

ADSORPTION DE POLYCARBOXYLATES ET DE LIGNOSULFONATES SUR POUDRE MODÈLE ET CIMENTS

THÈSE N° 3041 (2004)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

Institut des matériaux

SECTION DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

François PERCHE

DEA en polymères fonctionnels, Université de Rouen, France
et de nationalité française

acceptée sur proposition du jury:

Prof. H. Hofmann, directeur de thèse

Dr R. Flatt, rapporteur

Dr Y. Houst, rapporteur

Dr F. Lafuma, rapporteur

Prof. K. Scrivener, rapporteur

Lausanne, EPFL
2004

A Sonia, my sunshine,

A mes parents, Claudine et Christian

A Nicolas, Gilles, Gérard et Michèle

Abstract

Placing concrete requires much more water than the cement needs for its hydration. This results in an important porosity in the hardened concrete, which accentuates the degradation of this material. By adding small amounts of polymeric admixtures, called superplasticizers, to the fresh concrete one can significantly reduce the amount of water required to obtain the suitable workability.

The plasticizing effect of superplasticizers has been studied for many years, and remains today, an ongoing field of research. This research led to a better understanding of the forces that act during the deflocculation and dispersion of cement grains induced by superplasticizers. This research work was performed within the framework of the «*Superplast*» European project. Its main objective has been to determine which parameters (molecular structure, induced charge, adsorption mode, molar mass) influence the plasticizing effects of superplasticizers. The results of this study will allow synthesis new polymeric admixtures with better performances than those currently available.

For this study, two types of superplasticizers were selected: lignosulfonates and polycarboxylates. For each one, different samples were synthesised and characterised. For each sample, adsorption, rheological and interaction forces measurements were performed by our partners while we have performed adsorption and electroacoustic measurements on model powder suspensions.

Different cement model powders were investigated and a magnesium oxide was selected. The particle size distribution and reactivity were carefully characterized. The inert model system (MgO) allowed us to study adsorption mechanisms without the complexity linked to cement hydration reactions that modify surface and solution of the suspension. Particle surface charge and pH are the two main parameters that influence the polymer adsorption and the polymer conformation. Magnesium oxide which has a high isoelectric point (around at pH 12.4) allows a surface charge similar to cement suspensions at high pH.

First, we have measured the adsorption isotherms of all superplasticizers on model suspensions in NaOH (0.01M). This study allowed us to evaluate the affinity of each polymer for MgO and

its adsorption plateau. These measurements showed that the lignosulfonates have a higher affinity than the polycarboxylates. They also showed that lignosulfonate adsorption is mainly influenced by their molar mass and their carboxylic group content (for similar sulfonate group content) while polycarboxylate adsorption is mainly driven by the backbone length, the side chain length and the carboxylic group content. Adsorption plateaux allowed us to calculate the surface coverage ratio and to estimate the superplasticizer conformation on the surface. Adsorption isotherms were finally measured on a Portland cement. The polymer adsorption is influenced by the same parameters as on MgO. The model system MgO is representative for the polymer adsorption on cement.

In a second step, different electrolytes were added to model suspensions. This practice allowed us to study separately the effect of the main ions present in cement suspensions (Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , OH^-) and to mimic the ionic composition of the aqueous phase of the cement suspension. Lignosulfonate adsorption is neither influenced by the studied ions or the pH. Only an increase of ionic strength increases the adsorbed polymer mass. Polycarboxylate adsorption is influenced by calcium and sulfate ions and by the particle surface charge.

Finally, superplasticizer adsorption was studied on different cements by our partners and on a fly ash and a silica fume by ourselves. Lignosulfonate adsorption isotherms on cements showed that affinity and adsorbed polymer mass increases with the C_3A content and decreases with the alkalis content. The isotherms measured on industrial by-products showed that superplasticizers adsorb on fly ash, but not on silica fume.

Version abrégée

La mise en place d'un béton nécessite beaucoup plus d'eau que le ciment n'en requiert pour son hydratation. Il en résulte, dans le béton durci, une importante porosité, qui facilite la dégradation de ce matériau. En ajoutant au béton frais de faibles quantités d'adjuvants polymériques, appelés superplastifiants, on peut nettement réduire la quantité d'eau nécessaire pour obtenir l'ouvrabilité désirée.

Les mécanismes d'action des superplastifiants font depuis des années l'objet de nombreuses études. Il en a résulté une meilleure compréhension des forces mises en jeu lors de la défloculation et de la dispersion des grains de ciments induites par l'adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment. Le présent travail de recherche a été effectué dans le cadre du projet européen «*Superplast*». Son objectif principal était de déterminer quels paramètres (structure moléculaire, charge induite, mode d'adsorption, masse molaire) influencent les propriétés dispersantes des superplastifiants, ce qui devrait permettre de synthétiser de nouveaux adjuvants polymériques encore plus efficaces et robustes.

Pour cette étude, deux classes de superplastifiants ont été choisies: les lignosulfonates et les polycarboxylates. Pour chacune d'elles, différents échantillons ont été produits et caractérisés. Pour chaque échantillon, des mesures d'adsorption, rhéologiques et de forces d'interactions ont été effectuées par nos partenaires tandis que nous avons effectué des mesures d'adsorption et électroacoustiques sur des suspensions de poudre modèle.

Nous avons étudié différentes poudres modèles du ciment et finalement sélectionné un oxyde de magnésium que nous avons soigneusement caractérisé tant du point de vue de sa distribution de taille que de sa réactivité. Le système modèle (MgO) nous a permis d'étudier les mécanismes d'adsorption tout en évitant la complexité liée aux réactions d'hydratation du ciment qui modifient la surface et la solution de la suspension. Le pH et la charge de surface des particules sont les deux principaux paramètres qui influencent l'adsorption et la conformation des polymères ioniques. L'oxyde de magnésium qui a un point isoélectrique élevé (à pH 12,4 environ) permet d'avoir une charge de surface en suspension similaire à celle du ciment.

Dans un premier temps, nous avons mesuré les isothermes d'adsorption des superplastifiants sur des suspensions de MgO dans NaOH (0,01M). Cette étude nous a permis d'évaluer l'affinité de chaque polymère pour le MgO ainsi que son plateau d'adsorption. Ces mesures ont montré que les lignosulfonates possèdent une plus grande affinité que les polycarboxylates. Elles ont également montré que l'adsorption des lignosulfonates est principalement influencée par leur masse molaire et par leur teneur en groupes carboxyliques (à teneur en groupes sulfonates constante), tandis que l'adsorption des polycarboxylates est influencée par les longueurs de la chaîne principale et des chaînes latérales et par leur teneur en groupes carboxyliques. Les plateaux d'adsorption nous ont finalement permis de calculer le taux de recouvrement des particules et d'évaluer ainsi la conformation des superplastifiants à la surface. Des isothermes d'adsorption ont également été mesurées sur un ciment Portland. L'adsorption des superplastifiants est influencée par les mêmes paramètres que sur le MgO. Le système modèle MgO représente donc un système valable pour l'adsorption des superplastifiants.

Dans un second temps, différents électrolytes ont été ajoutés aux suspensions modèles. Cela nous a permis d'étudier séparément l'effet des principaux ions présents dans la suspension de ciment (Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , OH^-) et de simuler la solution interstitielle en ajoutant une solution ionique de composition similaire. L'adsorption des lignosulfonates n'est influencée par aucun des ions étudiés, ni par le pH dans le domaine étudié. Seule une augmentation de la force ionique augmente la masse de polymère adsorbé. L'adsorption des polycarboxylates est influencée par les ions calcium et sulfates ainsi que par la charge de surface des particules.

Finalement, l'adsorption des superplastifiants a été étudiée sur différents ciments par nos partenaires et sur une fumée de silice et une cendre volante par nous-mêmes. Les isothermes d'adsorption des lignosulfonates sur les ciments montrent que l'affinité et la masse de polymère adsorbé augmente avec la teneur en C_3A et diminue avec la teneur en sulfates de métaux alcalins des ciments. Les isothermes mesurées sur les sous-produits industriels ont montré que les superplastifiants s'adsorbent sur la cendre volante, mais pas sur la fumée de silice.

Remerciements

Je tiens à remercier les personnes suivantes pour leur contribution à la réussite de ce travail :

- Professeur Heinrich Hofmann, Directeur du Laboratoire de Technologie des Poudres et Directeur de ma thèse, pour m'avoir accueilli au sein son laboratoire, de m'avoir confié la responsabilité du site web du laboratoire et pour ses conseils avisés.

- Dr. Yves Houst, pour l'aide qu'il m'a apportée, pour la patience dont il a fait preuve, pour la confiance qu'il a témoignée tout au long de mon travail et finalement pour sa grande disponibilité. Je le remercie également de m'avoir incité à soumettre le fruit de mon travail à des conférences internationales.

- Dr. Paul Bowen, pour son aide à travers les nombreuses discussions partagées, ses encouragements et ses remarques judicieuses pour l'amélioration de ce travail.

- Dr. Robert Flatt, pour ses nombreux conseils, pour sa confiance, pour ses compétences qu'il a mises à mon service.

- Dr. Alain Siebold, pour m'avoir aidé au cours de ma première année de thèse, pour l'aide dans la caractérisation de l'oxyde de magnésium et pour ces précieux conseils.

- Sandrine Kobi, pour son aide lors des mesures d'adsorption et des mesures électroacoustiques.

- Les membres du Jury de ma thèse, pour avoir eu le courage de lire ce mémoire. Je les remercie également pour les suggestions qu'ils m'ont faites.

- Les autres participants du projet «*Superplast*» pour toutes les discussions fructueuses au cours des différentes réunions, en particulier, au Dr. Annika Kauppi, pour ces conseils et sa bonne humeur, au Dr. Irene Schober et au Dr. Berit Petersen, pour toutes les discussions intéressantes que nous avons eues au sujet des superplastifiants, au Dr. Françoise Lafuma, pour ses informations sur la caractérisation des polymères et Dr. Dave Swift, pour ses discussions avisées et sa compagnie autour d'une bière lors des soirées des différents meetings.

- Dr. Mathieu Chastellain, pour ses nombreuses corrections d'anglais.

- Frédéric Juillerat, pour ses magnifiques photos au microscope électronique à balayage et pour son aide apportée au cours de la rédaction de ma thèse.

- Lucica Soare, pour les photos MEB qu'elle a réalisées.

Remerciements

- Dr. Sandrine Rousseau, pour les analyses ICP.
- Carlos Morais et Raymond Oesch, pour leur aide dans le laboratoire.
- Elisabeth Burdet, pour toutes les tâches administratives.
- Les membres du LTP que je n'ai pas cités, pour leur aide et leurs conseils,

notamment Dr. Yvonne Axmann, Sébastien Jiguet, Dr. Violaine Guerin, Annie Ferrari, Dr. Alke Fink et Benedikt Steitz, pour leur aide et leur convivialité.

- Tous les participants du Friday afternoon's Beer Club, qui se reconnaîtront pour leur convivialité, une pensée particulière à Romain Moulis.

- Tous mes amis et connaissances que je n'ai pas cités.

- Ma famille, en particulier, mes parents, Christian et Claudine Perche, mon parrain et ma marraine, Gérard et Michèle Perche, mon frère, Nicolas Perche, mon cousin germain, Gilles Perche et mes grand-parents, Marthe et Bernard Perche, pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de mes études.

- Sonia Eminian, pour son soutien, ses encouragements et pour toute l'affection qu'elle m'a apportée tout au long de ces trois ans.

Table des matières

Abstract	V
Version abrégée.....	VII
Remerciements.....	IX
Table des matières	XI
Chapitre 1: Introduction.....	1
Chapitre 2: Etat des connaissances	7
2.1 Généralités	7
2.1.1 Les ciments Portland	7
2.1.1.1 Nomenclature chimique des ciments	7
2.1.1.2 Composition des ciments Portland	7
2.1.1.3 Principaux types de ciments Portland	9
2.1.1.4 Hydratation	10
2.1.1.4.1 Hydratation des phases pures	10
<i>Le silicate tricalcique</i>	10
<i>Le silicate dicalcique</i>	13
<i>L'aluminate tricalcique</i>	13
<i>Alumino-ferrite tétracalcique</i>	15
<i>Interactions lors de l'hydratation des phases pures.</i>	16
2.1.1.4.2 Hydratation du ciment Portland	16
<i>Généralités et paramètres influençant l'hydratation du ciment</i>	16
<i>Mécanismes d'hydratation</i>	17
2.1.2 Les superplastifiants	21
2.1.2.1 Les différentes classes	21
2.1.2.2 Synthèse des superplastifiants	22
2.1.2.2.1 Polynaphtalène sulfonates (PNS)	22
2.1.2.2.2 Polymélamine sulfonates (PMS)	23
2.1.2.2.3 Lignosulfonates	25
2.1.2.2.4 Polyacrylates	27
2.1.3 Quelques caractéristiques des polymères	29
2.1.3.1 Degré de polymérisation, polydispersité et masses molaires moyennes	29
2.1.3.2 Forme d'une macromolécule	32

2.2 Les plastifiants.....	36
2.2.1 Evolution des plastifiants.....	36
2.2.2 Interactions superplastifiants-ciment	37
2.2.2.1 Influence des caractéristiques physiques	38
2.2.2.2 Influence des caractéristiques chimiques	39
2.2.2.3 Influence sur l'hydratation des ciments	40
2.2.2.4 Superplastifiants consommés	41
2.2.3 Etude sur les poudres modèles.....	41
2.3 Stabilité colloïdale des suspensions	43
2.3.1 Sédimentation	46
2.3.2 Les forces interparticulaires.....	48
2.3.2.1 Les forces de dispersion ou forces de van der Waals	48
2.3.2.2 Les forces électrostatiques	52
2.3.2.2.1 Suspensions colloïdales	52
<i>Approximation de Debye-Hückel</i>	54
<i>Surface Plane</i>	55
<i>Surface sphérique</i>	56
2.3.2.2.2 Suspensions de ciment	57
<i>Constante d'Hamaker</i>	57
<i>Potentiel zêta</i>	58
2.3.2.3 Les forces stériques	59
2.3.2.4 Energie totale d'interaction	63
2.4 Adsorption des polymères	65
2.4.1 Courbes d'adsorption des polymères.....	65
2.4.2 Modèle de Langmuir.....	67
2.4.3 Cinétique d'adsorption.....	68
2.4.4 Paramètres influençant l'adsorption	69
2.4.4.1 Masse molaire	69
2.4.4.2 Nombre de groupes fonctionnels du polymère	70
2.4.4.3 Nature du solvant.	71
2.4.4.3.1 Pouvoir de solvatation	71
2.4.4.3.2 Adsorption compétitive entre les polymère et le solvant	73
2.4.4.4 Propriétés physico-chimiques du substrat	73
2.4.4.5 Influence de la température.	74
2.4.5 Conformation des polymères à l'interface solide-liquide.....	74
2.4.6 Pontage interparticulaire	78
2.4.7 Adsorption des superplastifiants.....	78
2.4.7.1 Forces électrostatiques	78
2.4.7.2 Forces stériques	79

2.5 Polymères non-adsorbés en solution.....	81
2.5.1 Air entraîné.....	81
2.5.2 Floculation par déplétion.....	81
2.5.3 Stabilisation par déplétion.....	82
Chapitre 3: Objectif.....	83
3.1 Objectif du projet «Superplast».....	83
3.2 Objectif du LTP.....	84
3.2.1 Choix de la poudre modèle.....	84
3.2.2 Adsorption.....	85
Chapitre 4: Matériaux.....	87
4.1 Poudres modèles: oxyde de magnésium.....	87
4.1.1 Propriétés générales.....	87
4.1.2 Propriétés thermodynamiques.....	88
4.1.3 Poudre choisie.....	92
4.1.4 Caractérisation de la poudre.....	92
4.1.4.1 Composition chimique.....	92
4.1.4.2 Spectre de diffraction des rayons-x.....	93
4.1.4.3 Microscopie électronique à balayage.....	93
4.1.4.4 Distribution de taille des particules.....	94
4.1.4.5 Réactivité.....	96
4.2 Ciments et mélanges.....	98
4.2.1 Ciments.....	98
4.2.1.1 Composition chimique.....	98
4.2.1.2 Microscopie électronique à balayage.....	100
4.2.1.3 Distribution de taille des particules.....	100
4.2.2 Sous-produits industriels.....	101
4.2.2.1 Composition chimique.....	101
4.2.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	102
4.2.2.3 Distribution de taille des particules.....	102
4.2.3 Ciments de mélange.....	103
4.2.4 Ciment ultrafin.....	104
4.2.4.1 Microscopie électronique à balayage.....	104
4.2.4.2 Distribution de taille des particules et surface spécifique.....	105
4.2.4.3 Réactivité.....	105

4.3 Superplastifiants	106
4.3.1 Polycarboxylates.....	107
4.3.2 Lignosulfonates modifiés.....	109
Chapitre 5: Méthodes expérimentales	111
5.1 Adsorption	111
5.1.1 Suspensions modèles	111
5.1.2 Suspensions de ciment.....	112
5.1.3 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	113
5.1.3.1 Principe	113
5.1.3.2 Conditions opératoires	114
5.1.4 Spectrométrie UV	116
5.1.4.1 Principe	116
5.1.4.2 Conditions opératoires	116
5.2 Potentiel zêta	117
5.2.1 Principe des mesures électroacoustiques	117
5.2.1.1 Principe théorique	117
5.2.1.2 Principe expérimental	119
5.2.2 Suspensions modèles	120
5.2.3 Suspensions de ciment.....	121
Chapitre 6: Résultats.....	123
6.1 Adsorption	123
6.1.1 Estimation du plateau d'adsorption	123
6.1.2 Adsorption des polycarboxylates.....	125
6.1.2.1 Calibration	125
6.1.2.2 Adsorption sur le MagChem P98	126
6.1.2.3 Adsorption sur le MgO P98-C	127
6.1.3 Adsorption des lignosulfonates.....	129
6.1.3.1 Calibration	129
6.1.3.2 Adsorption sur le MagChem P98	130
6.1.3.2.1 Adsorption dans NaOH (0,01M)	130
6.1.3.2.2 Adsorption dans la «Soupe».	131
6.1.3.2.3 Influence de la température	134
6.1.3.3 Adsorption sur le MgO P98-C	135
6.1.3.3.1 Adsorption dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe»	136
6.1.3.3.2 Influence du pH	138
6.1.3.3.3 Influence des ions calcium	139
6.1.3.3.4 Influence des ions sulfates et des ions calcium.	141

6.1.3.4	Adsorption sur les ciments et les sous-produits industriels	142
6.1.3.4.1	Ciments	142
6.1.3.4.2	Adsorption sur la cendre volante (FA)	144
6.1.3.4.3	Adsorption sur la fumée de silice (SF)	145
6.1.4	Adsorption des ions sulfates	146
6.2	Potentiel zêta	147
6.2.1	Mesures électroacoustiques des polycarboxylates	147
6.2.1.1	Sur le MgO P98-C	147
6.2.1.2	Sur le ciment ultrafin	148
6.2.1.3	Influence de l'acide citrique sur l'adsorption du PCP-1	149
6.2.1.4	Influence des ions	150
6.2.2	Mesures électroacoustiques des lignosulfonates	151
6.2.2.1	Sur le MgO P98-C	151
6.2.2.2	Sur le ciment ultrafin et sur les sous-produits industriels	151
6.2.2.2.1	Ciment ultrafin	151
6.2.2.2.2	Cendre volante (FA)	152
6.2.2.2.3	Fumée de silice (SF)	153
6.2.2.3	Influence des ions	153
Chapitre 7: Résultats des partenaires.....		157
7.1	Résultats obtenus au LPCM.....	157
7.1.1	Polycarboxylates.....	157
7.1.1.1	Caractérisation des polycarboxylates	157
7.1.1.2	Adsorption des polycarboxylates sur l'oxyde de magnésium	157
7.1.1.2.1	Adsorption dans NaOH (0,01M)	157
7.1.1.2.2	Adsorption dans différentes solutions ioniques.	158
7.1.1.3	Rayon de giration des polycarboxylates en solution	160
7.1.1.4	Conformation des PCP adsorbés à la surface des particules	161
7.1.2	Lignosulfonates	162
7.1.2.1	Caractérisations des lignosulfonates	162
7.1.2.2	Adsorption des lignosulfonates sur l'oxyde de magnésium	163
7.1.2.3	Rayon de giration des lignosulfonates en solution	163
7.2	Résultats obtenus au YKI.....	164
7.2.1	Mesures électroacoustiques	164
7.2.2	Microscopie à force atomique	165
7.2.2.1	Technique de la microscopie à force atomique	165
7.2.2.2	Procédure des mesures AFM	167
7.2.2.3	Résultats AFM des polycarboxylates	168
7.2.2.4	Résultats AFM des lignosulfonates	169

7.3 Résultats obtenus à Sika Technology AG	170
7.3.1 Méthode utilisée pour les mesures d'adsorption.....	170
7.3.1.1 Procédure expérimentale	170
7.3.1.2 Analyse de la solution surnageante par COT	170
7.3.2 Adsorption des PCP-1 à 4 sur le PC Cauldon.....	171
7.4 Résultats obtenus à Borregaard Lignotech	172
7.4.1 Méthode utilisée pour les mesures d'adsorption.....	172
7.4.2 Adsorption des lignosulfonates sur les différents ciments.....	173
Chapitre 8: Discussion.....	179
8.1 Polycarboxylates	179
8.1.1 Adsorption sur l'oxyde de magnésium	179
8.1.1.1 Reproductibilité des résultats entre laboratoires.	179
8.1.1.2 Courbes d'adsorption	180
8.1.1.3 Affinité	180
8.1.1.4 Plateau d'adsorption	181
8.1.1.5 Effet des ions	185
8.1.1.5.1 Les ions hydroxyles	185
8.1.1.5.2 Les ions sulfates	188
8.1.1.5.3 Les ions calcium	189
8.1.1.5.4 Influence des ions sulfates et calcium	190
8.1.1.6 Epaisseur de la couche adsorbée et recouvrement de la surface	192
8.1.1.6.1 Epaisseur de la couche adsorbée.	192
8.1.1.6.2 Surface couverte par les PCP	196
<i>Estimation de N_{max}</i>	196
<i>Estimation de N_{exp}</i>	200
<i>Estimation du taux de recouvrement</i>	200
8.1.2 Adsorption sur les ciments.....	202
8.1.2.1 Adsorption des polycarboxylates sur le PC Cauldon	202
8.1.2.1.1 Affinité	202
8.1.2.1.2 Plateaux d'adsorption	203
8.1.2.2 Mesures électroacoustiques	205
8.1.2.2.1 Influence de l'acide citrique sur l'adsorption des superplastifiants	205
8.1.2.2.2 Mesures électroacoustiques des PCP sur le ciment ultrafin	207
8.2 Lignosulfonates	208
8.2.1 Adsorption sur l'oxyde de magnésium	208
8.2.1.1 Reproductibilité des résultats entre laboratoires.	208
8.2.1.2 Courbes d'adsorption	208
8.2.1.3 Affinité	209
8.2.1.4 Plateau d'adsorption	210

8.2.1.5 Effets des ions	213
8.2.1.5.1 Les ions hydroxyles	213
8.2.1.5.2 Les ions sulfates	214
8.2.1.5.3 Les ions Calcium	214
8.2.1.5.4 Compétition entre les ions sulfates et les ions calcium	216
8.2.1.5.5 La solution (10): «Soupe»	216
8.2.1.6 Epaisseur de la couche adsorbée et recouvrement de la surface	218
8.2.1.6.1 Epaisseur de la couche adsorbée	220
8.2.1.6.2 Surface couverte par les LS	222
<i>Estimation de N_{max}</i>	222
<i>Estimation de N_{exp}</i>	223
<i>Estimation du taux de recouvrement</i>	223
8.2.1.7 Influence de la température	224
8.2.2 Adsorption sur les ciments	227
8.2.2.1 Reproductibilité des résultats	227
8.2.2.2 Adsorption des lignosulfonates sur le PC Cauldon	227
8.2.2.2.1 Affinité	227
8.2.2.2.2 Plateaux d'adsorption	229
8.2.2.3 Influence de la composition des ciments.	230
8.2.2.3.1 Affinité	230
8.2.2.3.2 Plateaux d'adsorption	231
8.2.2.4 Mesures électroacoustiques	232
8.2.2.5 Influence du temps d'addition	233
8.2.3 Adsorption sur la cendre volante et la fumée de silice.....	235
Chapitre 9: Conclusions et Perspectives.....	239
Références.....	245
Annexe A: Symboles et constantes	261
A.1 Symboles grecs	261
A.2 Symboles latins	261
Annexe B: Chromatographie Liquide à Haute Performance.....	265
B.1 Définition	265
B.2 Appareillage	265
B.2.1 Réservoirs de phase mobile	265
B.2.2 Dispositifs de pompage.....	266
B.2.3 Injection	267
B.2.4 Colonnes	267
B.2.5 Colonne de garde	268
B.2.6 Détecteurs	268

B.2.7 Phases mobile et stationnaire :	269
B.2.7.1 Phase mobile	269
B.2.7.2 Phase stationnaire	269
B.3 Principales grandeurs en chromatographie	269
B.3.1 Elution	269
B.3.2 Coefficient de distribution.....	271
B.3.3 Temps de rétention.....	271
B.3.4 Facteur de capacité ou coefficient de distribution massique.....	272
B.3.5 Facteur de sélectivité.....	272
B.3.6 Efficacité d'une colonne	273
B.3.7 Résolution de la colonne	275
B.4 Analyses quantitatives en chromatographie	275
B.4.1 Dosages basés sur la hauteur du pic	275
B.4.2 Dosages basés sur l'aire du pic	275
B.4.3 Etalonnage à l'aide de solutions connues	276
B.4.4 Etalonnage à l'aide d'un étalon interne	276
B.5 Réglages de l'appareil utilisés dans cette étude.....	277
Annexe C: Spectrophotométrie	279
C.1 Appareillage.....	279
C.2 Grandeurs mesurées.....	281
C.2.1 Transmittance et absorbance.....	281
C.2.2 Loi de Lambert-Beer	282
C.2.3 Limitation de la loi de Lambert-Beer.....	282
C.3 Réglages du spectrophotomètre utilisés dans cette étude	282
Annexe D: Hydratation du MgO.....	285
D.1 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium	285
D.1.1 Estimation de la masse volumique de la particule	286
D.1.2 Estimation de la masse volumique de la phase hydratée	287
D.1.3 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium	287
D.1.4 Exemples de calculs.....	288
D.1.4.1 Calcul de la masse volumique de la particule	289
D.1.4.2 Calcul de la masse volumique de la phase hydratée	289
D.1.5 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium	289
D.1.6 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydratation.....	290
D.2 Mesure de la porosité de la couche d'hydroxyde	291

Annexe E: Isothermes d'adsorption	295
E.1 Adsorption des polycarboxylates	295
E.1.1 Adsorption sur le MagChem P98.....	295
E.1.2 Adsorption sur le MgO P98-C	296
E.2 Adsorption des lignosulfonates	297
E.2.1 Adsorption sur le MagChem P98.....	297
E.2.1.1 Adsorption dans NaOH (0,01M)	297
E.2.1.2 Adsorption dans la «Soupe»	297
E.2.1.3 Influence de la température	298
E.2.2 Adsorption sur le MgO P98-C	299
E.2.2.1 Adsorption dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe»	299
E.2.2.2 Influence du pH	300
E.2.2.3 Influence des ions calcium	301
E.2.2.4 Influence des ions sulfates et des ions calcium.	302
E.2.3 Adsorption sur les ciments et les sous-produits industriels	302
E.2.3.1 Ciments	302
E.2.3.2 Adsorption sur la cendre volante (FA)	303
E.2.3.3 Adsorption sur la fumée de silice (SF)	304
Annexe F: Calcul des incertitudes.....	305
F.1 Préparation des solutions	305
F.1.1 Incertitudes sur la pureté du composé, px.....	305
F.1.2 Incertitudes sur la masse pesée de composé x, mx	306
F.1.3 Incertitude sur la masse molaire, Mx.	306
F.1.3.1 Etalonnage	306
F.1.3.2 Incertitude sur la répétabilité	307
F.1.3.3 Incertitude sur la température	307
F.1.3.4 Incertitude totale sur le volume	307
F.1.4 Incertitude de la concentration	308
F.1.4.1 Incertitude d'une solution préparée au cours du projet «Superplast»	308
F.1.4.2 Calcul de l'incertitude pour la préparation d'un litre de NaOH (0,01M)	308
F.1.4.3 Calcul de l'incertitude pour la préparation d'un litre de «Soupe»	308
F.2 Etalonnage	310
F.2.1 Préparation des étalons.....	310
F.2.2 Polycarboxylates	311
F.2.2.1 Incertitude lors de la préparation de l'étalon.	311
F.2.2.2 Incertitude sur la mesure d'analyse.	311
F.2.2.3 Incertitude d'un étalon.	312

F.2.3 Lignosulfonates	312
F.2.3.1 Incertitude lors de la préparation de l'étalon.	312
F.2.3.2 Incertitude sur la mesure d'analyse.	313
F.2.3.3 Incertitude d'un étalon.	314
F.2.4 Incertitude de l'étalonnage.	314
F.3 Echantillons	314
F.3.1 Préparation des échantillons	314
F.3.2 Détermination de la quantité de superplastifiant restant en solution.....	315
F.3.3 Détermination de la quantité de superplastifiant adsorbé.....	316
F.3.3.1 Incertitude sur la masse initiale de polymère	316
F.3.3.2 Incertitude sur la masse de polymère restant en solution	317
F.3.3.3 Incertitude sur la masse de polymère restant en solution	317
F.4 Incertitudes sur l'affinité et sur le plateau d'adsorption.....	318
F.4.1 Affinité des polymères.....	318
F.4.2 Valeurs des plateaux d'adsorption.....	319

Chapitre 1: Introduction

Le béton est un matériau composite dans lequel les granulats (gravier et sable) sont liés par une pâte de ciment hydratée. La quantité d'eau requise pour les réactions d'hydratation représente environ 25% de la masse de ciment. Cependant, une quantité d'eau supplémentaire (au moins le double) est nécessaire afin d'obtenir une ouvrabilité satisfaisante du béton frais lors des opérations de mise en place. Dans le long terme, l'excès d'eau s'évapore, laissant des vides dans le béton. Dans une pâte de ciment Portland de rapport eau/ciment de 0,5, la porosité totale représente entre 25 et 30% du volume et la taille des pores varie du nanomètre à quelques millimètres [1]. La porosité du matériau diminue sa résistance mécanique et sa durabilité. Le béton est donc un matériau composite poreux, dont les performances varient en fonction de sa porosité capillaire et donc de l'excès d'eau nécessaire à la maniabilité du béton frais.

