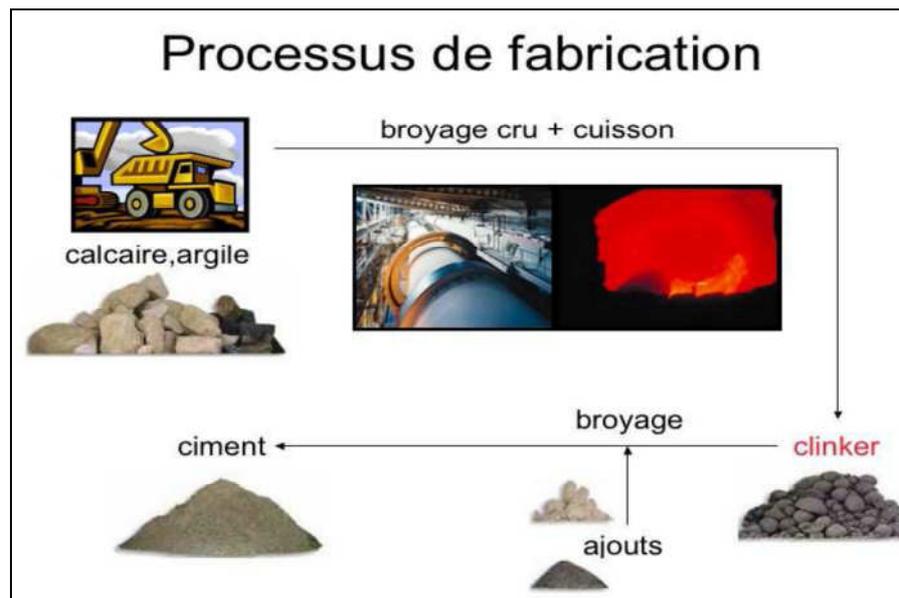


Figure II.1 Processus de fabrication du ciment portland.

Ce clinker est ensuite broyé très finement, puis y est ajouté du gypse pour une régulation de la prise du ciment (3 à 5%). Ainsi est produit le ciment Portland, ciment le plus courant dans l'industrie du bâtiment.

D'autres ciments peuvent également être produits avec des ajouts tels les laitiers de hauts fourneaux, les cendres des centrales thermiques, les pouzzolanes naturelles ou artificielles.

II-2.Composition du ciment, Notations

Avant de décrire l'hydratation du ciment Portland, il est nécessaire de rappeler ses principaux constituants ainsi que la notation employée par les cimentiers (Tableau II.1, Tableau II.2).

Le ciment Portland se compose principalement de quatre phases formant le clinker :

- le silicate tricalcique (C_3S , alite) qui représente 50 à 70 % de la masse de ciment.
- le silicate bicalcique (C_2S , belite) qui représente 10 à 30 % de la masse de ciment.
- l'aluminate tricalcique (C_3A) qui représente 2 à 15 % de la masse de ciment.
- l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF , browmillerite, anciennement célite) qui représente 5 à 15 % de la masse de ciment. Il faut noter aussi la présence de composés mineurs comme des sulfates alcalins, de la chaux libre et des sulfates de calcium sous forme d'anhydrite ou de bassanite (représentant moins de 5 % de la masse de ciment et permettant de contrôler la réaction d'hydratation du C_3A).

Nom	Oxyde	Notation cimentière
Chaux	CaO	C
Silice	S_1O_2	S
Alumine	Al_2O_3	A
Hématite	Fe_2O_3	F
Eau	H_2O	H
Oxyde de soufre	SO_3	\bar{S}
Périclase	MgO	M
Oxyde de potassium	K_2O	K

Tableau II.1 Notation chimique et cimentière des principaux constituants du ciment portland.

Nom	Oxyde	Notation cimentière
Silicate tricalcique (alite)	Ca_3SiO_6	C_3S
Silicate dicalcique (belite)	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminate tricalcique	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Aluminoferrite tetracalcique (browmillerite)	$\text{Ca}_2(\text{Al,F})_2\text{O}_5$	$\text{C}_4\text{AF}, \text{C}_2(\text{AF})$
Sulfate de calcium (anhydrite)	CaSO_4	$\overline{\text{CS}}$
Hémihydrate de Sulfate de calcium (bassanite)	$\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\overline{\text{CS}} \text{H}_{0.5}$
Silicate de calcium hydraté	Non déterminé	C-S-H
Hydroxyde de calcium (portlandite)	$\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	CH
Dihydrate de sulfate de calcium (gypse)	variable	$\text{C} \overline{\text{S}} \text{H}_2$
Aluminates de calcium hydratés	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6, \text{CaSO}_4$	CAH
Trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettiringite)	$32 \text{H}_2\text{O}$	AF_t
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6, \text{CaSO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$	AF_m

Tableau II.2 Notation chimique et cimentière des phases du ciment portland.

II.3. Réactions d'hydratation, déroulement de l'hydratation

L'hydratation du ciment est complexe et met en jeu plusieurs réactions se déroulant avec des cinétiques différentes. Dans les 24 premières heures, les principales réactions se déroulent dans l'ordre suivant :

- aluminat tricalcique + bassanite + eau \rightarrow ettringite (première génération se formant autour de l'aluminat tricalcique)

bassanite + eau \rightarrow gypse

anhydrite + eau \rightarrow gypse

- aluminat tricalcique + gypse + eau \rightarrow ettringite (seconde génération, sous forme d'aiguilles prismatiques).

- alite ou belite + eau \rightarrow silicates de calcium hydratés + portlandite

Nous voyons ici les réactions d'hydratation du ciment Portland contenant des sulfates de calcium. En effet, lorsque ces sulfates sont présents, l'aluminat tricalcique (C_3A) réagit très vite avec l'eau et sa prise est alors trop rapide.

Il est donc nécessaire de contrôler cette prise en ajoutant au clinker des sulfates de calcium sous forme de bassanite ou d'anhydrite générant ainsi de l'ettringite autour du C_3A lorsque l'eau est ajoutée.

L'alite (C_3S) possède une cinétique d'hydratation rapide comparée à celle de la belite (C_2S).

Ces deux constituants forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite ($Ca(OH)_2$). Les C-S-H cristallisent sous forme de feuillets alors que la portlandite cristallise sous forme de plaquettes hexagonales.

A la fin de l'hydratation, elle se retrouve englobée dans les C-S-H, ce qui diminue la résistance mécanique du matériau.

L'aluminat tricalcique donne quant à lui de l'ettringite sous forme d'aiguilles prismatiques, ce qui n'est pas favorable à la résistance mécanique.

Le C_3A s'hydrate aussi en monosulfoaluminates de calcium et en aluminates de calcium hydratés, sous forme de plaquettes hexagonales (en solution solide ou en cristaux séparés).

Par rapport à notre étude, nous allons traiter seulement la cinétique d'hydratation du C_3S et C_2S . L'hydratation du C_3S est généralement décrite en trois ou quatre étapes selon les auteurs [Jennings 00] [Damidot 92]: la période initiale ou de pré-induction, la période dormante ou d'induction, la période de prise ou d'accélération, la période de durcissement ou de ralentissement.

Les durées respectives de ces périodes sont de l'ordre de la minute pour la première, de l'heure pour la deuxième, quelques dizaines d'heures pour les troisièmes et limitée à 28 jours conventionnellement pour la dernière. En effet, cette dernière période peut durer plusieurs mois voire des années. La période initiale consiste, comme nous l'avons vu, en une formation de cristaux d'ettringite autour des grains anhydres de C_3A .

Il y a libération d'ions Ca^{2+} et d'ions silicates qui donnent des germes des produits d'hydratation du C_3S [Gartner 97][Locker 80] [Skalny 80] [Taylor 97] [Scrivener 89] la portlandite et les C-S-H. D'après Taylor, la germination de ces derniers est plus importante que celle de la portlandite.

Les C-S-H dominant lors de cette période. La période dormante révèle une période de faible activité et dure entre 2 et 6 heures.

La précipitation de la portlandite s'amorce par l'accumulation d'ions dans la solution interstitielle. Les ions calcium sont consommés, la vitesse de dissolution des grains augmente ce qui accélère la croissance des C-S-H.

La période d'accélération génère une grande quantité de produits hydratés. L'hydratation des C_3A donne des aluminates de calcium hydratés et des sulfonates aluminates (ettringite). Le C_3S donne de la portlandite et des C-S-H. La pâte prend consistance. La matrice se rigidifie par la formation de liaisons entre les grains de ciment (remplissage des pores par l'enchevêtrement des cristaux de portlandite et de (C-S-H).

Le C_2S commence à réagir avec l'eau de la même manière que pour le C_3S mais avec une cinétique plus lente. Lors de la période de durcissement de la pâte, la couche d'hydrates qui enrobe les grains des silicates anhydres limite la diffusion par l'augmentation de son épaisseur. L'hydratation se poursuit, surtout pour le C_3S et le C_2S , mais les réactions sont donc plus lentes. La porosité diminue et la résistance mécanique augmente. Cette phase de durcissement dure jusqu'à plusieurs mois, voire plusieurs années.

II-4. Equations bilans des réactions d'hydratation

- Hydratation du C_3S



- Hydratation du C_2S



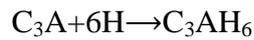
- Hydratation du C_3A sans sulfates



(Aluminates hexagonaux)



(Aluminates cubiques)

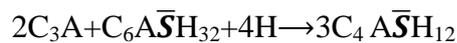


- Hydratation du C_3A avec du gypse



(Ettiringite)

Si la concentration en sulfates est faible l'ettiringite se transforme en monosulfate ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) selon la réaction



- Hydratation des aluminoferrites



- Hydratation du C_4AF en présence de $C\bar{S}H_2$



II-5. Structure poreuse

La structuration de la pâte de ciment s'accompagne de la création d'un réseau poreux évolutif qui est généralement scindé en deux catégories. On parle tout d'abord de porosité capillaire qui résulte des vides laissés par l'eau consommée par l'hydratation et ensuite de porosité des hydrates qui correspond essentiellement aux vides entre les feuillettes de C-S-H. Les différentes catégories de pores sont regroupées dans le Tableau II.3.

Désignation	Dimensions	Description	Rôle de l'eau	Propriétés influencées
Macropores	1000-15 μm	bulles d'air	eau libre	Perméabilité à l'eau liquide Résistance mécanique perméabilité à la vapeur d'eau Adsorption d'eau par capillarité
Pores capillaires	15-0.05 μm	grands capillaires	eau libre	Résistance mécanique perméabilité à la vapeur d'eau
	50-10 nm	pores intergels	Faible tension de surface	Retrait à forte humidité relative
Pores de gel	10-2.5 nm	Petits capillaires	Faible tension de surface	Retrait à humidité relative moyenne (50%)
	2.5-0.5 nm	Micropores intercritallins	Eau fortement adsorbée	Retrait fluage
	< 0.5 nm	Micropores interfeuillettes intercritallins	Eau liée	

Tableau II.3 : catégories de pores dans un mortier.

Deux catégories importantes de pores apparaissent :

- Pores du gel :

Ils n'ont pas d'influence défavorable sur la résistance ou perméabilité.

En revanche, l'eau des petits pores du gel C-S-H ($18 \cdot 10^{-10}$ m) retenue par les liaisons hydrogènes peut influencer le retrait d'autodissociation, le fluage et le module d'Young.

- Pores capillaires :

L'excès d'eau par rapport à l'eau combinée dans l'hydratation est à l'origine de ces pores. Ces derniers représentent les espaces non remplis par les hydrates solides de la pâte durcie. Le volume total de ces pores est la porosité ; c'est le volume occupé par l'eau évaporable. Les pores de taille supérieure à 50 nm abaissent la résistance et nuisent à l'imperméabilité. De même, ils influent de façon négative sur le retrait et le fluage.

Références bibliographiques pour le chapitre II

[Damidot 92] D. Damidot, A. Nonat. Investigation of the C3S hydration and setting of the cement. Rilem, 1992, pages 23-24.

[Gartner 97] E.M. Gartner. A Proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate. Cement and Concrete Research, vol. 27, n°5, 1997, pages 665-672.

[Jennings 00] H.M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. Cement and Concrete Research, vol.30, n°1, 2000, pages 567-572.

[Locker 80] F.W. Locker. Hydration of pure Portland cements. Rapport général du thème II, 7ème congrès de ciments de Paris, 1980.

[Scrivener 89] K.L. Scrivener. The microstructure of the concrete. Materials Science of Concrete I, edited by J.P. Skalny. American Ceramic Society, Westerville. 1989.

[Skalny 80] J.P. Skalny, J.F. Young. Mécanismes d'hydratation du ciment Portland. Rapport général du thème II, 7ème congrès de ciments de Paris, 1980.

[Taylor 97] H.F.W. Taylor. Cement Chemistry, second edition, Thomas Telford Publishing; ISSN 0 7277 2592 0.

CHAPITRE III

Les adjuvants ^[2,3]

Ce chapitre introduit quelques adjuvants tels que (les éthers cellulosiques, les latex) leurs modes d'action qui nous intéressent de par leurs interactions avec la matrice cimentaire. L'influence généralement positive sur les propriétés du ciment en fait actuellement des produits nécessaires dont les cimentaires ne peuvent s'en passer. L'accent est mis sur leurs modes d'actions.

[2,3] Thèse de Doctorat « *Interactions mortier-support : éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier* » Par M. Nicot Pierre, l'Université Toulouse III – Paul Sabatier, Génie Civil 7 octobre 2008.

III.1. Nature, rôle et modes d'action des adjuvants

Les adjuvants sont des constituants secondaires, incorporés à faible dose dans un matériau cimentaire ou un produit pour modifier une ou plusieurs de ses propriétés.

Ils diffèrent des ajouts minéraux du béton comme les pigments, les agents de mouture, les cendres volantes et les fumées de silice. Dans cette étude bibliographique, nous allons uniquement nous intéresser aux adjuvants organiques.

Ils sont souvent classés par la fonction qu'on leur attribue: rétenteur d'eau, -entraîneur d'air, fluidifiant, inhibiteur de corrosion, imperméabilisant, agent -anti-retrait. On peut classer ces adjuvants en trois principaux groupes agissant sur des propriétés différentes:

- le degré d'hydratation avec les retardateurs de prise (sucres, hydroxyacides).
- la maniabilité et la porosité avec les rétenteurs d'eau et les superplastifiants (lignosulfonate, sel d'acide polyphthalènesulfonique ou PNS),
- la résistance vis-à-vis du gel-dégel avec les entraîneurs d'air.

Jolicoeur [Jolicoeur 98] a étudié l'effet d'un rétenteur d'eau et d'un superplastifiant sur l'hydratation d'un mortier. Le superplastifiant agit sur les différentes périodes de l'hydratation du ciment. Dans la première phase, l'adsorption du superplastifiant sur les phases minérales modifie et peut empêcher la germination et la croissance des hydrates.

Des groupements comme SO_3^- s'adsorbent préférentiellement sur les phases aluminates et concurrencent SO_4^{2-} . Ils peuvent s'adsorber aussi sur la bassanite et retarder ainsi sa transformation en gypse. Pendant la période dormante, ils sont adsorbés sur les constituants du ciment, ce qui réduit les forces d'interactions entre les particules et fluidifie ainsi le mélange.

La période dormante est étendue, la forme et la nature des hydrates peuvent être modifiées ainsi que leur réactivité. Durant la période d'accélération, les molécules de superplastifiant peuvent se loger dans les pores de la solution interstitielle et modifier la nature et la quantité des produits d'hydratation.

Un des modes d'action envisagé est l'adsorption des molécules possédant des groupes SO_3^- ou COO^- ou une fonction polaire comme OH (cas des réducteurs d'eau ou entraîneur d'air).

Plusieurs autres modes d'action peuvent intervenir comme la répulsion intergranulaire (cas du superplastifiant), la formation de micelles à l'interface solide-solution (molécules tensioactives).

La chimisorption du polynaphtalènesulfonate sur des sites réactionnels spécifiques comme ceux des aluminates, l'action des sucres ou de composés hydroxycarboxiliques par complexation dans la solution interstitielle qui peut retarder la formation de la portlandite et des C-S-H, l'inhibition de la croissance des hydrates par adsorption sur des sites

cristallographiques spécifiques de croissance ou encore l'insertion du polymère dans la structure des hydrates.

Ces mécanismes servent à la compréhension des interactions pouvant s'établir entre des molécules organiques et le ciment. Pour certains, ils peuvent être extrapolés au mécanisme d'interactions des adjuvants que nous allons étudier:

- les éthers cellulosiques.
- les latex.
- les entraîneurs d'air.
- les agents hydrofuges de masse.

On étudie l'influence des polymères ajoutés dans un mortier. Ces derniers sont appelés « mortiers modifiés polymères » et sont obtenus en mélangeant soit un polymère dispersif, soit une poudre redispersable, soit un polymère soluble dans l'eau, soit un polymère sous forme liquide introduit dans la pâte fraîche [Ohama 95].

Les monomères peuvent être ajoutés au moment souhaité pour que la formation d'un film de polymère s'effectue en même temps que l'hydratation du ciment [Ohama 87].

Ils sont ajoutés souvent dans la pâte fraîche sous forme de dispersion aqueuse. La poudre de polymère redispersable est ajoutée dans le mélange sec puis redispersée lors du mélange avec l'eau et stabilisée par des surfactants.

Ces derniers entraînent une meilleure maniabilité mais retardent le processus d'hydratation. La formation d'un film de polymère dans la matrice cimentaire peut d'ailleurs gêner l'hydratation. Les surfactants entraînent aussi de l'air dans le mélange ce qui peut être bénéfique si la quantité d'air entraîné est limitée (vis-à-vis de la résistance au gel-dégel).

Par contre, si cette quantité est trop importante, elle peut être préjudiciable pour l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques du mortier. Il est possible de limiter cet aspect en ajoutant des agents anti-mousses [Knapen 04].

Les adjuvants présentés dans cette étude sont sous forme de poudres redispersables. De manière générale, ils augmentent l'adhérence au support, facilitent aussi la mise en place et augmentent les résistances mécaniques et chimiques des mortiers.

Différentes applications sont possibles pour de tels produits, comme les colles à carrelage, les systèmes d'isolation thermique par l'extérieur, les mortiers auto-nivellants, les mortiers de réparation, etc. L'avantage au niveau industriel est le fait que le mélange soit préparé de manière précise et stockable dans des sacs facilement transportables.

Pratiquement tous les mortiers industriels contiennent au moins un éther cellulósique. Selon l'application à laquelle ils sont destinés, ils peuvent également contenir des latex, des agents entraîneur d'air et des hydrofuges etc.