La nécessité d'améliorer les performances des bétons, et de réduire la quantité d'eau de gâchage pour diminuer la porosité, amène à utiliser des superplastifiants. Lorsqu'ils sont ajoutés en petites quantités (habituellement moins de 0,5% de la masse du ciment), ces derniers permettent de réduire considérablement (30% et plus) la quantité d'eau nécessaire pour obtenir des propriétés rhéologiques satisfaisantes pour une bonne mise en oeuvre du béton.

Les avantages résultant de l'utilisation de superplastifiants sont nombreux [2]:

- Mise en place facile et rapide, permettant de réduire la vibration (voire de la supprimer dans le cas des bétons auto-compactants). Cette amélioration permet des économies de temps, de main d'oeuvre et aussi de matériel.
- Un pompage plus facile du béton: la grande maniabilité et la cohésion concomitante atteinte avec l'aide des superplastifiants ont permis de transporter le béton à des vitesses plus rapides sur des distances plus grandes et à des hauteurs plus élevées. La pression de pompage a été également diminuée de 20 à 30%.
- Mise en place améliorée: l'utilisation de bétons plus fluides a également permis de mettre en place le béton dans des éléments comportant un taux d'armature élevé et dans des endroits difficiles d'accès, où la mise en place serait impossible pour un béton classique.

- Un meilleur enrobage des armatures: la bonne ouvrabilité de ces bétons fait que les armatures sont parfaitement enrobées, même dans des pièces possédant une forte densité d'armature. Comme la mise en place des bétons à hautes performances ne nécessite qu'une faible vibration, les armatures conservent leur position au cours de l'opération. De plus, les superplastifiants ne sont pas corrosifs et donc n'attaquent pas l'acier.

- Accroissement important de la résistance mécanique et de la durabilité des bétons. La réduction d'eau de gâchage entraîne une réduction du rapport eau/ciment, qui améliore généralement les résistances et réduit la porosité totale du matériau, améliorant ainsi sa durabilité.

Il existe trois principaux types de bétons à hautes performances:

- Des bétons possédant une grande fluidité (affaissement supérieur à 180 mm). Leur rapport eau/ciment est similaire à celui d'un béton traditionnel. La présence de superplastifiant améliore les propriétés rhéologiques du béton et donc sa mise en oeuvre.

- Des bétons de faibles rapports eau/ciment. Ils permettent d'obtenir une résistance aux premiers âges élevée et une meilleure durabilité.

- Des bétons dont les teneurs en ciment et en eau sont réduites pour une mise en oeuvre et une résistance donnée. Ces bétons permettent de réduire la chaleur libérée par l'hydratation du ciment.

Les bétons à hautes performances sont essentiellement utilisés pour la fabrication d'ouvrages modernes et complexes et dans la réparation de structures endommagées ou détériorées. Leurs différentes applications peuvent être divisées en quatre catégories [3]:

- *Les bétons à hautes performances et à hautes résistances.* Ces bétons sont caractérisés par un faible rapport eau/ciment. Une fois durci, ce matériau présente une structure très dense. Les pores présents sont de petites tailles et non-interconnectés. Ces deux caractéristiques microstructurelles confèrent à ce type de béton des propriétés (en terme de résistance mécanique, de durabilité et de retrait) meilleures que celles obtenues avec un béton ordinaire. La densité de sa structure réduit également considérablement l'entrée de l'humidité, des sels et gaz agressifs. Les bétons à hautes résistances sont donc capables de résister à de plus lourdes charges et présentent une meilleure durabilité dans des environnements agressifs que les bétons ordinaires [3].

- *Les bétons à hautes performances et à grand volume de cendres volantes.* Dans ce type de béton 50 à 60 % du ciment est remplacé par des cendres volantes. Lors de sa fabrication, la quantité d'eau de gâchage est faible, mais un dosage de superplastifiant élevé est cependant requis pour apporter à ce matériau une bonne maniabilité. Le faible rapport eau/ciment utilisé lors de la fabrication de ce béton lui confère une résistance aux premiers âges convenable, une résistance à long terme élevée et une excellente durabilité. Ce type de béton présente également une très faible chaleur d'hydratation et une très faible perméabilité [3].

- *Les bétons et mortiers s'auto-compactant ou s'auto-lissant.* Cette technique est couramment utilisée dans la fabrication des sols et des surfaces planes. Ces bétons possèdent une grande fluidité (affaissement supérieur à 180 mm) et une bonne résistance à la ségrégation. Ces propriétés permettent au matériau de se mettre en place sans l'aide de vibration. Un additif permettant d'augmenter la viscosité est également couramment utilisé pour éviter la ségrégation.

- *Les bétons projetés armés de fibres.* La projection des bétons est l'une des méthodes les plus utilisées pour les travaux de restauration sur de grandes surfaces. La force de projection densifie le matériau et lui confère une cohésion élevée. L'incorporation de fibres en polypropylène ou en d'acier améliore la ductilité et la résistance du béton mais elle réduit considérablement sa maniabilité. Le recouvrement des propriétés rhéologiques est obtenu par l'ajout de superplastifiant. De la fumée de silice peut également être incorporée dans le type de béton. Son utilisation améliore la cohésion et la compaction du mélange et facilite son pompage. Elle permet ainsi la projection de ce béton sur des surfaces planes.

L'utilisation des superplastifiants n'a pas seulement permis d'améliorer les performances des bétons, mais elle joue également un rôle économique et environnemental important.

Tout d'abord, l'utilisation des superplastifiants a permis l'incorporation de grandes quantités d'additions minérales (fumée de silice, cendre volante, laitiers, etc.) dans les bétons de ciment Portland [3-4]. Ces produits de remplacement améliorent les propriétés des bétons et permettent la valorisation de sous-produits industriels.

En permettant une substitution partielle du ciment Portland par des sous-produits, les superplastifiants contribuent également à une réduction de la consommation de ciment Portland, et donc à une diminution de l'émission de CO₂, liée à sa fabrication. La production actuelle de ciment Portland est d'environ deux milliards de tonnes par an et émet

approximativement la même quantité de CO₂. Une substitution de 20% de la quantité de ciment se traduit directement par une réduction annuelle de 200 millions de tonnes de CO₂ émis par an [3].

En permettant une réduction d'eau de gâchage jusqu'à 30% lors de la fabrication des bétons, les superplastifiants contribuent directement à la diminution de la consommation d'eau dans la production des bétons. L'utilisation de superplastifiants peut ainsi permettre une économie d'eau allant jusqu'à 300 millions de mètres cube par an [3]. Cette propriété peut être un atout majeur lors la construction d'infrastructures en bétons dans des pays en voie de développement, dans lesquels l'acheminement d'eau est souvent un problème.

Les superplastifiants contribuent indirectement à une diminution de l'énergie utilisée tout au long de la production des ciments (énergie de broyage, énergie pour alimenter les fourneaux lors de la fabrication du clinker, etc.) et de la mise en oeuvre des bétons (énergie des mélangeurs, de pompage, de mise en oeuvre, etc.).

Les superplastifiants contribuent finalement à améliorer l'environnement sonore. En effet, l'utilisation de bétons à hautes performances réduit les vibrations nécessaires à leur mise en oeuvre et par conséquent à une diminution des nuisances associées à ces opérations.

Les superplastifiants présentent un dernier aspect bénéfique pour l'environnement. Certains superplastifiants, les lignosulfonates modifiés par exemple, sont fabriqués à partir de produits résiduels. La fabrication de certains superplastifiants a donc permis une valorisation de ces sous-produits industriels.

Pour toutes ces raisons, les superplastifiants seront de plus en plus utilisés dans la production des bétons. De nos jours, ils sont tellement utilisés au Japon, que l'on estime qu'ils sont introduits dans la fabrication de pratiquement tous les bétons.

De bonnes performances peuvent être obtenues avec une large gamme de superplastifiants. Cependant, le temps pendant lequel ils sont actifs reste relativement court, ce qui peut poser quelques problèmes pratiques sur les sites de construction et pour le transport du béton frais. De plus, des incompatibilités ont également été observés pour certaines combinaisons de superplastifiants et de ciments [5-6]. Le risque de rencontrer de telles incompatibilités augmente lorsque l'on change la composition du béton (en incorporant des produits de substitution dans le béton par exemple). Afin de réduire ce risque et d'améliorer les

performances des superplastifiants, il est nécessaire de comprendre la façon dont ces macromolécules agissent.

De nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes d'action des superplastifiants [6-10]. Elles ont montré, que la défloculation et la dispersion des grains de ciment sont directement liées à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules. En s'adsorbant, ces polymères engendrent des forces de répulsion d'ordre électrostatique et stérique favorisant ainsi la stabilité de la pâte.

La complexité des suspensions de ciment est également un obstacle à la compréhension des interactions superplastifiant/ciment. Néanmoins, de nombreuses études dans le passé ont permis une compréhension partielle des phénomènes mis en jeu. En particulier, le développement des polycarboxylates a permis d'obtenir de bien meilleures performances que les polymères conventionnels, tels que les polynaphtalènes sulfonates, les polyméline sulfonates et les lignosulfonates [11-12]. L'utilisation de poudres modèles a également contribué à une meilleure compréhension des mécanismes de dispersion.

Comme les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment sont fortement liées à l'adsorption des polymères sur les grains de ciment, une meilleure connaissance des mécanismes d'adsorption serait un atout majeur dans le développement de nouveaux superplastifiants. L'objectif principal de ce travail est de comprendre comment les superplastifiants s'adsorbent sur la surface des particules et quelles caractéristiques des polymères et des ciments influencent ce phénomène. Cette étude a été entreprise dans le cadre du projet Européen «*Superplast*» et sept partenaires ont collaboré à ce projet: Sika Technology AG (Zürich, Suisse), Institute for Surface Chemistry (YKI) (Stockholm, Suède), Borregaard Lignotech (Sarpsborg, Norvège), HWU (Edinburgh, Royaume-Uni), ESPCI-LPCM (Paris, France), Blue Circle puis Castle Cement (Lancashire, Royaume-Uni) et EPFL-LTP (Lausanne, Suisse). Notre travail représente l'essentiel de la part attribuée au LTP.

Dans le Chapitre 2, nous développerons les connaissances nécessaires à la compréhension du problème et à l'interprétation des résultats. Nous présenterons tout d'abord les ciments, leurs compositions, ainsi que les réactions chimiques qui ont lieu lors de son hydratation. Nous présenterons également les principaux types de superplastifiants, leurs méthodes de fabrication et quelques unes de leurs caractéristiques. Nous détaillerons ensuite la sédimentation, les différentes forces interparticulaires et les forces engendrées par l'adsorption de polymères. Ces

connaissances sont principalement issues de la science des colloïdes. Un effort constant sera cependant fait afin de les relier au domaine du ciment. Dans le Chapitre 3, nous présenterons le but et la stratégie adoptés pour cette étude. Les chapitres 4 et 5 présenteront respectivement les matériaux et les méthodes utilisés au cours du travail expérimental. Les chapitres 6, 7 et 8 présenteront respectivement nos résultats, ceux obtenus par les différents partenaires du projet «*Superplast*» et utiles à la compréhension et à l'interprétation de notre travail, puis la discussion des systèmes modèles et des ciments. Ces chapitres nous permettront ainsi de déterminer quelles caractéristiques des polymères et des ciments influencent l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules, quelle conformation adopte les polymères et quels mécanismes sont mis en jeu au cours de l'adsorption. Le Chapitre 9 présentera les conclusions et les perspectives de ce travail.

Chapitre 2: Etat des connaissances

2.1 Généralités

2.1.1 Les ciments Portland

2.1.1.1 Nomenclature chimique des ciments

Dans la chimie du ciment, les formules chimiques sont souvent exprimées comme la somme d'oxydes [13,14]: le silicate tricalcique par exemple, Ca_3SiO_5 , s'écrit généralement $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Il est usuel d'abrégé les formules des oxydes communs à une simple lettre, tel que C pour CaO ou S pour SiO_2 . Le silicate tricalcique devient alors C_3S . Ce système d'abréviation est souvent utilisé avec les notations conventionnelles dans les équations, comme dans l'Equation 2-1.



Les abréviations les plus communément utilisées sont les suivantes:

C = CaO	S = SiO_2	A = Al_2O_3	F = Fe_2O_3
M = MgO	K = K_2O	$\bar{\text{S}}$ = SO_3	N = Na_2O
T = TiO_2	P = P_2O_5	H = H_2O	$\bar{\text{C}}$ = CO_2

Les formules des oxydes simples ne sont généralement pas abrégées.

2.1.1.2 Composition des ciments Portland

Les matières premières de base pour la fabrication du ciment Portland sont le calcaire et l'argile. Ces matières sont broyées, finement moulues et mélangées dans des proportions bien définies. Ce mélange est ensuite placé dans un four et chauffé à environ 1450°C . Au cours de la calcination, les matières premières vont réagir pour former, à la fin de la cuisson, un produit de composition complexe appelé clinker. Le clinker, additionné de gypse et finement broyé

constitue finalement le ciment Portland. De plus amples explications sur la fabrication des ciments Portland sont données par exemple dans [14-17].

Les principaux constituants du clinker sont indiqués dans la Table 2-1. La teneur en oxydes et les proportions en C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF définissent ses principales caractéristiques.

Table 2-1: Principaux constituants du ciment Portland

Constituants	Composition	Abréviation	Nom particulier
Silicate tricalcique	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	Alite
Silicate dicalcique	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	Belite
Aluminate tricalcique	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	} Célite
Alumino-ferrite tétracalcique	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	

Dans le clinker, les phases C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF n'existent pas sous une forme pure [6,14]:

- Le silicate tricalcique est le principal constituant du ciment Portland. Dans le clinker, le C_3S impur est appelé *alite*. Celle-ci contient également un peu de l'oxyde de magnésium et d'oxyde d'aluminium. Sa composition exacte et sa réactivité varient selon les ciments. Les cristaux d'alite possèdent une maille monoclinique ou trigonale (le C_3S synthétique se présente sous forme d'une structure triclinique).

- la phase C_2S est connue sous quatre formes allotropiques différentes nommées: α , α' , β et γ . Dans le clinker, le C_2S se présente uniquement sous la forme β et est appelé *belite* [14,17]. La maille des cristaux de β - C_2S est monoclinique. Cette phase contient du MgO , de l' Al_2O_3 et un peu de K_2O .

- Sous sa forme pure, la phase C_3A est constituée de cristaux de maille cubique. Dans le clinker, les cristaux contiennent fréquemment des ions étrangers, comme Na^+ , la maille des cristaux prend alors une forme orthorhombique ou monoclinique.

- La phase ferrite désignée C_4AF est une solution solide de composition variable dont les principaux composés sont C_2F , C_6AF_2 , C_4AF et C_6A_2F .

La Table 2-2 montre les principaux oxydes présents dans un ciment typique ainsi que leurs teneurs respectives.

Table 2-2: Domaines de composition des ciments Portland [16]

Composition (% masse)	Minimum	Moyenne	Maximum
CaO	58,10	64,18	68,00
SiO ₂	18,4	21,02	24,50
Al ₂ O ₃	3,10	5,04	7,56
Fe ₂ O ₃	0,16	2,85	5,78
MgO	0,02	1,67	7,10
SO ₃	0	2,58	5,35
K ₂ O	0,04	0,70	1,66
Na ₂ O	0	0,24	0,78
Alcalis équivalents	0,03	0,68	1,24
Chaux libre	0,03	1,24	3,68
Chlorure	0	0,02	0,05
Sr	0	0,053	1,92
Zn	0	0,002	0,032
Ti	0	0,11	0,42
P	0	0,039	0,21
Mn	0	0,032	0,24

Le clinker contient également des oxydes mineurs, tels que l'oxyde de magnésium, le dioxyde de titane, le dioxyde de manganèse, l'oxyde de potassium et l'oxyde de sodium. Leurs teneurs est de quelques pourcents par rapport à la masse du clinker. Le terme mineur se réfère principalement à leur teneur et non à l'influence qu'ils peuvent avoir sur les propriétés du ciment.

2.1.1.3 Principaux types de ciments Portland

Les ciments Portland, notés CEM, sont classés selon cinq types, définis dans la norme Européenne EN 197-1:2000 F [18]:

- CEM I: Ciments Portland.
- CEM II: Ciments Portland composés.
- CEM III: Ciments de haut fourneau
- CEM IV: Ciments pouzzolaniques
- CEM V: Ciments composés

Table 2-3: Composition des différents ciments selon la norme EN 197-1 [18]

Type	Notation	Composition (%)							
		C	L	SF	P	FA	SC	Cal	CS
CEM I	Ciment Portland	95-100	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	65-94	6-35	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	90-94	-	6-10	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	65-94	-	-	6-35	-	-	-	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	65-94	-	-	-	6-35	-	-	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	65-94	-	-	-	-	6-35	-	0-5
	Ciment Portland au calcaire	65-94	-	-	-	-	-	6-35	0-5
	Ciment Portland composé	65-94	← 6-35 →						-
CEM III	Ciment de haut fourneau	5-64	36-95	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique	45-89	-	← 11-55 →			-	-	0-5
CEM V	Ciment Composé	20-64	18-50	← 18-50 →			-	-	0-5

avec: C: clinker
 SF: fumée de silice
 FA: cendres volantes
 Cal: calcaire
 L: laitier de haut fourneau
 P: pouzzolanes
 SC: Schiste calciné
 CS: Constituants secondaires

Des informations complémentaires sur les Ciments Portland sont données dans [18].

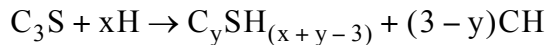
2.1.1.4 Hydratation

2.1.1.4.1 Hydratation des phases pures

Lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau, le ciment s'hydrate selon des réactions complexes. L'étude des mécanismes d'hydratation de chaque phase pure permet une première approche de la compréhension de l'hydratation du ciment Portland.

Le silicate tricalcique

L'hydratation du silicate tricalcique est complexe et n'est pas encore actuellement totalement comprise. A température ambiante, les produits d'hydratation sont principalement composés d'hydroxyde de calcium (CH) et d'une phase hydratée de silicate de calcium amorphe appelée C-S-H, dont le rapport molaire CaO/SiO₂ est inférieur à 3,0. La réaction peut s'écrire [16]:



y est le rapport molaire C/S, y est toujours inférieur à 3.

A cause du caractère amorphe de la phase C-S-H et de sa stoechiométrie variable, la cinétique d'hydratation du C_3S ne peut être étudiée qu'en analysant la quantité de C_3S n'ayant pas réagi en fonction du temps d'hydratation. Dans ce cas, la méthode analytique la plus utilisée est la diffraction de rayons X quantitative. Des mesures calorimétriques permettent également de suivre l'hydratation du silicate tricalcique. La Figure 2-1 représente la vitesse de dégagement de chaleur durant l'hydratation du C_3S [19]. La Figure 2-2 représente l'hydratation du C_3S en fonction du temps à température ambiante [16].

Plusieurs périodes peuvent être distinguées au cours de l'hydratation du C_3S à température ambiante:

- *Période de pré-induction (A-B) (I)*. Immédiatement après le contact avec l'eau, la vitesse de dégagement de chaleur du C_3S croît rapidement, puis elle décroît ensuite rapidement pour atteindre de très faibles valeurs. Une forte libération de chaleur est observée au cours de cette première étape de l'hydratation. La durée de cette période est typiquement de 15 à 20 minutes.

- *Période d'induction ou période dormante (B-C) (II)*. La période de pré-induction est suivie d'une période au cours de laquelle la chaleur libérée est très faible. La durée de cette période est typiquement de quelques heures.

- *Période d'accélération ou période de post-induction (C-D) (III)*. Après plusieurs heures, l'hydratation reprend soudainement et atteint un maximum à la fin de cette période (entre 5 et 10 heures). Le début de la période d'accélération coïncide rigoureusement avec le début du second pic de la vitesse de chaleur libérée. La concentration en hydroxyde de calcium dans la phase liquide atteint son maximum pendant cette période, puis commence à décroître, entraînant la précipitation de cristaux d'hydroxyde de calcium.

- *Période de décélération (D-E) (IV)*. Après avoir atteint son maximum, la vitesse de dégagement de chaleur commence à décroître petit à petit. La vitesse de réaction varie en fonction de la quantité restante de C_3S non hydraté.

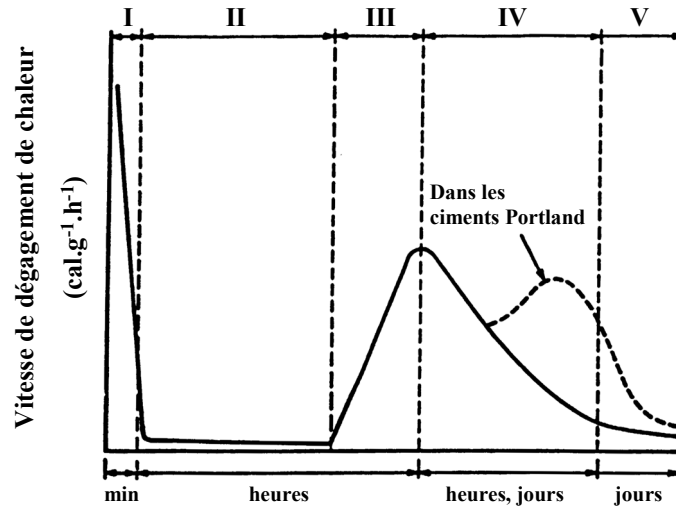


Figure 2-1: Vitesse de dégagement de chaleur pendant l'hydratation du silicate tricalcique [19].

Certains additifs dissous dans la phase aqueuse peuvent affecter la cinétique d'hydratation du C_3S . Parmi eux, le chlorure de calcium ont la propriété d'accélérer le processus d'hydratation, tandis que les phosphates, les borates et les sels de Zn^{2+} et Pb^{2+} le retardent. Certains composés organiques, tels que différents saccharides (le sucrose par exemple), l'heptonate de sodium, le gluconate de calcium, ont également un effet retardant sur l'hydratation. Leurs effets varient en fonction du dosage introduit. Ils augmentent alors la période d'induction et diminuent l'amplitude du pic d'accélération [16].

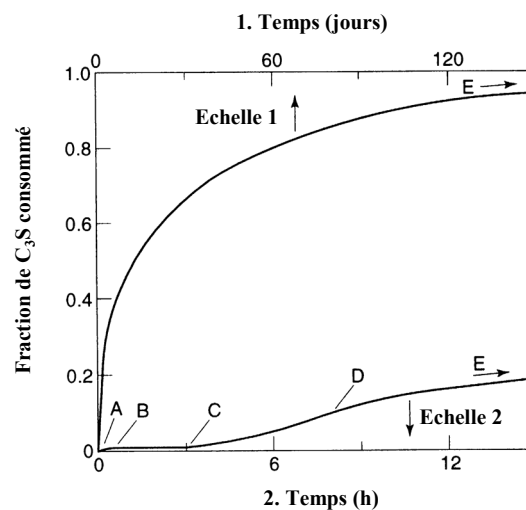
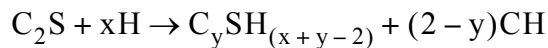


Figure 2-2: Hydratation du silicate tricalcique à température ambiante. A-B: période de pré-induction; B-C: période d'induction; C-D: période d'accélération; D-E: période de décélération, adapté de [16].

Le silicate dicalcique

Le silicate dicalcique s'hydrate d'une façon similaire au silicate tricalcique mais la cinétique d'hydratation est plus lente. La quantité de chaleur libérée au cours de cette réaction étant nettement plus faible que celle du C_3S , la courbe calorimétrique ne montre pas de pics aussi marqués que pour le C_3S (Figure 2-1). La réaction d'hydratation du C_2S peut s'écrire [16]:



y est le rapport molaire C/S, y est toujours inférieur à 2.

La quantité d'hydroxyde de calcium formé est également plus faible que celle produite par l'hydratation du C_3S .

La Figure 2-3 compare les réactivités du C_2S et du C_3S . Elle montre que le C_3S est beaucoup plus réactif que le C_2S .

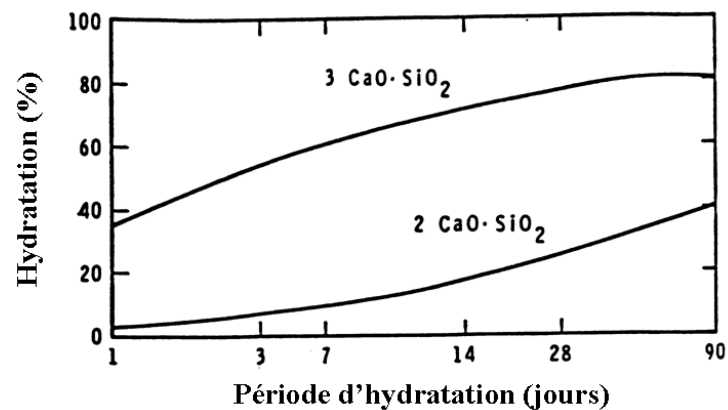


Figure 2-3: Taux relatifs d'hydratation du silicate tricalcique et du silicate dicalcique, adapté de [19].

L'aluminate tricalcique

Bien que la teneur moyenne en C_3A d'un ciment Portland soit d'environ 4 à 11%, sa présence influence de façon significative les premières réactions de l'hydratation du ciment.

Hydratation en l'absence de sulfate de calcium

En l'absence de sulfate de calcium et lorsque le C_3A est mis en contact avec l'eau, des cristaux hexagonaux d'hydrates (C_2AH_8 et C_4AH_{19}) se forment rapidement à la surface des particules.

Cette couche d'hydrates agit comme une barrière de protection et ralentit ainsi l'hydratation du C_3A . Cependant, les hydrates C_2AH_8 et C_4AH_{19} sont des composés relativement instables et sans l'aide de stabilisants ou d'additifs, ils se transforment en cristaux cubiques de C_3AH_6 , phase thermodynamiquement la plus stable. Au cours de la conversion des hydrates en cristaux cubiques de C_3AH_6 , la barrière de protection se rompt entraînant ainsi l'augmentation de la vitesse d'hydratation du C_3A .

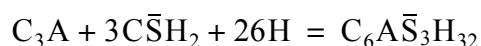
En présence d'hydroxyde de calcium, la vitesse de réaction est plus lente et le seul hydrate formé est le C_4AH_{19} . Au cours de l'hydratation, il se convertit en C_3AH_6 .

Certains additifs permettent de modifier la vitesse d'hydratation du C_3A . Elle peut être accélérée à l'aide de triéthanolamine ou ralentie en présence d'acides aldoniques (composés que l'on trouve régulièrement dans les lignosulfonates commerciaux) [16].

Hydratation en présence de sulfate de calcium

En présence de sulfate de calcium, la quantité de C_3A hydraté dans les premiers stades de l'hydratation est nettement réduite si elle est comparée à celle consommée en l'absence de sulfate de calcium. Elle dépend également de la teneur en sulfates.

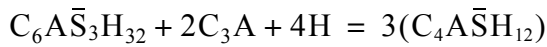
L'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) ou trisulfoaluminate est le principal produit d'hydratation formé [16]:



Après une hydratation initiale rapide, la vitesse d'hydratation diminue, puis devient très faible. C'est le début d'une période dormante. Son origine n'est pas encore totalement comprise et plusieurs théories tentent de l'expliquer [16]. Certains chercheurs pensent que l'ettringite forme une barrière protectrice, empêchant l'hydratation des couches internes des particules. D'autres l'expliquent par la formation d'une phase amorphe agissant comme une membrane osmotique à la surface de la particule. Enfin, certains pensent que des sulfates s'incorporent aux d'hydrates et les stabilisent. Ces derniers forment ainsi une couche étanche à la surface des particules de C_3A .

La durée de la période dormante peut varier et elle augmente avec la teneur en sulfate de calcium. La période dormante prend fin lorsque tout le sulfate de calcium a été consommé. Elle laisse alors place à une réaction d'hydratation rapide qui est associée à un second pic de

libération de chaleur. Au cours de cette réaction, l'ettringite réagit avec le C_3A restant, formant le monosulfoaluminate $C_4A\bar{S}H_{12}$ hydraté [16]:



Pendant que l'ettringite est progressivement consommée, l'aluminate de calcium hexagonal C_4AH_{19} hydraté commence à se former. Il se présente sous la forme d'une solution solide (avec le $C_4A\bar{S}H_{12}$) ou sous la forme de cristaux séparés.

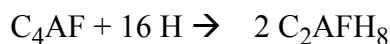
Alumino-ferrite tétracalcique

Dans des conditions comparables, les phases de C_3A et C_4AF se comportent de façon similaire et l'hydratation présente les mêmes variations. Les réactions d'hydratation du C_4AF sont cependant plus lentes [16].

La réactivité de la phase ferrite semble dépendre du rapport Al/Fe. Plus sa teneur en fer est élevée, plus la réactivité est faible. Tout comme avec le C_3A , la vitesse d'hydratation de la phase aluminoferrite est ralentie par l'hydroxyde et le sulfate de calcium [16].

Hydratation en l'absence de sulfate de calcium

En présence d'eau, la phase C_4AF s'hydrate et forme les produits d'hydratation suivants [16]:

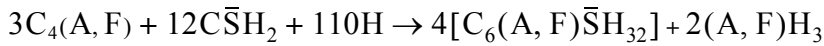


Ces produits étant relativement instables, ils se transforment ensuite en C_3AFH_6 , phase étant la plus stable thermodynamiquement.

Hydratation en présence de sulfate de calcium

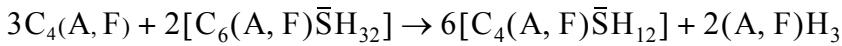
En présence de sulfate de calcium, la réaction d'hydratation du C_4AF est retardée. La vitesse d'hydratation dépend de la composition de la phase ferrite: plus la quantité de fer est élevée, plus la vitesse d'hydratation est faible.

En présence d'eau, la phase C_4AF s'hydrate et forme principalement les produits d'hydratation suivants [6]:



Une fois tout le sulfate de calcium consommé, l'ettringite formée réagit avec le C_3A restant.

Le produit de la réaction est le monosulfoaluminate $C_4A\bar{S}H_{12}$ hydraté [6].



Interactions lors de l'hydratation des phases pures.

En présence de silicate tricalcique, une accélération de l'hydratation du C_2S a été observée au cours de plusieurs expériences [16]. Cependant, en respectant les proportions normales d'un ciment Portland, l'effet du silicate bicalcique sur l'hydratation du C_3S est négligeable.

Les interactions entre le silicate tricalcique et l'aluminate tricalcique ou l'alumino-ferrite tétracalcique ont été étudiées [16]. Les résultats obtenus sont contradictoires: des effets d'accélération et de retardation de l'hydratation ont été observés pour ces phases.

2.1.1.4.2 Hydratation du ciment Portland

Généralités et paramètres influençant l'hydratation du ciment

Le ciment Portland étant un matériau multiminéral, son hydratation est un processus complexe constitué d'une série de réactions chimiques individuelles s'effectuant à la fois en parallèle et successivement. Ce processus s'effectue spontanément lorsque la poudre est mise en contact avec l'eau et il est associé à une libération de chaleur.

Le ciment doit être mélangé avec suffisamment d'eau pour pouvoir s'hydrater complètement. La quantité d'eau introduite, définie par le rapport eau/ciment (e/c) [ou encore rapport eau/solide (e/s) pour les CEM II à CEM V] affecte la rhéologie de la suspension, la progression de l'hydratation et les propriétés du matériau hydraté.

L'hydratation et sa cinétique sont influencées par de nombreux facteurs, dont les principaux sont [6,16]:

- la composition des phases du ciment et la présence d'ions étrangers à la maille cristalline des phases du clinker.
- la finesse du ciment, en particulier la distribution de taille des particules qui le compose et sa surface spécifique.
- le rapport eau/ciment utilisé
- la température de traitement.
- la présence d'additifs chimiques, c'est-à-dire les substances chimiques ajoutées en petites quantités de façon à modifier la vitesse d'hydratation et les propriétés de la pâte de ciment.
- la présence d'ajouts minéraux, c'est-à-dire les matériaux mélangés au ciment en grandes quantités, tels que les cendres volantes, le laitier ou la fumée de silice.

Mécanismes d'hydratation

L'hydratation d'un ciment Portland à température ambiante est fonction de sa composition. Les Figures 2-4 et 2-5 représentent respectivement le taux d'hydratation des différentes phases du clinker et le taux de formation des différents produits au cours de l'hydratation d'un ciment Portland typique. L'hydratation est caractérisée par plusieurs périodes [16].

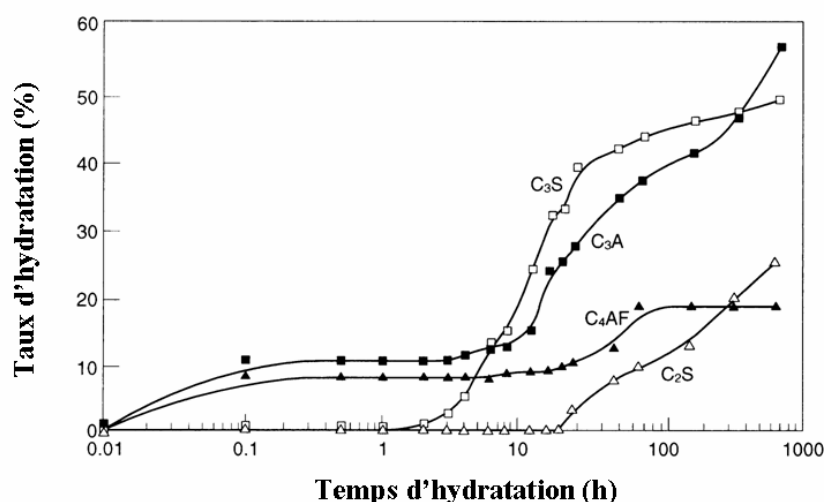


Figure 2-4: Hydratation d'une pâte de ciment Portland ordinaire à température ambiante: consommation des phases du clinker, adapté de [16].

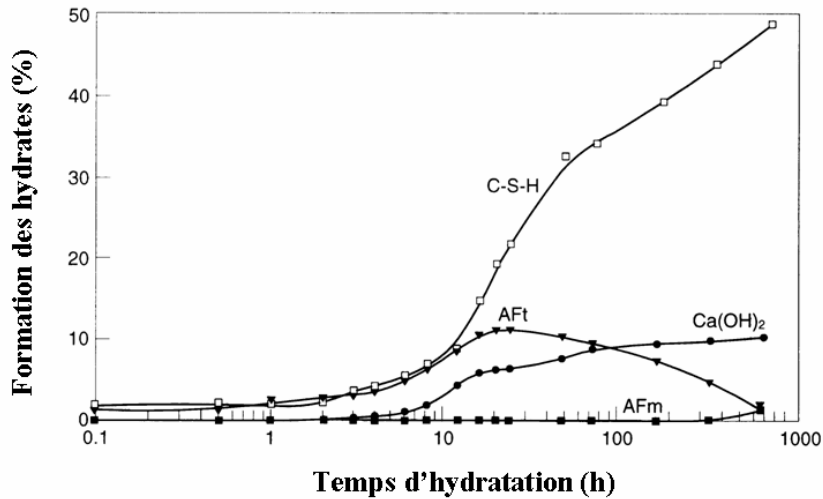


Figure 2-5: Hydratation d'une pâte de ciment Portland ordinaire à température ambiante: formation des hydrates [16].

Les composés impurs de type ettringite sont appelés phase AF_t dans les pâtes de ciment. Ils ont pour formule $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ dans laquelle A (Al) peut être partiellement remplacé par F (Fe). Les phases AF_t se forment au cours des premières heures de l'hydratation du ciment (à partir des phases de C_3A et C_4AF) et jouent un rôle dans le durcissement. Après plusieurs jours d'hydratation, seule une petite quantité d' AF_t reste dans les pâtes de ciment. Les principales substitutions qui peuvent avoir lieu dans les phases AF_t sont la substitution des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} ou Si^{4+} ainsi que la substitution des silicates par différents anions tels que OH^- et CO_3^{2-} [16,19].

Les composés impurs de type monosulfoaluminates sont également appelés phase AF_m dans les pâtes de ciment. ils ont pour formule $C_4A\bar{S}H_{12}$ ou $C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{12}$. Dans les ciments Portland, cette phase se forme après la disparition de la phase AF_t . Elle constitue environ 10% de la phase solide dans une pâte de ciment mature. Les principales substitutions qui peuvent avoir lieu dans les phases AF_m sont la substitution des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} ainsi que la substitution des ions sulfates par différents anions tels que OH^- , CO_3^{2-} et Cl^- [16,19].

La période de pré-induction (les premières minutes)

Immédiatement après le contact avec l'eau, les espèces ioniques se dissolvent rapidement et les premières phases d'hydrates commencent à se former. Les sulfates de métaux alcalins présents

dans le ciment se dissolvent complètement et le sulfate de calcium se dissout jusqu'à saturation. Ces sels libèrent ainsi des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

Le silicate tricalcique se dissout progressivement dans la phase liquide. Une couche de C-S-H se forme et précipite à la surface des particules de ciment. Tant que le rapport CaO/SiO_2 de l'hydrate formé est plus faible que celui du silicate tricalcique, l'hydratation du C_3S entraîne une augmentation des concentrations en Ca^{2+} et OH^- dans la phase liquide. En même temps, les ions silicates se dissolvent également dans la phase liquide, bien que leur concentration reste faible. La fraction de C_3S hydraté dans la période de pré-induction est faible, probablement entre 2 et 10% [16,20-21].

Seule une infime partie du β - C_2S réagit au cours de la période de pré-induction. Cette réaction forme du C-S-H et libère des ions Ca^{2+} et OH^- dans la phase liquide.

L'aluminate tricalcique se dissout et réagit avec les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} présent dans la phase liquide. De l' AF_t se forme et précipite à la surface des particules de ciment. La quantité de C_3A qui s'hydrate dans la période de pré-induction varie selon le ciment (entre 5 et 25%). La concentration des ions Al^{3+} dans la phase liquide reste très faible.

La phase aluminoferrite réagit d'une façon similaire à la phase C_3A et forme de l' AF_t .

Pendant cette période, une couche d'hydrates se dépose à la surface des grains de ciment. Cette dernière forme une barrière de diffusion entre le produit non-hydraté et la solution environnante, entraînant un ralentissement de la vitesse d'hydratation. Elle engendre également une augmentation de la concentration des espèces ioniques dissoutes dans la phase liquide en contact immédiat avec le matériau non hydraté.

Période d'induction ou période dormante (les premières heures)

Après la pré-induction, la vitesse d'hydratation diminue de façon significative pendant quelques heures. L'hydratation progresse très lentement au cours de cette période. Les raisons de ce ralentissement ont été discutées dans l'hydratation des phases pures (voir 2.1.1.4.1).

La concentration de l'hydroxyde de calcium dans la phase liquide atteint son maximum pendant cette période et commence à diminuer.

Les ions sulfate présents en solution sont consommés par la formation de l' AF_t mais ils sont renouvelés par la dissolution de sulfate de calcium. La concentration en SO_4^{2-} dans la phase liquide reste donc constante au cours de cette période.

Période d'accélération (3-12 h après le mélange)

Dans cette période, la vitesse d'hydratation augmente de nouveau et est contrôlée par la nucléation et la croissance des hydrates formés. La vitesse d'hydratation des phases C_3S et C_2S s'accélère et le C-S-H continue de se former.

L'hydroxyde de calcium cristallin précipite, entraînant une diminution de la concentration en Ca^{2+} dans la solution. Les sulfates présents en solution sont progressivement consommés par la formation d' AF_t et par adsorption sur la surface du C-S-H. Le sulfate de calcium présent dans le clinker a été entièrement dissous au cours de la période d'induction. Les ions sulfates ne sont donc pas renouvelés et leur concentration dans la solution diminue.

Période de post-accélération

Au cours de cette période, la vitesse d'hydratation diminue de façon continue avec la quantité de matériau non hydraté. La cinétique d'hydratation devient essentiellement contrôlée par diffusion.

Du C-S-H continue de se former à cause de l'hydratation continue des phases C_3S et β - C_2S . Au cours du temps, la teneur en silicate tricalcique diminue et la formation du C-S-H provient essentiellement de l'hydratation du C_2S . A cause de la stoechiométrie des réactions d'hydratation (voir 2.1.1.4.1), la quantité d'hydroxyde de calcium formé diminue dans le temps.

Après la complète dissolution du sulfate de calcium, la concentration en sulfate dans la phase liquide diminue. L' AF_t formé au cours des précédentes périodes va commencer à réagir avec C_3A et C_4AF , formant ainsi de AF_m .

Pour des rapports eau/ciment suffisamment élevés, les processus d'hydratation s'effectuent jusqu'à ce que tout le ciment ait été consommé. Cependant, les particules de ciment les plus grosses laissent des résidus non hydratés dans la pâte. A faible rapport eau/ciment, la réaction peut s'interrompre à cause du manque d'eau nécessaire à l'hydratation.

L'hydratation du ciment Portland est évidemment influencée par les superplastifiants. Ce point sera traité en détail par la suite (voir 2.3).

2.1.2 Les superplastifiants

2.1.2.1 Les différentes classes

Les superplastifiants sont des polyélectrolytes organiques, appartenant à la catégorie des dispersants polymériques.

Les superplastifiants sont généralement classés en quatre groupes [3,6,19-25]: les polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée (PMS) (Figure 2-6), les polycondensats de formaldéhyde et de naphthalène sulfoné (PNS) (Figure 2-7), les lignosulfonates modifiés (MLS) (Figure 2-8) et les autres incluant les esters d'acides sulfoniques, les polyacrylates et les polycarboxylates (Figure 2-9).

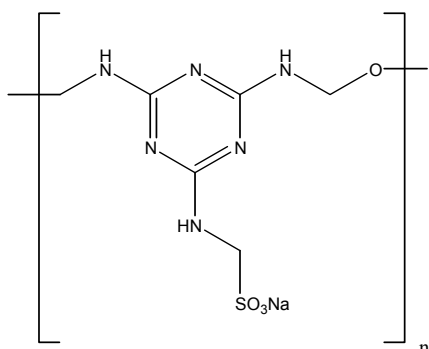


Figure 2-6: PMS

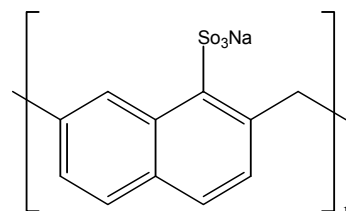


Figure 2-7: PNS

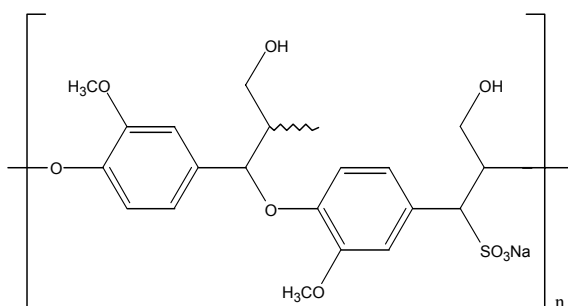
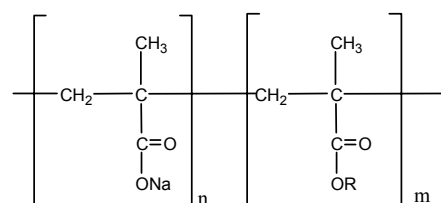


Figure 2-8: Lignosulfonate modifié



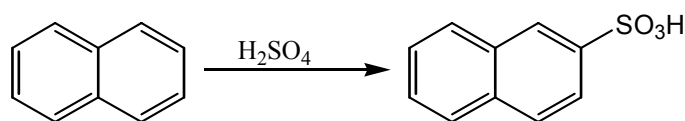
R=oxyde d'éthylène par exemple

Figure 2-9: Polycarboxylate

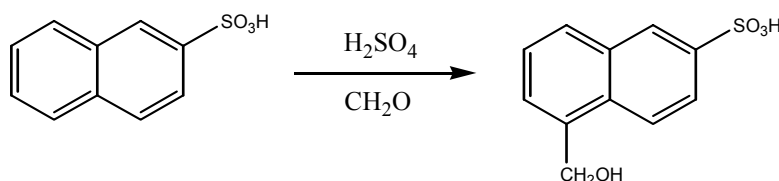
2.1.2.2 Synthèse des superplastifiants

2.1.2.2.1 Polynaphtalène sulfonates (PNS)

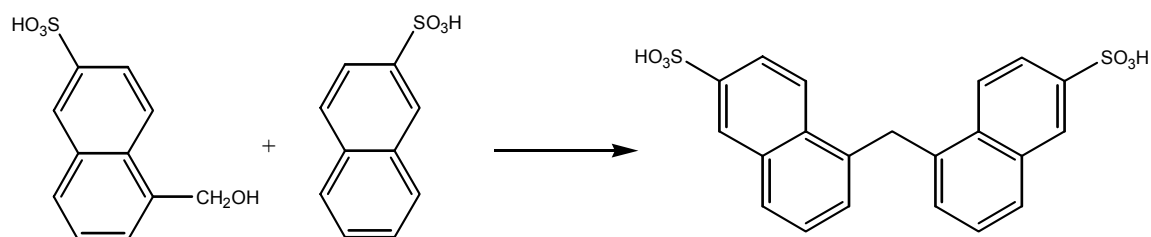
La synthèse du PNS [6,23] commence par la sulfonation du naphthalène. Cette étape s'effectue sur le naphthalène fondu en présence d'acide sulfurique concentré à haute température et à haute pression pendant plusieurs heures. Ces conditions sont choisies pour obtenir préférentiellement du β -naphthalène sulfonate, en évitant la formation de α -naphthalène sulfonate et du naphthalène disulfonate.



Le β -naphthalène sulfonate réagit ensuite avec du formaldéhyde dans de l'acide sulfurique concentré à haute température et haute pression. Le rapport formaldéhyde:naphthalène détermine le degré de condensation maximum, en principe un rapport 1:1 permet une polymérisation linéaire infinie.



Polymérisation:



Le sel de PNS est obtenu en faisant réagir la forme acide du PNS avec une base (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou avec une autre base inorganique ou organique). Comme la réaction de polycondensation s'effectue avec un excès d'acide sulfurique, le produit final contient des sulfates. Ils peuvent partiellement être retirés à l'aide de traitement à la chaux ou par filtration

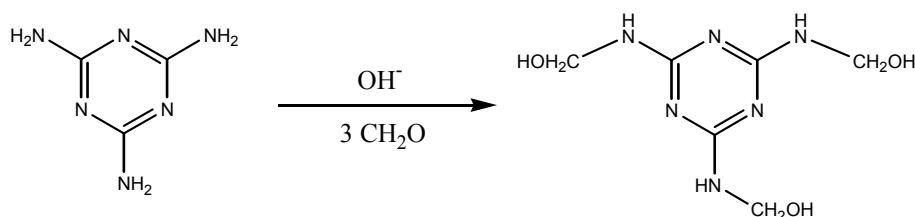
sur du sulfate de calcium. D'autres procédés de purification peuvent également être utilisés afin de retirer toute trace de résidus chimiques, comme le formaldéhyde [6].

Chaque unité de répétition contient un groupe sulfonate, rendant son sel très soluble dans l'eau. En général, le nombre de condensation (n) est compris entre 5 et 10, conférant ainsi au polymère une masse molaire comprise entre 1 000 et 2 000 g.mol⁻¹[22].

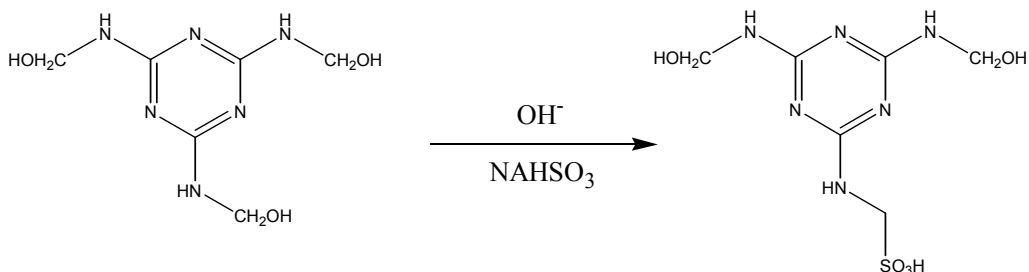
2.1.2.2.2 Polyméline sulfonates (PMS)

La synthèse du polyméline sulfonate [6,23] s'effectue à partir de la méline, du formaldéhyde et du bisulfite de sodium.

En milieu alcalin, le formaldéhyde réagit avec les groupes amines de la méline. Une fonction méthoxyle vient se greffer sur un ou plusieurs groupes amines selon le rapport formaldéhyde: méline introduit. Ce rapport a généralement une valeur proche de 3, valeur théorique minimum pour une polymérisation complète via des liaisons esters (CH₂-O-CH₂).



La sulfonation d'un des groupes méthoxyles est faite à l'aide de bisulfite de sodium en milieu alcalin.

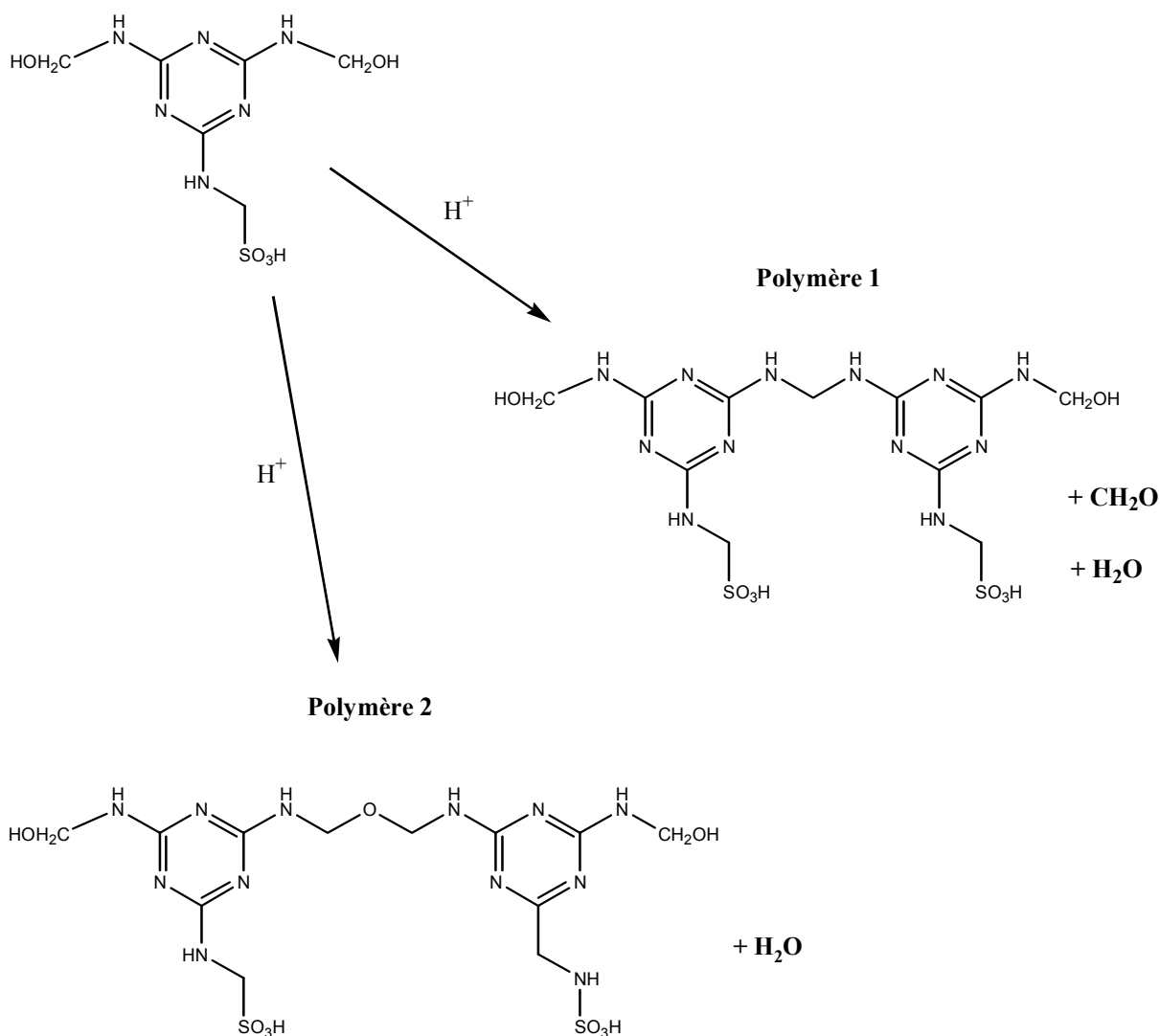


Enfin, la formation du PMS est amorcée en milieu légèrement acide en chauffant doucement. Selon les conditions opératoires, les monomères peuvent se lier les uns aux autres soit par liaison ester ou par liaison méthylène. Les liaisons méthylène se forment à plus haute

température et elles relâchent du formaldéhyde, qui peut réagir librement, augmentant ainsi le degré de condensation.

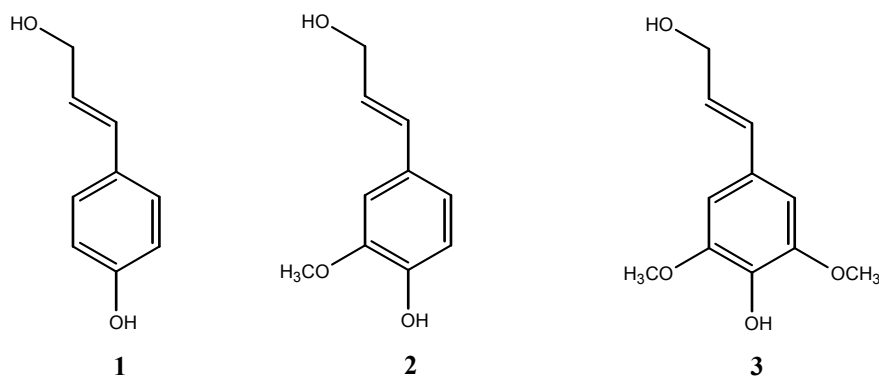
La réaction est stoppée en augmentant le pH jusqu'à une valeur légèrement basique. Comme la synthèse du PMS nécessite plusieurs ajustements de pH, le produit final contient des sels solubles des acides et des bases utilisés au cours de la synthèse. Comme pour le PNS, le PMS devra être purifié afin d'enlever les sels formés, le formaldéhyde en excès et tout autre résidu chimique indésirable [6].