La rhéologie de ces mortiers peut être ajustée ainsi que le temps ouvert (délai d'utilisation du produit) pour faciliter leur application. Ces ajouts améliorent la résistance en flexion, à

l'abrasion, à la pénétration de l'eau, au gel-dégel ou encore aux agressions chimiques et biologiques [Bonin 05].

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux éthers cellulosiques et aux latex. Il faut noter que dans les différentes études présentées, les résultats peuvent avoir été obtenus suivant deux types de formulation. Tout d'abord en travaillant avec une maniabilité constante qui a pour résultat une diminution du rapport eau/ciment (E/C) et donc une diminution de la porosité et une augmentation des résistances par exemple.

Le second type de formulation consiste à opérer à E/C constant ce qui permet notamment de voir l'influence directe de l'adjuvant sur l'hydratation.

III-2. Les éthers cellulosiques

III-2-1. Présentation

Les éthers cellulosiques sont des polymères dérivés de la cellulose (maillons d'anhydroglucose reliés par une liaison glycosidique, Figure III.1) et solubles dans l'eau.

En effet, la cellulose n'étant pas soluble dans l'eau, la substitution des groupements hydroxyles sur la chaîne de cellulose modifie cette propriété. Cette solubilité dépend de la longueur de la chaîne, de la nature, du nombre et de la répartition de ces groupements.

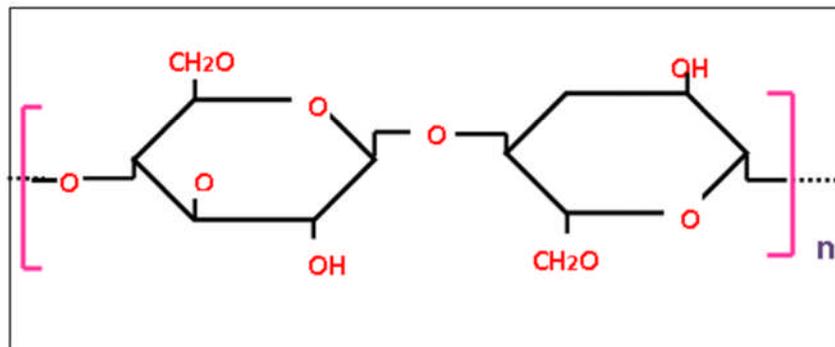


Figure III.1 maillon de cellulose [Pourchez 06 a].

Les éthers cellulosiques sont utilisés dans l'agroalimentaire, les cosmétiques, le domaine pharmaceutique, les peintures et dans une moindre mesure, le domaine de la construction.

Dans ce dernier domaine, ils sont employés comme rétenteurs d'eau et agents épaisissants; ils contribuent à l'ajustement de la rhéologie des enduits. ils font chuter le module d'Young et la densité d'un mortier. Ce sont aussi des entraîneurs d'air, le volume poreux des mortiers augmente, ce qui permet a la création de réserver l'eau.

Ils améliorent la résistance à la fissuration et permettent de contrôler le retrait par leur effet retardant ou rétenteur d'eau. Ils forment des films forts et flexibles dans la structure du mortier lui conférant ainsi une meilleure adhérence au support [Jenni 03 a] [Jenni 03b] [Jenni 05].

III-2-2. MHEC et MHPC

Les éthers cellulosiques de type MHPC (méthylhydroxypropyle cellulose, Figure III-2) et MHEC (méthylhydroxyéthyle cellulose, Figure III.3) sont souvent utilisés dans les mortiers. Ils se présentent sous forme de poudre et sont obtenus en plusieurs étapes.

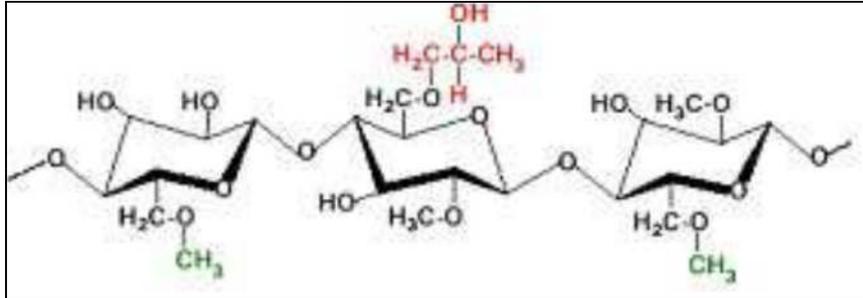


Figure III.2 : formule semi-développée d'un motif de MHPC [Pourchez 06 a].

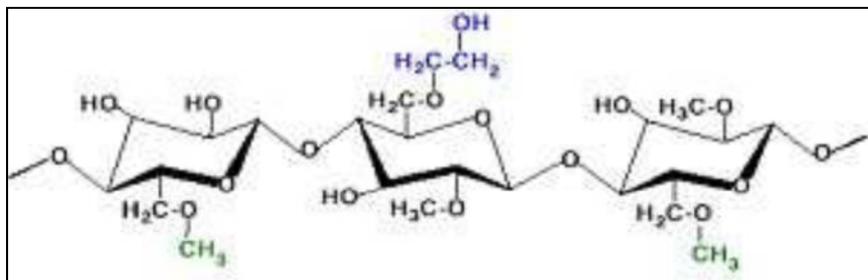


Figure III.3: formule semi-développée d'un motif de MHEC [Pourchez 06 a].

Les groupes hydroxyéthyl du MHEC et hydroxypropyl du MHPC sont hydrophobes. Ces derniers engendrent une activité superficielle et des caractéristiques d'hydratation-déshydratation particulièrement importantes.

Leur structure très riche en fonctions hydroxyle (-OH) leur permet de créer des interactions avec les molécules d'eau par le biais de liaisons hydrogènes. Dans l'eau, ils peuvent se trouver sous la forme de gels plus ou moins visqueux selon leur concentration dans le milieu, la température et le degré DS [Sarkar 95] [Bhattacharaya 00] [O'connon 01] [Kayat 95].

C'est grâce à cette formation de gel que l'ajustement de la rhéologie et de la maniabilité du mortier est possible. Cela engendre aussi la propriété de rétention d'eau [Capener 05], empêchant ainsi un départ d'eau trop rapide, surtout lorsque les mortiers sont appliqués sur des supports poreux.

Par ailleurs, plus la masse moléculaire de l'éther cellulosique est importante, plus la chaîne de polymère est longue, par conséquent plus la capacité de former des liaisons avec l'eau est grande; il en résulte une plus forte rétention en eau.

La formation de film de polymère peut expliquer aussi cette propriété. En effet, le MHEC est capable de former des films de polymère à l'interface air-eau, jouant par la suite le rôle de

barrière [Jenni 05]. En effet, Ohama [Ohama 98] a observé que ces films étaient imperméables à l'eau ce qui n'est pas confirmé par Jenni.

Cette propriété de filmification a été étudiée pour trois MHPC commerciaux en faisant varier leur concentration dans une solution [Perez 07]. Même à faible concentration, les MHPC possèdent une forte activité surfacique.

Le film se forme à l'interface air-eau et dépend du degré de substitution. La rétention d'eau a été observée in situ avec un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM, Figure III.4) [Bertrand 04a].

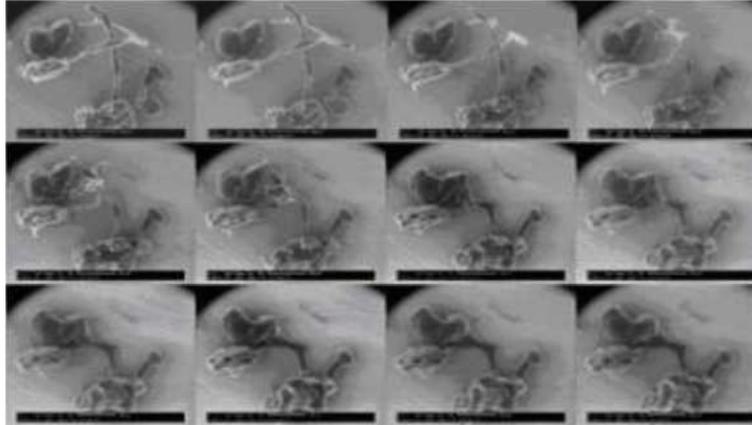


Figure III.4 image in situ ESEM d'un éther de cellulose se gonflant en présence d'eau [Bertrand 04a].

La capacité de rétention en eau a été récemment évaluée pour plusieurs MHPC et MHEC (Tableau III.1) [Pourchez 06 c].

Le Tableau III.1 montre que l'ajout de ces éthers cellulosiques augmente la capacité de rétention d'eau du mortier. Celle-ci notée « R » est de l'ordre de 60% pour un mortier non adjuvanté alors qu'en présence d'éthers de cellulose de type MHE ou MHPC, cette capacité se situe entre 91 et 99 %. Les essais réalisés dans le cadre de cette étude révèlent la capacité de rétention en eau d'un mortier vis-à-vis d'une succion capillaire par un support poreux.

	Mortier Non adjuvanté	MHPC	MHPC	MHEC						
Rétention En eau « R »(%)	59.4	98.6	96.4	90.8	95.5	97.3	98.1	97.4	93.7	94.7

Tableau III-1 : Rétention en eau d'éthers de cellulose [Pourchez 06 c].

La capacité de rétention par rapport à l'évaporation a été mesurée par Vallée [Vallée 99]. L'ajout de 0,3 % d'un MHEC par rapport à la masse de ciment anhydre n'influence pas l'évaporation de l'eau.

Par contre avec 5 % de MHEC, l'évaporation est modifiée, le MHEC ne joue plus de rôle de rétenteur d'eau par rapport à l'évaporation. Pour de fortes quantités de MHEC, l'évaporation a même tendance à augmenter.

Messan [Messan 06] trouve un résultat contradictoire en étudiant l'effet de l'augmentation du taux d'éther cellulosique dans un mortier pour une couche de 1cm d'épaisseur. Cet auteur montre que l'augmentation du taux d'éther cellulosique de 0,27 % en masse à 0,5 % diminue la masse d'eau évaporée par la dalle de mortier. Dans cette étude, la faible épaisseur de la couche de mortier au regard de sa surface peut expliquer ce changement de comportement.

Par ailleurs, la masse moléculaire du MHEC ne semble pas avoir une grande influence sur la rétention d'eau évaporable [Vallée 99].

III-2-3. Interactions avec le mortier

III-2-3-1. Hydratation

Les éthers cellulosiques sont stables dans un environnement alcalin et leur influence sur l'hydratation n'est pas due à la faible proportion de produits de dégradation [Muller 06] [Pourchez 06a] [Pourchez 06b]. Dans cette dernière étude, le retard d'hydratation dans une solution diluée de ciment (mélangé au non à de la chaux) est étudié par conductométrie.

En suivant le temps de précipitation de la portlandite, il est clairement démontré que les éthers cellulosiques de type MHPC et MHEC retardent cette précipitation. La masse moléculaire et la teneur en groupement hydroxypropyl ne l'affectent pas alors que la teneur en groupement .methoxyl semble être le facteur influent. Cet auteur a aussi étudié l'influence des éthers cellulosiques sur l'hydratation du C_3S [Pourchez 06d].

En milieu dilué, les éthers de cellulose ont un impact mineur sur la dissolution du C_3S , le retard d'hydratation peut donc venir d'un ralentissement de la nucléation des germes de C-S-H.

D'après les conclusions de Pourchez, les éthers cellulosiques ont un grand impact sur la croissance des C-S-B. L'hydratation du C_3A est aussi perturbée par l'éther cellulosique, ce dernier ralentissant la précipitation des hydroaluminates lorsque C_3A est seul en solution.

Avec du gypse, qui lui-même ralentit la précipitation de l'ettringite et des hydroaluminates, l'éther cellulosique retarde la précipitation de l'ettringite essentiellement lorsqu'il n'ya plus de gypse.

La précipitation des hydroaluminates, instantanée sans éther cellulosique, est plus ou moins retardée selon l'éther de cellulose utilisé.

Müller a étudié ce phénomène de retard par plusieurs techniques [Muller 06] [Veyer 05], il est plus important pour les MHPC que pour les MHEC pour un même degré de substitution, et il dépend également du degré DS. Les éthers celluloses agissent directement sur l'hydratation de C_3S , mais plus le degré DS est faible, plus cet effet est fort.

L'hydratation de C_3A est contrôlée indirectement par les éthers de cellulose car ces derniers modifient le degré de saturation en $Ca(OH)_2$, mais cette modification dépend du degré DS.

La précipitation de la portlandite varie donc en fonction du degré DS, car la diminution de la concentration de $Ca(OH)_2$ dans la solution est retardée; par conséquent la précipitation de la seconde génération d'ettringite l'est également.

Les éthers celluloses s'adsorbent en plus grande proportion sur C_3S , cette absorption étant dépendante du degré DS. En absence de sulfates, ils s'adsorbent également sur C_3A alors qu'en présence de sulfate, cette adsorption est inhibée. Sur la portlandite, l'adsorption est dépendante du degré DS.

Sur le gypse, l'adsorption est aussi dépendante du degré DS mais en plus faible proportion que sur C_3S . Sur l'ettringite, l'adsorption est indépendante du degré DS. Silva [Silva 06] a également observé le retard d'hydratation engendré par un MHPC sur C_3S et sur C_3A par microscopie aux rayons X. La cinétique globale d'hydratation de ces deux phases dans une solution contenant du MHPC est fortement retardée par la présence de ce dernier.

Knapen [Cnaper 06c] a mesuré la quantité d'eau liée ainsi que le taux de portlandite jusqu'à 90 jours pour un mortier mélangé avec HEC (hydroxyéthylcellulose) et MC (methylcellulose) non plus sous forme de poudre redispersable mais en solution.

L'auteur conclut qu'après deux jours, la quantité d'eau liée est similaire entre le mortier adjuvanté et le mortier ordinaire; au bout de 90 jours, le mortier adjuvanté contient légèrement plus d'eau liée que celui non adjuvanté.

Par contre, la quantité de portlandite diminue légèrement avec l'ajout de polymère. La formation de film de polymère est accentuée par sa forme liquide qui lui confère une plus grande affinité surfacique vis-à-vis des grains de ciment et une dispersion plus homogène dans la matrice cimentaire que les poudres redispersibles.

En outre, la formation de pont de polymère entre les couches de portlandite dépend de l'éther cellulosique utilisé.

Brandt [Brandt 01] a étudié la dissolution de la bassanite et la précipitation du gypse en présence de 0,25 % (par rapport à la masse sèche) de MHEC en solution. L'auteur conclut que la dissolution de la bassanite est retardée ainsi que la nucléation et la croissance du gypse.

La plus grande partie de la transformation de la bassanite en gypse se fait à haut degré de saturation. L'éther cellulosique interagit avec ces deux composés par son affinité avec leur surface.

D'après cet auteur, le processus de diffusion des espèces ioniques semble le premier phénomène influencé par l'augmentation de la viscosité générée par l'éther cellulosique.

Globalement, Metalssi [Metalssi 06] constate une diminution du degré d'hydratation avec l'augmentation de la teneur en éther cellulosique.

III-3. Les latex

III-3-1. Présentation

Les latex sont des dispersions colloïdales de polymère stabilisées dans un milieu aqueux. Normalement, les latex sont instables dans de telles conditions du fait des mouvements browniens et des forces de Van der Waals. Ils sont donc stabilisés par l'ajout d'autres polymères, hydrophiles non chargés ou chargés.

Avec des polymères non chargés, la stabilisation est dite «stérique» alors que pour les polymères chargés, elle est dite « électrostatique ». Une des caractéristiques des latex est la température minimale de formation de film (TMFF). En dessous de cette température, le polymère ne peut pas former de film continu.

Dans les mortiers, il est nécessaire d'avoir une TMFF inférieure à la température de cure [Su 95]. Une autre température permet de caractériser les polymères, c'est la température de transition vitreuse (T_v en français, T_g en anglais). Elle correspond à la température de changement de comportement du polymère lorsqu'il passe de l'état vitreux, dur et relativement fragile à un état plus souple, se comportant alors comme un caoutchouc.

Ils peuvent être sous forme liquide ou sous forme de poudre. Dans ce cas, on parle comme nous l'avons vu, de poudre redispersible du fait de leur séchage (Figure III.10) par atomisation ou pulvérisation. Ainsi, ils peuvent mieux se disperser dans la matrice cimentaire.

Un autre avantage est la possibilité de les mélanger par avance aux différents composants du mortier pour obtenir des sacs préformulés et ainsi pouvoir les stocker plus facilement.

Lorsqu'ils sont sous forme liquide, on parle de résines, ajoutés à un catalyseur lorsqu'ils sont combinés au mortier ou béton. Plusieurs latex sont utilisés, comme le Styrène-Butadiène (SBR), le Chlorure de Polyvinyle(PVDC), l'Acrylonitrile-Butadiène(NBR),le Polychloropène (CR), l'Ester Polyacrylique (PAE), l'Acétate de Polyvinyle (PVAC), le poly(Styrène/Acrylate de n- butyle) (SA) ou encore le poly(Ethylène/Acétate de Vinyle) (EVA).

Les mortiers modifiés latex sont utilisés dans de nombreux domaines de la construction en raison de leur résistance, de leur plus grande déformabilité, adhérence au support, imperméabilité et durabilité. Dans l'industrie, deux grandes applications sont la colle à carrelage et les enduits sur isolants [Jenni 05].

Dans cette présentation des latex, nous allons montrer l'influence et le mode d'action des latex.

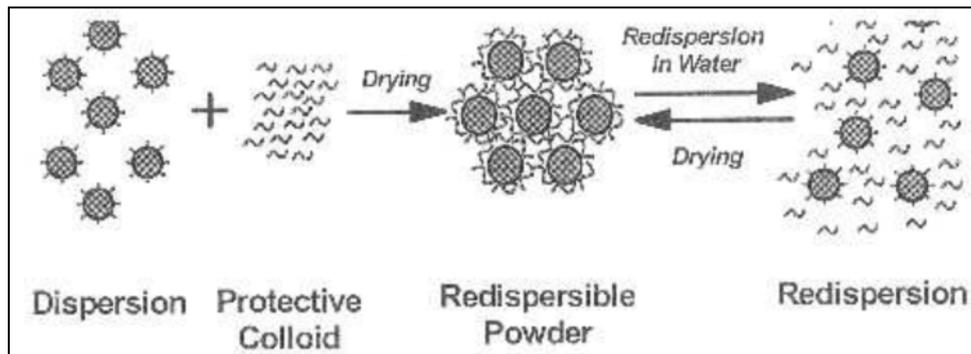


Figure III.10 principe de stabilisation d'un latex [Bonin 05].