Chaque unité de répétition contient un groupe sulfonate, rendant son sel très soluble dans l'eau. En général, le nombre de condensation (n) est compris entre 50 et 60, conférant ainsi au polymère une masse molaire comprise entre 12 000 et 15 000 g.mol⁻¹ [22].



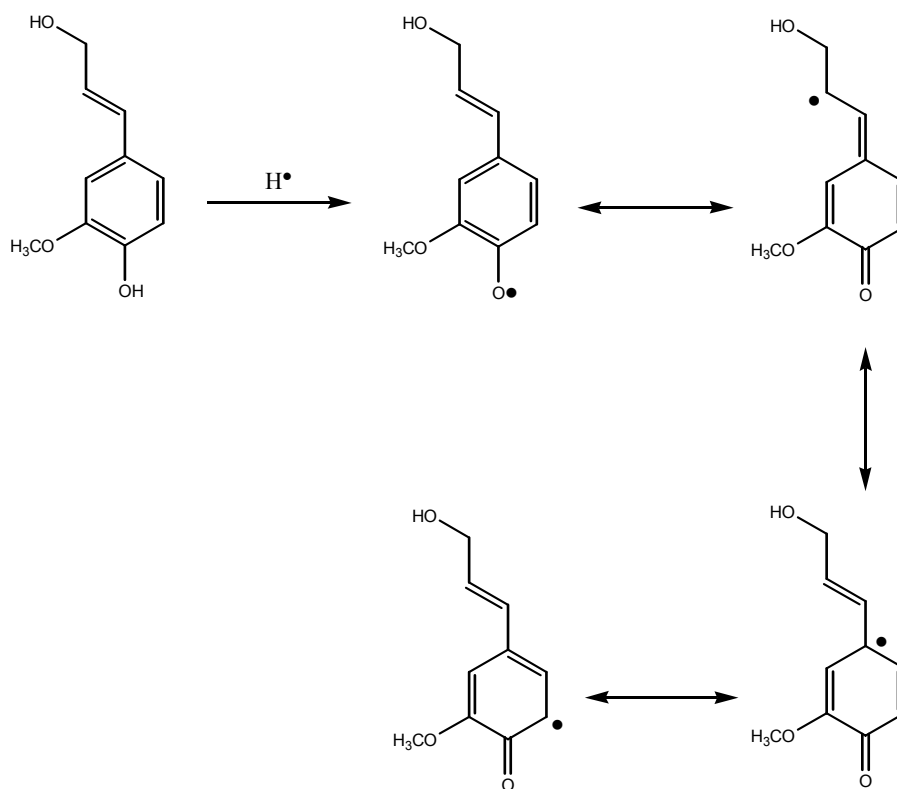
2.1.2.2.3 Lignosulfonates

La lignine est un polymère naturel extrait du bois. Elle est constituée de groupements phénylpropane, possédant des groupements hydroxyles et méthoxyles [26]. Trois molécules peuvent être considérées comme ses précurseurs [26-28]:



1. 4-(3-hydroxy-propenyl)-phénol, également appelé alcool trans-para-coumaryle
2. 4-(3-hydroxy-propenyl)-2-méthoxy-phénol, également appelé guajacol.
3. 4-(3-hydroxy-propenyl)-2,6-diméthoxy-phénol, également appelé syringol.

Les monomères se polymérisent via un mécanisme radicalaire: la formation d'un radical libre se fait par déhydrogénation d'un alcool à l'aide d'un peroxyde [6,23,28].



Grâce à la résonance des électrons, les radicaux peuvent se lier de différentes façons. Les liaisons peuvent être de natures diverses [29]:

- liaisons $-C-C-$ ou un pont éther ($-C-O-C-$) entre deux chaînes latérales
- liaisons $-C-C-$ ou un pont éther entre une chaîne latérale et un groupe phényle.
- liaisons $-C-C-$ ou un pont éther entre deux groupes phényles.

La structure tridimensionnelle de la lignine est complexe et dépend de la nature du bois.

Les lignosulfonates sont obtenus à partir de la liqueur résultant du procédé de la réduction du bois en pâte. La dégradation thermique et la réaction de sulfonation transforment la lignine de grande masse en polyélectrolytes anioniques polydisperses solubles dans l'eau. Les lignosulfonates possèdent les groupes fonctionnels suivants: des hydroxyles primaires et secondaires, des phényl-hydroxyles, des méthoxyles, des groupes éthers, des groupes carbonyles et carboxyliques et des groupes sulfonates. Un exemple d'un lignosulfonate est donné à la Figure 2-10.

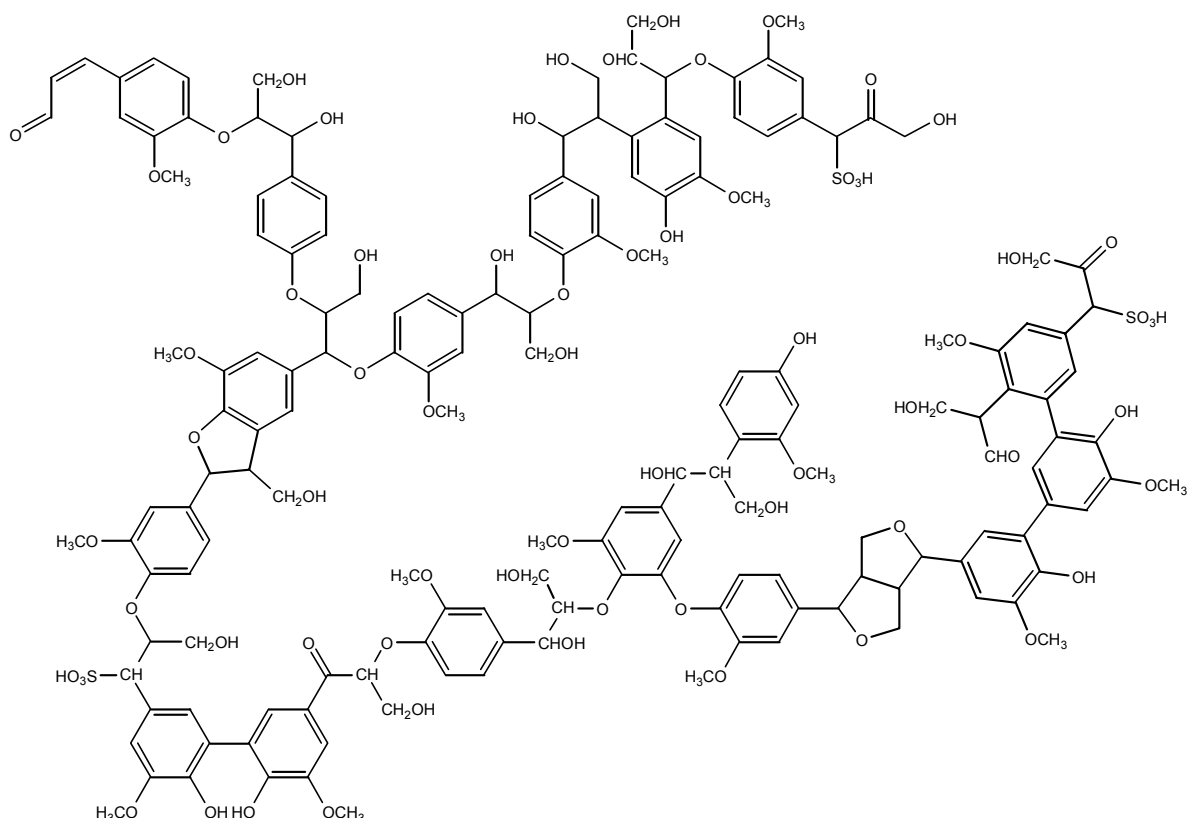


Figure 2-10: Exemple d'un lignosulfonate.

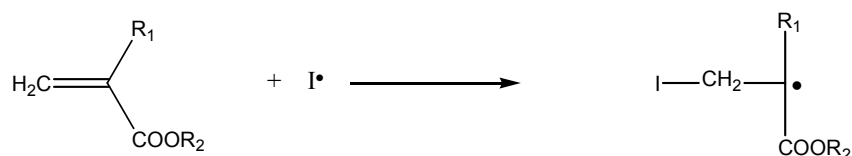
La présence de nombreux groupes polaires et la structure complexe des polymères rendent les lignosulfonates totalement insolubles dans l'huile, mais ils sont solubles en toute proportion dans l'eau [30].

Les lignosulfonates ainsi modifiés présentent des performances proches de celles obtenues à l'aide des polycondensats (PMS et PNS), bien qu'ils ont tendance à entraîner de plus grandes quantités d'air [22]. ils sont également utilisés pour retarder la prise des bétons.

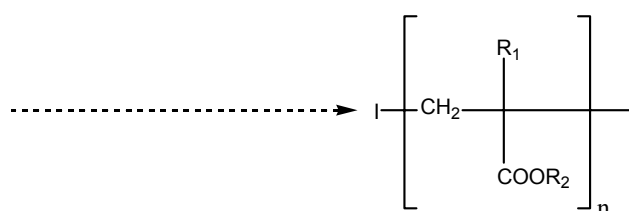
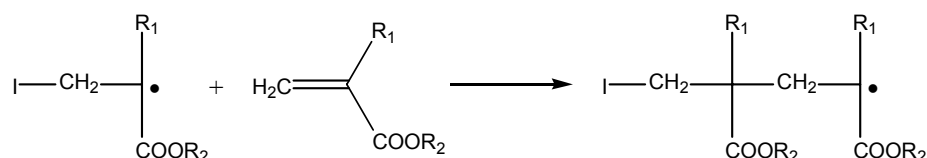
2.1.2.2.4 Polyacrylates

Les polyacrylates sont synthétisés par polymérisation radicalaire libre à partir de monomères acryliques [6,23]. Les polyacrylates peuvent être des homopolymères ou des copolymères: les homopolymères sont synthétisés à partir d'un seul type de monomère, les copolymères à partir de plusieurs types de monomères, généralement d'un acide acrylique et d'un des esters dérivés de ces acides acryliques. La synthèse se fait en trois étapes distinctes:

- Initiation: la réaction est initiée à l'aide d'un radical libre, généralement un peroxyde.

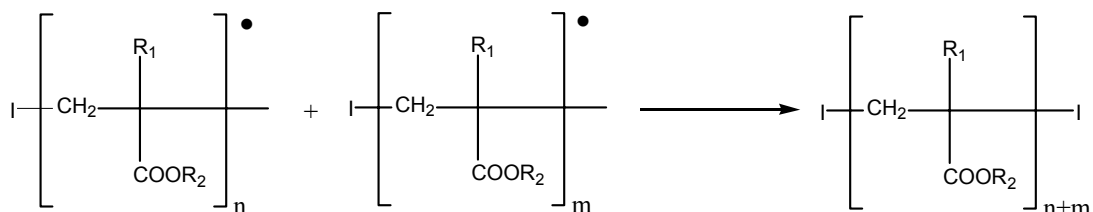


- Propagation: le radical acrylique libre va réagir avec un autre monomère. Un radical dimère va être ainsi formé. Ce dernier va à son tour réagir avec un monomère pour former un radical trimère et ainsi de suite. Cette réaction en chaîne va se propager jusqu'à ce que surviennent une réaction de terminaison. La propagation n'est pas une réaction stéréospécifique.

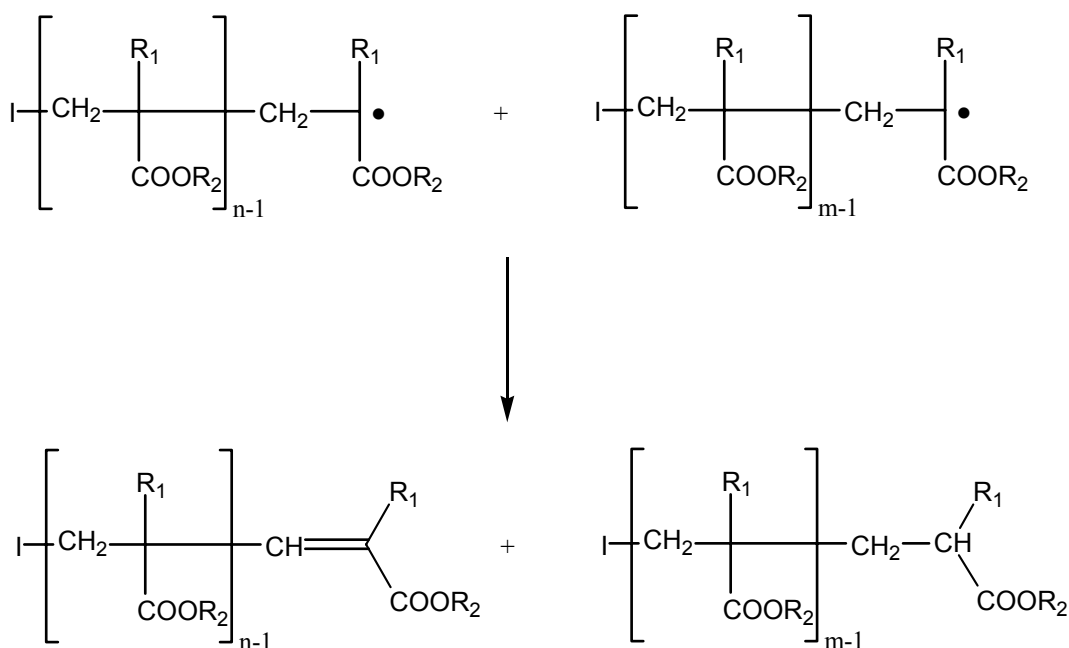


- Terminaison: la propagation peut être stoppée de trois manières différentes:

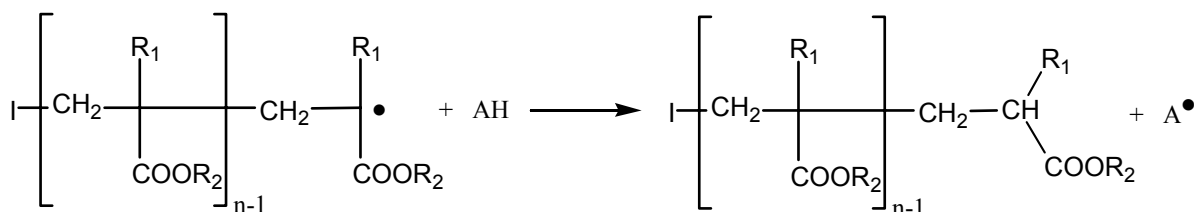
- par recombinaison: deux radicaux vont réagir entre eux pour former une seule molécule de polymère.



- par dismutation: un transfert d'électron va s'effectuer entre deux chaînes en croissance, stoppant ainsi la réaction de polyaddition.



- par transfert: la réaction de propagation va être stoppée par transfert d'un atome d'hydrogène. L'agent de transfert peut être une impureté présente dans la solution ou un composé introduit volontairement. Les agents de transfert limitent ainsi la longueur des chaînes sans pour autant diminuer le rendement de la réaction.



La quantité d'initiateur va régir la masse molaire moyenne du polymère final. Plus sa concentration sera élevée, plus la masse molaire moyenne du polymère sera faible.

La polymérisation radicalaire se fait aléatoirement entre les espèces voisines dans le milieu réactionnel. Si l'on a deux monomères différents (A et B), le polymère présentera une séquence aléatoire (ou désordonnée: AAABAABBBAAABABBA par exemple). Certaines forces d'interactions spécifiques (notamment l'effet stérique) peuvent contrôler la réaction et donner des séquences alternées (de type ABABAB). Des copolymères blocs peuvent également être préparés en pré-polymérisant séparément des différents monomères (les séquences sont alors de la forme AAAAAABBBBBBAAABBBB).

2.1.3 Quelques caractéristiques des polymères

Les performances des superplastifiants vont dépendre de leurs caractéristiques: leur masse molaire, leur charge ionique, leur degré de dissociation, leur flexibilité et de leur conformation et de la balance hydrophile/hydrophobe.

2.1.3.1 Degré de polymérisation, polydispersité et masses molaires moyennes

Une chaîne macromoléculaire est caractérisée par sa longueur, exprimée par son degré de polymérisation, noté X ou DP [28]. Ce dernier est défini comme le nombre d'unités monomères dans une macromolécule.

Les réactions de polymérisation sont des processus aléatoires: les chaînes ne croissent ni se terminent de la même façon. Les polymères ainsi obtenus ne sont donc pas isomoléculaires (toutes les macromolécules ont la même masse). Cette hétérogénéité dans les degrés de polymérisation est appelée la polydispersité. Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de les regrouper selon leur longueur. Si les molécules de l'échantillon n'ont pas un degré de polymérisation uniforme, elles présentent alors une distribution de degré de polymérisation, représentée à la Figure 2-11. La distribution des degrés de polymérisation est une fonction discontinue. Cependant elle est généralement ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue [28].

La polydispersité de l'échantillon implique l'utilisation de degrés de polymérisation moyens. Les plus utilisés sont le degré de polymérisation moyen en nombre, \bar{x}_n , et le degré de polymérisation moyen en masse, \bar{x}_w . Ils sont définis respectivement avec les Equations 2-2 et 2-3.

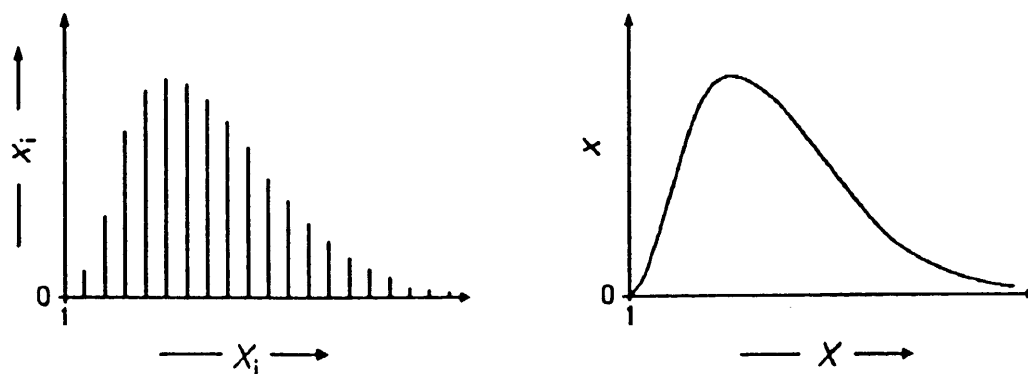


Figure 2-11: Représentation schématique de la fraction molaire x en fonction du degré de polymérisation X : à gauche: fonction discontinue; à droite: fonction discontinue ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue [28].

$$\bar{X}_n = \frac{\sum n_i X_i}{\sum n_i} \quad \text{(Equation 2-2)}$$

avec n_i : nombre de macromolécules de degré de polymérisation i .
 X_i : degré de polymérisation i d'une macromolécule.

$$\bar{X}_w = \frac{\sum w_i X_i}{\sum w_i} \quad \text{(Equation 2-3)}$$

avec w_i : fraction en poids des macromolécules de degré de polymérisation i .

Les mesures expérimentales ne permettent pas de mesurer directement le degré de polymérisation, mais elles permettent de mesurer les masses molaires des macromolécules. Pour un échantillon polydispense, il convient donc de définir des masses molaires moyennes [28,31-37]. Il existe quatre définitions de la masse molaire moyenne. Elles sont représentées à la Figure 2-12 [37].

- \bar{M}_n : masse molaire moyenne en nombre [31-37].
- \bar{M}_w : masse molaire moyenne en masse [31-37].
- \bar{M}_z : masse molaire moyenne d'ordre z , obtenue par centrifugation [31-32,36-37].
- \bar{M}_v : masse molaire moyenne obtenue par viscosimétrie [34,36-37].

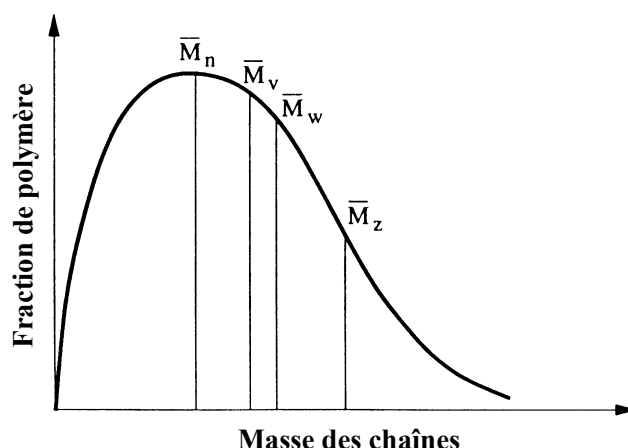


Figure 2-12: Distribution des masses molaires avec les moyennes en nombre, en masse, d'ordre z et obtenues par viscosimétrie [37].

Dans ce mémoire, nous ne présenterons que les masses molaires moyenne en nombre et en masse. Les deux autres valeurs n'ont pas été mesurées mais elles sont définies dans [31-37].

Masse molaire moyenne en nombre

La masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) est définie selon l'équation 2-4 [28,31-37]. Elle est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $n_i/\sum n_i$, représentant la fraction en nombre des espèces présentes.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{Equation 2-4})$$

avec n_i : nombre de macromolécules de degré de polymérisation i .

M_i : masse molaire d'une macromolécule de degré de polymérisation i .

\bar{M}_n est particulièrement sensible à la présence des polymères de faibles masses.

Masse molaire moyenne en masse

La masse molaire moyenne en masse (\bar{M}_w) est définie selon l'équation 2-5 [28,31-37]. Elle est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $m_i/\sum m_i$, représentant la fraction massique des espèces présentes.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (\text{Equation 2-5})$$

avec w_i : fraction en poids des macromolécules de degré de polymérisation i .

Indice de polydispersité

L'indice de polydispersité I [33-34] caractérise la dispersité de la longueur des chaînes. Il est défini selon l'équation 2-6. Ce rapport est toujours supérieur à 1.

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{Equation 2-6})$$

La polydispersité d'un polymère dépend essentiellement de sa méthode de synthèse. Les indices les plus bas sont obtenus par polymérisation ionique vivante ($I \approx 1,05$). Les polymérisations radicalaires et la polycondensation permettent d'obtenir des valeurs de polydispersité avoisinant la valeur 2. Pour la synthèse de polymères ramifiés, l'indice de polydispersité peut prendre une valeur allant de 20 à 50.

2.1.3.2 Forme d'une macromolécule

Une chaîne de polymère isolée prend une forme relativement contractée. L'ensemble des conformations possibles de la chaîne définit une sphère centrée au centre de masse de la chaîne. Cet ensemble représente la pelote statistique. Sa géométrie est caractérisée par quatre paramètres [33]:

- sa longueur étirée L : longueur développée de la chaîne
- sa longueur entre ses extrémités
- son rayon de giration
- sa projection maximale sur un axe quelconque X .

Un modèle de chaîne polymérique peut être représenté selon le schéma de la Figure 2-13. Dans ce schéma, la chaîne polymérique est composée de segments rigides articulés, les uns par rapport aux autres, par des rotules. Elles permettent à deux segments adjacents de prendre

toutes les positions possibles dans l'espace. Les segments sont tous égaux et les différentes positions ont toutes une probabilité égale. Cela constitue la théorie de la marche au hasard.

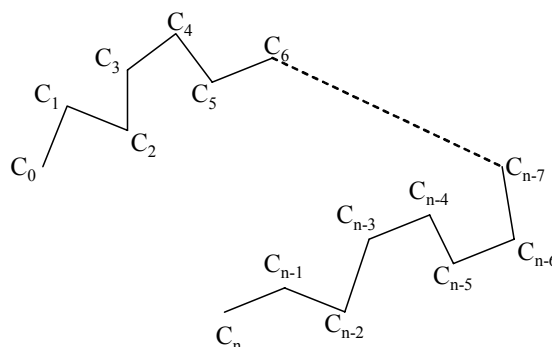


Figure 2-13: Représentation schématique d'une chaîne macromoléculaire

Dans la Figure 2-13, la chaîne est composée de n segments rigides de longueur l . Le premier atome de la chaîne correspond au point C_0 et l'atome final au point C_n .

Longueur entre les extrémités de la chaîne

Un segment rigide de la chaîne peut être représenté par un vecteur \vec{l}_i de module l . Le vecteur \vec{r} reliant le point C_0 au dernier C_n est la somme de tous les vecteurs \vec{l}_i . Il est représenté à la Figure 2-14 et est défini selon l'Equation 2-7.

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad (\text{Equation 2-7})$$

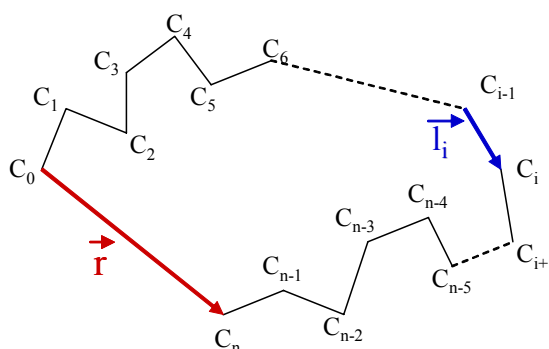


Figure 2-14: Distance entre les extrémités.

La distance entre les extrémités [28,33,37] est le module du vecteur (\vec{r}) reliant le premier au dernier noeud de la chaîne (Figure 2-14). Sa valeur est définie selon l'équation 2-8.

$$r^2 = \left(\sum_1^n \vec{l}_i \right)^2 \quad (\text{Equation 2-8})$$

En général, on calcule la distance quadratique moyenne, noté $\langle r^2 \rangle$. Elle est définie selon l'équation 2-9 [28,33,37].

$$\langle r^2 \rangle = n l^2 \quad (\text{Equation 2-9})$$

Le monomère peut former plusieurs liaisons, formant entre elles des angles de covalence θ et des angles de rotations internes ϕ_i (Figure 2-15)

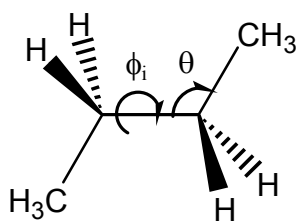


Figure 2-15: Coordonnées locales définissant la conformation d'une chaîne [33].

La distance entre les extrémités est égale à [28,33,37]:

$$\langle r^2 \rangle = n l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \phi_i \rangle}{1 - \langle \cos \phi_i \rangle} \quad (\text{Equation 2-10})$$

Pour une chaîne à rotation libre, les angles de rotation internes, ϕ_i , sont libre et peuvent prendre toutes les valeurs avec une même probabilité. Dans ce cas, $\langle \cos \phi_i \rangle = 0$ et donc, l'Equation 2-10 prend la forme:

$$\langle r^2 \rangle = n l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (\text{Equation 2-11})$$

Rayon de giration

Soit \vec{s}_i le vecteur joignant le centre de gravité C au $i^{\text{ème}}$ atome de la chaîne. Il est représenté sur la Figure 2-16 pour une meilleure visualisation.

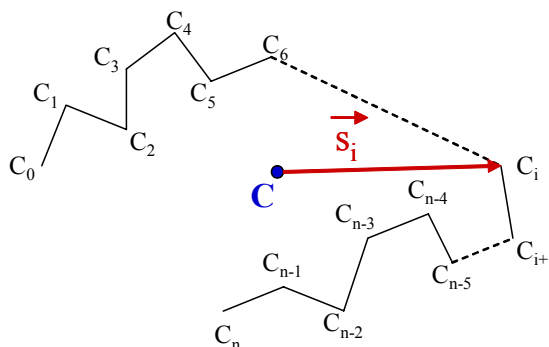


Figure 2-16: Représentation du vecteur \vec{s}_i

Le rayon de giration est la racine carrée de la distance moyenne au carré des segments au centre de gravité de l'ensemble [28,33,37].

$$r_g^2 = \frac{1}{n+1} \sum_1^n (s_i)^2 \quad (\text{Equation 2-12})$$

L'expression du rayon de giration quadratique moyen est définie selon l'Equation 2-13.

$$\langle r_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \frac{n(n+2)}{n+1} l^2 \quad (\text{Equation 2-13})$$

En considérant que n est très grand devant 1 et 2, on peut alors écrire une relation simple entre $\langle r_g^2 \rangle$ et $\langle r^2 \rangle$ [28,33,37].

$$\langle r_g^2 \rangle = \frac{1}{6} n l^2 = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \quad (\text{Equation 2-14})$$

2.2 Les plastifiants

2.2.1 Evolution des plastifiants

L'industrie européenne des bétons utilise de grandes quantités d'adjuvants chimiques (plus de 500 000 tonnes en 1998) afin d'améliorer les propriétés des bétons frais et durcis et d'élargir les applications du béton.