III-3-2. Latex, interactions avec la matrice cimentaire, propriétés

III-3-2-1. Généralités

Lorsque le mortier contenant un latex est mélangé avec l'eau, l'hydratation du ciment se fait en même temps que la formation d'une phase pure de polymère correspondant à la coalescence des particules de polymères au moment de l'appauvrissement en eau de la matrice cimentaire.

Il se forme aussi une comatrice ciment-polymère formant un réseau où les deux phases s'interpénètrent et se lient ainsi aux granulats [Ohama 98].

Ohama [Ohama 98] propose un modèle d'interactions entre la matrice cimentaire et un latex. Quand le latex est mélangé au ciment, les particules de latex sont alors réparties de manière homogène dans la pâte. Durant l'hydratation, un gel de ciment hydraté se forme sur les grains de ciment anhydre et quelques particules de polymère se fixent sur ce dernier.

Au fur et à mesure de l'hydratation, les particules de polymère encore dispersées sont de plus en plus confinées dans les pores capillaires. Plus l'eau est consommée, plus les particules de polymères coalescents pour former un film continu qui interpénètre la matrice cimentaire [Su 96].

Putterman décrit un modèle similaire [Puttermann 99]. Ce modèle a été complété par Gemert [Gemert 04] en précisant la chronologie des étapes et en identifiant les différents composés formés. Juste après le mélange, les particules de ciment et de polymères sont dispersées dans l'eau, l'hydratation du ciment commence (Figure III.11).

Dans une seconde étape, une partie des particules de polymères se dépose sur la surface des grains de ciment et sur les granulats.

Une partie du polymère peut coalescer pour former un film continu (Figure III .11) qui enveloppe partiellement ou totalement les grains de ciment. Ce recouvrement retarde partiellement ou complètement l'hydratation du grain (Figure III.11).

Dans une troisième étape, l'hydratation se poursuit, la floculation et la formation d'un film sont possibles si la cure est «sèche ». Cela influence l'hydratation et le développement de la résistance au jeune âge.

Dans la phase liquide, les hydrates précipitent, se combinent au polymère (Figure III.11) et des particules de polymère restent isolées dans la matrice. Dans la dernière étape, l'hydratation et la formation du film se terminent.

Le film se forme au sein des hydrates, au fur et à mesure que la quantité d'eau diminue dans les pores de la solution. C'est lors de cette phase que la plus grande partie de la déformabilité et de la résistance est obtenue pour le mortier (Figure III.11).

Les conditions de cure sont très importantes, les meilleures propriétés étant obtenues par une cure sèche suivie d'une cure humide. Cette cure permet aux particules restantes de polymères de compléter le film par une nouvelle floculation et une nouvelle coalescence.

La Figure III.12 (a) décrit le phénomène de coalescence des particules de latex aboutissant à la formation d'un film continu de matière autour d'un hydrate [Ohama 98]. Ohama donne le schéma du mécanisme réactionnel entre un latex carboxylique et le ciment Portland [Ohama 98], Figure III.12 (b)).

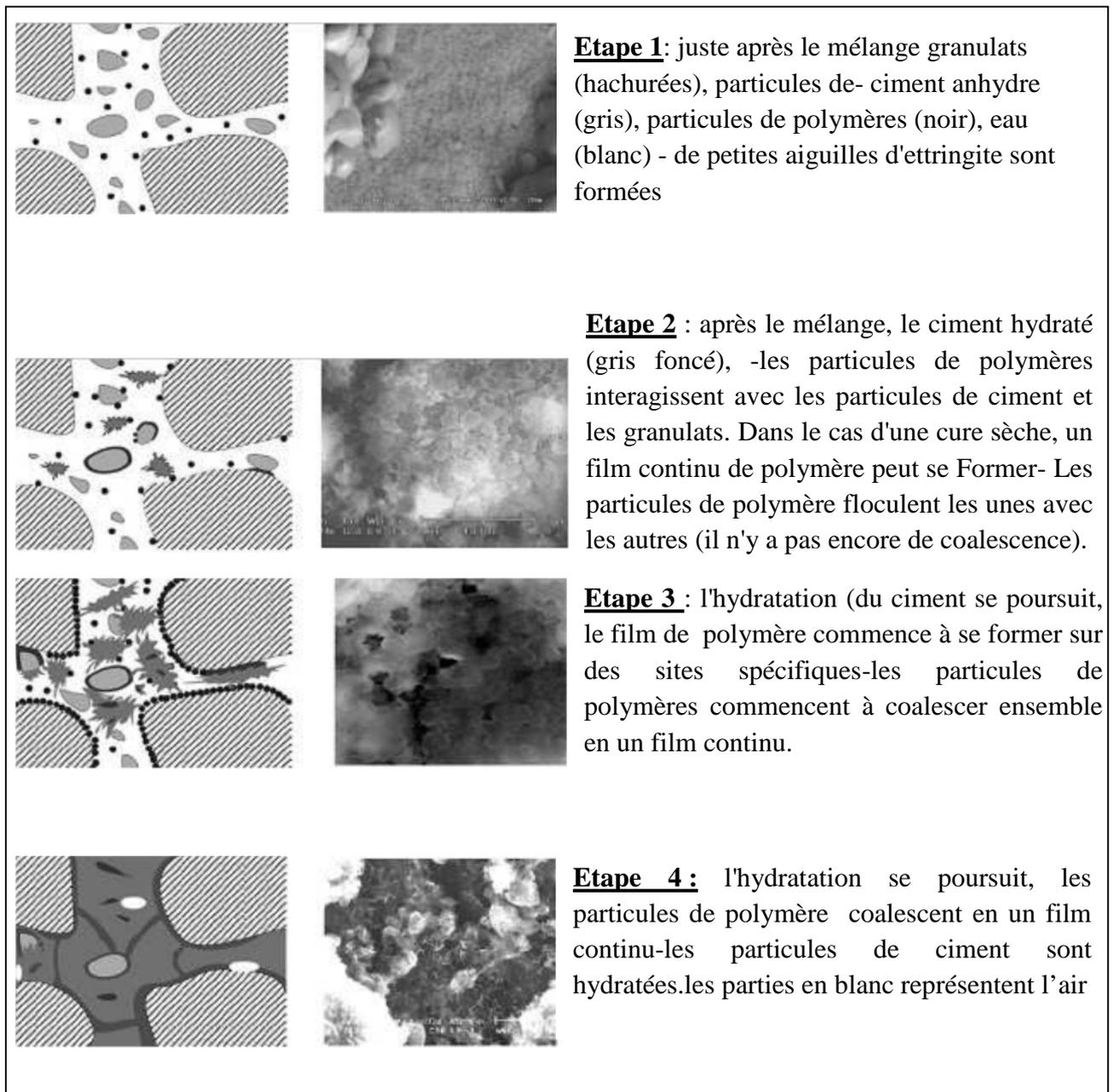


Figure III.11 : modèle d'interactions entre la matrice cimentaire et un latex lors de l'hydratation du ciment d'un mortier modifié latex [Germert 04].

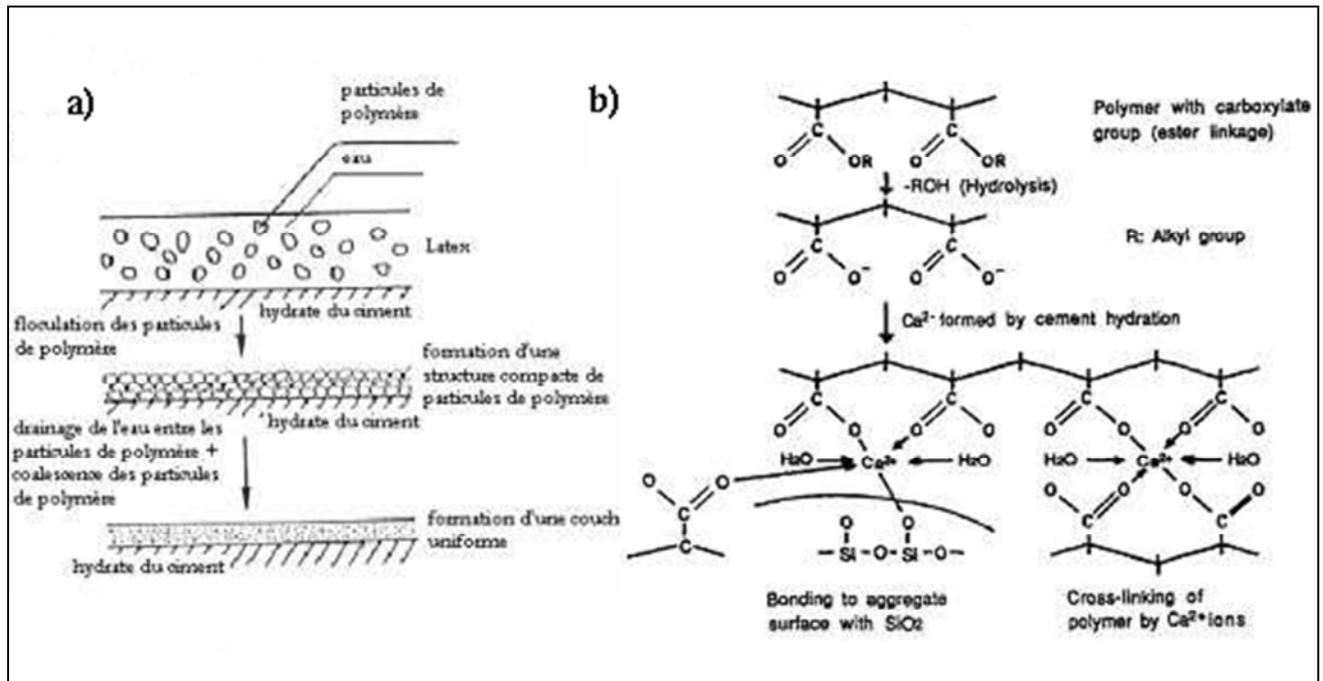


Figure III.12 : (a) formation du film de latex et (b) mécanisme réactionnel entre un latex carboxylique et le ciment Portland [Ohama 98].

La Figure III.13 présente un schéma réactionnel entre les grains de ciment et un latex SBR [Zeng 96].

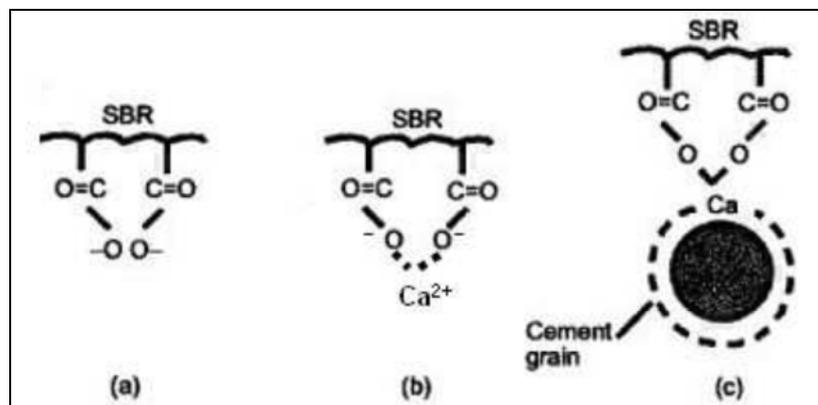


Figure III.13 schéma réactionnel entre un latex SBR et un grain de ciment ; (a) ionisation du carboxyle. (b) Interaction avec les ions de calcium dans la solution. (c) liaison avec un grain de ciment [Zeng 96].

Afridi [Afridi 95] a comparé la capacité de formation du film en fonction de la forme des latex utilisés (poudre ou liquide) et de la proportion dans le mélange. Il conclut que les polymères liquides forment un film de meilleure qualité que ceux sous forme de poudre pour lesquels le film est moins uniforme et dont l'aspect diffère.

Pour les latex sous forme liquide, un film continu se forme à partir de P/C = 5 %, alors que sous forme de poudre, la formation du film dépend du latex utilisé. Par contre, à partir de P/C 10 %, il observe la formation d'un film continu pour les deux types de latex.

Cette formation du film continu de polymère est remise en cause par Boutti pour des latex styrène-butyl-acrylate. Dans son étude, avec des taux de latex de 5 % en masse par rapport au ciment, le latex n'interagit pas avec la matrice cimentaire [Boutti 07].

Pascal observe qu'avec un latex styrène-butadiène, le latex forme un film et se mélange avec la fumée de silice, mais que le polymère s'organise en réseau (film continu) que pour des teneurs suffisantes en latex (à partir de P/C 10 %). Il observe également une filmification au niveau des faces externes des éprouvettes de mortier [Pascal 02] [Pascal 03].

III-3-2-2. Hydratation

Les latex diminuent le taux d'hydratation du ciment à cause de la dispersion du polymère et de son adsorption, mais aussi à cause du système de stabilisation utilisé [RamakriShnan] d'après [Kardong 97] [Vallée 03][Merlin 05].

Goto a étudié plusieurs latex (latex acrylique et éthylène/acétate entre autres) avec des stabilisations différentes dans une solution diluée de ciment. Jusqu'à une concentration seuil, l'influence sur le ralentissement de l'hydratation est identique, puis passé ce seuil, la nature du système de stabilisation (chargé ou non chargé) engendre des comportements opposés sur cette cinétique.

L'auteur a également étudié l'influence de latex commerciaux. Cette étude a permis de voir les effets des fonctions carboxylates du système de stabilisation. Ces dernières forment des chélates avec les ions de la solution interstitielle.

Le latex lui-même semble participer à la consommation des ions calcium, ce qui peut influencer la germination des hydrates. Les sulfates semblent diminuer ces interactions. Les différents latex influent plus ou moins sur les périodes de germination et de croissance et sur le degré d'hydratation du ciment [Goto 06] [Su 90] Ils agissent donc plus ou moins sur les périodes d'induction et d'accélération.

Le retard d'hydratation sur une pâte de ciment a aussi été observé ainsi que l'absorption du latex sur le ciment. L'affinité du latex vis-à-vis du ciment vient essentiellement de son affinité pour C₃S [Merlin 04] [Goto 06].

Les latex influent sur la cristallisation et la quantité de portlandite formée [Vallée 99]. En effet, ils se déposent sur elle et entre ses lamelles, cette affinité étant toutefois dépendante de la nature du latex [Rottstegge 05].

Il ressort de ces études que les paramètres influents des latex sur l'hydratation sont la TMMF, la réticulation du latex, le type de monomère, le taux de latex introduit et le système de stabilisation. La teneur en portlandite diminue avec l'ajout de latex, ce qui peut être assimilé à une diminution de l'hydratation des mortiers «*modifiés latex*» [Ollitrault-Fisher 98].

Par contre, avec une cure humide et une quantité optimisée de SBR, l'hydratation est accélérée et le taux d'hydratation augmente. Cela modifie la nature et la stabilité de certains hydrates. L'ettringite formée est par exemple plus stable [Wang 06].

La quantité de cette dernière peut être plus importante [Rottstegge 05]. Des interactions chimiques peuvent favoriser la formation de structures complexes et la modification de la morphologie des phases hydratées, en particulier celle de la portlandite [Janotka 96]. Selon le latex utilisé, l'hydratation peut être concurrencée par les produits de décomposition du latex qui réagissent avec les ions calcium [Gomes 05].

III-3-2-3. Maniabilité, air entraîné, rétention d'eau

L'ajout de latex améliore aussi la maniabilité du mélange le mortier nécessite alors moins d'eau pour une même consistance [Su 95] [Saija 95] [Burlunga 04]. Le polymère lui-même ou le surfactant le stabilisant réduisent la ségrégation [Su 95].

Le système de stabilisation (surfactant ou émulsifiant) a tendance à entraîner de l'air dans le mortier frais. Une quantité d'air excessive génère une réduction des valeurs de résistances.

La proportion volumique d'air entraîné des mortiers modifiés latex se situe entre 5 et 20 % et celle des bétons modifiés latex autour de 2 % [Ohama 98] [Su 95].

Cette quantité d'air entraîné peut être contrôlée par des agents anti-mousses. Ces derniers permettent d'éviter un entraînement d'air excessif lors du malaxage.

Lorsque le latex est sous forme liquide, le fait de mélanger le ciment, le sable et l'eau préalablement à l'ajout du latex diminue la quantité d'air entraîné [Kim 97].

Cette quantité dépend également de la taille des granulats. Si elle est contrôlée, elle est utile pour améliorer la résistance au gel-dégel. Pour des pâtes de ciment, elle diminue avec l'augmentation du taux de latex [Chen 97] [Chung 04].

Les latex augmentent la rétention d'eau du fait des propriétés hydrophiles des particules colloïdales et du fait de la formation du film de polymère qui empêche le départ d'eau (Figure III-14) [Afridi 95] [Saija 95] [Ohama 95] [Capener 05].

Cependant, vis-à-vis de l'évaporation, il semble que la présence de latex augmente plus ou moins la cinétique et la quantité d'eau évaporée selon le type de latex introduit [Vallée 99]. Le temps de début de prise est augmenté avec l'augmentation du rapport P/C [Pascal 02].