L'utilisation des plastifiants n'est pas récente: les romains utilisaient du sang animal et des blancs d'oeuf comme plastifiants à leur béton de chaux et de pouzzolane [2]. Au cours du treizième siècle, de l'huile de lin était ajoutée afin de rendre les bétons plus étanches à l'eau [38].

Dans la fabrication de bétons de ciment portland, les plastifiants ont été introduits pour la première fois au début des années 1930. A cette époque, la plupart des autoroutes américaines étaient constituées de trois voies et cela engendrait de nombreux accidents. Afin de prévenir le conducteur qu'il était sur la voie la plus dangereuse, on imagina de marquer la voie centrale à l'aide d'un béton coloré noir. Lors du développement de ce matériau, de grandes quantités de noir de carbone furent utilisées pour lui donner sa couleur noire. Malheureusement le béton ainsi fabriqué présentait une résistance diminuée ainsi qu'une inhomogénéité de la couleur. Le problème fut résolu par l'addition d'un dispersant: un sel de sodium de polycondensat de formaldéhyde sulfoné et de naphtalène. La couleur du béton devint remarquablement uniforme et le béton de la voie centrale des autoroutes présentait une résistance à la compression supérieure à celui des deux voies extérieures. Les chercheurs en ont conclu que l'agent dispersant n'agissait pas seulement sur le noir de carbone, mais également sur le ciment [39].

A cause du prix relativement élevé du polycondensat de naphtalène et de formaldéhyde, on a commencé à rechercher de nouveaux dispersants. A partir de la seconde moitié des années 1930, des dispersants à partir de lignosulfonates de calcium ont été développés. Ils sont obtenus à partir d'une liqueur considérée comme un déchet au cours de la fabrication de la pâte à papier. De nombreuses études sur les lignosulfonates et sur leurs combinaisons avec d'autres additifs comme le chlorure de calcium (un retardateur de prise) ont été effectuées afin d'optimiser les propriétés du mortier et du béton durci [40].

Les recherches sur l'utilisation des plastifiants débutèrent au Japon vers les années 1950 et les premières applications en 1962. Grâce à l'essor de l'industrie chimique au début des années

60, les recherches se multiplièrent et les plastifiants se diversifièrent (apparition des acides hydrocarboxyliques dans les années 50), leur qualité et leur constance de qualité s'améliorèrent sans cesse. Les allemands les découvrirent en 1964, mais ce n'est qu'en 1972, qu'ils commencèrent à les utiliser. D'autres pays suivirent cette évolution: Etats-Unis (1974), France (1975), Belgique, Suisse, etc. Les produits devinrent de mieux en mieux adaptés aux besoins de la construction moderne.

Dans le courant des années 60, une nouvelle classe de plastifiants, chimiquement différents des réducteurs d'eau alors utilisés et capables de réduire la teneur en eau jusqu'à 30%, a été développée. Les adjuvants de cette nouvelle classe ont été appelés superplastifiants ou superfluidifiants. Ils ont été introduits pour la première fois dans l'industrie en 1964 au Japon et en Allemagne [16,30]: les PNS ont été développés par un groupe de chercheurs japonais et commercialisés pour la première fois en 1963. Les PMS ont été développés en Allemagne et introduits sur le marché en 1964. Dans le courant des années 1970, les lignosulfonates ont été améliorés en traitant le produit brut afin de retirer toutes les impuretés et en sélectionnant la fraction de masse molaires les plus élevées.

Une nouvelle famille de superplastifiants est apparue au début des années 80: les polyacrylates et les polycarboxylates [6]. Ces copolymères sont synthétisés à partir de monomères d'acides acryliques et d'esters d'acrylates. Leurs performances dépendent de la nature et des proportions relatives des différents monomères utilisés lors de leur synthèse. Ces superplastifiants ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dix dernières années.

2.2.2 Interactions superplastifiants-ciment

La fluidification des bétons frais par les superplastifiants peut être expliquée par la dispersion des grains de ciments. Les superplastifiants sont considérés actuellement comme de puissants dispersants. Ils permettent d'éviter l'agglomération des particules de ciment et de libérer l'eau emprisonnée dans ces agglomérats [5].

Les mécanismes d'action des superplastifiants ont été étudiés par de nombreux auteurs [6-10] et sont représentés à la Figure 2-17. La défloculation et la dispersion des grains de ciment sont directement liées à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules. En effet, leur adsorption influence les caractéristiques physiques et chimiques des particules de ciments.

2.2.2.1 Influence des caractéristiques physiques

On a vu que les grains de ciment contiennent plusieurs phases minérales de différentes réactivités. Leur hydratation transforme la surface des particules, libérant des ions au sein de la solution et créant ainsi des charges à la surface des particules. Ces charges favorisent la floculation des particules de ciment.

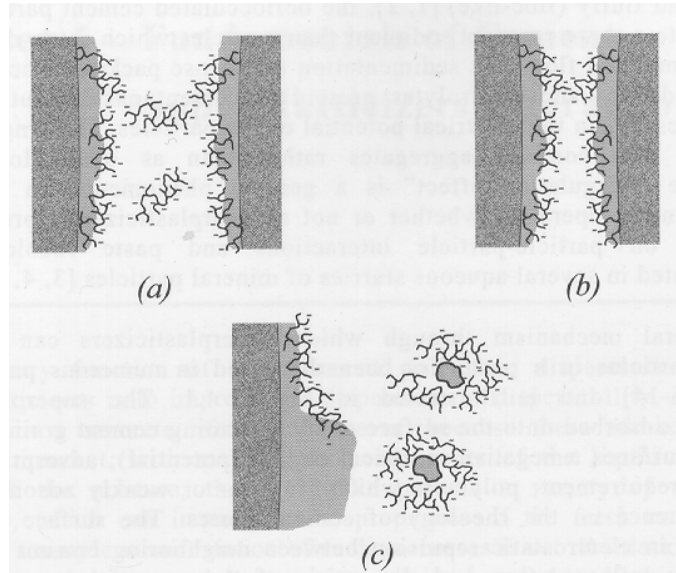


Figure 2-17: Représentation schématique des mécanismes d'action des superplastifiants : a) répulsion électrostatique d'un polymère chargé; b) répulsion stérique d'un polymère adsorbé; c) inhibition de la nucléation et de l'accroissement des produits d'hydratation dans la solution et sur la surface des particules [3].

Lorsqu'un superplastifiant s'adsorbe sur un grain de ciment, ses fonctions acides dissociées modifient les charges de surface de la particule et minimisent les interactions entre les particules par la force de répulsion (Figure 2-17a). L'évolution de la charge de surface permet de suivre l'adsorption des superplastifiants.

Les superplastifiants à l'interface eau/ciment vont également induire une force répulsive à courte distance due à l'encombrement stérique entre deux couches de polymères adsorbés sur des particules voisines (Figure 2-17b).

L'amplitude des effets stériques et l'importance relative des effets électrostatiques et stériques varient en fonction du type et des masses molaires des superplastifiants [5,41-42]. Pour les superplastifiants sulfonés (PNS et PMS), les effets électrostatiques sont prédominants [43]. Pour les polyacrylates, les effets stériques sont prédominants, en particulier pour les polymères

possédant des longues chaînes latérales hydrophiles [7]. A cause de leur faible densité de charge, l'effet électrostatique de cette classe de superplastifiants est réduit par rapport à celui des polymères sulfonés.

2.2.2.2 Influence des caractéristiques chimiques

De nombreuses études ont montré que les superplastifiants ont une adsorption sélective. En effet, les polymères sulfonés s'adsorbent préférentiellement sur les phases aluminates des ciments et entrent en compétition avec les ions sulfates dans les réactions qui contrôlent l'hydratation du C_3A [44-49]. Des observations similaires ont été faites pour les superplastifiants de type polyacrylate [6,45]. L'adsorption des superplastifiants sur les phases C_3S et C_2S est plus faible et plus lente [44-49]. Ramachandran et al. [6] montrent (Figure 2-18) l'adsorption d'un superplastifiant de type PNS sur les phases pures de ciment (C_3A , C_4AF et C_3S) pour des rapports eau/solide de 0,5. Cette figure montre que le polymère s'adsorbe préférentiellement sur les phases aluminates et peu sur les phases silicates.

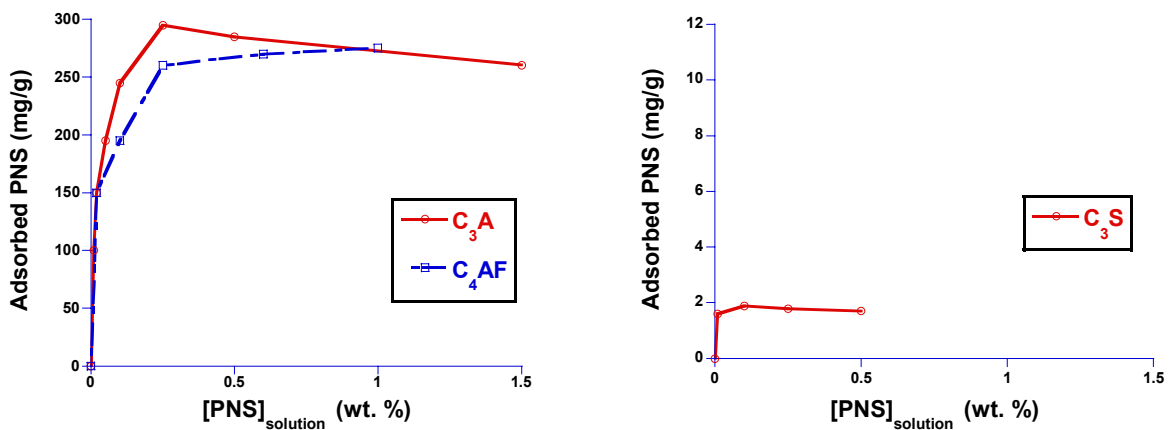


Figure 2-18: Isothermes d'adsorption d'un superplastifiant de type PNS sur les phases pures de ciment, eau/solide = 0,5 (adapté de [6])

Cette préférence d'adsorption est certainement due à la charge de surface des différentes phases minérales. En effet, des mesures de potentiel zêta ont montré que les phases aluminates présentent un potentiel zêta positif alors que les phases silicates présentent un potentiel zêta négatif [45]. L'adsorption de polyélectrolytes de charge négative s'effectue donc préférentiellement sur une surface de charge positive et donc sur les phases aluminates.

Yoshioka et al. ont également étudié l'adsorption de quatre types de superplastifiants commerciaux sur les différentes phases pures [48]. Ils ont montré qu'une plus grande quantité

de polymère s'adsorbait sur les phases aluminates (C_3A et C_4AF) que sur les phases silicates (C_3S et C_2S). Ils ont également mesuré le potentiel zêta des différentes phases minérales. Ils ont montré que les phases aluminates ont un potentiel zêta positif et les phases silicates un potentiel zêta négatif. Ils ont finalement montré qu'en présence de superplastifiants, toutes les phases minérales présentaient un potentiel zêta négatif.

Selon certains auteurs, la quantité de superplastifiant adsorbé dépend [50,51]:

- du type de ciment étudié.
- de la finesse des particules: plus les particules de ciment sont petites, plus la quantité de polymère adsorbé est grande.
- des rapports C_3S/C_2S et C_3A/C_4AF : plus ces rapports sont grands, plus la quantité de polymère adsorbé est élevée.

Khorami et al. [52] ont également étudié l'influence de la polydispersité des superplastifiants. Ils ont mesuré l'adsorption de PNS de différentes masses molaires. Ils ont montré que les PNS de plus grande masse molaire étaient fortement adsorbés sur les ciments tandis que les polymères de plus petite masse molaire restent en solution. Les espèces de plus grande masse molaire ont également une plus grande influence sur la rhéologie des pâtes de ciments [50].

Plusieurs types de superplastifiants sont connus pour ralentir la nucléation et le développement des produits d'hydratation. Le mécanisme en jeu est représenté à la Figure 2-17c. La couche de polymère adsorbé bloque le développement des hydrates sur la surface des particules réactives et dans la solution. Plusieurs auteurs [3,53] ont également reporté que ces superplastifiants n'agissaient pas directement sur la dispersion des particules. Ils contrôlent cependant la vitesse d'hydratation et influencent la morphologie des hydrates formés.

2.2.2.3 Influence sur l'hydratation des ciments

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de différents superplastifiants sur l'hydratation des phases pures de ciment. Ils ont montré que les PNS et PMS retardent l'hydratation de la phase de C_3A [6]. D'autres auteurs ont également montré que ces polymères retardent l'hydratation des phases silicates, bien que leurs effets soient plus modérés que ceux induits sur les phases aluminates [6].

Bien que le ciment soit un système beaucoup plus complexe à analyser, l'hydratation du ciment est retardée de la même façon que les phases pures.

2.2.2.4 Superplastifiants consommés

Flatt et Houst [54] ont décrit schématiquement les interactions et l'état des superplastifiants dans les suspensions de ciment. Ils ont divisé la quantité de superplastitifant ajouté à la suspension de ciment en trois catégories:

- Catégorie 1: le superplastifiant est consommé par les réactions d'hydratation, notamment au cours de la formation du C-S-H et de l'AF_t. Cette fraction de polymère peut interagir avec différents produits d'hydratation pour former une phase organo-minérale (POM) [53]. Elle n'est alors plus disponible pour la dispersion des agglomérats de ciment.
- Catégorie 2: le superplastifiant s'adsorbe à la surface des particules. Cette fraction de polymère est la plus importante pour la dispersion des grains de ciment, cependant il est difficile de la mesurer.
- Catégorie 3: si suffisamment de polymère a été ajouté pour saturer la surface, le superplastifiant ne peut pas s'adsorber et reste en solution.

L'adsorption des superplastifiants est souvent mesurée par déplétion. Cette méthode consiste à mesurer la quantité de polymère avant et après contact avec le ciment. Cette analyse donne donc une indication de la quantité de polymère consommée par la formation de la POM et par l'adsorption. Cette méthode ne peut donc pas distinguer les fractions 1 et 2. A moins d'utiliser des poudres modèles non réactives ou un recouvrement total de la surface des particules, il n'est pas possible d'évaluer correctement le pouvoir dispersant d'un superplastifiant, puisque ce dernier est principalement lié à la quantité de polymère adsorbé.

Une addition retardée du superplastifiant peut cependant diminuer la consommation de polymère, en particulier pour les polyélectrolytes linéaires, qui sont piégés dans la POM et qui ne contribuent donc plus à la dispersion. L'addition retardée a moins d'influence sur les polymères possédant de longues chaînes latérales qui s'étendent en solution [54].

2.2.3 Etude sur les poudres modèles.

Comme on l'a vu, les ciments sont des poudres complexes comportant différentes phases. Les compositions minéralogique et chimique des différentes fractions granulométriques peuvent

être également différentes. Certains ciments peuvent aussi contenir des additions minérales, telles que les fumées de silice, les cendres volantes, les laitiers, etc. Les ciments ont des teneurs en C_3A variables. L'importance de la réactivité de C_3A sur la rhéologie des pâtes de ciment est bien connue. Au cours de l'hydratation du matériau, la surface des particules et la composition chimique de la solution changent au cours du temps, entre le mélange de l'eau et du ciment et son durcissement. Les suspensions de ciment forment donc un système extrêmement complexe, rendant l'étude des interactions ciment/superplastifiant très difficile.

Formant des systèmes moins complexes et mieux définis, les poudres modèles ont été utilisées à la place du ciment pour étudier les interactions avec les superplastifiants [55-64]. Des études sur la silice amorphe et sur l'oxyde de titane ont montré que l'adsorption du PNS est fortement influencée par le pH de la suspension [58-60]. En effet, elle est maximum pour un pH égal à 3 mais elle est négligeable pour les pH alcalins. Ce comportement peut être expliqué par la variation de charge de surface des particules. L'oxyde de titane a son point isoélectrique aux alentours de 6. Pour des pH inférieurs à cette valeur, la particule a une charge de surface positive; pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface de la particule est chargée négativement. Le PNS étant un polyélectrolyte anionique comme la plupart des superplastifiants, il s'adsorbe peu sur des particules dont la surface est chargée négativement à cause des répulsions électrostatiques. Cela explique donc que l'adsorption du PNS dépende du pH. A cause de l'importance de ces interactions, il est préférable pour une meilleure représentation que la poudre modèle ait une charge de surface semblable à celle du ciment.

De nombreuses autres poudres ont été étudiées, comme les α -alumine, le trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, le gypse, le kaolin, le graphite, la portlandite, l'attapulgitite et le carbonate de calcium ($CaCO_3$) [55,56,58,60-61].

Le potentiel zêta (défini à la Section 5.2, page 117) de suspensions de ciment a été mesuré par différents auteurs [65-69]. Selon le type de ciment, sa valeur varie de faiblement positif à faiblement négatif. Le ciment est proche de son point isoélectrique (pH pour lequel la charge de surface est nulle). Les poudres modèles devraient donc avoir un potentiel zêta similaire à pH 12-13.

Si l'on considère uniquement le critère de la charge de surface, il est possible d'utiliser n'importe quelle poudre à condition de l'étudier à un pH proche de son point isoélectrique.

Cependant, le pH peut influencer la conformation et la stabilité chimique du polymère. Le modèle représentant le mieux les suspensions de ciment doit répondre aux critères suivants:

- avoir un point isoélectrique entre pH 12 et 13.
- avoir des propriétés de surface proche de celles du ciment.
- avoir une faible réactivité afin que le système soit stable pendant le temps nécessaire aux mesures.

Comme toutes les poudres étudiées précédemment présentent un potentiel zêta fortement négatif à pH élevé, elles ne remplissent pas entièrement les critères exigés pour le modèle. Bien que ces suspensions puissent fournir certaines informations utiles concernant l'adsorption des polymères, elles ne sont pas représentatives des suspensions de ciment.

Dès 1996, Flatt et al. [62-64] ont étudié un système répondant aux exigences du modèle. Les poudres choisies sont l'oxyde de magnésium (MgO) «dead burnt» et de l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂). Leur point isoélectrique est respectivement de 12.4 et de 12 [70]. Des mesures d'adsorption de superplastifiants sur ces poudres et sur des ciments ont été réalisées ainsi que des mesures rhéologiques. Les tendances obtenues à partir des poudres modèles sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les ciments. L'oxyde de magnésium semble donc prometteur comme poudre modèle.

2.3 Stabilité colloïdale des suspensions

De nombreuses interactions influencent les propriétés rhéologiques d'une suspension. Elles sont elles-mêmes gouvernées par différents paramètres: la fraction volumique de la phase solide, la vitesse de cisaillement, la force ionique, la forme et la taille des particules, la température, le coefficient de friction, la viscosité et la composition du fluide interstitiel, la densité des particules ainsi que les forces externes (comme la force de gravité).

Coussot et Ancey [71] ont décrit les principaux types d'interactions pour une suspension de particules monodisperses: les effets Browniens, les forces colloïdales, les forces visqueuses et les effets de contacts. Ils ont établi un diagramme conceptuel de prédominance des interactions en fonction des fractions volumiques de la phase solide et de la vitesse de cisaillement appliquée à la suspension (Figure 2-19). Dans ce schéma, les autres paramètres,

qui exercent une influence sur la rhéologie de la suspension, sont supposés constants. Leurs variations induisent un déplacement des courbes de transition.

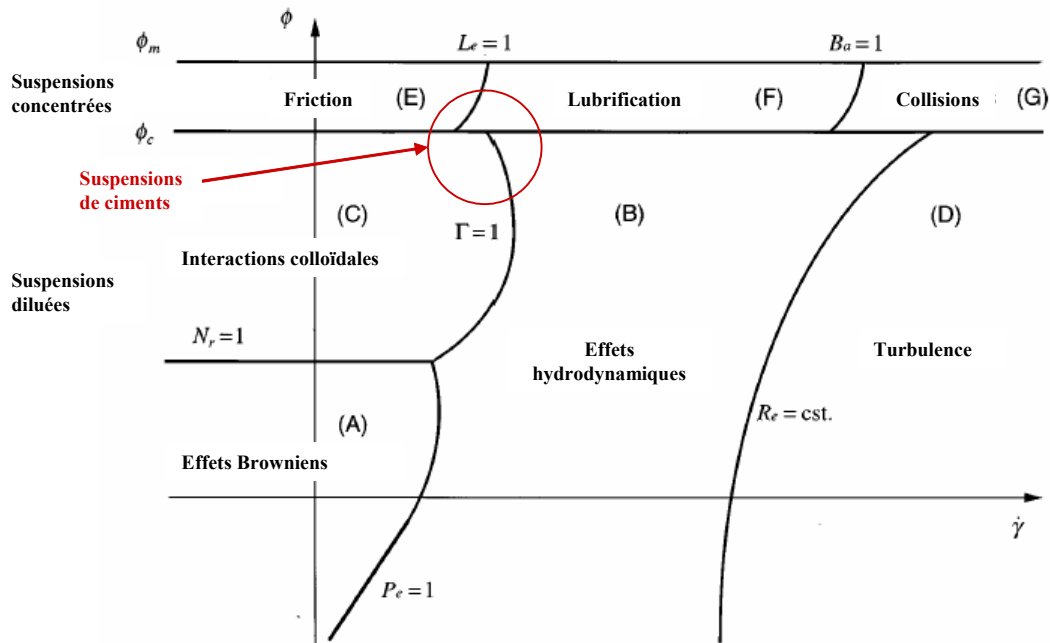


Figure 2-19: Classification conceptuelle des régimes rhéophysiques d'une suspension en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique en solide (échelles logarithmiques). Les autres caractéristiques de la suspension sont fixes [71].

Coussot et Ancy [71] ont développé ce modèle conceptuel afin de mieux définir les suspensions concentrées. Ils suggèrent simplement qu'elles correspondent à une suspension dans laquelle les interactions colloïdales ou les contacts dominent. Les suspensions sont donc considérées comme concentrées lorsque les interactions particulières sont prédominantes dans le comportement rhéologiques de la suspension.

Ce type de comportement est observé sur des suspensions de silice et d'argile à de très faibles fractions solides (environ 0,1%) [71]. En pratique, les suspensions de ciment possèdent en général un rapport eau/ciment compris entre 0,3 et 0,6 (fraction volumique solide comprise entre 35 et 51%). Nous pouvons donc supposer que les forces colloïdales et les contacts jouent un rôle important sur le comportement des suspensions de ciments.

De plus, le diagramme conceptuel de Coussot et Ancy a été établi pour des particules monodisperses. Cependant une modification d'un paramètre de la suspension peut influencer les limites des différents domaines. Par exemple, la transition entre les régimes (A) ou (C) et le

régime (B) va être déplacé vers les faibles vitesses de cisaillement (vers la gauche du diagramme) pour des particules de plus grande taille [71].

Les particules de ciments ne sont pas des particules colloïdales. Elles sont donc peu ou pas sensibles aux mouvements browniens.

Les ciments possèdent également une large distribution de taille de particules. Les particules de ciments sont probablement réparties sur plusieurs régimes décrits par ce diagramme, en particulier, les régimes de friction, d'interactions colloïdales, de lubrification et d'effets hydrodynamiques. Ces différentes interactions jouent probablement un rôle important sur le comportement des pâtes de ciment, des mortiers et bétons frais sous contraintes de cisaillement.

Chacun de ces régimes est gouverné par différentes forces d'interactions. Les forces gouvernant les interactions colloïdales sont décrites dans la section 2.3. Les forces gouvernant les effets hydrodynamiques sont générés par le mouvement relatif particule/solvant. Elles sont décrites en détails dans [72-73]. Les régimes de friction et de lubrification sont décrits dans les paragraphes suivants.

Lorsqu'une faible vitesse de cisaillement est appliquée, le régime rhéophysique de la suspension est décrit dans le domaine (E) de la Figure 2-19. Dans ce domaine, les forces de friction sont les forces prédominantes. Elles vont entraîner une attraction des particules entre elles et les particules vont entrer en contact les unes avec les autres. Lors du rapprochement des particules, la force dominante est la force normale induite par la pression du fluide. Dans le cas de particules sphériques, elle peut s'écrire selon l'Equation 2-15 [71]:

$$F = -\mu_0 \left(\frac{3\pi r^2}{8h} \right) V \quad (\text{Equation 2-15})$$

Lorsque h tend vers zéro, la force F tend vers l'infini. Cela signifie qu'une force de répulsion se développe lorsque la distance de séparation des deux particules est trop petite (lorsque h tend vers 0), empêchant tout contact direct entre les surfaces des particules. Les particules sont lubrifiées par une fine couche de fluide. Deux particules sont donc considérées en contact l'une avec l'autre lorsque la distance h est approximativement égale à la rugosité de la particule.

Dans une suspension concentrée, les nombreux contacts entre les particules vont induire la formation d'un réseau de particules en contact les unes avec les autres, empêchant ainsi le mouvement des particules.

En augmentant la vitesse de cisaillement, les forces de répulsion due à la pression du fluide vont augmenter et empêcher les particules d'entrer en contact les unes avec les autres. Il faudra apporter suffisamment d'énergie afin de casser le réseau des particules [transition de (E) vers (F)].

En augmentant encore la vitesse de cisaillement appliquée à la suspension, le mouvement du fluide augmente les forces de répulsion qui deviennent alors plus grandes que les forces d'attraction [domaine (F)]. Elles empêchent ainsi tout contact des particules. Toutes les particules sont donc enveloppées par une couche de fluide, qui joue ainsi le rôle de lubrifiant. La suspension se comporte de nouveau comme un fluide Newtonien.

En appliquant une faible vitesse de cisaillement [domaine (E)], les effets de contact lors du malaxage des bétons seront plus nombreux que dans une suspension de ciment. Ils dépendent de la fraction volumique et de la taille des granulats. Une plus grande force de cisaillement sera donc nécessaire pour détruire le réseau formé par les granulats en contact. Sur la Figure, cela correspond à un dépassement de la transition des domaines (E) et (F) vers la droite.

2.3.1 Sédimentation

Dans un liquide newtonien, toutes les particules ont tendance à sédimenter sous l'action de la gravité. La sédimentation s'effectue sous l'action de trois forces, représentées à la Figure 2-20:

- la force de gravité, mg .
- la poussée engendrée par le fluide déplacé, $m'g$.
- les forces de friction, f_v dues à la résistance du fluide environnant la particule.
- les forces de frictions entre particules.

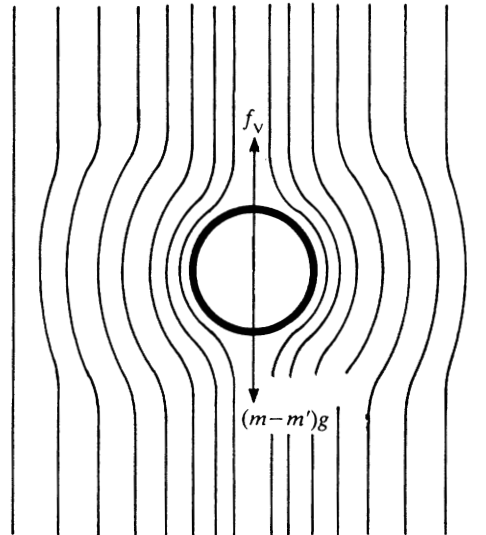


Figure 2-20: Forces s'exerçant lors de la sédimentation d'une particule sous l'action de la gravité.

En milieu dilué, la loi de Newton peut donc prendre la forme suivante:

$$mg - m'g - f_v = m \frac{du}{dt} \quad (\text{Equation 2-16})$$

avec g : accélération due à la gravité.
 u : vitesse au temps t

Pour une particule de forme assez régulière, la force de friction est donnée par la relation $f_v = Bu$ et pour une particule sphérique de rayon r , la constante B peut prendre la forme $B = 6\pi\eta_s r$, avec η_s est la viscosité du liquide. A l'état stationnaire, l'équation 2-16 peut donc s'écrire sous la forme:

$$(\rho_p - \rho_s) \times \frac{4\pi g r^3}{3} = 6\pi\eta_s r u_t \quad (\text{Equation 2-17})$$

avec ρ_s : masse volumique du liquide.
 ρ_p : masse volumique de la particule

donc, la vitesse de sédimentation est définie selon l'équation 2-18:

$$u_t = \frac{2(\rho_p - \rho_s)gr^2}{9\eta_s} = V_0 \quad (\text{Equation 2-18})$$

L'équation 2-18 indique que la vitesse de sédimentation est proportionnelle à la taille de la particule.