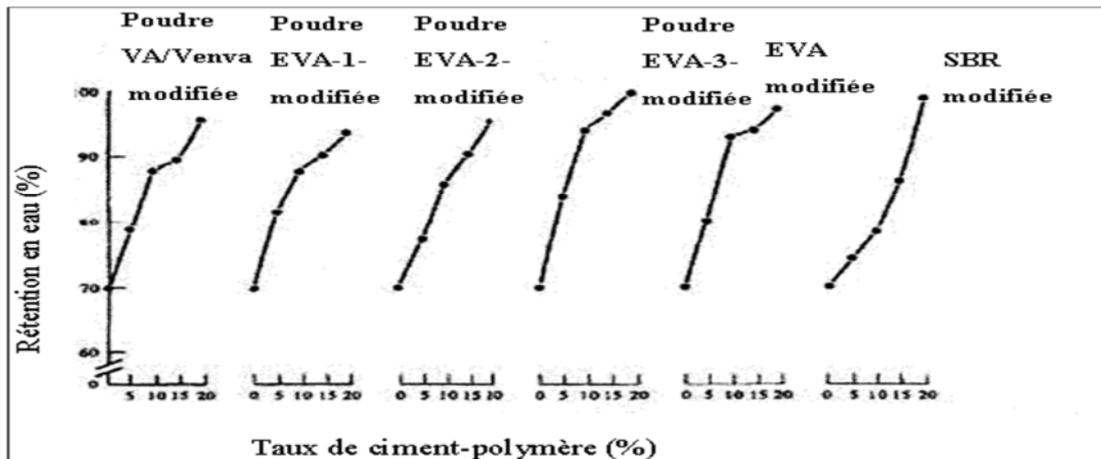


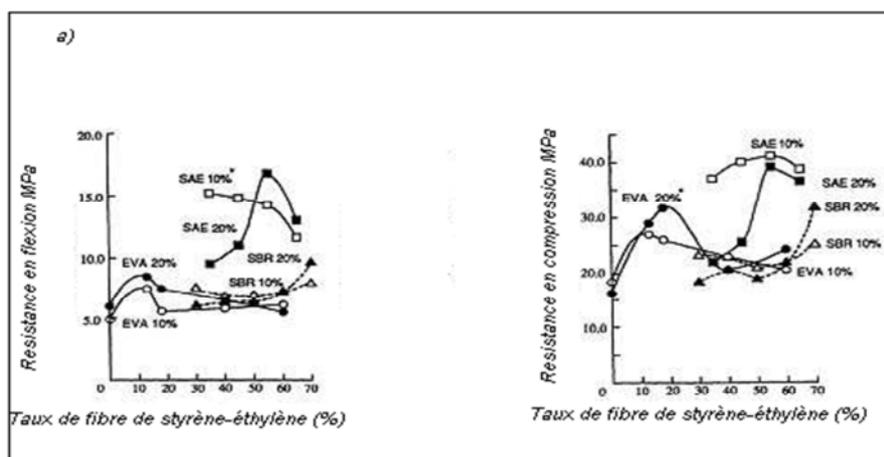
Figure III.14 : Répartition en eau de différents mortiers adjuvés latex [Afridi 95].

III.3-2-4. Résistances mécaniques

Pour des pâtes de ciment, la ténacité et la résistance en flexion augmentent avec le taux de latex ajouté. Pour une même maniabilité, les résistances en flexion et en traction augmentent tandis que la résistance en compression reste identique à celle du mortier non adjuvé.

En revanche, si le rapport E/C est maintenu constant, les résistances diminuent [Shaker97] [Ohama 98] [Sakai 95][Saija 95] [Schulze 01][Bureau 01] [Chen 97] [Chung 04] [Pascal 02] [Çolak 04] [Barluenga 04] [Goto 06]. La nature et le nombre des substituants ont une influence sur ces résistances (Figure III.15 (a)).

En général, plus la proportion de latex est grande plus ces résistances sont élevées jusqu'à l'ajout d'une quantité seuil où cet effet est inversé (Figure III.15 (a)). Les conditions de cure ont également une influence sur les résistances en flexion et en compression. (Figure III.15 (b))[Ohama 98].



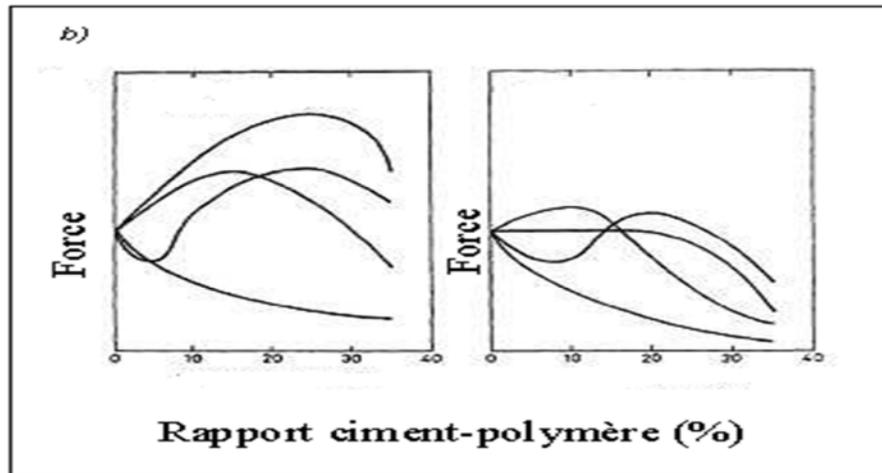


Figure III.15: (a) résistances en flexion et en compression de mortiers modifiés latex en fonction du taux des substitutions et du taux de latex, (b) résistances en fonction de la cure subie par le mortier et différent latex [Ohama 98].

Ces augmentations sont à relier à l'amélioration globale de la liaison entre les grains de ciment par le latex, à la formation du film de polymère et au pontage des micro-fissures par le polymère [Ohama 98] [Shaker 97] [Bureau 01][Pascal 02][Pascal 03][Jenni 05][Jingang 05].

Zhong observe une augmentation de la résistance en compression et une continuité des valeurs de résistances en flexion, ce qu'il associe à la bonne résistance en traction des films de polymère [Zhong 02]. Toutefois, Demington et Justnes [Dennington 97] ont montré que la présence du film n'est pas nécessaire à l'amélioration des propriétés mécaniques si le latex utilisé est apte à former des complexes avec les minéraux du ciment.

Comme nous l'avons déjà énoncé, cette formation du film de polymère est remise en cause par Boutti pour des taux de latex styrène-butyl-acrylate de 5 % en masse par rapport au ciment. Pour les latex étudiés dans son travail et pour un tel taux, le latex n'influe pas sur les propriétés mécaniques [Boutti07].

Goto [Goto 06] précise bien que les améliorations des propriétés mécaniques dépendent de la nature du latex et du système de stabilisation, du ciment, des granulats et des proportions du mélange (rapport P/C, rapport EIC, quantité d'air occlus par exemple). En outre, les mortiers modifiés latex perdent un peu de leur résistance quand ils sont immergés.

Cette diminution est plus significative pour la résistance en flexion, mais malgré tout, leurs résistances restent supérieures à celles des mortiers ne contenant pas d'adjuvants.

La déformabilité des mortiers adjuvés augmente et leur module d'élasticité diminue [Ohama 98] [Anagnostopoulos 02] [Barluenga 04] [Goto 06].

Une étude industrielle sur des mortiers contenant un latex (vinyl -acétate / éthylène) montre que la déformabilité d'une fine couche de mortier colle augmente avec le taux de polymère introduit (jusqu'à 8% d'addition).

Elle dépend de la température de l'essai et de la température de transition vitreuse (T_g) du latex (Figure 16) [Zhang 07].

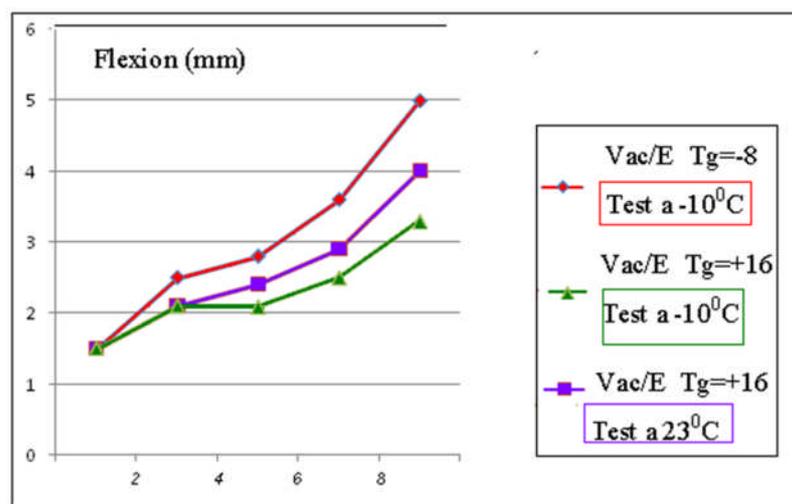


Figure III.16 Essai de flexion trois points sur des mortiers adjuvantés latex (vinyt acétate / éthylène), T_g est la température de transition vitreuse] [Zhang 07].

III-3-2-5. Porosité

Généralement, la porosité totale tend à diminuer avec une augmentation du rapport P/C [Ohama 87] [Sumathy 97]. Le nombre de pores de grande taille ($> 0,2 \mu\text{m}$) diminue dans ces mortiers, contrairement au nombre de petits pores ($< 75 \text{ nm}$) qui augmente considérablement (Figure III.17) [Ohama 87].

Avec un latex styrène-butadiène, pour un certain taux de polymère (P/C entre 7,5 et 10 % en masse), le volume apparent des pores capillaires diminue et la répartition des tailles des pores se décale vers les petits diamètres [Pascal 02][Ollitrault-Fischer98].

Ces modifications dans la distribution de la taille des pores contribuent à la diminution de la perméabilité et à l'amélioration de la durabilité des mortiers modifiés latex.

Dans l'étude de Vallée [Vallée 99] ; bien que la porosité totale diminue avec l'introduction de latex, la distribution de la taille des pores n'est pas fondamentalement modifiée. Selon cet auteur, le latex comble indifféremment toutes les catégories de pores.

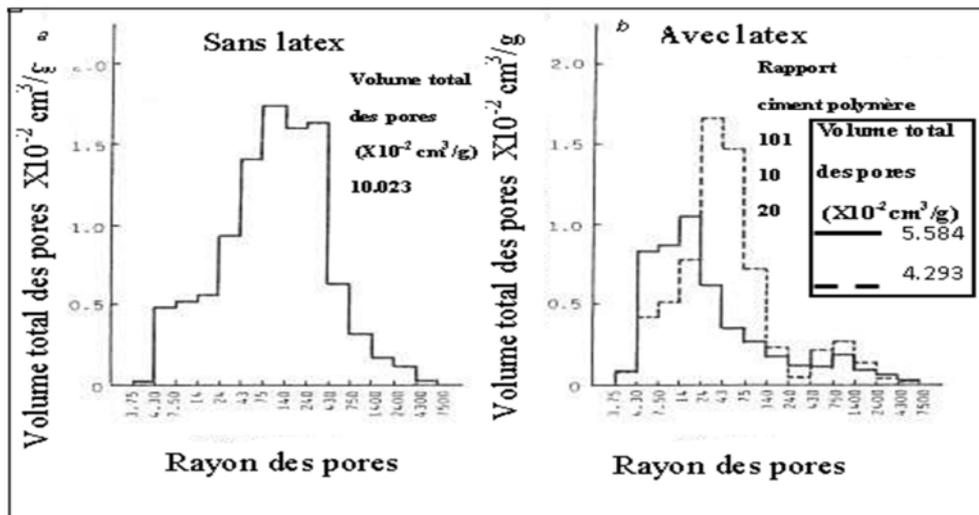


Figure III.17: distribution porosimétrique d'un mortier. (a) sans latex SBR, (b) avec latex SBR [Ohama 87]

III-3-2-6. Perméabilité

L'ajout de latex diminue l'absorption d'eau, la perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau [Saija 95] [Ray 95][Sumathy 97][Ohama 98]. Cette dernière diminue d'autant plus que P/C augmente.

Comme la perméabilité des mortiers adjuvés est faible en comparaison aux mortiers ordinaires, ils ont une plus grande résistance à la pénétration des ions chlorures.

La perméabilité au CO_2 et à O_2 est aussi réduite. Ainsi, la résistance à la carbonatation de mortier stocké à l'abri ou à l'extérieur est remarquablement améliorée pour la plupart des latex (Figure III.19) [Ohama 87][Ohama 98].

Le latex diminue aussi, la diffusivité des ions chlorure grâce à la capacité d'élongation du film de polymère [Zhong 02].

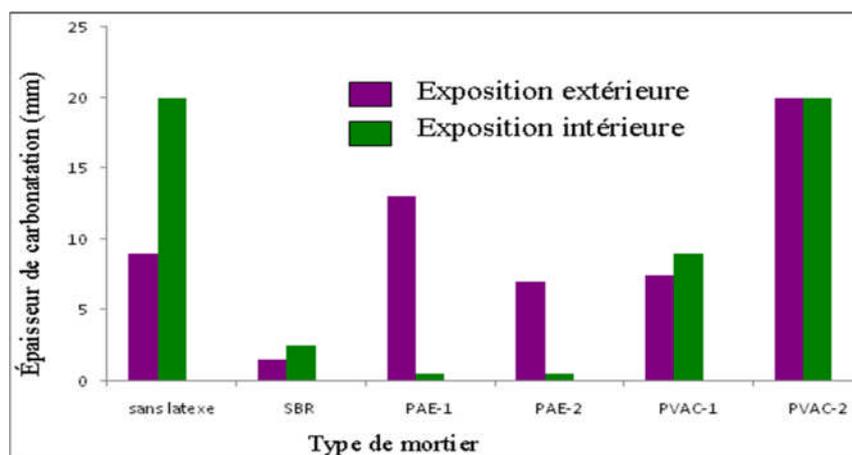


Figure 3.18 : épaisseur de carbonatation en fonction des conditions environnementales pour des mortiers contenant ou non un latex [Ohama 87].

III-3-2-7. Autres propriétés

La résistance aux chocs croît proportionnellement avec le rapport P/C. En général, la résistance à l'abrasion augmente.

Les mortiers modifiés-latex sont attaqués par les acides inorganiques ou organiques, ainsi que les solvants organiques. Ils résistent aux alcalins, aux différents sels à l'exception des sulfates, aux matières grasses et aux huiles.

Leurs résistances diminuent rapidement avec, une augmentation trop forte de la température. (Pas plus de 150°C).

L'incombustibilité de nombreux de ces mortiers diminue avec l'augmentation de P/C. Leur résistance au gel-dégel est accrue.

III-4. Les entraîneurs d'air et les agents hydrofuges

III-4-1. Les entraîneurs d'air

Ce sont des adjuvants qui permettent la formation, au moment du malaxage, d'un réseau uniforme de petites bulles d'air qui subsistent dans la matrice cimentaire durcie. L'air entraîné est à différencier de l'air occlus (air normalement emprisonné lors de la mise en place du mortier).

Les entraîneurs d'air permettent une meilleure mise en place du mortier frais mais réduisent les résistances [Powers 68][Baron et Ollivier 96][Du 05][Ouyang 07]. Cette diminution peut être compensée par une plus faible quantité d'eau ajoutée du fait de l'amélioration de la maniabilité.

Ils diminuent la ségrégation et le phénomène de ressuage, mais leur principale propriété est l'amélioration de la résistance au processus de gel-dégel. Il existe quatre familles principales d'entraîneur d'air [Ramachandran 02].

- les résines naturelles du bois (résine Vinsol),
- les composés sulfatés et sulphonatés,
- les détergents synthétiques,
- les acides gras organiques.

Leur teneur dans le mélange sec est généralement comprise entre 0,05 et 1 % par rapport à la masse de ciment. Ils permettent de stabiliser les bulles d'air créées lors du malaxage en empêchant leur coalescence.

Ces adjuvants sont des molécules tensio-actives avec une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La première est tournée vers l'eau et la seconde est tournée vers l'air, ce qui permet aux entraîneurs d'air de tapisser les bulles et ainsi de les séparer entre elles.

Ce sont des molécules qui abaissent la tension superficielle de l'eau (cas des entraîneurs d'air surfactants, contenant des groupes SO_4 , SO_3 ou OH). La stabilité du réseau de fines bulles est améliorée par leur affinité avec les minéraux, on parle alors d'une stabilité électrochimique [Jolicoeur 98].

Certaines molécules peuvent réagir avec la portlandite, formant ainsi un précipité insoluble qui tapisse les bulles. C'est le cas pour certains entraîneurs d'air qui ne réduisent pas la tension superficielle de l'eau (résine vinsol-adipate de sodium, oléate de sodium etc.) et qui forment avec la portlandite des sels de calcium insolubles [Chatterji 03].

La taille des bulles est importante car c'est un facteur influent pour la résistance au gel-dégel. Plus le réseau sera fin, plus la résistance au gel-dégel sera bonne.

Powers a effectué des mesures du diamètre des bulles en fonction de l'entraîneur d'air utilisé [Powers 68] [Baron et Ollivier 96]. Ces diamètres varient entre 71 et 128 μm pour des pâtes de ciment malaxées pendant 4 minutes à 1000 tours/minute. Comparées aux grosses bulles provenant de l'air occlus, les bulles engendrées par l'entraîneur d'air sont sphériques et ont un diamètre compris entre 10 μm et 1 mm. Leur diamètre moyen est de 50 μm . L'entraînement de l'air est un processus complexe qui est dépendant de nombreux facteurs:

- la méthode de mélange,
- la proportion des composants du mortier,
- les caractéristiques des granulats (forme et répartition granulométrique),
- les propriétés physiques et chimiques du ciment (plus le ciment est fin, plus la quantité d'entraîneur d'air à ajouter est importante),
- la quantité et la qualité de l'eau de malaxage (dureté, etc.),
- la teneur en agent entraîneur d'air,
- la présence d'autres ajouts organiques, inorganiques ou de déchets de procédés de fabrications industrielles incluant les cendres volantes [Zhang 96][Peng 07],
- la température et la méthode d'application [Du 05].

Par exemple, si la prise du mortier est trop retardée, la stabilité des bulles d'air peut être affectée et leur nombre ainsi diminué. La présence plus ou moins importante de certains ions lors de l'hydratation peut influencer ce nombre.

La stabilité du réseau de bulles peut être modifiée par les interactions avec d'autres adjuvants, soit par incompatibilité chimique, soit par le changement de consistance de la pâte.

Avec des superplastifiants, leur teneur doit être moindre. Cette stabilité ou le nombre de bulles stabilisées peuvent être gênés par une fonction secondaire d'entraînement d'air d'un autre adjuvant. Par contre, la finesse du mélange sec demande une plus grande teneur en entraîneur d'air [Durekovic 90].

De plus, le fait que les grains de ciment puissent interagir avec les molécules des entraîneurs d'air retarde l'hydratation du ciment, en particulier l'hydratation du C_3S [Ramachandran 02].

En conclusion, il est important de retenir que les entraîneurs d'air ne génèrent pas les bulles mais qu'ils les stabilisent. Pour l'instant, leur ajout est fait de manière empirique car comme nous l'avons vu, de nombreux facteurs influencent leur mode d'action.

III-4-2. Les agents hydrofuges

Dans ce paragraphe, il est question d'hydrofuge de masse en poudre introduit au moment du malaxage et non de traitement hydrofugeant postérieur à la mise en place du mortier, ce dernier consistant en une pulvérisation ou une imprégnation de composés silanes, siloxanes ou une combinaison des deux sur un mortier durci [Frattolillo 05] [Maravelaki-Kalaitzaki 07] [Medeiros 07].

Les hydrofuges de masse sont formulés avec différents composés:

- stéarates de calcium, d'ammonium, de magnésium, de butyle
- silanes
- siloxanes;
- silicones;
- longue chaîne d'acides carboxyliques;
- résines acryliques [Capener 05].

Ce sont des produits qui réduisent la perméabilité aux fluides et/ou l'absorption capillaire. Ils agissent physiquement en bouchant les pores capillaires grâce à leurs particules hydrophobes à hautes surfaces spécifiques.

Il peut se créer des précipités insolubles par réaction avec la chaux, créant ainsi des cristaux légèrement expansifs qui bouchent les capillaires. Les agents hydrofuge sont utilisés dans les enduits, les chapes étanches, les citernes, les réservoirs, les piscines, dans tous les domaines où le mortier est en contact avec l'eau. Leur proportion par rapport à la masse de ciment est de l'ordre de 0,1 % à quelques pour-cent.

Une étude sur des bétons montre que l'ajout d'un hydrofuge de masse à base de stéarate a une influence minime sur les valeurs d'affaissement du béton, sur le retrait à 140 jours et sur les résistances en compression [Cusson 05].

Par ailleurs, l'efficacité des agents hydrofuges dépend de la composition du mortier et de la présence de chaux hydratée ou de cendres volantes [Nordmeyer 07].

Cet auteur a mesuré l'absorption de l'eau par différents mortiers contenant un agent hydrofuge. Il observe une réduction de l'absorption de l'eau par les mortiers adjuvés (Figure III.19).

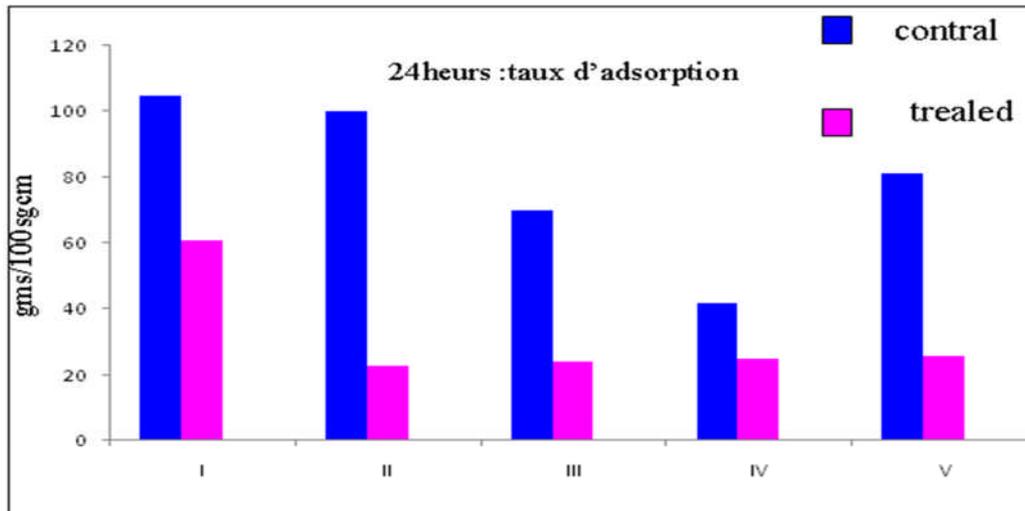


Figure III.19 taux d'absorption en eau pour des mortiers contenant un hydrofuge de masse (« en magenta sur la figure» ou non « en bleu » dans le graphique) [Nordmeyer 07]

Bonin observe également une diminution croissante de l'eau absorbée lorsque le taux en agent hydrofuge augmente (Figure III.20) [Bonin 05]

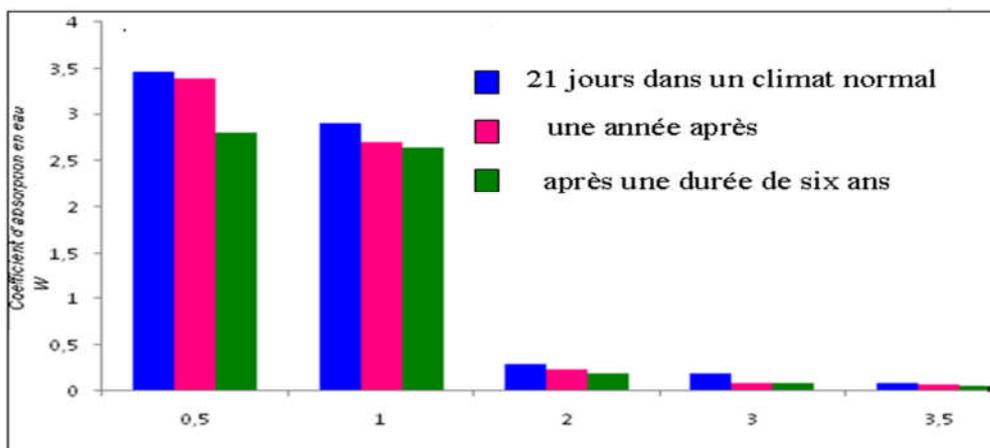


Figure III.20 : absorption en eau d'un mortier en fonction de sa teneur en hydrofuge de masse [Bonin 05].

Hekal a étudié l'influence d'acides gras à longue chaîne comme l'acide stéarique sur l'hydratation de pâtes de ciment. Il observe un léger retard dans l'hydratation du ciment, en particulier pour les teneurs les plus élevées en agent hydrofuge [Hekal 99].

Cet auteur conclut aussi que les adjuvants hydrofuges (acide stéarique et huile de céréales) réduisent fortement l'absorption de l'eau, abaissent légèrement la densité apparente des pâtes de ciment et modifient la morphologie des phases C-S-H [Hekal 00].

III-5. Influence combinée de plusieurs adjuvants

III-5-1. Généralités

Lorsque plusieurs adjuvants sont ajoutés dans une même formulation de mortier, ils peuvent présenter des incompatibilités. Par exemple, les dérivés de la cellulose ne peuvent pas être utilisés avec des composés à base de naphthalène. L'utilisation d'un agent réducteur d'eau (plastifiant) avec une solution aqueuse contenant un dérivé cellulosique engendre une augmentation anormale de la viscosité. Ce phénomène a été observé avec un MHPC et un composé à base de naphthalène [Kayat 98].

L'étude de Cusson montre que l'ajout d'un agent hydrofuge dans un béton perturbe l'efficacité de l'entraîneur d'air présent [Cusson 05]. L'effet d'un entraîneur d'air peut aussi être perturbé par une fonction secondaire d'entraînement d'air d'un autre adjuvant.

En effet, la solution interstitielle peut être modifiée par la présence d'adjuvant comme les latex ou les éthers de cellulose. De plus, au cours de l'hydratation, les ions peuvent être présents avec une forte concentration dans cette solution (Ca^{2+} , Al^{3+} , N^{a} , K^+ , OH^- , SO_4^{2-}). Comme ces ions peuvent affecter l'entraînement de l'air et la stabilité d'un système de stabilisation et que leur teneur peut être affectée par des adjuvants, il peut en résulter une perte de propriété de la part d'un entraîneur d'air ou d'un éther cellulosique par exemple. En outre; l'agitation de ces ions lors du malaxage peut favoriser ce processus [Du 05].

III-5-2. Porosité

Silva a étudié l'effet sur la distribution porosimétrique de mélanges d'un HEC et du latex EVA dans une pâte de ciment (Figure III.21 et Figure III.22). Pour la pâte sans adjuvant (référence), le pic principal de la taille des pores se situe entre 16 et 100 nm.

L'addition du latex EVA au HEC augmente la taille du pic entre 50 et 250 nm. Cet effet est plus marqué avec le plus fort pourcentage d'HEC. Pour de fortes teneurs en HEC, deux pics supplémentaires apparaissent. Avec HEC présent, les modifications sur la distribution porosimétrique apportées par le latex EVA sont moins importantes du fait de la gélification de l'eau de mélange.

Pour les pâtes contenant du latex, le fait d'ajouter HEC diminue le nombre total de pores par rapport aux pâtes ne contenant pas de latex. Enfin, pour de forts taux de latex, la filmification plus importante du latex augmente les pressions nécessaires pour que le mercure pénètre les pores jusqu'à ce que le film « cède ».

C'est pour cette raison que sans HEC et à 20 % de latex EVA, il y a apparition d'un pic de très grande surface [Silva 01]. L'utilisation des deux adjuvants dans un même mélange influe sur la porosité de la pâte de ciment et sur la distribution de la taille des pores. Cette influence dépend des quantités d'HEC et de latex ajoutées.

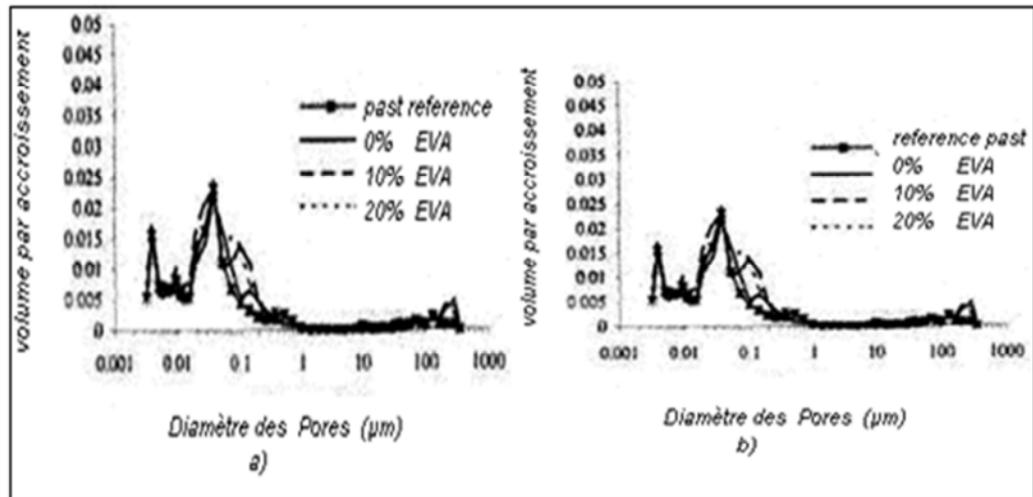


Figure III.21 : distribution porosimétrique de la pâte de ciment contenue plus ou moins de latex EVA sans HEC (a) et avec HEC (b) [Silva 01].

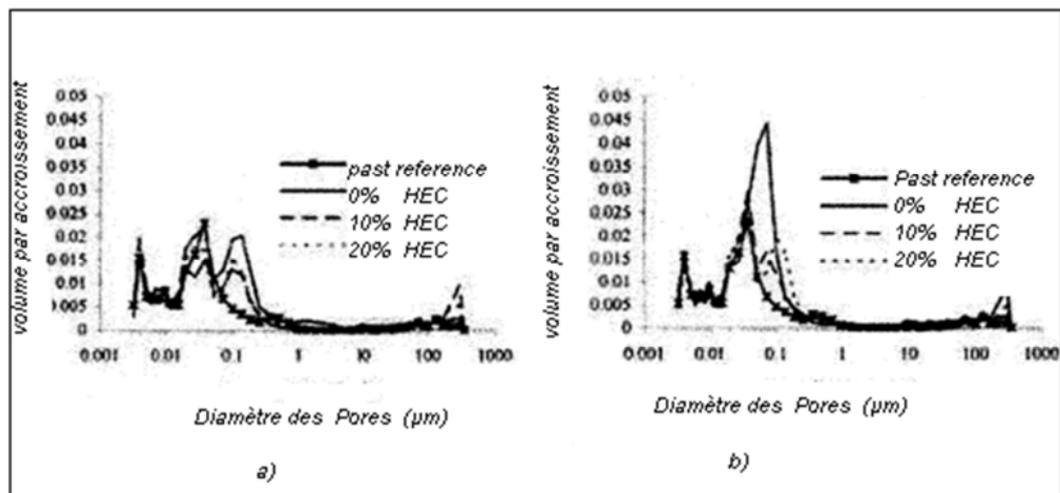


Figure III.22: distribution porosimétrique de pâtes de ciment contenant plus ou moins du BEC sans latex EVA (a) et avec du latex EVA (b) [Silva 01].

Klemm observe une augmentation du nombre de pores supérieur à 3 µm lorsqu'un latex polyvinyle acétate est ajouté à un MHEC dans un mortier, alors que si le MHEC est seul présent, la classe principale de la taille des pores se situe entre 0,3 et 3000 µm [46].

Il est donc difficile de prévoir l'influence combinée d'ajouts organiques multiples dans un mortier. Pour l'instant, ces additions sont faites de manière empirique.

Il suffit de changer un type d'adjuvant ou la proportion d'un adjuvant dans un mélange pour que la propriété qu'il apporte sache perturbée ou même annihilée. D'ailleurs, en pratique; des zones de formulation déterminées de façon empirique sont généralement respectées pour ne pas perturber l'effet d'un adjuvant.

Références bibliographiques pour le chapitre III

- [Afridi 95] M.U.K. Afridi, Y. Ohama, M.Z. Iqbal, K. Demura. Water retention and adhesion of powdered and aqueous polymer-modified mortars. *Cement & Concrete composite*, vol. 17, 1995, pages 113-118.
- [Anagnostopoulos 02] C.A. Anagnostopoulos, A.C. Anagnostopoulos. Polymer-cement mortars for repairing ancient masonries mechanical properties. *Construction and Building Materials*, vol. 16, 2002, pages 379-384.
- [Baron et Ollivier 96] J. Baron, J.P. Ollivier. Les bétons. Bases et données pour leur formulation. *Constructions Bétons*, Association de l'industrie des liants hydrauliques, Ecoles française du béton, Edition Eyrolles. ISBN : 2-212-01316-7. 1996, 522 pages.
- [Bertrand 04a] L. Bertrand. <http://www.insa-lyon.fr/mateis/index.php?Rub=98>, Laboratoire MATEIS 2004.
- [Bhattacharya 00] A. Bhattacharya. Radiation and industrial polymers. *Progress in Polymer Science*, 2000, vol. 25, pages 371-401
- [Barluenga 04] G. Barluenga, F. Hernandez-Olivares. SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pages 527-535.
- [Bertrand 04a] L. Bertrand. <http://www.insa-lyon.fr/mateis/index.php?Rub=98>, Laboratoire MATEIS 2004.
- [Bhattacharya 00] A. Bhattacharya. Radiation and industrial polymers. *Progress in Polymer Science*, 2000, vol. 25, pages 371-401
- [Bonin 05] K. Bonin, The function of polymer dispersion powder in cement based dry mix products. *Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG*, 2005.
- [Boutti 07] S. Boutti, M. Urvoy, I. Dubois-Brugger, C. Graillat, E. Bourgeat-Lami, R. Spitz. Influence of low fractions of styrene/butyl acrylate polymer latexes on some properties of ordinary Portland cement mortars. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol.292, pages 33-45.
- [Brandt 01] F. Brandt, D. Bosbach. Bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) dissolution and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitation in the presence of cellulose ethers. *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, pages 837-845.
- [Bureau 01] L. Bureau, A. Alliche, P. Pilvin, S. Pascal. Mechanical characterization of styrene-butadiene modified mortar. *Materials, Science and Engineering A*, vol. 308, 2001, pages 233-240.
- [Capener05] C.M.J. Capener. Effect of admixtures on the fresh and hardened properties of modern rendering system. Thèse d'ingénierie, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2004, 60 p.
- [Chatterji 03] S. Chatterji. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air entraining agents. *Cement Concrete Composite*, vol. 25 (7), 2003, pages 759-765.
- [Chen 97] P.W. Chen, X. Fu, D.D.L. Chung, *ibid* , vol.94 (2), 1997, 147 pages.
- [Chung 04] D.D.L. Chung. Review. Use of polymers for cement-based structural materials. *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004, pages 2973-2978.
- [Çolak 04] A. Çolak. Properties of plain and latex modified Portland cement pastes and concrete with and without superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005,

pages 1510-1521. Station, Vicksburg, MS, 1949.

[Cusson 05] D. Cusson, L. Mitchell, R. Glazer, T. Hoogeveen. Early performance of structural concrete slabs treated with a hydrophobic admixture. CONCREEP 7 Workshop on Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete and Concrete Structure, Nantes, France, 12-14 septembre 2005, pages 257-262.

[Dennington 97] S.P. Dennington, J.W. Thompson. Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, 1997, pages 3iii008.

[Du 05] L. Du, K.J. Folliard. Mechanisms of air entrainment in concrete. Cement and Concrete Research, vol. 35, 2005, pages 1463-1471.

[Durekovic 90] A. Durekovic, K. Popovic. Superplasticizer and air-entraining agent demand in OPC mortars containing silica fume. Admixtures for Concrete, Improvement of properties, Proceedings of the International Symposium, RILEM, Barcelone, 1990, pages 1-9.

[Frattolillo 05] A. Frattolillo, G. Giovinco, M.C. Mascolo, A. Vitale. Effects of hydrophobic treatment on thermophysical properties of lightweight mortars. Experimental Thermal and Fluid Science, vol. 30, 2005, pages 27-35.

[Gemert 04] D. Van Gemert, E. Knapen. Recent Development of Concrete Polymer Composites in Belgium. 11th ICPIG Congress in Berlin, 2004.

[Gomes 05] C.E.M. Gomes, O.P. Ferreira, M.R. Fernandes. Influence of Vinyl acetate/versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes. Materials Research, vol. 8, 2005, pages 51-56.

[Goto 06] Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex. Thèse de doctorat de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, Université Paris VI, 2006, 201 pages

[Hekal 99] E.E. Hekal, M. Abd-El-Khalek, M. El-Shafey, F.S. Hashem. Mechanical and physico-chemical properties of hardened Portland cement pastes containing hydrophobic admixtures. Part 1: Compressive strength and hydration kinetics. ZKG International, vol. 52, n°12, 1999, pages 697-700.

[Jenni 03a] A. Jenni Evolution microstructurale et propriétés physiques des mortiers polymère-modifiés. Université de Berne. 2003

<http://www.earthsci.unibe.ch/tectonics/Research/Elotex-KIT-1/A.Jenni/PhD.html>

[Jenni 03b] A. Jenni Développement des poudres redispersables, imperméables à l'eau : analyse quantitative de microstructure. Université de Berne. 2003

<http://illite.unibe.ch/tectonics/Research/Elotex-KTI-1/>

[Jenni 05] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbruggen, M. Herwegh. Influence on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. Cement and Concrete Research, vol.35, 2005, pages 35-50.

[Jennings 00] H.M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. Cement and Concrete Research, vol.30, n°1, 2000, pages 567-572.

[Jingang 05] W. Jingang, Z. Shuxiang, Y. Haiquin, K. Xiangzheng, W. Xikui, G. Zhongmao. Study of cement mortars modified by emulsifier-free latexes. Cement & Concrete Composite, vol. 27, 2005, pages 920-925.