Pour les suspensions concentrées, la sédimentation est également affectée par les interactions hydrodynamiques engendrées par les particules voisines. La vitesse moyenne de sédimentation $\langle V \rangle$ pour de telles suspensions peut être décrite par une expression de la forme:

$$\langle V \rangle = V_0 (1 + \alpha \phi_p + \beta \phi_p^2 + \dots) \quad (\text{Equation 2-19})$$

avec V_0 : vitesse de sédimentation d'une particule isolée.

α : coefficient, pouvant être obtenu à partir de la résolution des équations de Stokes pour une paire de particules interagissant. Cependant, la résolution de ces équations étant tellement complexes, seul α possède une solution analytique à l'heure actuelle, valable uniquement pour des particules sphériques [72].

ϕ_p : fraction volumique des particules.

2.3.2 Les forces interparticulaires

2.3.2.1 Les forces de dispersion ou forces de van der Waals

Dans le courant du XIX^{ème} siècle, les forces de dispersion ont été découvertes lors d'observations microscopiques de suspensions colloïdales. Les particules ont tendance à former des agglomérats à la suite de collisions, induites par le mouvement Brownien. Cela indique la présence de forces d'attraction entre les particules. Ces forces sont connues sous le nom de forces de van der Waals.

Les forces de van der Waals sont la somme de trois forces: les forces de Keesom, les forces de Debye et les forces de London [74]. Ces trois forces sont définies pour les molécules.

$$F_{vdW} = F_{Keesom} + F_{Debye} + F_{London} \quad (\text{Equation 2-20})$$

Les forces de Keesom ou l'effet d'orientation

Dans un système de deux dipôles permanents (H₂O par exemple), l'interaction résultante des champs électriques créés est soit attractive lorsque les dipôles sont soit antiparallèles ou soit répulsive lorsque les dipôles sont parallèles. Lorsque l'on augmente la température, on

augmente les mouvements des dipôles, perturbant ainsi leur alignement mutuel. Cela entraîne la disparition des forces de Keesom.

Les forces de Debye - les effets d'induction

Les forces de Debye nécessitent la présence d'au moins un dipôle permanent. Ce dernier peut induire un moment dipolaire dans le nuage électronique d'un atome ou d'une molécule voisine. Les moments dipolaires (hautes fréquences) ainsi créés peuvent se coupler aux oscillations (basses fréquences) du dipôle permanent. Ces énergies d'interactions dipôle permanent/dipôle induit représentent les forces de Debye. Ces forces sont indépendantes de la température et elles sont toujours attractives.

Les forces de London - Les effets de dispersion

Les forces de London résultent d'une interaction entre un dipôle temporaire sur une molécule et un dipôle induit sur une molécule voisine. L'énergie d'interaction entre deux molécules A et B à la distance R l'une de l'autre est donnée par l'équation de London (Equation 2-21):

$$V_{\text{int}}(R) = -\frac{3}{4} \bar{h} \omega_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{Equation 2-21})$$

avec la longueur R_0 et la fréquence ω_0 définies selon les équations:

$$R_0^6 = \frac{\alpha_A^0 \alpha_B^0}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad \text{et} \quad \omega_0 = \frac{2 \left(\frac{e}{\sqrt{m_e}} \right)}{\sqrt{\left(\frac{\alpha_A^0}{N_A} \right)} + \sqrt{\left(\frac{\alpha_B^0}{N_B} \right)}}$$

avec α_A^0 : polarisabilité à fréquence nulle de la molécule A

N_A : nombre d'électrons de la molécule A

e : charge d'un électron

m_e : masse d'un électron

ϵ_0 : permittivité du vide

$\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$ avec h : constante de Plank

Les forces de London sont des forces importantes dans les conditions expérimentales normales. Lors de l'étude des interactions d'un grand groupe de molécules, les forces de dispersion de London dominent les forces de Keesom et de Debye. Cela peut s'expliquer par le

fait que les interactions de London s'additionnent par paires, augmentant ainsi leur énergie. Cette théorie a été développée en 1937 par Hamaker pour les particules.

Théorie d'Hamaker:

En 1937 [72,75], Hamaker proposa une théorie expliquant le phénomène de la coagulation macroscopique. Les forces intermoléculaires à longue distance entre deux particules décrites par London peuvent conduire à des forces attractives à longue distance. Pour deux particules, l'énergie d'interaction est obtenue en effectuant la somme des énergies d'interactions de chacune des molécules de la particule avec l'autre particule. Chacune de ces interactions est également la somme des énergies d'interactions de cette molécule avec chacune des molécules de l'autre particule. Le calcul proposé par Hamaker se résume à une double somme d'interactions de chaque molécule d'une particule avec chaque molécule de l'autre particule. Cette théorie est appelée la méthode d'addition d'Hamaker. Pour de mieux comprendre cette méthode de calcul, considérons un ensemble de N molécules aux positions R_i ($i=1, 2, 3, \dots, N$). La distance de séparation des molécules i et j est R_{ij} , définie selon l'équation 2-22:

$$R_{ij} = | R_j - R_i | \quad \text{(Equation 2-22)}$$

L'énergie d'interaction du système défini par les N molécules est calculé selon la méthode d'addition d'Hamaker, est donnée dans l'équation 2-23:

$$V_{\text{int}}^{1,2,\dots,N} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V_{\text{int}}^{ij}(R_{ij}) \quad \text{(Equation 2-23)}$$

avec $V_{\text{int}}^{ij}(R_{ij})$ est l'énergie d'interaction des molécules i et j séparées par une distance R_{ij} en l'absence de toute autre molécule.

L'énergie d'interaction V se réduit à un produit de deux termes: la constante de Hamaker A et un facteur géométrique H . La constante de Hamaker dépend des propriétés optiques des particules, du matériau les constituant et du milieu continu les séparant. Le facteur géométrique dépend de la morphologie des particules qui interagissent.

La Figure 2-21 représente deux particules sphériques de rayon respectif a_1 et a_2 et pour une distance de séparation R entre les centres des deux particules.

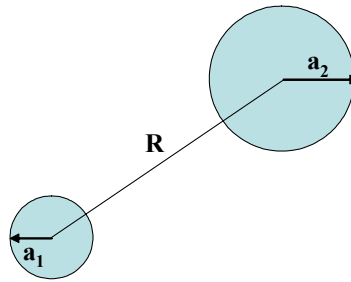


Figure 2-21: Représentation de deux particules sphériques

Dans ce cas, l'équation prend la forme suivante:

$$V_A(R) = -AH_{(a_1, a_2, R)} \quad (\text{Equation 2-24})$$

avec

$$H_{(a_1, a_2, R)} = \frac{1}{6} \left[\frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right]$$

Cette théorie possède des limitations. En effet, elle présume que chacun des dipôles d'une particule interagit avec chacun des dipôles de l'autre particule sans aucune interaction des autres dipôles. Elle est donc limitée par les effets de plusieurs corps, de retardation et d'écrantage.

En suspension

Dans les suspensions, les particules ne sont pas entourées de vide comme il est supposé dans l'équation 2-23. Elles sont entourées d'un milieu liquide, dont les molécules interagissent avec les molécules constituant la particule. Ces interactions supplémentaires peuvent diminuer considérablement la valeur de V_A (Equation 2-24).

Pour deux particules sphériques 1 et 2 et pour une distance de séparation R dans un solvant 3, l'énergie d'interactions prend la forme suivante:

$$V_A(R) = -A_{132}H_{(a_1, a_2, R)} \quad (\text{Equation 2-25})$$

Avec A_{132} : constante d'Hamaker effective, pouvant être approximée par la relation

$$A_{132} \approx (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2})$$

$H_{(a_1, a_2, R)}$: fonction positive de la géométrie du système, indépendante de la composition des particules 1 et 2.

2.3.2.2 Les forces électrostatiques

2.3.2.2.1 Suspensions colloïdales

En présence d'eau, la surface des particules de ciment va se transformer, libérant des ions au sein de la solution et créant ainsi des charges à la surface des particules. Une répulsion ou une attraction entre les particules peut se produire en fonction des charges générées.

L'interface ainsi chargée attire les ions et les particules de charges opposées. Cependant, le mouvement Brownien s'oppose à cette attraction. Une description de ces deux zones est généralement donnée par le modèle de la double couche de Gouy et Chapman. Ce modèle est décrit schématiquement à la Figure 2-22.

On considère qu'au voisinage de la surface, il existe une première couche, appelée couche compacte ou de Stern, dans laquelle les ions sont liés à la surface. Ces liaisons sont suffisamment fortes pour ne pas être affectées par le mouvement Brownien. Cette zone peut être représentée par un condensateur dans lequel le potentiel décroît linéairement avec la distance de la surface.

La région allant de la couche de Stern à la solution globale définit une seconde couche, la couche diffuse. Les ions se trouvant dans cette zone sont affectés par la charge de surface de la particule ainsi que par le mouvement Brownien. A l'extérieur de la couche de Stern, le potentiel continue à décroître, mais de manière non-linéaire.

La succession de la couche de Stern et la couche diffuse constitue le double couche de Gouy et Chapman.

La distribution des ions dans la couche diffuse est décrite par le modèle de Boltzmann, qui lie la concentration locale des ions au potentiel local.

L'équation de Poisson est utilisée afin de déterminer l'évolution de ces paramètres par rapport à la distance de la face extérieure de la couche de Stern

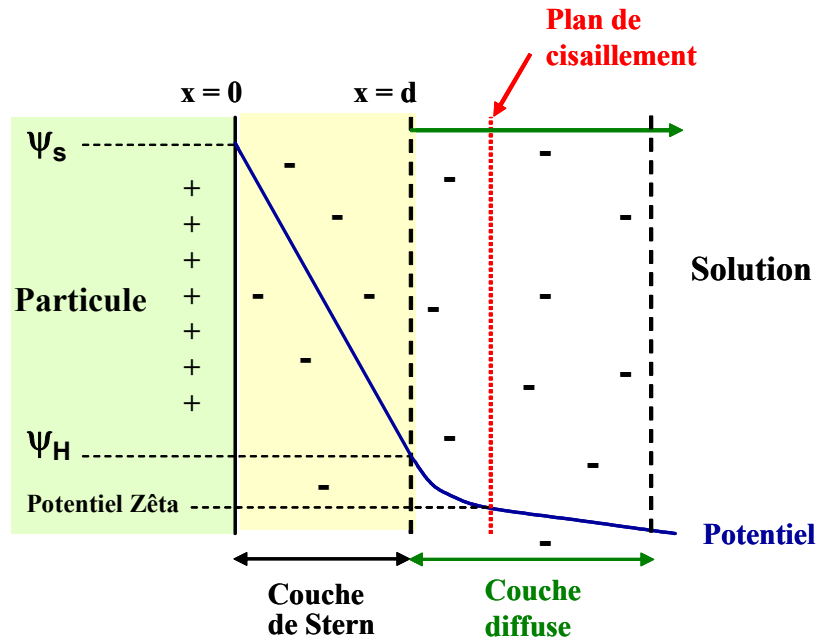


Figure 2-22: Double couche de Gouÿ et Chapman. ψ_s est le potentiel à la surface de la particule et ψ_H est le potentiel du plan où la couche diffuse commence (également appelé plan de Helmholtz extérieur [72]).

La combinaison de l'équation de Boltzmann et de Poisson permet de décrire l'évolution du potentiel électrostatique selon l'équation 2-26 [75]:

$$\nabla^2\psi = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_{k=1}^N z_i c_i^b \exp\left(\frac{e z_i}{k_B T} \psi\right) \quad (\text{Equation 2-26})$$

- avec:
- ε_0 : permittivité du vide
 - ε : constante diélectrique relative du milieu
 - z_i : valence de l'espèce ionique i
 - c_i^b : concentration de l'espèce ionique i dans la solution
 - k_B : constante de Boltzmann
 - T : température
 - e : charge d'un électron
 - ψ : potentiel électrostatique

Pour un point de la double couche situé à une distance x , où $d \leq x$ (Figure 2-22), la solution de l'Equation de Poisson-Boltzmann peut s'écrire selon l'Equation 2-27 [72].

$$\tanh\left(\frac{z_i e \psi}{4k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{z_i e \psi_s}{4k_B T}\right) \exp[-\kappa(x - d)] \quad (\text{Equation 2-27})$$

Pour les très faibles potentiels, l'approximation $\tanh(x) = x$ peut être effectuée et l'Equation 2-27 s'écrit :

$$\psi = \psi_s \exp[-\kappa(x - d)] \quad (\text{Equation 2-28})$$

Approximation de Debye-Hückel

Si l'énergie électrique est petite par rapport à l'énergie thermique ($|ez_i \psi| < kT$), il est possible de linéariser la fonction exponentielle de l'Equation 2-26. On obtient alors [72]:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left[\sum_{k=1}^N z_k e c_k^b - \sum_{k=1}^N \frac{z_k^2 e^2 c_k^b}{k_B T} \psi \right] \quad (\text{Equation 2-29})$$

La première somme doit être égale à zéro afin de préserver l'électroneutralité de la solution. On obtient alors l'Equation 2-30 [72].

$$\nabla^2 \psi = \left| \frac{\sum_{k=1}^N z_k^2 e^2 c_k^b}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right| \psi = \kappa^2 \psi \quad (\text{Equation 2-30})$$

avec κ : paramètre de Debye-Hückel défini par l'Equation 2-31 [72].

$$\kappa = \left[\frac{\sum_{k=1}^N e^2 z_k^2 c_k^b}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 2-31})$$

La longueur de Debye (κ^{-1}), également appelée épaisseur de la double couche, représente la distance pour laquelle le potentiel décroît de $1/e$ par rapport au potentiel de surface (e : base des logarithmes naturels). Elle est définie selon l'équation 2-32:

$$\kappa^{-1} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{\sum e^2 z_i^2 c_i^b} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 2-32})$$

Surface Plane

Pour une surface plane et un électrolyte symétrique binaire, KCl par exemple, l'équation 2-26 prend la forme suivante [75]:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{2ez_i}{\varepsilon\varepsilon_0} c_i^b \sinh\left(\frac{ez_i \Psi}{k_B T}\right) \quad (\text{Equation 2-33})$$

La solution exacte de l'Equation 2-33 est la suivante [75]:

$$\Psi = 2 \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh\left(\frac{\Psi_s}{4}\right)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh\left(\frac{\Psi_s}{4}\right)} \right] \quad (\text{Equation 2-34})$$

avec: $\Psi = ez\psi/k_B T$
 Ψ_s : potentiel de surface

La charge de surface, q, est définie par l'Equation 2-35 [75].

$$q = 2(2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T c_i^b)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{1}{2}\Psi_s\right) \quad (\text{Equation 2-35})$$

L'approximation de Debye-Hückel peut être appliquée lorsque les potentiels sont faibles (inférieur à 25 mV), l'Equation 2-32 prend alors la forme suivante:

$$\Psi = \Psi_s e^{-\kappa x} \quad (\text{Equation 2-36})$$

Pour deux surfaces planes identiques, la force répulsive par unité de surface peut être calculée à partir de l'Equation 2-37 [75].

$$F = k_B T \sum_1^n c_i^b \left[\exp\left(-\frac{ez_i \Psi_0}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Equation 2-37})$$

Avec : Ψ_0 : potentiel au plan médian

Pour les faibles potentiels, l'Equation 2-37 peut s'écrire sous la forme [75]:

$$F = \frac{e^2 z_i^2 c_i^b}{k_B T} \psi_0^2 \quad (\text{Equation 2-38})$$

En négligeant les interactions entre les surfaces planes et en additionnant les potentiels calculés de deux surfaces planes isolées, on obtient l'Equation 2-39.

$$F = 64k_B T c_i^b \tanh^2\left(\frac{\Psi_s}{4}\right) \exp[-\kappa R] \quad (\text{Equation 2-39})$$

L'Equation 2-39 n'est valide que si la distance de séparation des deux surfaces planes est grande par rapport à la longueur de Debye.

Surface sphérique

L'Equation 2-26 reste valide pour la couche diffuse d'une double couche autour d'une particule sphérique. Cependant, l'opérateur de Laplace a une forme différente pour une géométrie sphérique. La relation s'écrit selon l'Equation 2-40 [75].

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{k=1}^N z_k c_k^b \exp\left(\frac{e z_k}{k_B T} \psi \right) \quad (\text{Equation 2-40})$$

Pour une distance $x = r$, le potentiel ψ sera égal au potentiel de surface (ψ_s). Lorsque x tend vers l'infini, le potentiel ψ tend vers zéro.

Pour un électrolyte symétrique $z:z$, l'équation 2-40 prend la forme suivante [75].

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{2e z_i c_i^b}{\epsilon \epsilon_0} \sinh\left(\frac{e z_i}{k_B T} \psi \right) \quad (\text{Equation 2-41})$$

Cependant, cette équation ne peut se résoudre qu'en passant par l'approximation de Debye-Hückel, qui est valable pour des potentiels de faibles valeurs.

Pour une particule de rayon r , possédant une couche de Stern d'épaisseur d , la solution de l'Equation 2-41 est [75]:

$$\psi = \psi_H \frac{a}{x} \exp[-\kappa(x - a)] \quad (\text{Equation 2-42})$$

avec: ψ_H : potentiel au plan de Helmholtz extérieur
 $a = r + d$

La force de répulsion par unité de surface peut être calculée à partir de l'équation précédente et peut s'écrire selon l'Equation 2-43 [75].

$$F \approx \pi \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{k_B T}{e z_i} \right)^2 \Psi_s^2 \frac{1 + \kappa(R + 2a)}{\left(\frac{R}{2a} + 1 \right)^2} \exp(-\kappa R) \quad (\text{Equation 2-43})$$

Pour les deux types de surfaces, la portée des potentiels est fortement influencée par la concentration ionique en solution. Plus la concentration ionique est importante, plus la distance à laquelle les particules perçoivent la répulsion électrostatique diminue.

2.3.2.2.2 Suspensions de ciment

Constante d'Hamaker

Flatt et Bowen [76] ont montré que la distribution des différentes espèces ioniques des suspensions de ciment peut être utilisée pour calculer la charge et la concentration d'un électrolyte symétrique équivalent. Dans les régions où le potentiel est négatif (de 0 jusqu'à -30 mV), le calcul mène à une solution équivalente correspondant à un électrolyte 1:1. Dans les régions où le potentiel est positif (de 0 jusqu'à 10 mV), la solution prend la forme d'un électrolyte 3:3. Pour des potentiels de surfaces allant de -30 à 10 mV, les forces de répulsions électrostatiques sont relativement bien décrites par l'approximation de Debye-Hückel.

Flatt [77] a également estimé les constantes d'Hamaker pour le ciment à l'aide des valeurs de différents minéraux, tels que le mica, la silice amorphe, l'oxyde de magnésium, la calcite, le quartz. Ces minéraux ont été sélectionnés pour leurs similarités avec les phases du ciment. Les forces mises en jeu entre les particules de ciment dans une gamme de taille de 0,4 μm à 50 μm peuvent être approximées de façon satisfaisante. Les interactions sont proportionnelles au rayon harmonique moyen et inversement proportionnelles au carré de la distance de

séparation. Dans la plupart des cas, les forces attractives maximales peuvent être estimées à l'aide de l'Equation 2-44.

$$\frac{dH_{(a_k, a_1, R)}}{dR} \cong \frac{\bar{a}}{12R^2} \quad (\text{Equation 2-44})$$

avec: \bar{a} : rayon harmonique moyen de deux particules interagissant, défini par

$$\bar{a} = \frac{2a_k a_1}{a_k + a_1}$$

R: distance de séparation

Si la distance de séparation h est au minimum deux fois plus grande que l'épaisseur de la couche hydratée, les forces de dispersion peuvent être calculées avec les propriétés du coeur non hydraté des particules. L'approche proposée dans [77] est particulièrement valable pour les ciments dispersés par des superplastifiants. Cependant, ces évaluations quantitatives des forces interparticulaires sont limitées par la nature du ciment, essentiellement par la forme irrégulières et la composition multiminérale des grains de ciment et par les réactions d'hydratation.

Potentiel zêta

Le potentiel électrostatique de surface est une autre caractéristique importante des suspensions de ciment pour l'adsorption des superplastifiants. Sa valeur est proche de zéro dans les suspensions fortement alcalines (pH élevé). Les potentiels proches du point isoélectrique (pH pour lequel le potentiel zêta est égal à zéro) sont difficiles à mesurer. Des valeurs légèrement positives ou négatives peuvent être trouvées dans la littérature [65-69] et dépendent de la composition du ciment.

Nägele [65-67] a mesuré le potentiel zêta de suspensions de différents ciments. Il a trouvé que le potentiel zêta dépend de la composition du ciment, du pH auquel le potentiel est mesuré et de la concentration des ions Na^+ et K^+ dans la solution. Il a également montré que la présence de Ca^{2+} influence le potentiel zêta. En effet, les ions calcium s'adsorbent à la surface des grains de ciment et augmentent leur charge de surface et donc le potentiel zêta mesuré [65]. Les ions sulfates n'ont pas d'influence sur le potentiel zêta [68].

2.3.2.3 Les forces stériques

Les polymères adsorbés à la surface limitent la distance d'approche des particules, évitant ainsi les séparations faibles pour lesquelles les forces de van der Waals dominent. Cette stabilisation est qualifiée stérique.

Les polymères doivent avoir une affinité suffisante pour la particule afin de s'adsorber à sa surface. Bien que les interactions entre le polymère et la particule soient généralement de faibles énergies ($< 1 k_B T$), le polymère s'adsorbe en plusieurs endroits aléatoires le long de sa chaîne, multipliant ainsi le nombre d'interactions. Toutes ces liaisons permettent une bonne adhérence du dispersant sur la particule. Le recouvrement de la particule doit également être homogène. En effet, une désorption du polymère entraîne une diminution du degré de recouvrement, permettant un rapprochement des particules. Cette attraction peut modifier les propriétés rhéologiques de la suspension. Pour une bonne dispersion, le polymère doit recouvrir la surface de la particule et les liaisons établies doivent être suffisamment fortes pour éviter une désorption du dispersant, empêchant ainsi le rapprochement et l'attraction des particules. Le polymère doit également avoir une certaine affinité pour le solvant. Elle permet aux polymères de s'étendre suffisamment vers la solution développant ainsi une répulsion stérique efficace.

Dans l'eau qui est un bon solvant pour les superplastifiants utilisés avec le ciment, les interactions solvant/superplastifiant sont favorisées, permettant ainsi l'allongement des chaînes dans la solution. Lorsque deux particules s'approchent, les interactions engendrées par ce mouvement sont répulsives, car les interactions solvant/polymère seront plus favorables que les interactions polymère/polymère. En mauvais solvant, les interactions polymère/polymère sont favorisées. Les chaînes s'attirent mutuellement conduisant à la floculation des particules.

Les forces de répulsion stérique peuvent être décrites par des effets enthalpiques et entropiques. Lors du rapprochement entre deux particules recouvertes, les couches de polymères s'interpénètrent. La quantité de polymères dans la zone de recouvrement augmente, augmentant les interactions entre les chaînes polymériques. Le solvant quant à lui a tendance à être rejeté de la zone, diminuant ainsi les interactions solvant-polymère. Les modifications du système engendrent alors une variation de l'entropie du mélange.

Avec la diminution de la distance de séparation, les contraintes sur la chaîne augmentent. Il en résulte une répulsion supplémentaire d'origine enthalpique.

Ces effets se traduisent par l'apparition d'une pression osmotique, créée par le mouvement des molécules de solvant vers les zones les plus denses en polymères. Ce mouvement s'oppose donc au rapprochement des particules.

L'énergie libre de floculation ΔG_F peut s'écrire sous la forme:

$$\Delta G_F = \Delta H_F - T\Delta S_F \quad (\text{Equation 2-45})$$

avec: ΔH_F : composante enthalpique

ΔS_F : composante entropique

T : température (K)

Si ΔG_F est négative, les forces attractives sont dominantes et les particules flocculent. Si ΔG_F est positive, les forces de répulsions sont dominantes et la suspension est dispersée. L'Equation 2-45 indique qu'une variation de la température peut également influencer la stabilisation de la suspension. Selon les signes de ΔH_F et de ΔS_F , les particules peuvent flocculer si l'on refroidit ou si l'on chauffe le système.

La stabilisation stérique engendrée par l'adsorption de polymères résulte de la répulsion mutuelle provoquée par les chaînes lorsque deux particules s'approchent. Pour obtenir une bonne stabilité stérique, le polymère adsorbé doit être en bon solvant.

Deux particules, possédant une couche adsorbée d'épaisseur L_a , sont séparées l'une de l'autre par une distance entre leur surface d . L'approche des particules peut se décomposer selon trois domaines, représentés à la Figure 2-23 [79].

- a): Domaine de non-interpénétration. $d > 2L_a$. Les chaînes de polymères ne s'interpénètrent pas et aucune barrière de répulsion n'est mise en jeu.

- b): Domaine d'interpénétration. $L_a < d < 2L_a$. Cette zone définit la zone d'interpénétration, dans laquelle les chaînes de polymères commencent à interagir. L'augmentation de la densité des segments de chaînes force les molécules de la solution interstitielle à migrer vers la solution, diminuant ainsi le rapport solvant/polymère. En bon solvant, cela mène à une augmentation d'énergie libre et donc à une répulsion des particules. En mauvais solvant, cela mène à une diminution de l'énergie libre du système et donc à une attraction des particules.

- c): Domaine d'interpénétration et de compression. $d < L_a$. Les particules sont très proches l'une de l'autre, provoquant la compression des couches adsorbées. Une contribution élastique vient s'ajouter à l'énergie libre du système. Cette dernière est toujours répulsive par nature.

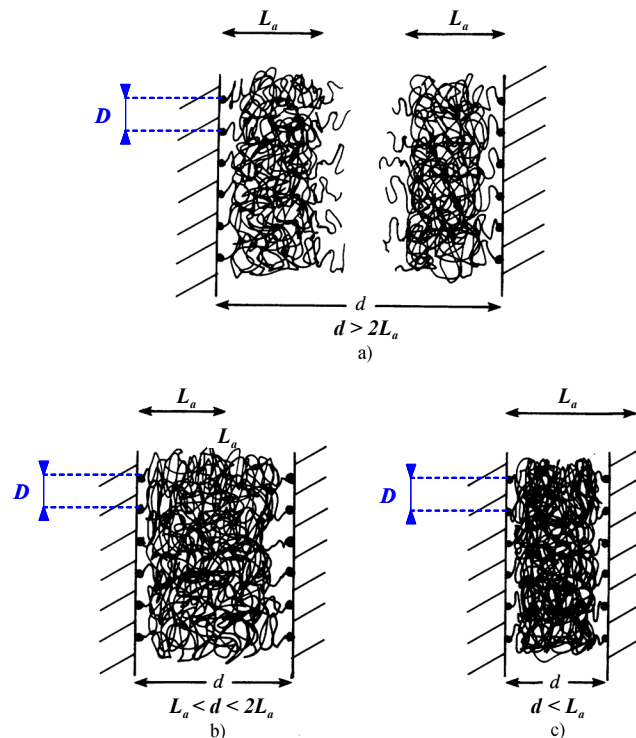


Figure 2-23: Les trois domaines d'approches de particules stabilisées stériquement: a) non-interpénétration, b) interpénétration et c) interpénétration et compression [72].

De Gennes [78] a calculé les forces d'interactions stériques engendrées par l'adsorption de polymères sur des surfaces planes pour les deux modèles d'adsorption :

Premier modèle d'adsorption

Lorsque deux surfaces planes recouvertes de polymères se rapprochent, les couches de polymères commencent à s'interpénétrer à partir d'une distance égale à $d = 2L_a$. Pour une distance $d < 2L_a$, la force d'interaction entre les couches de polymères est considérée comme répulsion et est donnée par la pression osmotique. La force d'interaction par unité de surface peut s'écrire selon l'Equation 2-46.

$$F \approx \frac{kT}{d^3} \quad (\text{Equation 2-46})$$

Second modèle d'adsorption

Dans le cas de polymères adsorbés selon la conformation brosse, les deux brosses rentrent en contact l'une avec l'autre lorsque $d = 2L_a$. Si les particules continuent de se rapprocher l'une de l'autre ($d < 2L_a$), les deux brosses se compressent l'une contre l'autre mais ne s'interpénètrent pas [78]. La concentration de polymères à l'intérieur des brosses augmente. Cela donne deux contributions à la force d'interaction:

- une pression osmotique à l'intérieur des brosses, qui augmente.
- des forces de restauration élastiques, qui diminuent .

Dans le cas d'une simple brosse, les terme osmotique et élastique s'équilibrent pour une épaisseur d'équilibre égale à L_a . Dans une brosse compressée ($d < 2L_a$), la force d'interaction par unité de surface (F) s'écrit selon l'Equation 2-47:

$$F \cong \frac{kT}{D^3} \left[\left(\frac{2L_a}{d} \right)^{\frac{9}{4}} - \left(\frac{d}{2L_a} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (\text{Equation 2-47})$$

avec D : distance entre les points de contact entre le polymère et la surface.

Dans le cas d'adsorption de faibles quantités de polymère selon la conformation champignon, les forces mises en jeu s'équilibrent pour une épaisseur égale à $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$. Pour une distance inférieure à $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$, l'énergie de répulsion pour une chaîne s'écrit selon l'Equation 2-48:

$$F \cong \frac{kT}{2L_a D^2} \left(\frac{2L_a}{d} \right)^{\frac{8}{3}} \quad (\text{Equation 2-48})$$

2.3.2.4 Energie totale d'interaction

Dans les années 40, deux groupes de scientifiques, le groupe Derjaguin et Landau et le groupe Verwey et Overbeek ont indépendamment travaillé sur une approche théorique quantitative de

la stabilité colloïdale. Cette théorie est connue sous le nom des initiales des noms des quatre chercheurs: DLVO [80].

Cette théorie est fondée sur le fait que les interactions à plus longues distances jouent le rôle principal sur la stabilité colloïdale. Deux types d'interactions sont considérés:

- une interaction de van der Waals à longue distance d'énergie potentielle $V_A(R)$; elle est indépendante de la nature chimique des particules ou du milieu. Si les particules sont similaires, ces forces sont toujours attractives, voir nulles mais jamais répulsives.

- une interaction électrostatique d'énergie potentielle $V_R(R)$; la plupart des particules possèdent une charge de surface, due à la présence de charges superficielles ou due à l'adsorption d'ions spécifiques de la solution. Pour des particules similaires, cette charge génère une force électrostatique répulsive.

Le modèle DLVO fait l'hypothèse que ces énergies sont additives.

Le potentiel d'interaction total peut s'écrire selon l'équation 2-49:

$$V(R) = V_A(R) + V_R(R) \quad \text{(Equation 2-49)}$$

Entre deux surfaces planes identiques de parallélépipèdes épais 1 séparées par un liquide 2 d'une distance R, l'interaction attractive de van der Waals peut s'écrire selon l'Equation 2-50:

$$\frac{V_A(R)}{\text{aire}} \cong \frac{-A_{121}}{12\pi R^2} \quad \text{(Equation 2-50)}$$

Avec A_{121} : constante d'Hamaker effective: $A_{121} \cong A_{11} + A_{22} - 2\sqrt{A_{11}}\sqrt{A_{22}}$

Pour de grandes séparations ($\kappa R \gg 1$), l'interaction électrostatique répulsive peut s'écrire selon l'Equation 2-51 [80].

$$\frac{V_R(R)}{\text{aire}} = \frac{64kTc_0^x\Gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa R) \quad \text{(Equation 2-51)}$$

avec: c_0^x : concentration en électrolytes

Γ_0 : Coefficient de Goüy-Chapman, défini par la relation $\Gamma_0 = \tanh\left(\frac{ze\psi_s}{4kT}\right)$

donc l'interaction totale s'écrit selon l'Equation 2-52.

$$\frac{V(R)}{\text{aire}} = -\frac{A_{121}}{12\pi R^2} + \frac{64kTc_0^x\Gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa R) \quad (\text{Equation 2-52})$$

Le terme attractif $V_A(R)$ domine le terme répulsif $V_R(R)$ lorsque la distance entre les particules R est très grande ou très petite. Pour des séparations intermédiaires, la double couche fait augmenter la barrière de l'énergie potentielle si la surface est suffisamment chargée et les contre-ions ne font pas trop écran.

Lorsqu'une faible concentration en électrolyte induit une faible valeur de κ , une barrière de forte énergie est créée dans l'interaction totale $V(R)$, entraînant la stabilité du système colloïdal. D'autre part, une forte concentration en électrolyte induit une forte valeur de κ , la barrière énergétique devient faible, entraînant ainsi l'instabilité du système colloïdal.

Dans la théorie DLVO, les particules chargées dans un milieu de faible concentration en électrolytes représentent les systèmes colloïdaux les plus stables. En pratique, il existe différents moyens de stabiliser le système colloïdal. L'ajout d'un amphiphile ou d'un polymère est la méthode la plus utilisée. Le composé ajouté s'adsorbe sur la particule et en modifie les propriétés de surface et introduit une force supplémentaire.

En maintenant le principe d'additivité, l'énergie totale d'interaction du système ainsi stabilisé s'écrit selon l'équation 2-53:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{VDW}} + V_{\text{électrostatique}} + V_{\text{stérique}} \quad (\text{Equation 2-53})$$

2.4 Adsorption des polymères

L'action des superplastifiants est fortement liée à l'adsorption des polymères sur la surface des particules. En s'adsorbant, les polélectrolytes influencent les forces électrostatiques, améliorant ainsi les propriétés rhéologiques des suspensions colloïdales.

2.4.1 Courbes d'adsorption des polymères

La procédure la plus courante pour déterminer la quantité de polymère adsorbé consiste à mettre en contact une certaine quantité de poudre avec une solution de polymère de concentration connue. La suspension est agitée pendant un certain temps de contact à une température constante jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. La poudre est séparée et le surnageant est analysé afin d'en déterminer sa concentration en polymère. La quantité de polymère adsorbé est alors calculée en tant que différence entre la concentration en polymère initiale et la concentration en polymère du surnageant.

A une température donnée et à l'équilibre, la quantité de polymère qui s'adsorbe sur les particules dépend du dosage de polymère introduit et donc de la concentration de polymère dans la solution (Figure 2-24). La courbe d'adsorption peut en général être divisée en quatre parties [81]:

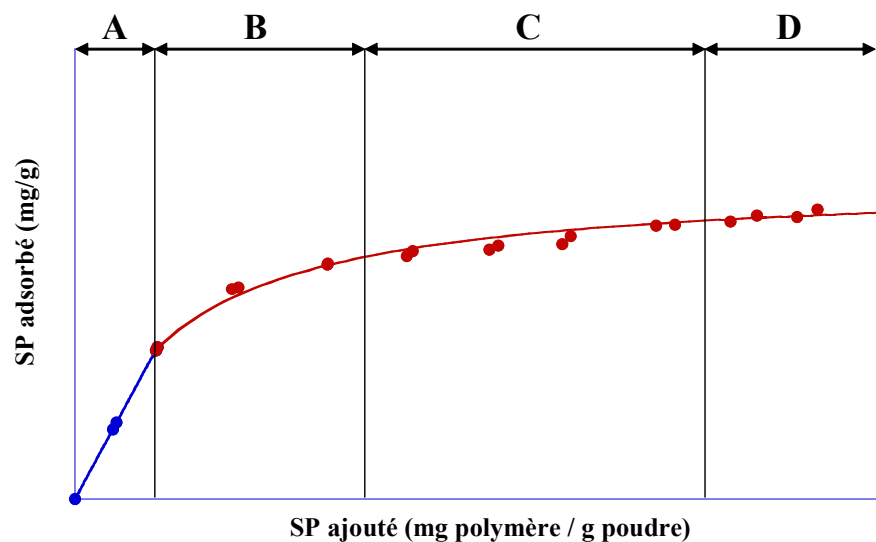


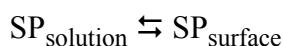
Figure 2-24: Allure d'une courbe d'adsorption d'un superplastifiant (SP).

- Partie A: la quantité de polymère adsorbé augmente de façon proportionnelle à la quantité de superplastifiant introduite. Pour de faibles dosages en superplastifiant, le recouvrement de la surface des particules est relativement faible, laissant ainsi de nombreux sites d'adsorption disponibles. Nous admettons dans les modèles suivants que tous les sites d'adsorption sont équivalents. Au niveau cinétique, l'adsorption des polymères est principalement gouvernée par la diffusion du polymère de la solution vers la surface des particules (la vitesse de diffusion des polymères varie en fonction de la taille des polymères et de la densité du flux). La pente de la droite représente l'affinité du polymère pour le matériau,

c'est-à-dire la proportion de polymère qui s'adsorbe à la surface des particules. Dans cette partie de la courbe, l'adsorption est souvent irréversible.

- Partie B: à partir d'un certain point, la quantité de superplastifiant adsorbé ne varie plus de façon proportionnelle avec la quantité introduite. Lorsque le degré de recouvrement de la surface des particules par les superplastifiants devient important, le nombre de sites d'adsorption disponibles diminue, entraînant ainsi une diminution de la quantité de polymère adsorbé. La quantité de polymère adsorbé augmente jusqu'à ce que le polymère forme une couche sur la surface de la particule.

- Partie C: La quantité de polymère adsorbé augmente plus lentement. L'adsorption est toujours gouvernée par la diffusion du polymère. Au niveau cinétique, elle est cependant ralentie par l'encombrement stérique engendré par la couche adsorbée. Le polymère en solution doit diffuser à travers la couche adsorbée pour s'adsorber sur les quelques sites encore disponibles. La vitesse d'adsorption est donc limitée par le nombre de sites disponibles, ainsi que par la diffusion à travers la couche adsorbée. L'encombrement stérique engendré par les polymères adsorbés peut également masquer certains sites d'adsorption, qui ne sont donc plus disponibles pour l'adsorption. Ce phénomène diminue le nombre de sites disponibles pour l'adsorption. La quantité de polymère adsorbé se stabilise. Dans cette partie, l'adsorption du polymère est gouvernée par l'équilibre suivant:



L'adsorption du polymère devient donc réversible.

- Partie D: la quantité de polymère adsorbé a atteint un plateau. Ce plateau peut être attribué à deux causes: soit tous les sites d'adsorption sont occupés, soit un équilibre est atteint entre les réactions d'adsorption et de désorption.

De Gennes [78] décrit l'adsorption de polymères neutres marqués à l'aide d'atomes radioactifs. Ces derniers sont mis en contact avec une surface plane et une couche de polymère adsorbé se forme. Leur adsorption est alors déterminée par mesure de radioactivité. Une fois l'équilibre atteint, la solution est remplacée par de l'eau pure, engendrant une désorption partielle de la couche adsorbée.

De Gennes [78] décrit également une expérience où des molécules de la couche adsorbée s'échangent avec des polymères de la solution. Pour cela, des mesures d'adsorption ont été

réalisées à l'aide de polymères marqués et leur adsorption a été suivie par mesure de radioactivité. Une fois le système équilibré, la solution est ensuite remplacée par une solution de polymères identiques mais non marqués. Après une période d'un jour, on observe une nette diminution de la radioactivité, indiquant qu'une partie de couche adsorbée radioactive a été remplacée par des polymères non-marqués. Il existe dans ce cas un équilibre entre la solution et la couche adsorbée, mais à bas degré de recouvrement l'adsorption apparaît irréversible.

Ces observations sont confirmées par Platel et al. [82], qui ont mesuré l'adsorption de polycarboxylates sur un ciment Portland. En remplaçant la solution de la suspension de ciment par de l'eau, une désorption partielle des superplastifiants a été observée. Un changement d'équilibre peut donc amener à une désorption partielle du superplastifiant.

2.4.2 Modèle de Langmuir

De nombreux modèles d'adsorption ont été développés fin de représenter au mieux les isothermes d'adsorption obtenus à partir des données expérimentales. Cependant, ces dernières n'ont été développées que pour des polymères de structure simple et font appel à de nombreux paramètres. Leur résolution est donc extrêmement difficile voire impossible pour les polymères de structures complexes.

Cependant de nombreuses études ont montré que le modèle de Langmuir représente de façon satisfaisante les résultats expérimentaux des mesures d'adsorption de polymères dans différents systèmes [83].

A l'origine, ce modèle a été développé pour l'adsorption de molécules de gaz sur un solide, et il s'est progressivement étendu à l'adsorption de petites molécules [80].

Le modèle de Langmuir est basé les hypothèses suivantes:

- une seule couche de molécules s'adsorbe à la surface du solide.
- les interactions attractives entre les molécules adsorbées sont négligées.
- la surface de la particule est homogène.
- tous les sites d'adsorption sont indépendants.

Si toutes ces hypothèses sont respectées, le taux de recouvrement de la surface peut alors s'écrire selon l'Equation 2-54 [83].

$$\Gamma = \frac{K_1 K_2 c_i^b}{1 + K_1 c_i^b} \quad (\text{Equation 2-54})$$

avec : Γ : taux de recouvrement de la surface de la particule

K_1, K_2 sont des constantes

c_i^b : concentration de l'adsorbant i dans le surnageant

2.4.3 Cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption des polymères à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature du polymère, du substrat et du solvant ainsi que de la vitesse d'agitation de la suspension.

De nombreuses études de cinétique d'adsorption ont montré l'importance d'une caractérisation approfondie du substrat, en particulier sa porosité. Elles ont montré que l'adsorption des polymères est relativement rapide sur un substrat non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un substrat poreux est beaucoup plus lente. Il faut quelques heures voire plusieurs jours pour atteindre l'équilibre. La Figure 2-25 représente l'adsorption d'un acétate de polyvinyle sur un substrat poreux, une alumine poreuse, et un substrat non poreux, de la poudre de fer, en fonction du temps. Les résultats montrent que le plateau d'adsorption est atteint en moins d'une heure sur le substrat non poreux et que la quantité de polymère continue à augmenter au delà de sept heures sur le substrat poreux [83].

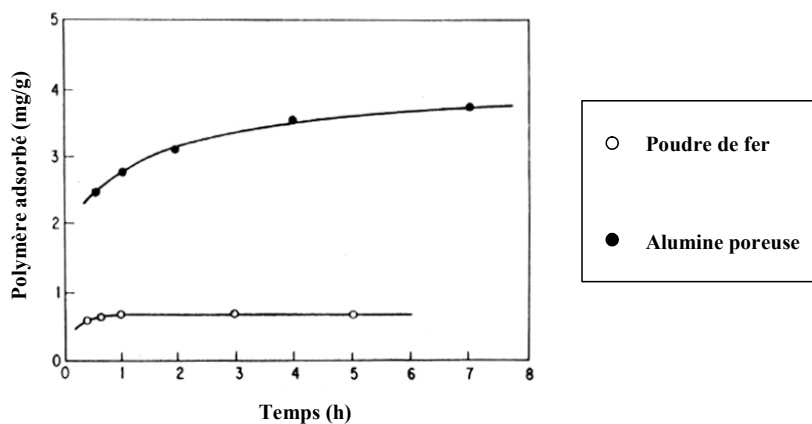


Figure 2-25: Quantité de polymère adsorbé en fonction du temps pour un acétate de polyvinyle sur une alumine poreuse et une poudre de fer non poreuse [83].

2.4.4 Paramètres influençant l'adsorption

2.4.4.1 Masse molaire

L'influence de la masse molaire de l'adsorbant a été étudiée sur de nombreux systèmes. Il faut cependant prendre certaines précautions en interprétant ces études, car l'influence de la masse molaire est également fonction de la porosité du substrat, comme nous l'avons mentionné dans la section 2.4.3. Afin de caractériser au mieux l'influence de la masse molaire sur l'adsorption, il faut alors étudier l'adsorption d'un adsorbant sur un substrat non poreux.

Généralement l'adsorption des polymères sur un substrat non poreux suit l'Equation 2-55 [83].

$$A_s = K_i M^a \quad (\text{Equation 2-55})$$

avec : A_s : quantité de polymère adsorbé au plateau d'adsorption (g/g)

K_i : constante

a : constante, dépendante de la conformation du polymère adsorbé à l'interface solution/substrat.

La Figure 2-26 représente quelques exemples de conformations de polymères en fonction de la valeur de la constante a .

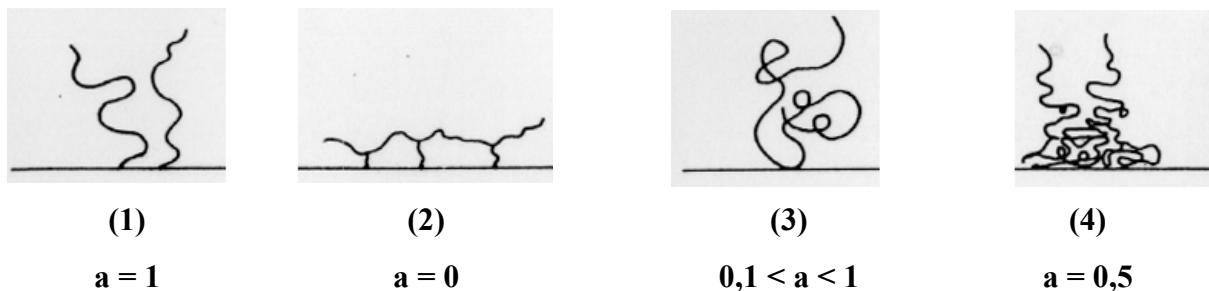


Figure 2-26: Conformation de polymères adsorbés: (1) un seul point de contact; (2) conformation plane avec plusieurs points de contacts (3) pelote aléatoire; (4) distribution non-uniforme des segments [83].

Il est souvent reporté dans la littérature que la quantité de polymère adsorbé augmente si l'on diminue la masse molaire de l'adsorbant. Cependant, cela est souvent considéré comme le résultat de la porosité du substrat.

2.4.4.2 Nombre de groupes fonctionnels du polymère

La conformation des polymères adsorbés peut être déduite en déterminant le nombre de points de contact entre le polymère et la surface par molécule. A l'aide de traitements statistiques, Simha, Frisch et Eirich [84] ont établi une relation entre le nombre moyen de segments adsorbés par molécule et la quantité de polymère adsorbé (Equation 2-56).

$$\left[\frac{\Gamma \exp 2k_1 \Gamma}{1 - \Gamma} \right]^{\langle \nu \rangle} = K_a c_i^b \quad (\text{Equation 2-56})$$

avec : Γ : taux de recouvrement de la surface.

k_1 : paramètre d'interaction.

K_a : constante de l'isotherme d'adsorption effective.

$\langle \nu \rangle$: nombre moyen de segments adsorbés par molécule.

c_i^b : concentration de l'adsorbant i dans le surnageant

En modifiant l'Equation 2-56, Frisch et Simha [85,86] ont obtenu deux nouvelles relations, décrites par les Equations 2-57 et 2-58.

$$\left[\frac{\Gamma}{1 - \Gamma} \right]^{\langle \nu \rangle} = K_a c_i^b \quad (\text{Equation 2-57})$$

$$\frac{\Gamma}{\langle \nu \rangle 1 - \Gamma^{\langle \nu \rangle}} = K_a c_i^b \quad (\text{Equation 2-58})$$

Dans le cas où $\langle \nu \rangle = 1$, les Equations 2-57 et 2-58 se réduisent à l'Equation de Langmuir.

2.4.4.3 Nature du solvant.

Le degré d'adsorption d'un polymère à partir d'une solution est déterminé par l'équilibre de trois interactions: polymère/solvant, polymère/substrat et solvant/substrat. La relation entre ces trois interactions est représentée à la Figure 2-27 [83].

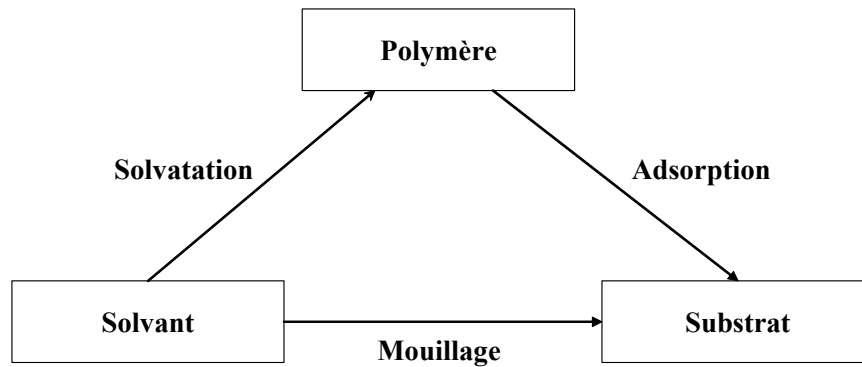


Figure 2-27: Relation entre les interactions polymère/solvant, polymère/substrat et solvant/substrat [83].

Le changement d'un seul paramètre du système influence au moins deux de ces trois interactions.

2.4.4.3.1 Pouvoir de solvatation

Lorsque l'on mélange un polymère dans un solvant, le système présente une enthalpie libre de mélange, décrite par l'Equation 2-59.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equation 2-59})$$

avec : ΔG_m : enthalpie libre de mélange.

ΔH_m : enthalpie de mélange.

ΔS_m : entropie libre de mélange.

Notons également que la solubilité des polymères dans un solvant dépend de la température.

Si ΔG_m devient positif, les interactions polymère/polymères seront favorisées. La chaîne de polymère s'effondre sur elle-même et précipite. Le polymère n'est soluble pas dans ces conditions. La chaîne occupera donc un espace plus réduit et le rayon de giration est donc plus petit.

Si $\Delta G_m = 0$, l'affinité des éléments de la chaînes pour ses semblables est similaire à celle pour le solvant. Le polymère sera donc à la limite de sa solubilité. Ces conditions sont communément appelées «conditions Θ ».

Si ΔG_m est négatif, les interactions solvant/polymère sont favorisées. Les chaînes de polymère ont tendance à se séparer et à s'entourer de molécules de solvant. L'espace occupé par une macromolécule va donc augmenter, tout comme son rayon de giration. Plus ΔG_m est négatif, plus le rayon de giration augmente. Dans ces conditions, le polymère est dit en «bon» solvant. Bien que $\Delta G_m < 0$ soit une condition nécessaire pour que le mélange soit homogène, cela n'est pas une condition suffisante. En effet, d'autres paramètres, comme la fraction volumique d'un des composants par exemple, peuvent également influencer la solubilité du polymère et entraîner une séparation de phase.

Le paramètre de solubilité, δ , est également utilisé pour évaluer le pouvoir de solvation du solvant. Il est constitué de trois composantes, liées respectivement aux forces de van der Waals, δ_v , aux forces coulombiennes, δ_c , et aux ponts hydrogènes, δ_h . Il est défini selon l'Equation 2-60.

$$\delta^2 = \delta_v^2 + \delta_c^2 + \delta_h^2 \quad (\text{Equation 2-60})$$

Le solvant sera considéré comme «bon» solvant lorsque son paramètre de solubilité est proche de celui du polymère. Plus la différence entre les deux paramètres est grande, plus la solubilité diminue.

Il est cependant nécessaire d'indiquer que l'influence du pouvoir de solvation d'un liquide ne peut pas toujours être observée. En effet, il sera difficilement détectable si les interactions polymère/substrat sont plus fortes que les interactions polymères/solvant.

2.4.4.3.2 Adsorption compétitive entre les polymère et le solvant

Lorsque les segments de polymères approchent de la surface du substrat, les molécules de solvant doivent tout d'abord se désorber de la surface afin que les segments puissent s'adsorber. La compétition entre les macromolécules et le solvant peut être également un facteur prédominant dans le processus d'adsorption.

Dans le cas où l'affinité du solvant pour le substrat est extrêmement forte, les molécules de solvant sont préférentiellement adsorbées à la surface du substrat et forment une épaisse couche de solvation et le polymère ne peut pas s'adsorber.

2.4.4.4 Propriétés physico-chimiques du substrat

Plusieurs propriétés physico-chimiques du substrat peuvent influencer l'adsorption des polymères, notamment sa forme, sa porosité, sa surface spécifique, sa composition chimique, sa charge et son énergie de surface, son nombre de sites d'adsorption.

L'effet de la porosité sur l'adsorption est une des propriétés physico-chimique les plus étudiées. Pour un substrat poreux, la surface disponible pour l'adsorption des macromolécules dépend de la taille des pores et de la taille des macromolécules. Si l'on augmente la taille des polymères, la surface effective des pores du substrat diminue, puisque les plus grosses macromolécules ne pourront pas pénétrer dans les pores les plus petits.

La nature chimique du substrat nous permet également d'évaluer la compétition d'adsorption entre le solvant et le substrat. En effet, un polymère possédant des groupes polaires aura tendance à s'adsorber de façon préférentielle sur une surface polaire et peu sur une surface apolaire.

Des molécules d'eau sont toujours présentes sur la surface d'un substrat, même si ce dernier a été soigneusement séché. La présence d'eau peut jouer un rôle important dans les processus d'adsorption en milieu non-aqueux.

2.4.4.5 Influence de la température.

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption des polymères ait été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité de polymère adsorbé. La solubilité des molécules de polymères augmente généralement lorsqu'on augmente la température. Il peut donc supposer que le principal effet de la température sur l'adsorption des polymère est probablement dû à la variation du pouvoir de solvation du solvant avec la température: il présentera les caractéristiques d'un mauvais solvant à faible température et celles d'un bon solvant à haute température [83].

L'influence de la température sur l'adsorption peut également être décrite comme une fonction de la chaleur d'adsorption. Suivant l'équation de Clausius-Clapeyron, la variation d'enthalpie d'adsorption, ΔH_a , est liée à la température selon l'Equation 2-61 [83].

$$\Delta H_a = \frac{d \ln c_i^b}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad \text{(Equation 2-61)}$$

En traçant le graphique $\ln c_i^b$ en fonction de $1/T$, la pente de la droite correspond à ΔH_a . Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité de polymère adsorbé diminue lorsque la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

2.4.5 Conformation des polymères à l'interface solide-liquide

L'adsorption d'un polymère sur la surface d'une particule résulte d'une ou plusieurs interactions. Selon les cas, ces interactions peuvent être des interactions Coulombiennes (charge-charge), des interactions dipolaires, des liaisons hydrogène, des interactions de van der Waals et la complexation des charges superficielles par les polymères. De nombreux modèles ont été développés pour décrire l'adsorption des polymères. Nous allons en présenter deux dans ce mémoire.

Dans le premier modèle, une seule extrémité du polymère est en contact avec la surface. Ce modèle s'applique principalement aux polymères greffés. La conformation du polymère à la surface et donc l'épaisseur de la couche adsorbée dépendent de la quantité de polymère adsorbé, qui dépend aussi de la concentration en polymère ajouté. Trois cas peuvent être distingués et sont donnés à la Figure 2-28. Les paramètres D , $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$, L_a représentent respectivement la distance latérale entre deux extrémités de chaînes, le rayon de giration et la longueur de la chaîne adsorbée [75,81].

- Cas dilué (Figure 2-28a): le taux de recouvrement de la surface est faible. Les macromolécules sont donc dispersées sur toute la surface et l'écart entre chaque polymère est grand. La couche d'adsorption correspond plus ou moins au rayon de giration du polymère en solution.

- Cas intermédiaire (Figure 2-28b): l'écart entre chaque macromolécules est plus faible et les chaînes sont partiellement enchevêtrées. Les chaînes de polymères ont tendance à s'étendre vers la solution, augmentant ainsi l'épaisseur de la couche adsorbée.

- Cas concentré (Figure 2-28c): les macromolécules sont fortement enchevêtrées les unes dans les autres, les chaînes s'allongent complètement dans la solution, l'épaisseur de la couche adsorbée est maximale.