[Jolicoeur 98] C. Jolicoeur, M.A. Simard. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. Cement and Concrete Research, vol. 20, 1998, pages 87-101.

- [Kardon 97] J.B. Kardon. Polymer-modified concrete: Review. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Mai 1997, pages 85-92.
- [Khayat 95] K.H. Khayat. Effects of antiwashout admixtures on fresh concrete properties. *ACI Materials Journal*, vol. 92 (2), 1995, pages 164-171.
- [Khayat 98] K.H. Khayat. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials-An overview. *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, 1998, pages 171-188.
- [Kim 97] J. Kim, R. E. Robertson. Prevention of Air void formation in polymer-modified cement mortar by pre-wetting. *Cement and Concrete Research*, vol. 27 (2), 1997, pages 171-176.
- [Knapen 04] E.Knapen, A. Bleedens, D. Van Gemert, F. Van Rickstal. Modification of cement concrete by means of polymer in solution. *Proceedings of 11th Congress on Polymers in Concrete*, Berlin, 2004, pages 83-90.
- [Maravelaki-Kalaitzaki 07] P. Maravelaki-Kalaitzaki. Hydraulic lime mortars with siloxane for waterproofing historic masonry. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007, pages 283-290.
- [Medeiros 07] M. Medeiros, P. Helene. Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete. *Materials and Structure*. Original Article, RILEM 2007. ISSN 1359-5997.
- [Merlin 05] F. Merlin, H. Guitoni, H. Mouhoubi, S. Mariot, F. Vallée, H. Van Damme. Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 281, 2005, pages 1-10.
- [Messan 06] A. Messan. Contribution à l'étude du comportement au très jeune âge des structures minces en mortier. Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, 2006, 218 pages.
- [Metalssi 06] O.O.Metalssi. Etude des couplages hydratation-échanges hydriquescarbonatation dans les mortiers modifiés polymères. Thèse de l'Université de La Rochelle, 2006, 196 pages.
- [Müller 06] I. Müller. Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration. Thèse Université de Karlsruhe, 2006. 110 pages.
- [Nordmeyer 07] H. Nordmeyer, P. Taylor. Water-repellent performance in pouzzolanic and traditional mortars. *World of Coal Ash (WOCA)*, 7-10 mai 2007, Covington, Kentucky, USA.
- [O'Connor 01] S.M. O'Connor, S.H. Gehrke. Particle size distribution analysis as a characterization method for gel particles produced in suspension reactors. *Polymers*, vol. 42, 2001, pages 1541-1546.
- [Ohama 87] Y. Ohama. Principle of latex modification and some typical properties of latex modified mortars and concretes, *ACI Materials Journal*, 1987, pages 511-518.
- [Ohama 95] Y. Ohama. *Handbook of polymer-modified concretes and mortars*. Noyes Publications, 1995.
- [Ohama 98] Y. Ohama. Polymer based admixtures. *Cement and Concrete Composites*, vol.

20, 1998, pages 189-212.

[Ollitrault-Ficher 98] R. Ollitrault-Ficher, C. Gauthier, G. Clamen, P. Boch.

Microstructural aspects in a polymer modified cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 28 (12), 1998, pages 1687-1693.

[Ouyang 07] X. Ouyang, Y. Guo, X. Qiu. The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix. *Construction and Building Materials*, 2007, <http://doi:10.1016/j.conbuilmat.2007.05.002>

[Pascal 02] S. Pascal. Comportement mécanique de composites mortier-polymère. Thèse de doctorat de l'École Centrale des Arts et Manufactures, École Centrale Paris, 2002, 206 pages.

[Pascal 03] S. Pascal, A. Alliche, P. Pilvin. Mechanical behaviour of polymer modified mortars. *Materials Science & Engineering A*, vol. 380, 2004, pages 1-8.

[Peng 07] G.F. Peng, Q. Ma, H.M. Hu, R. Gao, Q.F. Yao, Y.F. Liu. The effect of entrainment and pozzolans on frost resistance of 50-60 MPA grade concrete. *Construction and Building Materials*, vol.21, 2007, pages 1034-1039.

[Pourchez 06a] J. Pourchez. Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire. Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines, 2006. 285 pages.

[Pourchez 06b] 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. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pages 1252-1256.

[Pourchez 06c] J. Pourchez, A. Peshard, G. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, F. Vallée. HPMC and HEMC influence on cement hydration. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pages 288-294.

[Pourchez 06d] J. Pourchez, P. Grosseau, B. Guilhot, R. Guyonnet, B. Ruot. Impact of cellulose ethers on the C3S hydration.

[Powers 68] T.C. Powers. *The properties of fresh concrete*, John Wiley & Sons, New York, 1968, 664 pages.

[Ramachandran 02] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado. *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Institute for Research in Construction, National Research Council of Canada. Noyes publications, William Andrew Publishing, Norwich, New-York, U.S.A, 2002, 680 pages, ISBN 0-8155-1487-5.

Canada. Ctr. for Mineral and Energy Technol., 1994, pages 839-890.

[Ray 95] I. Ray, A.P. Gupta, M. Biswas. Effect of latex and superplasticiser on Portland cement mortar in the hardened state. *Cement & Concrete Composite*, vol. 17, 1995, pages 9-21

[Rottstegge 05] J. Rottstegge, M. Arnold, L. Herschke, G. Glasser, M. Wilhelm, H.W. Spiess, W.D. Hergeth. Solid state NMR and LVSEM studies on the hardening of latex modified tile mortar systems. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, pages 2233-2243.

[Saija 95] L.M. Saija. Waterproofing of Portland cement mortars with a specially designed polyacrylic latex. *Cement and Concrete Research*, vol. 25 (3), 1995, pages 503-509.

[Sarkar 95] N. Sarkar, L.C. Walker. Hydration-dehydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, vol. 27, 1995, pages 177-185.

[Shaker 97] F.A. Shaker, A.S. El Dieb, M.M. Reda. Durability of styrene-butadiene latex

- modified concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 27 (5), 1997, pages 711-720.
- [Silva 01] D.A. Silva, V.M. John, J.L.D. Ribeiro, H.R. Roman. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified by polymers. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, pages 1177-1184.
- [Silva 06] D.A. Silva, P.J.M.. Monteiro. The influence of polymers on the hydration of Portland cement phases analysed by soft X-ray transmission microscopy. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pages 1501-1507.
- [Su 95] Z. Su. Microstructure of polymer cement concrete. PhD thesis. Delft University Press, The Netherlands, 1995, 189 pages.
- [Su 96] Z. Su, K. Sujata, J.M.J.M. Bijen, H.M. Jennings, A.L.A. Fraaij. The evolution of the microstructure in acrylate polymer-modified cement pastes at the early age of cement hydration. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, pages 87-93.
- [Sumathy 97] C.T. Sumathy, M. Dharakumar, M. Saraoja, S. Saccubai. Modification of cement mortar by polymer latex. *Cement & Concrete Composite*, vol. 21, 1997, pages 1251-1257.
- [Vallée 99] F. Vallée. Durabilité des composites polymères / ciment : applications au cas des enduits minces sur isolants. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999, 206 pages.
- [Vallée 03] F. Vallée. Interactions organo-minérales dans les mortiers industriels. *Cahiers du CSTB*. Livraison 440, juin 2003, cahier 3462, 11 pages.
- [Whang 06] R. Whang, X.G. Li, P.M Wang. Influence of polymer on cement hydration in SBR-modified cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pages 1744-1751.
- [Zeng 96] S.Zeng, R. Short, C.L. Page. Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement. *Advanced in Cement Research*, vol. 8 (29), 1996, pages 1-9.
- [Zhang 07] R. Zhang. Polymer modified dry-mix tile adhesives. Wacker Polymer Material (Shangai) Co.,ltd, 2007. http://www.hkpc.org/hkiemat/mastec05_program_notes/Mr.%20Richard%20Zhang_a.pdf
- [Zhong 02] S. Zhong, Z. Chen. Properties of latex blends and its modified cement mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, pages 1515-1524.

CHAPITRE IV

Du ciment au système modèle^[4]

Ce chapitre vise à améliorer nos connaissances sur le phénomène de structuration des coulis cimentiers, au repos en absence et en présence de polymère afin de comprendre son effet sur la prise et donc sur les propriétés mécaniques du matériau durci.

[4] *Thèse de Doctorat* « Ciments et suspensions concentrées modèles. Écoulement, encombrement et floculation » par Didier LOOTENS, *Université Pierre et Marie Curie*, Physique et Chimie des Matériaux, 26 Octobre 2004.

IV-1. Du ciment au système modèle

Le problème est délicat si on étudie directement le matériau de chantier. Compte tenu de la complexité morphologique et chimique des grains de ciment (image MEB de la figure IV.1), il est difficile d'attribuer une modification quelconque du comportement du système à un paramètre précis. Il semble donc nécessaire d'utiliser un système modèle de notre ciment.

De nombreuses études [Nacbaour] ont été réalisées sur l'hydratation et la prise dans l'eau du silicate tricalcique (C_3S), constituant principal du ciment Portland. Cependant la forme et la taille des particules de C_3S restent très irrégulières (cf. image MEB de la figure IV.2). Nous avons donc opté pour un système encore plus simple : des billes de silice monodisperses en taille.

Ce chapitre a un double but : donner un inventaire des forces volumiques et surfaciques des particules mises en suspension et de montrer les analogies physico-chimiques entre le ciment et notre système modèle.

Dans une première partie nous décrivons la nature des forces qui s'appliquent dans une suspension. Puis dans les deux parties suivantes nous décrivons les réactions physico-chimiques mises en jeu après le gâchage du ciment et les propriétés physico-chimiques de la silice tout en faisant le lien entre ces deux systèmes.

IV-2. Généralités sur les suspensions

IV-2-1. Définition

Une suspension ou dispersion est l'état d'un solide divisé, mêlé à la masse d'un liquide sans être dissous par lui. Les suspensions sont omniprésentes dans la vie courante : sang, peinture, céramique et bien sûr ciment ! Le contrôle de la structure des suspensions constitue donc un intérêt primordial pour l'industrie.

La stabilité et la rhéologie sont les deux paramètres qu'il faut maîtriser dans une suspension. La stabilité dépend de la taille des particules mais aussi du contrôle des propriétés physico-chimiques de leurs surfaces.

Cette partie n'a pas la prétention de faire un catalogue exhaustif des forces mises en jeu dans les suspensions. Nous nous contentons de mettre l'accent sur les paramètres physico-chimiques qui permettent de contrôler la stabilité de nos suspensions.

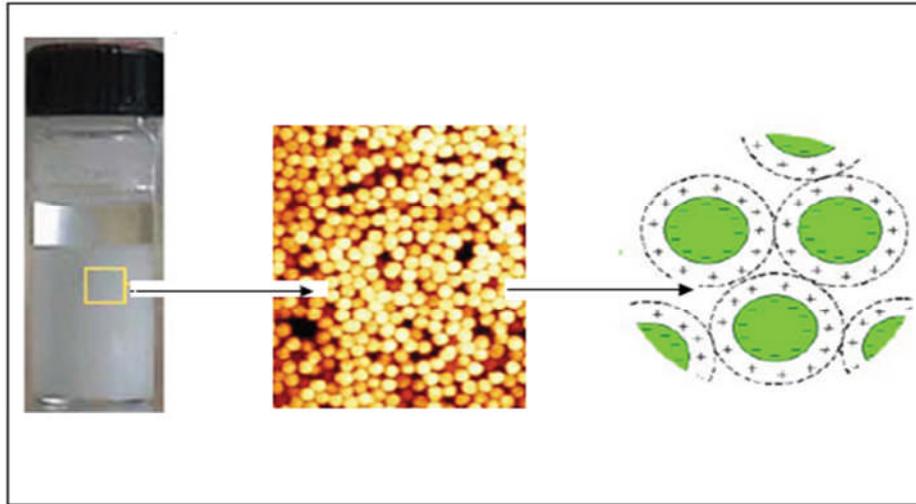


Figure IV.1 : Trois échelles caractéristiques dans une suspension.

La figure IV.1 représente les trois échelles pertinentes dans l'étude des suspensions :

- macroscopique, représentée par un échantillon homogène avec ou sans séparation de phase.
- microscopique, où l'on remarque le côté multiphasique (particules dans le liquide)
- nanoscopique, qui est l'échelle des interactions de surface.

Suivant qu'une particule soit Brownienne ou non, elle sera soumise ou non aux forces de gravitation, à l'agitation thermique et aura un comportement spécifique sous écoulement (force hydrodynamique).

IV-2-2. Forces volumiques

Les forces dynamiques que nous considérons sont des forces dont l'amplitude dépend de la taille des particules. Nous en considérons trois : Brownienne, hydrodynamique et gravitationnelle.

Les suspensions peuvent se séparer en deux familles de particules suivant qu'elles sont colloïdales ou non.

Une particule est considérée comme colloïdale lorsque sa taille est telle qu'aucune séparation de phase rapide ne se produit par sédimentation ou par crémage.

La taille critique d'un colloïde dépend donc des caractéristiques physiques des constituants du système (viscosité du solvant, différence de densité entre la particule et le milieu continu...).

Cette taille peut se calculer simplement en comparant t_s , le temps caractéristique de sédimentation sur une distance de la taille du rayon de la particule et t_d le temps pour que cette particule parcourt la même distance par agitation thermique.

$$t_s = \frac{a}{V_{\text{Stokes}}} \quad (\text{IV.1})$$

$$t_d = \frac{a^2}{D} \quad (\text{IV.2})$$

Où V_{Stokes} est la vitesse de sédimentation d'une particule de rayon a et D le coefficient de diffusion :

$$V_{\text{Stokes}} = \frac{2 \Delta \rho g a^2}{9 \eta} \quad (\text{IV.3})$$

$$D = \frac{K_B T}{6 \pi \eta a} \quad (\text{IV.4})$$

- Si $t_d \ll t_s$ l'effet de la gravité est négligeable ; la particule est colloïdale.
- Si $t_d \gg t_s$ l'effet de la gravité entraîne la sédimentation des particules.

La limite colloïdale peut donc se définir pour $t_d = t_s$, soit :

$$a = \left(\frac{3 K_B T}{4 \pi \Delta \rho g} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{IV.5})$$

Dans le cas d'une suspension de silice dans l'eau, la différence de densité étant $\Delta \rho = 1100 \text{ kg/m}^3$, nous trouvons un rayon a de $0.54 \mu\text{m}$. Soit un diamètre de l'ordre du micron.

Ainsi des particules colloïdales sont maintenues en suspension par le mouvement Brownien. Cette agitation permet des collisions entre les particules qui peuvent entraîner ou pas une agrégation suivant la nature des interactions de surface.

Il est toutefois possible d'éviter ou de limiter la sédimentation d'une suspension de particules non colloïdales et non floculées en ajustant leur densité avec celle du milieu dispersant ou encore en augmentant la viscosité du milieu dispersant.

Mais même lorsque la sédimentation est évitée, les particules non colloïdales peuvent migrer lorsqu'elles sont mises sous écoulement. L'écoulement d'une suspension crée des forces dites hydrodynamiques.

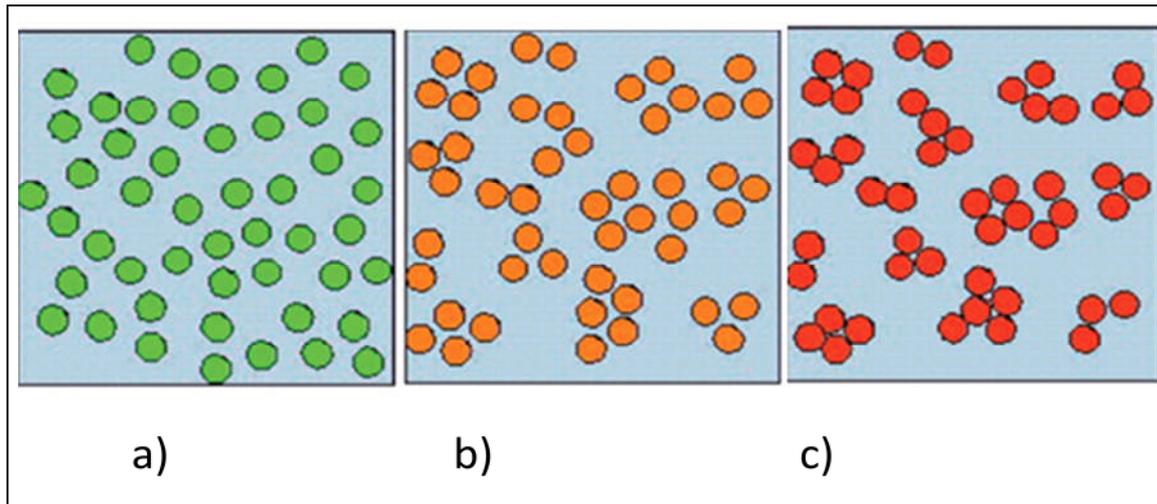


Figure IV-2 Structure dispersée (a), faiblement flocculée (b) ou fortement flocculée d'une dispersion de particules (c).

IV-2-3. Forces de surface

Nous avons vu avec un calcul simple que des particules de plus de $1\mu\text{m}$ sédimentent sous l'effet de la gravité. La taille des grains de ciment se situe plutôt dans une gamme supérieure ($\sim 10\mu\text{m}$). Les grains de ciment sédimentent donc rapidement sans autre force pour contrer l'effet de la gravité.

La sédimentation peut être évitée si les particules interagissent entre elles pour former un réseau capable de résister à son propre poids. Ces interactions interparticulaires se contrôlent avec les forces de surface. Une suspension est stable devant la gravité sous deux conditions :

- les particules doivent avoir un rayon a inférieur à un rayon critique a_c .
Si $a > a_c$ la structure devient instable sous l'effet de la gravité, elle s'effondre sous son propre poids.
- leur concentration en solution doit être supérieure à une valeur critique. Il faut que leur concentration soit suffisante pour que les particules puissent former un réseau tridimensionnel rigide.

Le contrôle des forces interparticulaires permet d'obtenir des suspensions de particules dans des états dispersés, faiblement flocculés ou coagulés comme nous le représentons de façon schématique sur(la figure IV-2) La formation d'une structure flocculée permet d'éviter la sédimentation de particules non Browniennes. Cette structure est stable si les forces cohésives entre les particules sont comparables à la force de gravité qui s'exerce sur elles.

De la même manière que nous avons fait pour calculer la taille critique au-delà de laquelle une particule sédimente, nous pouvons calculer la taille maximum a_c en dessous de laquelle

il est possible de maintenir en suspension des particules. La force de surface doit être supérieure à la force de gravité P qui s'exerce sur une particule :

$$F \geq P \sim \frac{4}{3} \pi a^3 \Delta \rho g \quad (\text{IV.6})$$

Ce qui donne un rayon critique a_c .

$$a_c \sim \left(\frac{3F}{4\pi\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.7})$$

Dans le cas de deux sphères en interaction, nous pouvons écrire :

$$F = \frac{Aa}{12D^2} \quad (\text{IV.8})$$

où A est la constante de Hamaker des particules dans le milieu dispersant et D est la distance entre les deux surfaces des particules.

Nous obtenons donc une expression du rayon critique a_c au-delà duquel les interactions de surface sont trop faibles pour éviter la sédimentation :

$$a_c \sim \frac{1}{\sqrt{16\pi D}} \left(\frac{A}{\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.9})$$

Avec des valeurs typiques de la constante de Hamaker (10^{-20}J), une différence de densité de 1100kg/m^3 et une distance D entre les surfaces des particules de 1nm , nous trouvons une taille critique de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, soit deux ordres de grandeur supérieures à la taille critique de sédimentation.

Les forces de surface permettent donc de contrôler la stabilité d'une suspension dont la taille des particules est inférieure à $100 \mu\text{m}$.

Il est important de maîtriser le profil du potentiel de surface de nos particules.

- Dans l'état dispersé, les particules se repoussent les unes des autres.
- Dans l'état faiblement floculé les particules tombent dans un minimum de potentiel secondaire, peu profond (quelques $k_B T$), pour former des agrégats isolés lorsque l'on se situe en dessous de la fraction volumique de gel ϕ^* ou un réseau rigide au-delà de cette fraction volumique.

Dans ce cas il existe une distance de séparation d'équilibre entre les Particules floculées. Au contraire, lorsque les particules tombent dans le premier minimum de potentiel, nous avons un contact entre les particules (enfin, presque, car il existe une couche d'hydratation). Dans ce cas l'agrégation n'est pas réversible en modifiant le profil de potentiel. La floculation des particules permet donc d'éviter leur sédimentation, elle entraîne aussi une forte modification des propriétés rhéologiques.

Il est donc indispensable de contrôler les interactions de surface pour avoir les bonnes propriétés de dispersion (vis à vis de la sédimentation) et d'écoulement (d'un point de vue rhéologique).

La stabilité colloïdale est gouvernée par le potentiel total V_t qui est la somme de toutes les contributions des potentiels issus des forces de surface.

Nous dénombrons six forces de surface différentes qui sont de nature répulsive ou attractive.

- répulsive : stérique, électrostatique, solvation
- attractive : van der Waals, déplétion, hydrophobe et électrostatique (cas des ions multivalents). Le potentiel global s'écrit simplement comme la somme :

$$V_t = V_{\text{str}} + V_{\text{elect}} + V_{\text{solv}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{dpl}} + V_{\text{hydr}} \quad (\text{IV.10})$$

Les évolutions des potentiels d'interaction avec la distance à la surface d'une particule, de toutes ces forces sont représentées de manière schématique sur la figure IV-3. Les forces d'origines stérique, électrostatique ou de solvation sont de nature répulsive alors que celles de type van der Waals, de déplétion ou hydrophobe sont attractives.

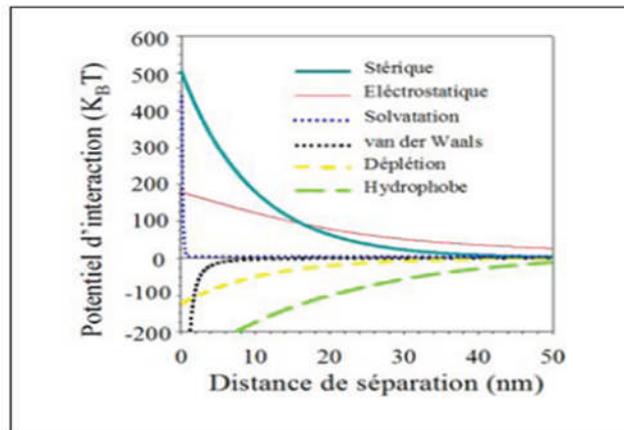


Figure IV-3 Potentiels d'interaction de surface en fonction de la distance à la surface.

IV-3.Suspension simple

❖ Forces de van der Waals

Les forces à longue distance issues des interactions de van der Waals sont toujours attractives entre des particules identiques. Le potentiel de van der Waals dépend de la distance avec une amplitude qui est fonction des propriétés diélectriques des particules en interaction et du milieu dispersant. Pour des particules sphériques ce potentiel s'exprime via l'expression de Hamaker :

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{x^2-4} + \frac{2}{x^2} + \ln \left(\frac{x^2-4}{x^2} \right) \right) \quad (\text{IV.11})$$

Où $x = \frac{2a+D}{a}$

a est le rayon des particules, D la distance entre les surfaces des particules et A la constante de Hamaker. Le tableau 1.1 donne des valeurs de cette constante pour certains matériaux dans l'eau.

Constante de Hamaker (10^{-20}j)	
Matériau	Dans l'eau
SiO ₂ (amorphe)	0.46
SiO ₂ (quartz)	1.02
Al ₂ O ₃	3.67
MgO	2.21

Tableau. IV.1: Constante de Hamaker de quelques milieux (d'après [Bergstrom]).

Lorsque les molécules sont proches les unes des autres la polarisation, responsable des forces de van der Waals est quasiment instantanée vis à vis de la fréquence de relaxation. Pour les séparations supérieures à 5 nm cette approximation n'est plus valable ce qui diminue l'attraction de van der Waals. Cette modification peut être prise en compte en utilisant une constante de Hamaker qui dépend de la distance (correction de Gregory).

Un moyen simple de s'affranchir de l'attraction de van der Waals est d'ajuster les indices optiques entre le solvant et les particules [Cates]. En ajustant les propriétés diélectriques du solvant et des particules, les forces attractives disparaissent.

Un système modèle classique de sphères dures est réalisé avec des billes de silice recouvertes de chaînes octadecyl et dispersées dans du cyclohexane [De Kruif]. Une suspension de sphères dures n'est donc soumise qu'aux forces visqueuses, au mouvement Brownien et au volume exclu des particules.

Pour se situer dans le cas de sphères dures nous devons *matcher* les indices optiques. Il est possible de rendre des suspensions de silice transparentes en modifiant le milieu de dispersion.

L'indice de la silice est proche de 1.45, celui de l'eau de 1.33. La turbidité de la pâte provient de cette différence d'indice optique. Or il est possible de trouver un milieu du même indice que la silice.

Deux solutions ont été retenues :

- Tetrahydro-2-furanmethanol (THFA) d'indice optique 1,451-1,453, $T_{cb}=178^{\circ}\text{C}$ (Acros)

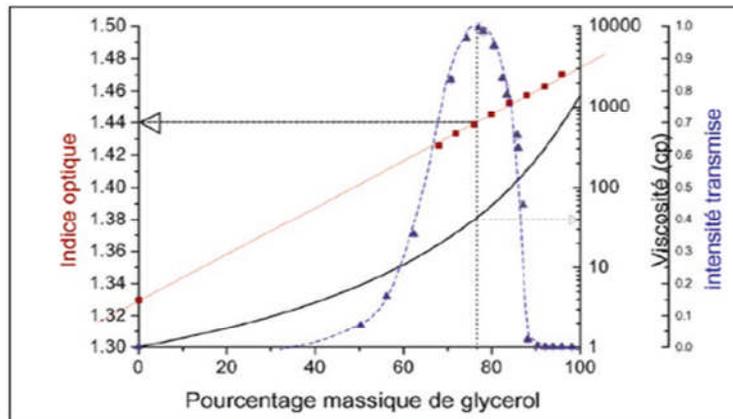


Figure IV-4 Evolution de la viscosité et de l'indice optique du mélange eau/glycérol. La courbe en cloche (symbole Δ) représente l'évolution de l'intensité transmise au travers d'un échantillon de silice $1\mu\text{m}$ à 2% dans le mélange.

- mélange eau - glycérol. Glycerol, indice optique 1,474 - 1,475, $T_b = 290^{\circ}\text{C}$ (Acros).

Le THFA a l'avantage d'avoir le même indice optique que la silice. Cependant les solutions préparées ne sont pas parfaitement transparentes car il est difficile de redisperser des particules de silice dans ce milieu (même aux ultrasons). Un moyen simple consiste à mélanger une solution de billes dans l'eau à une solution de THFA, puis distiller l'eau.

Mais la différence de température de vaporisation entre l'eau et le THFA n'est pas suffisante pour espérer évaporer toute l'eau. Nous préférons utiliser un mélange eau / glycérol.

L'indice du glycérol est légèrement supérieur (1.475) à celui de la silice (1.45). L'indice du mélange eau / glycérol est une combinaison linéaire des indices de l'eau et du glycérol, pondérée par leur fraction massique x : $n_{\text{mélange}} = x_e n_e + x_g n_g$.

L'obtention d'un mélange d'indice 1.45 est possible en combinant 83% en masse de glycérol avec 17% d'eau.

La viscosité de ce mélange varie rapidement avec la concentration en eau suivant [Huibers].

$$\log \eta_{ml} = \frac{x(1-x)}{(-0.4722+0.31977x)} + \log \eta_w + x(\log \eta_g - \log \eta_w) + x(\log \eta_g - \log \eta_w) \quad (\text{IV.12})$$

Où η_g est la viscosité du glycerol à 20°C (1412 cP), η_w est la viscosité de l'eau à 20°C (1.01 cP), et x est la fraction massique de l'eau dans le mélange.

La figure IV-4 décrit l'évolution de la viscosité et de l'indice optique du mélange. La transmittance (mesurée en diffusion multiple de la lumière) du mélange comprenant 1% vol de billes de 1µm est également représentée sur cette figure. Toute l'intensité émise est transmise lorsqu'elle vaut 1.

L'indice optique de la solution est égal à celui de la silice pour un rapport massique eau/glycérol de 23/77, ce qui correspond à un indice de 1.44. La viscosité de ce mélange vaut 4.10^{-2} Pa.s. On place dans ce solvant pour les observations en microscopie confocale. Il est donc possible d'éliminer les interactions de van der Waals.

❖ Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques répulsives permettent de stabiliser les suspensions de particules. Dans notre cas, les billes de silice sont chargées négativement dans la gamme de pH utilisée (pH compris entre 9 et 10).

Les charges de surface entraînent des répulsions à longues portées qui stabilisent la suspension. Deux particules dont les centres sont séparés de la distance r , se repoussent l'une de l'autre avec un potentiel d'interaction $W(r)$ [Israelachvili].

$$W(r) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \psi_s^2 \ln(1 + e^{-\kappa(r-2a)}) \quad (\text{IV.13})$$

Où ψ_s est le potentiel de surface des particules, $\epsilon_0 = 8.8.10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ est la permittivité du vide, ϵ est la constante diélectrique des particules, a leur rayon. κ^{-1} est la longueur de Debye ; c est la longueur caractéristique de la décroissance du potentiel électrostatique.

Cette équation est valable pour $\kappa D \leq 2$ où D est la distance entre les deux surfaces

($D = r - 2a$). Pour des particules très éloignées, où $\kappa D \geq 2$ cette équation est remplacée par :

$$\frac{W(r)}{K_B T} = \alpha \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} \quad (\text{IV.13})$$

Où

$$\alpha = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 \psi_s^2 \kappa e^{2a\kappa}}{K_B T}$$

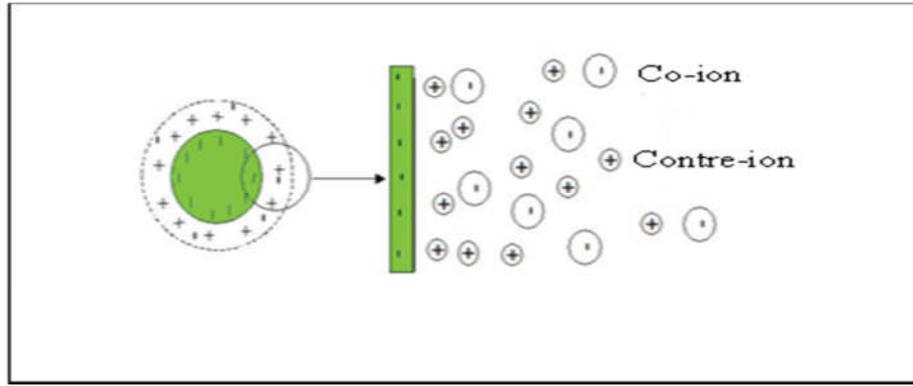


Figure IV-5 : Représentation schématique de la charge de surface d'une particule. Il y a une accumulation de contre-ions (plus concentrés proche de la surface) et de Co-ions. La concentration des espèces ioniques atteignent leurs concentrations en volume au fur et à mesure que l'on s'écarte de la surface.

Pour des particules chargées, la concentration totale des ions dans le solvant contrebalance la charge de surface des particules. En addition de ces contreions, il peut exister une concentration C_t d'électrolyte. C_t est le nombre de paires d'ions par unité de volume dans la suspension. La concentration en paires d'ions dans la solution vaut quant-à elle $C_s = \frac{C_t}{1-\phi}$ où ϕ est la fraction volumique en particules. Le carré de l'inverse de la longueur de Debye de toutes ces contributions vaut donc [Russel].

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 K_B T} \frac{2z^2 C_t + \frac{3|\sigma|z\phi}{ae}}{1-\phi} \quad (\text{IV.14})$$

Où $|\sigma|$ est la valeur absolue de la charge de surface par unité de surface de la particule, z est la valence de l'électrolyte et $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ est la charge d'un électron.

La charge de surface entraîne une augmentation du diamètre effectif des particules. Le diamètre effectif de la particule est défini comme étant la valeur pour laquelle le potentiel d'interaction est égale à l'énergie thermique .

$$W(r = d_{\text{eff}}) \approx K_B T \quad (\text{IV.15})$$

Nous pouvons donc définir la fraction volumique effective d'une suspension de sphères chargées en fonction de la fraction volumique ϕ et des diamètres réel et effectif d_{eff} des particules :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left(\frac{d_{\text{eff}}}{2a} \right)^3 \quad (\text{IV.16})$$

Nous avons, dans le cas de nos suspensions de billes de silice, estimé le diamètre effectif des particules par estimation de la force ionique du milieu. Cette dernière est évaluée par mesure de la conductivité de la solution :

$$\kappa = \sum_i \lambda(i)C(i) \quad (\text{IV.17})$$

En considérant que les ions en solution sont NH_4^+ ($73.5 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol$) et SiO_2^- ($44.5 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol$, en analogie avec HCO_3^-), nous estimons que la force ionique est de 0,01 mol/l. Par la suite, toutes nos suspensions sont à cette force ionique sauf mention contraire (valeur supérieure si nous ajoutons des ions). En considérant que la longueur de Debye s'obtient comme : $\kappa^{-1} = \frac{0.33 \text{ nm}}{C^{0.5}}$.

nous trouvons une épaisseur de couche chargée de 3nm. Par convention aucun de nos calculs de fraction volumique ne prend en compte cette couche. Le tableau IV.2 donne quelques exemples de correction de la fraction volumique pour différentes tailles de billes de silice.

Taille (nm)	Fraction volumique corrigée (%)
100	59.5
400	52.3
1000	50.9
2500	50.4

Tableau. IV.2 Effet de la correction de la double couche électrique sur la fraction volumique effective, pour des particules de tailles croissantes. Valeur pour une fraction volumique de 50%, et une longueur de Debye de 3nm.

❖ DLVO et raffinements

La simple combinaison des forces attractives de van der Waals et répulsives de l'électrostatique permet de comprendre la tendance à l'agrégation ou à la stabilisation d'une suspension. La théorie la plus simple a été proposée dans les années 40 par les couples Deryaguin-Landau et Vervey-Overbeck. Le potentiel complet de DLVO prend en compte une contribution répulsive, une contribution de cœur dur et une contribution attractive de van der Waals.

La nature en loi de puissance du potentiel d'attraction de van derWaals le rend toujours plus important que le potentiel de la double couche répulsive à courte distance. L'attraction à courte distance sera donc toujours attractive.

La figure IV-6 représente de manière schématique les profils d'interaction qui prennent place entre deux particules soumises à la combinaison de ces forces.

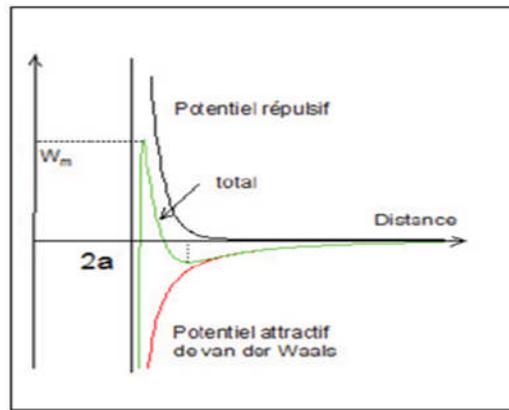


Figure IV-6 Représentation schématique de l'évolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation

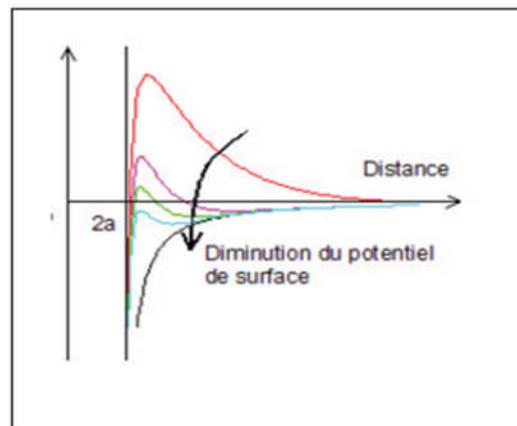


Figure IV-7 Représentation schématique de l'effet de l'ajout de sel sur le potentiel DLVO.

L'augmentation de la force ionique entraîne la déstabilisation des particules en diminuant la contribution répulsive de l'interaction. A faible concentration ionique et forte charge de surface, la répulsion électrostatique prédomine.

La barrière de potentiel à traverser W_m est bien supérieure à l'énergie issue de l'agitation thermique ($W_m \gg K_B T$). Le premier minimum d'énergie n'est pas accessible, la suspension est stable. Il se creuse un second minimum de potentiel en même temps que la barrière de potentiel diminue au fur et à mesure que la concentration en électrolyte augmente et/ou que la charge de surface diminue.

Si la barrière de potentiel est suffisamment grande (par rapport à $K_B T$), alors les particules tomberont soit dans le second minimum de potentiel ou bien elles resteront en suspension dans la solution (on parlera de suspension cinétiquement stable).

Si la barrière de potentiel a une amplitude de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique alors nous aurons une lente floculation des particules, les particules coagulent rapidement au-delà

d'une concentration en électrolyte, dite concentration critique de coagulation, où la barrière d'énergie vaut 0. La suspension est alors instable.

Bien que simpliste, cette description permet de comprendre l'effet de l'ajout de sel sur la stabilité des suspensions colloïdales. Ainsi lorsque les particules sont assez proches les unes des autres, elles tombent dans le premier minimum de potentiel infiniment profond dû aux forces de van der Waals.

En réalité lorsque la séparation entre deux particules est de l'ordre du nm ou moins, il faut prendre en compte la force stérique qui empêche le rapprochement des particules. Cette force stérique est engendrée par une couche d'ions adsorbée sur la surface et une couche d'eau. Le potentiel de solvation V_{solv} , produit par cette couche d'hydratation est sensible au type d'ion adsorbé sur la surface. Il a pour expression [ISRAELACHVILI] .

$$V_{solv} = \left(-\frac{D}{2\Delta_{hyd}} \right) \quad (IV.18)$$

où l'épaisseur d'hydratation Δ_{hyd} est de l'ordre de 1nm et V_{solv} de l'ordre de 10 mJm^{-2} .

En terme de théorie DLVO il suffit de prendre en compte cette couche de solvation dans le potentiel de cœur dur. Ce qui entraîne aussi une limitation dans la profondeur du premier minimum de potentiel et qui peut par là expliquer le caractère réversible de la floculation.

Les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives ne sont donc pas les seules forces à prendre en compte dans nos suspensions.

Aux forces de solvation nous devons aussi ajouter les forces stériques (par ajout de polymère), hydrophobe, de corrélation d'ions... Ces forces sont importantes car elles permettent le contrôle de la stabilité des suspensions pour lesquelles il est difficile de jouer sur la concentration en ions : ce qui est le cas des pâtes cimentaires

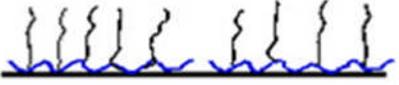
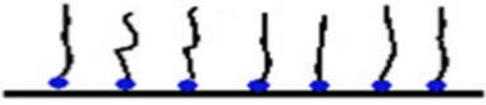
Configuration des chaînes	Mode de fixation
	polymère statistique qui se greffe en quelques points sur la surface.
	polymère bloc avec une partie s'adsorbant sur la surface (ancrage) et l'autre partie bien soluble dans le solvant qui forme une brosse (boué).
	polymère avec greffons, la chaîne principale s'adsorbe sur la surface alors que les chaînes latérales sont soluble dans le solvant.
	greffage dense (ou chaîne rigide) avec un point d'encrage, les chaînes sont en forme de brosse.
	greffage peu dense (ou chaîne en mauvais solvant), les chaînes sont plus espacées et leurs configurations sont de type champignon.

Figure IV-8 Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide.

IV-4. Effet de la nature du polymère

Le choix du polymère dans une suspension concentrée tels que les coulis de ciment est difficile et constitue un métier à part entière. L'architecture du polymère dépend du cahier des charges. Il est important de contrôler :

- l'adsorption ou pas du polymère sur la surface des grains de ciment
- les parties hydrophiles et hydrophobes de la chaîne
- la densité et l'emplacement des charges (positif ou négatif voire les deux)

- la taille de la chaîne principale, des greffons
- la rigidité, comportement du polymère dans le solvant.

L'adsorption d'un polymère sur la surface des particules dépend de tous ces paramètres mais aussi de sa concentration. Les représentations schématiques de la (figure IV-8) illustrent l'effet du type d'architecture du polymère sur son type d'adsorption. Nous pouvons aussi contrôler le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface des particules en adsorbant des polymères. Ces effets sont contrôlés par l'entropie.

La liaison entre une molécule d'eau et une molécule organique est souvent favorable enthalpiquement mais très défavorable entropiquement. L'énergie libre de solvation est très défavorable du fait de l'organisation des molécules d'eau en présence de molécules organiques. Les molécules d'eau autour d'un hydrocarbure orientent leurs tétraédres pour former une cage de clathrate autour de la molécule non polaire.

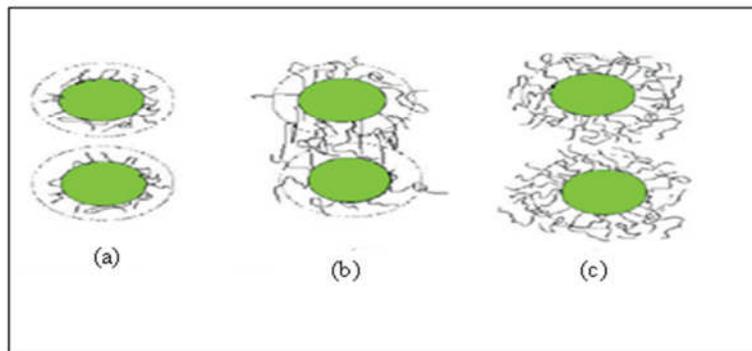


Figure IV-9: Evolution de la couche de polymère neutre adsorbée sur la surface de particules, en fonction de la quantité de polymère ajouté. La portée électrostatique est représentée par un cercle en pointillé.

(a) faible quantité de polymère adsorbé qui adopte une conformation aplatie ; la couche de polymère est inférieure à la portée électrostatique, ce qui interdit le pontage entre les deux particules.

(b) Si on augmente la concentration la taille des boucles de polymères devient plus grande que l'épaisseur de la couche électrostatique, alors le pontage entre deux particules est rendu possible ce qui entraîne la floculation du système. (c) La concentration en polymères en solution est telle que l'adsorption est maximum sur les particules.

Bien que la couche de polymère soit plus grande que la couche de répulsion électrostatique, le pontage et donc la floculation n'est plus possible. Les particules se repoussent par répulsion stérique et diminuent ainsi l'enthalpie du mélange, le prix entropique est énorme. Les molécules d'eau formant ces cages sont plus ordonnées que dans l'eau pure ce qui coûte cher à l'entropie de la solution [ISRAELACHVILI].

Alors que les molécules hydrophobes ont une tendance à ordonner les molécules d'eau autour d'elles, les molécules hydrophiles ont un effet de désordre et sont donc entropiquement plus favorable.

Ce sont les liaisons hydrophobes qui sont responsables de la coagulation des particules de silice en présence d'une faible concentration en tensioactif. Les interactions hydrophiles permettent la dispersion des particules de silice, de ciment (quelque soit la phase).

IV-5. Effet de la concentration

Le comportement d'un polymère mis dans la suspension dépend de sa nature mais aussi de sa concentration. Les évolutions avec la concentration sont différentes suivant que le polymère s'adsorbe ou pas sur la surface des particules.

❖ Adsorption

Considérons l'ajout d'une solution de polymère, non chargé pour simplifier, et de rayon de giration R_g supérieur à la longueur de Debye, à une dispersion de particules stabilisées électrostatiquement (la barrière de répulsion est représentée par un cercle en pointillé sur les schémas de la figure IV-9).

Supposons de plus que le polymère s'adsorbe sur la surface de nos particules (POE sur de la silice, via les liaisons hydrogènes). Pour les faibles concentrations en polymères, les chaînes adsorbées auront une configuration de type aplatie de telle sorte que le polymère ne dépasse pas la longueur d'écrantage de la particule (cf. schéma du haut de la figure IV-9). Dans ce cas la répulsion électrostatique continuera à imposer la stabilité au système.

Si nous augmentons un peu la concentration en polymères, la conformation aplatie des chaînes n'est plus possible du fait de l'augmentation du nombre de polymères adsorbés.

L'épaisseur des polymères sur la surface des particules devient alors supérieure à la couche de Debye. Le pontage de deux particules par une chaîne de polymère est alors possible si les surfaces ne sont pas saturées en polymères, ce qui entraîne la floculation de la suspension (cf. schéma b) de la figure IV-9).

Dans cette gamme de concentration, le polymère aura donc un effet flocculant.

Si nous augmentons encore la concentration en polymères pour atteindre la saturation sur la surface des particules, de telle sorte que chaque particule est entourée d'une couche en polymères, les polymères fixés sur chaque surface se repoussent (généralement) (cf. schéma c) de la figure IV-9).

C'est uniquement dans ce cas que nous avons le phénomène de répulsion stérique. Si le polymère utilisé est de faible masse moléculaire, nous n'avons jamais de problème de floculation par pontage (cf. figure IV-11) puisque la longueur de la couche adsorbée est toujours inférieure à la longueur d'écrantage électrostatique.

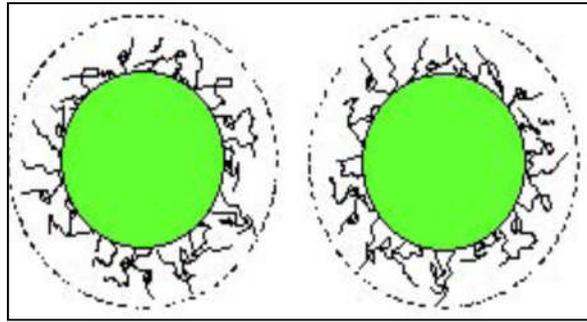


Figure IV-10 Représentation schématique de la stabilisation de particules par l'adsorption de polymère de faible masse moléculaire.

La couche de polymère adsorbée est inférieure à la longueur d'écrantage électrostatique (symbolisée par le cercle en pointillé).

Il est préférable d'utiliser ce type de polymères pour stabiliser une suspension car les particules sont répulsives à longue distance par les interactions électrostatiques et à courte distance par les effets stériques (supprimant les interactions attractives de van der Waals).

La répulsion stérique provient de la combinaison de deux phénomènes

- effet osmotique : la surconcentration locale de polymère où les couches se recouvrent provoque un effet osmotique qui a tendance à repousser les particules,
- effet de restriction de volume : les chaînes de polymère confinées entre deux particules perdent de la liberté et donc de l'entropie ce qui est thermodynamiquement défavorable.

Le système aura donc tendance à écarter les particules pour éviter cet effet.

Non adsorption : *déplétion*.

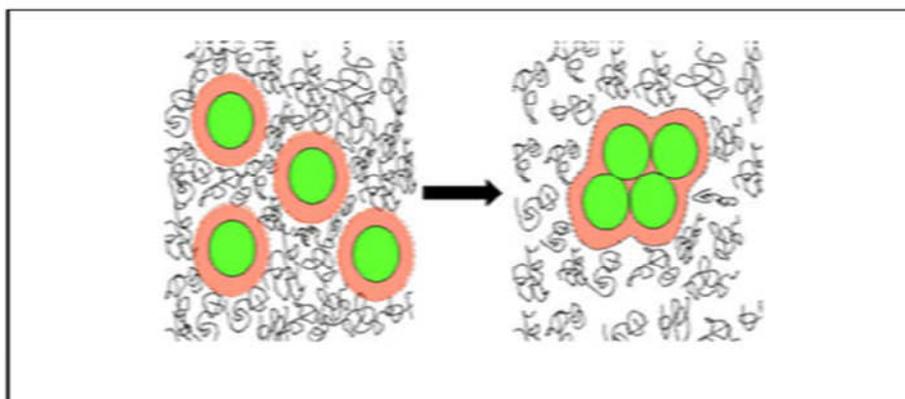


Figure. IV-11 Le polymère ne s'adsorbant pas sur la surface des particules, le volume exclu du polymère devient important. Il s'en suit l'agrégation du système pour diminuer cet espace non disponible au polymère.

Le phénomène de déplétion est l'agrégation de grosses particules (au sens colloïdal) dû au fait de l'ajout d'une concentration suffisante de petites particules qui ne s'adsorbent pas sur leurs surfaces (polymères ou fines particules).

On peut définir une zone interdite autour des grosses particules (deux fois le diamètre des petites).

Si la concentration en petites particules est suffisante le système aura tendance à diminuer l'espace interdit en rapprochant les grosses particules, formant aussi des agrégats ce qui entraîne la déstabilisation du système.

Du point de vue entropique il est favorable pour les petites particules que les grosses mettent ce volume en commun. L'agrégation des grosses particules entraîne à la fois une perte d'entropie et d'enthalpie (du fait du rapprochement de leurs surfaces répulsives). Le phénomène de déplétion apparaît lorsque le gain entropique des petites particules dépasse cette perte.

(La figure IV-11) représente schématiquement ce phénomène dans le cas d'une suspension de billes avec un polymère non adsorbant. Interactions, qu'elles soient répulsives, attractives ou qu'elles entraînent ou pas la ségrégation des particules en suspension.

Nous définissons non seulement les propriétés physico-chimiques du ciment et de la silice qui constitue notre système modèle, mais aussi leurs points communs qui justifient l'utilisation de telles particules pour modéliser certains comportements du ciment.

L'utilisation de particules monodisperses et colloïdales de silice a pour avantage de connaître non seulement la forme, la taille des particules mais aussi d'avoir un meilleur contrôle des interactions de surface.

En effet il n'est pas difficile de stabiliser une suspension de billes de silice en jouant sur la force ionique (même si la silice ne suit pas la théorie de DLVO...). Nous pouvons en plus éviter une rapide sédimentation des particules (taille colloïdale), ou encore supprimer les interactions de type van der Waals en ajustant les indices optiques.

Les suspensions de ciment sont plus capricieuses : la force ionique, les interactions de van der Waals et électrostatiques ne sont pas ajustables. Il est toutefois possible de contrôler leur stabilité avec l'ajout de polymères, mais il est alors plus difficile de comprendre les propriétés d'écoulement ou les liaisons entre structures et propriétés d'un système aussi complexe qu'une suspension de ciment/polymère.

Références bibliographiques pour le chapitre IV

- [Bergstrom], L. Hamaker constants of inorganics materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 70 (1997), 125–169.
- [Cates], M., AND EVANS, M. *Soft and Fragile Matter, Nonequilibrium Dynamics Metastability and Flow*. Institute of Physics, 2001.
- [De Kruif], C., VAN IERSEL, E., VRIJ, A., AND RUSSEL, W. Hard sphere colloidal dispersion: viscosity as function of shear rate and volume fraction. *Journal of Chemical Physics* 83
- [Huibers], P. D. T. *Surfactant Self-Assembly, Kinetics and Thermodynamics of Micellar and Microemulsion Systems*. PhD thesis, University of Florida, 1996. 1986), 4717–4725.
- [Israelachvili], J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [Nachbaur], L., MUTIN, J., NONAT, A., AND CHOPLIN, L. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001), 183–192.
- [Russel], W., SAVILLE, D., AND SCHOWALTER., W. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1989.

Conclusion Générale

L'industrie cimentaire ne cesse de progresser vu les exigences multiples qui s'imposent actuellement dans le domaine du génie civil. Le ciment est pour le moment le liant le plus utilisé de par sa disponibilité partout dans le monde. Les carences que présente ce matériau semblent être résolues au fil des jours par l'utilisation de certains matériaux d'origine organiques. Les faits expérimentaux concernant l'ajout de ces Adjuvants ne sont pas à démontrer, les résultats sont tellement convainquant que les cimentiers ne cessent de chercher de plus en plus de nouveaux Adjuvants qui donnent des résultats meilleurs. Cette recherche exige des études théoriques et pratiques de plus en plus approfondies en vue de comprendre mieux l'action de ces Adjuvants sur la matrice cimentaire. Notre travail dans ce mémoire avait pour but d'essayer de comprendre les interactions se manifestant au sein de ce matériau de construction afin de proposer d'autres matériaux intéressants en vue d'améliorer ses propriétés. Il n'est pas à démontrer que l'étude de ce système est très complexe car en plus la multitude de ces composants, les différentes réactions d'hydratation se manifestant dans le temps viennent compliquer les choses. Une étude théorique complète du matériau pris dans son ensemble est une utopie, mais l'approche de plus en plus de la réalité expérimentale est possible en utilisant des modèles qui s'approchent au mieux de ce matériau. Les forces mises en jeu et dont on a évoqué au dernier chapitre montre la complexité de ce système malgré le modèle simple qu'on s'est proposé d'étudier et qui représentait plus ou moins le ciment. Les techniques expérimentales de plus en plus sophistiquées permettront dans un proche future peut-être, de mieux cerner l'étude de ce matériau qui règnera pour longtemps le domaine du génie civil.

Résumé : Ce mémoire présente une étude bibliographique concernant les interactions se manifestant dans un composite ciment-polymères. Il s'articule autour de quatre chapitres. Le premier introduit les polymères en masse et en présence d'une surface chargée. Le deuxième chapitre fait le point sur l'état des connaissances concernant le ciment et son hydratation.

Le troisième chapitre présente quelques Adjuvants, leur nature, leur rôle, ainsi que leurs modes d'actions.

Enfin le quatrième chapitre, vise à améliorer nos connaissances sur le phénomène de structuration des coulis cimentiers, au repos, en absence et en présence de polymère afin de comprendre son effet sur la prise et donc sur les propriétés mécaniques du matériau durci.

Mots clés : Ciment - hydratation - polymères - Adjuvant - superplastifiant -forces volumiques —forces de surfaces.

Abstract: This memory presents a bibliographical study concerning the interactions appearing in composite cement-polymers. It is articulated around four chapters.

The first introduces polymers in mass and in the presence of a charged surface.

The second chapter gives a progress report on the state of knowledge concerning cement and its hydration.

The third chapter presents some Additives, their nature, their role, like their modes of actions.

Finally the fourth chapter gives an inventory of the forces voluminal and surface of the particles acting in suspension while showing the physicochemical analogies between cement and the system models adopted (silica balls).

Key words: Cement - hydration - polymers - Additive - superplastifiant - voluminalforces - surface forces.

ملخص:

تقدم هذه المذكرة دراسة نظرية للتفاعلات التي تحدث في مركب مكون من الإسمنت و المبلر. هذه الدراسة تتمحور في أربعة محاور. الأول يقدم وصف تماس المبلر مع سطح مشحون. ويقدم المحور الثاني معلومات مستكملة للإسمنت وامايتها ويعرض المحور الثالث بعض الإضافات ، طبيعتها، دورها وطريقة تأثيرها . أخيرا، المحور الرابع، يهدف إلى اثراء معرفتنا حول ظاهرة تشكل عجينة الأسمنت، في الراحة، في غياب وفي وجود المبلر من أجل فهم تأثيره على تماسكها. و على الخواص الميكانيكية للنتاج الصلب.

كلمات البحث اسمنت- اماهة-مبلر-اضافات-اضافات قوية-قوى حجمية-قوى سطحية.