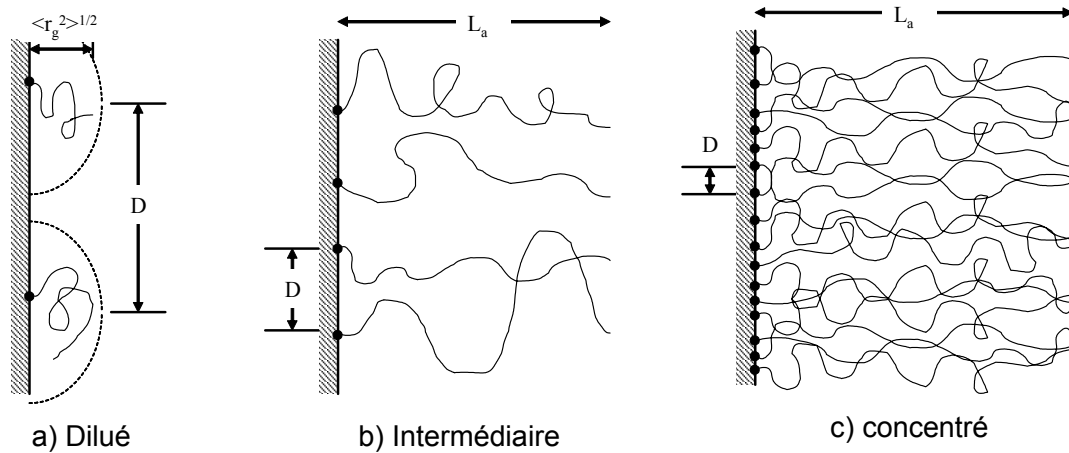


Figure 2-28: Schéma des conformations des polymères en bon solvant pour des concentrations diluée et semi-diluée.

Dans le second modèle, de nombreux points d'attaches lient le polymère à la surface de la particule. Ils sont créés par les interactions entre les nombreuses fonctions présentes sur la chaîne polymérique et la surface. Les segments attachés à la surface forment les trains, qui sont séparés par des boucles. La fin du polymère est appelée la queue du polymère, elle peut s'étendre dans la solution. Un diagramme schématique d'un polymère adsorbé sur la surface d'une particule est donné à la Figure 2-29. C'est le type de conformation le plus répandu.

La conformation du polymère varie selon le pH de la solution. Les différents modes d'adsorption utilisés pour décrire l'adsorption d'un polyélectrolyte anionique sur une poudre (de point isoélectrique P_i) à différents pH sont donnés en Figure 2-30.

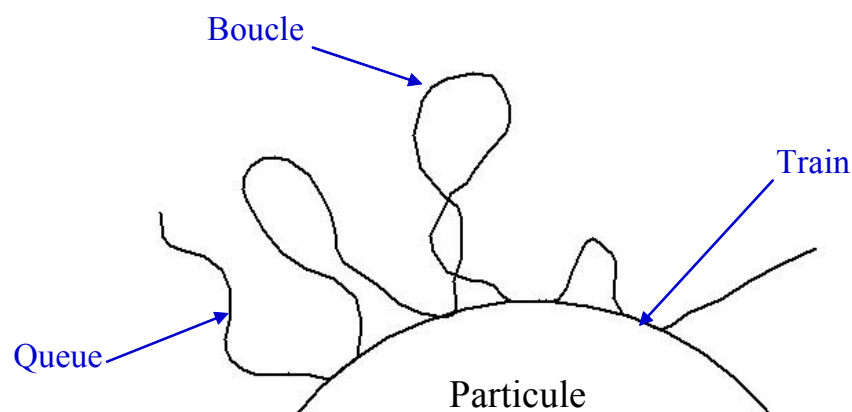


Figure 2-29: Schéma d'un polymère linéaire adsorbé sur une surface.

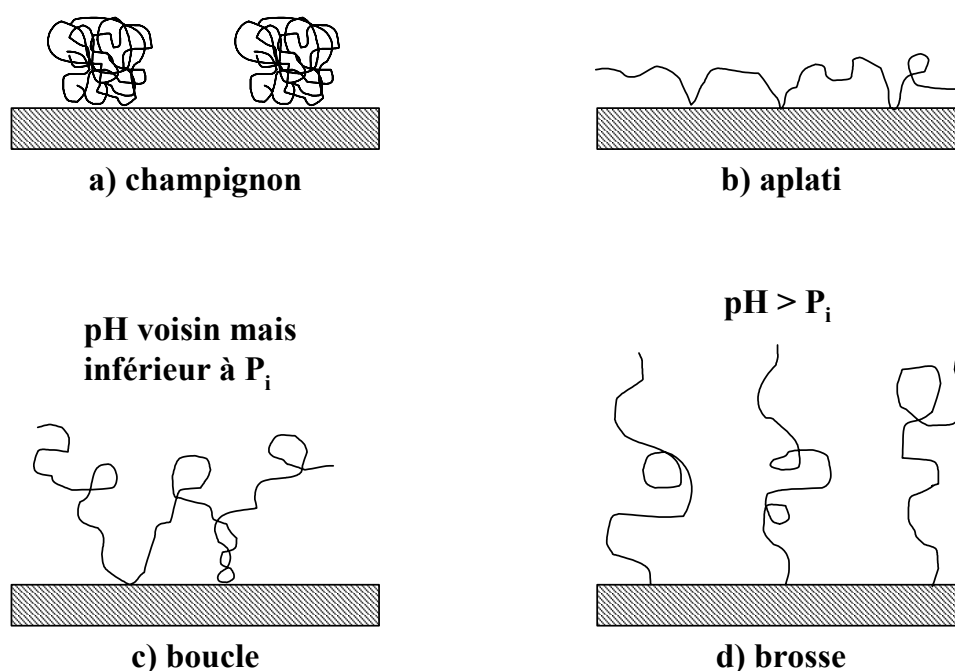


Figure 2-30: Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère au différents pH montrant quelques conformations possibles: a) champignon, b) pancake, c) boucle, d) brosse.

A faible pH, les fonctions anioniques présentes sur le polymère sont peu dissociées, la macromolécule s'adsorbe avec peu de points de contact sur la particule. Le volume adsorbé est proche du volume occupé par le polymère en solution et il est caractérisé par son rayon de giration. Cette conformation est dite pelote aléatoire et elle est représentée à la Figure 2-30a). Pour des pH plus élevés, la plupart des fonctions anioniques du polymère sont dissociées, attribuant ainsi une charge négative au polyélectrolyte. Si le pH de la solution est inférieur au point isoélectrique de la particule, cette dernière est chargée positivement. Les interactions électrostatiques entre le polymère et la poudre sont donc fortes, créant ainsi de nombreux points de contact entre les deux entités. Le polyélectrolyte s'adsorbe sur la particule selon une conformation aplatie, représentée à la Figure 2-30b). Pour des pH proches mais toujours inférieurs au point isoélectrique de la poudre, la charge de la particule décroît et tend vers zéro, entraînant ainsi une diminution de l'énergie d'interaction électrostatique. Le nombre de contacts entre la macromolécule et la particule diminue également et le polymère va s'adsorber selon une conformation dite boucle, représentée aux Figures 2-29 et 2-30c). Pour des pH supérieurs au point isoélectrique de la poudre, la particule est chargée négativement et sa

surface ne présente que très peu de points d'adsorption de charge positive, limitant l'adsorption du polymère. Les répulsions électrostatiques engendrées par les charges de surface et les groupements fonctionnels du polyélectrolyte limitent également le degré de recouvrement de la surface. Dans ce cas, la macromolécule adopte une conformation de type brosse (Figure 2-30d). Le pH de la suspension influence ainsi la conformation du polymère adsorbé et donc l'épaisseur de la couche d'adsorption.

Lorsqu'un polyélectrolyte s'adsorbe sur une particule, ces charges associées influencent les forces électrostatiques et sa conformation modifie les forces stériques. On parle donc de répulsion électrostérique.

L'énergie d'un ancrage est faible (généralement inférieure à $1 k_B T$). Cependant, une macromolécule a de nombreuses interactions avec la surface. La somme de toutes ces énergies représente l'énergie d'adsorption du polymère et sa valeur dépend du nombre de ces interactions. Plus leur nombre sera grand, plus l'énergie d'adsorption sera grande, renforçant ainsi l'adhérence du polymère à la particule.

2.4.6 Pontage interparticulaire

Lorsque la concentration en polymère est faible, il est possible qu'une chaîne polymérique déjà adsorbée sur une particule s'attache à une seconde particule formant ainsi un pont entre les deux entités (Figure 2-31) [72].

Pour que la formation du pont polymérique puisse se réaliser, il est nécessaire que le polymère s'absorbe sur la première particule avec une queue suffisamment longue pour lui permettre de s'absorber sur une seconde particule. L'adsorption a lieu au cours de l'approche des particules à une distance pour laquelle les répulsions interparticulaires sont faibles. Si la queue adsorbée a suffisamment de points de contact avec la surface de la seconde particule, son énergie d'adsorption est suffisamment élevée pour empêcher sa désorption. Ce pont induit alors le rapprochement des particules entre elles, provoquant une déstabilisation de la suspension et la floculation des particules. Cela implique que les chaînes de polymères ont des tailles comparables à celles des particules.

Dans le cas des ciments et des bétons, la taille des particules est beaucoup plus grande que celle des polymères. Ce modèle n'est donc pas applicable pour de tels systèmes.

**Faible concentration
en polymère**

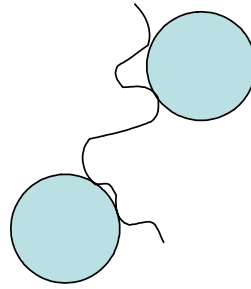


Figure 2-31: Flocculation par pont polymérique.

2.4.7 Adsorption des superplastifiants

En s'adsorbant sur les grains de ciments, les superplastifiants engendrent une stabilisation stérique. Les charges de ces polymères influencent également la charge apparente de surface, entraînant ainsi une répulsion électrostatique.

2.4.7.1 Forces électrostatiques

Le ciment possède un potentiel de surface proche de son point isoélectrique, dont la valeur peut être légèrement positive ou négative (voir 2.3.2.2.2). En s'adsorbant sur la particule, un surfactant ou un polymère modifie les propriétés de surface de la particule ainsi que son potentiel de surface.

Nägele [88] a étudié l'effet de surfactants de charges positives ou négatives sur différents ciments. Il a trouvé que tous les types de surfactants étudiés s'adsorbent sur le ciment et influencent le potentiel zêta.

Comme la plupart des superplastifiants sont des polyélectrolytes anioniques, leur adsorption induit un potentiel négatif à la surface du ciment. Ce potentiel est de plus grande valeur absolue que le potentiel du ciment initial. Les répulsions électrostatiques entre particules se trouvent donc augmentées [89].

2.4.7.2 Forces stériques

Après l'adsorption des superplastifiants, la surface de la particule est recouverte d'une couche de polymère. En bon solvant, les interactions entre les chaînes de polymères entraînent une répulsion lorsque deux surfaces se rapprochent. Ces répulsions entraînent ainsi la défloculation des particules et donc une stabilisation de la suspension.

Yoshioka et al. [87] ont étudié l'énergie potentielle d'interaction stérique ($V_{\text{stérique}}$) des polycarboxylates. Quand des particules de charge de surface nulle, recouvertes d'une couche de polymères adsorbés, s'approchent l'une de l'autre, une force répulsion n'est induite que lorsqu'il y a recouvrement des couches de polymères. Dans ce cas, l'énergie potentielle d'interaction stérique peut s'écrire selon l'Equation 2-62:

$$V_{\text{stérique}} = (2\pi)^{\frac{5}{2}} \langle r_a^2 \rangle^{\frac{3}{2}} v^2 (A^2 - 1) a_i S k T \quad (\text{Equation 2-62})$$

avec: $\langle r_a^2 \rangle = L_0^2 A^2$

L_0 : longueur étirée (maximale) de la chaîne adsorbée

v : nombre de chaînes de polymères adsorbés par unités de surface

A : coefficient d'expansion

S : fonction de la distribution de densité des segments de chaînes et de la distance minimale de séparation entre les particules sphériques.

a_i : rayon de la particule

Les polycarboxylates possèdent des chaînes principales avec des groupes carboxyliques et des chaînes greffées (généralement du polyoxyde d'éthylène). Ces molécules sont représentées dans 2.1.2.2.4. Si les polycarboxylates sont adsorbés selon la conformation brosse (voir 2.4.5), L_0 (en nm) peut donc s'écrire selon l'Equation 2-63:

$$L_0 = 0,06 M_w^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 2-63})$$

Yoshioka et al. [87] ont aussi calculé les forces de répulsions électrostatiques et stériques engendrées par l'adsorption de polycarboxylates avec des chaînes greffées d'oxyde de polyéthylène. Leurs calculs ont montré que les forces électrostatiques étaient négligeables et que les répulsions stériques dominaient la dispersion de la suspension de ciment. Ils ont également montré que la stabilité de la suspension s'améliorait lorsque l'on augmentait l'épaisseur de la couche adsorbée.

Uchikawa et al. [43] ont également mis en évidence le rôle des forces de répulsion stérique sur la dispersion des suspensions de ciment. Ils ont montré qu'il n'existe pas de relation constante entre le potentiel zêta et la fluidité, bien qu'il y ait une corrélation entre la fluidité d'une pâte de ciment frais contenant des superplastifiants et les forces de répulsion entre les particules de

ciment. Cela suggère que les forces électrostatiques ne sont pas les seules forces mises en jeu et que d'autres forces de répulsion contribuent à la dispersion des particules de ciment. Elles sont d'origine stériques. Dans cette étude, différents superplastifiants ont été testés: un PNS et deux polycarboxylates. Les résultats obtenus par Uchikawa et al. montrent que les forces de répulsions des particules de ciment augmentent avec la quantité de polymère ajoutée dans la suspension. De plus, la nature du polymère influence le mécanisme de dispersion. Pour les polymères de type PNS, les forces de répulsions sont principalement d'origine électrostatique. Pour les polymères possédant de longues chaînes latérales (comme en général les polycarboxylates), la dispersion des particules de ciment est essentiellement gouvernée par les forces stériques. Il faut toutefois interpréter ces résultats avec précaution car Uchikawa et al. [43] trouvent par AFM qu'une interaction se manifeste à une distance dix fois supérieure à celle que l'on peut attendre en se basant sur la longueur des chaînes latérales [54].

2.5 Polymères non-adsorbés en solution

2.5.1 Air entraîné

Lorsque l'on ajoute un dispersant dans une suspension, une partie de la quantité introduite va s'adsorber sur les particules et le reste va rester en solution. Le dispersant dissous va diminuer la tension de surface de la phase liquide, ce qui va faciliter la pénétration de bulles d'air dans la solution. Cet air entraîné va diminuer la densité de la suspension et peut également influencer ses propriétés rhéologiques.

Les différents types de superplastifiants modifient la quantité d'air présent dans les suspensions de ciment selon différents degrés. Leurs effets dépendent également de la façon dont les superplastifiants sont utilisés. En général, les observations suivantes ont été faites:

- Lorsque le superplastifiant est utilisé pour produire un béton de grande ouvrabilité, une plus grande quantité d'air va être entraînée que dans un béton normal. Cette augmentation est particulièrement marquée pour les superplastifiants de type SNF et polyacrylates.
- Lorsque les superplastifiants sont utilisés pour réduire le rapport eau/ciment, l'augmentation d'air entraîné est relativement faible voir même négligeable, notamment dans les mélanges à haute teneur en ciment.

En général, on ajoute aux superplastifiants des agents antimoussants pour limiter la quantité d'air entraîné [19].

2.5.2 Flocculation par déplétion

Les polymères non-adsorbés peuvent influencer les interactions entre les particules, en modifiant la pression osmotique entre deux particules s'approchant l'une de l'autre [72,75].

Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre à une distance comparable à la taille du polymère en solution, ces macromolécules sont expulsées de l'espace entre les particules (Figure 2-32). Une variation de concentration se forme entre cet espace (pauvre en polymère) et le reste de la solution (plus riche en polymère). Une variation de pression osmotique apparaît, engendrant le mouvement des molécules de solvant allant de l'espace entre les particules vers la solution extérieure pour diminuer la concentration de polymère. Ce mouvement induit alors le rapprochement des particules et donc une flocculation.

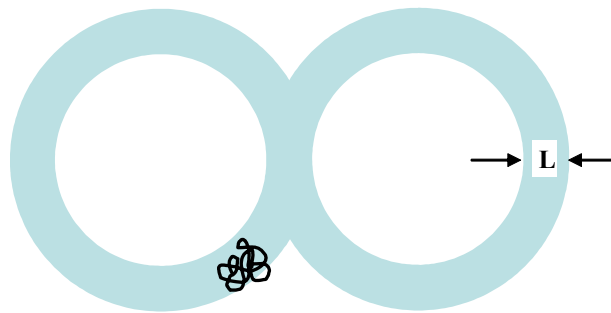


Figure 2-32: Illustration schématique de deux particules interagissant entre elles à cause des couches de déplétion d'épaisseur L

Vincent et al. [90] ont étudié l'effet de polymères libres (des chaînes de polyoxyde d'éthylène PEO) sur la stabilité de dispersions de latex (des billes de polystyrène ayant des chaînes greffées de polyoxyde d'éthylène). Dans ce système, ils ont mesuré la gamme de concentration en PEO libre pour laquelle la suspension devenait instable, provoquant ainsi la flocculation des particules. Ils ont montré que cette gamme est relativement proche de la gamme de concentration pour laquelle le PEO est en régime semi-dilué et qu'elle est liée à la masse molaire du polymère libre, à l'épaisseur L et à la concentration moyenne de segments de l'enveloppe de polymère autour de la particule.

2.5.3 Stabilisation par déplétion

Pour une distance plus importante (entre une à deux fois la taille du polymère), le rapprochement des surfaces ne peut se faire que par la séparation du polymère et du solvant. En bon solvant, cela induit une augmentation de l'énergie libre du mélange, tendant à s'opposer à ce mouvement. La répulsion ainsi engendrée stabilisera la suspension. La répulsion est maximale lorsque la distance entre les particules est égale à la taille du polymère. Ogden et Lewis [91] ont étudié l'effet du PMMA non adsorbé sur des suspensions non-aqueuses d'alumine à l'aide de mesures rhéologiques. Ils ont montré sur une suspension de fraction volumique en alumine de 10% que l'ajout de PMMA non adsorbé faisait diminuer la viscosité relative et donc améliorer la stabilité.

Chapitre 3: Objectif

3.1 Objectif du projet «*Superplast*»

Le projet «*Superplast*» a pour objectif principal de développer de nouveaux superplastifiants plus efficaces et présentant des incompatibilités réduites avec différents ciments. Ces superplastifiants devraient permettre une meilleure utilisation de produits secondaires ou de béton recyclé. Cela entraînerait des répercussions économiques, énergétiques et environnementales.

Ces nouveaux superplastifiants devraient permettre une réduction d'eau de gâchage plus élevée ou une diminution du dosage en superplastifiant. La réduction du rapport e/c diminue la porosité totale du béton durci améliorant sa durabilité. A rapport eau/ciment constant, ils facilitent la mise en oeuvre et en diminue le coût.

En permettant l'augmentation de l'utilisation de bétons de recyclage et de sous-produits industriels (fumée de silice, cendres volantes, laitiers, etc.) dans la fabrication du béton, ils réduiraient le coût de production et auraient un aspect bénéfique sur l'environnement.

L'amélioration des performances des superplastifiants nécessite dans un premier temps une connaissance plus approfondie de leurs mécanismes d'action. Une approche systématique et fondamentale doit donc être entreprise par les différents partenaires du projet afin de préciser quels paramètres influencent les propriétés dispersantes de ces adjuvants et leurs éventuels effets secondaires néfastes.

Pour ce projet, deux types de superplastifiants ont été choisis:

- les polycarboxylates: Il a été constaté que leur efficacité de dispersion est supérieure et moins affectée par les caractéristiques des ciments que les autres superplastifiants. Leur utilisation semble donc recommandée pour limiter d'éventuelles incompatibilités ciment/superplastifiants. De plus, leur synthèse est actuellement bien contrôlée et permet de tailler la structure des molécules pratiquement sur mesure.

- les lignosulfonates: ces polymères sont fabriqués à partir de la lignine, sous-produit industriel renouvelable issu de l'industrie du papier. Leur fabrication est peu coûteuse et leur utilisation présente donc un atout financier et environnemental.

L'étude des mécanismes d'action des superplastifiants implique des mesures d'adsorption, de forces d'interaction par AFM, de potentiel zêta et de rhéologie sur des suspensions modèles et sur différents ciments. Les résultats de ces recherches doivent conduire à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu et permettent également de développer un modèle conceptuel, qui pourra servir à l'élaboration de nouveaux polycarboxylates et lignosulfonates plus efficace dans de nombreux systèmes cimentaires, voir d'autres domaines de l'industrie céramiques.

3.2 Objectif du LTP

Dans le projet «*Superplast*», le rôle du LTP était double: Il s'agissait d'abord de choisir et de caractériser une poudre modèle du ciment, puis d'étudier l'adsorption des différents superplastifiants sur les suspensions de poudre modèles.

3.2.1 Choix de la poudre modèle

Les études des suspensions de ciment sont compliquées par les réactions d'hydratation, qui modifient les propriétés de surface avec le temps. A cause de cette complexité, les superplastifiants ont souvent été étudiés sur des suspensions modèles de poudres inertes [55-64]. Formant des systèmes moins complexes et mieux définis, les poudres modèles ont facilité l'étude et la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la défloculation et la dispersion des grains de ciment engendrées par les superplastifiants.

Comme nous l'avons vu à la Section 2.2.3, page 41, les poudres modèles doivent répondre à certaines exigences afin de représenter au mieux les suspensions de ciment:

- avoir un point isoélectrique entre pH 12 et 13.
- avoir des propriétés de surface proche de celles du ciment.
- avoir une faible réactivité afin que le système soit stable pendant le temps nécessaire aux mesures.

Flatt et al. [92] ont montré que l'oxyde de magnésium remplissait assez bien les exigences imposées par les suspensions de ciment. Des résultats prometteurs ont également été obtenus au cours d'études précédentes [62,64]. Cette poudre semble le meilleur candidat pour représenter les ciments. Notre travail consistait à sélectionner une poudre modèle et la caractériser le mieux possible tant du point de vue physique que chimique.

Il faut préciser que des électrolytes peuvent également être ajoutés aux suspensions modèles. Cette pratique permet d'étudier séparément l'effet des principaux ions présents dans les suspensions de ciment. Elle permet également de simuler la solution interstitielle en ajoutant un électrolyte de composition similaire à celle rencontrée dans les suspensions de ciment.

3.2.2 Adsorption

L'adsorption des polymères joue un rôle fondamental dans l'étude des mécanismes de dispersion. Il était donc nécessaire de mesurer des isothermes d'adsorption complètes afin d'avoir une connaissance quantitative des interactions avec les poudres modèles et les ciments. Le travail du LTP consistait à mesurer les isothermes d'adsorption des divers superplastifiants sur poudre modèle et d'étudier l'influence de diverses espèces ioniques. Pour cela, le LTP avait à disposition deux techniques. La première technique est traditionnelle et consiste à mettre en contact la poudre avec une solution de polymère de concentration connue, puis à mesurer la concentration en polymères après un certain temps de contact. La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique qui a été employée avec succès pour l'analyse des polymères. Elle a souvent été utilisée de préférence aux mesures de carbone organique total (COT) car elle permet si nécessaire une quantification des polymères selon leur masse molaire et notamment de séparer les monomères restants qui ne jouent guère de rôle dans l'adsorption et la rhéologie. Les polycarboxylates n'adsorbant pas en UV-Visible, un détecteur à diffraction de la lumière a été choisi. Les lignosulfonates adsorbent dans l'UV (leur maximum d'adsorption est compris entre 275 et 285 nm) et pour des raisons pratiques, ces polymères sont analysés uniquement par spectrométrie UV. L'influence de leur polydispersité ne pourra donc pas être étudiée.

La deuxième technique est basée sur la mesure du potentiel zêta par méthode électroacoustique. En effet, les superplastifiants sont des polyélectrolytes et à pH élevé, tous les groupes ioniques sont dissociés. En s'adsorbant, les superplastifiants contribuent à la

charge de surface. Cette dernière varie donc en fonction la quantité de polymère adsorbé et cette variation peut être suivie à l'aide de la mesure du potentiel zêta.

Chapitre 4: Matériaux

4.1 Poudres modèles: oxyde de magnésium

4.1.1 Propriétés générales

Le magnésium se situe au-dessus du calcium dans la table périodique des éléments. Sa structure électronique extérieure est similaire à celle du calcium et son rayon est plus petit. Ces propriétés rendent les liaisons que le magnésium forme avec l'oxygène plus fortes que les liaisons calcium-oxygène. Ces liaisons de fortes énergies rendent l'hydroxyde de magnésium presque insoluble. Les traitements thermiques de l'oxyde de magnésium réduisent sa vitesse d'hydratation. Selon la température du traitement, les poudres sont appelées «*dead burnt*» ou «*hard burnt*». Le procédé «*dead burning*» permet de réduire davantage la vitesse d'hydratation de l'oxyde de magnésium [62-64,92].

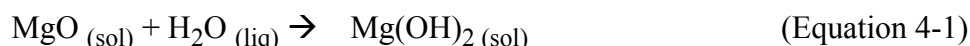
Les phases principales du ciment (les silicates de calcium C_3S et C_2S et l'aluminate de calcium C_3A) contiennent de l'oxyde de calcium, qui est probablement la phase dominante à la surface des particules de ciment, lui conférant ainsi un faible potentiel zêta positif [89,54]. L'adsorption des superplastifiants à la surface des particules est donc conditionnée par l'interaction de ces polymères anioniques avec des surfaces riches en CaO et de faibles charges positives à pH élevé [62-64,92].

L'oxyde de magnésium possède un point isoélectrique de 12,4 [70]. De plus, il présente des propriétés de surface similaires à celles de l'oxyde de calcium. Il remplit ainsi les deux principales conditions pour représenter les suspensions de ciment: avoir une faible charge de surface et une faible réactivité dans les hauts pH. Pour un pH proche de son point isoélectrique, la solution basique en contact avec la poudre contient une faible teneur en ions magnésium à cause de la faible solubilité du MgO dans des milieux très alcalins. Il sera donc possible d'ajouter des ions spécifiques afin d'étudier leur influence sur l'adsorption des superplastifiants et sur le potentiel zêta résultant. L'oxyde de magnésium représente donc un système modèle très intéressant [62-64,92].

4.1.2 Propriétés thermodynamiques

Toutes les propriétés thermodynamiques du système MgO/H₂O présentées dans cette section sont issues de [93].

L'oxyde de magnésium (MgO) réagit avec l'eau pour former l'hydroxyde de magnésium, Mg(OH)₂, selon l'Equation 4-1:



La variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) associée à cette réaction est donnée par la relation suivante pour la température de 25°C:

$$\Delta G^0 = \Delta G_p^0 - \Delta G_r^0 \quad (\text{Equation 4-2})$$

- Avec
- ΔG_p^0 : énergie libre de Gibbs des produits de réaction.
 - ΔG_r^0 : énergie libre de Gibbs des réactifs de réaction.
 - $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

donc on obtient l'équation 4-3:

$$\Delta G^0 = (\Delta H_p^0 - \Delta H_r^0) - T(\Delta S_p^0 - \Delta S_r^0) \quad (\text{Equation 4-3})$$

Les valeurs des enthalpies et des entropies standards des différents composés sont données dans la Table 4-1. On obtient pour l'Equation 4-1:

$$\Delta G^0 = -27,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

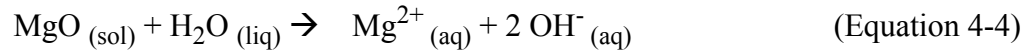
Table 4-1: Enthalpies et entropies standards à 25°C [93].

Espèces	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.K ⁻¹)
H ₂ O (liq)	-285,83 *	69,95 *
Mg ²⁺ (aq)	-466,96 **	-138,10 **
MgO (sol)	-601,60 *	26,95 *
Mg(OH) ₂ (sol)	-924,66 *	63,18 *
OH ⁻ (aq)	-230,05 **	-10,76 **

* source: NIST webbook 2002: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html#Help>

** source: Handbook of Chemistry and Physics 67th edition, 1986-1987.

Dans l'eau, l'oxyde de magnésium peut se dissoudre dans la solution selon l'Equation 4-4:



Pour l'Equation 4-4, en appliquant l'Equation 4-2, on obtient:

$$\Delta G^0 = 36,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En tenant compte de l'équilibre de cette réaction, on peut écrire:

$$\Delta G_{298 \text{ réaction}} = \Delta G^0_{298 \text{ réaction}} + RT \ln K \quad (\text{Equation 4-5})$$

avec

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]}{[\text{MgO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

on obtient alors:

$$\Delta G_{298 \text{ réaction}} = 36,85 + 5,705 \log \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]}{[\text{MgO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{Equation 4-6})$$

En négligeant le changement d'activité de H₂O, les activités du MgO solide et de H₂O liquide sont égales à 1 et [OH⁻] peut être substitué par 10⁻¹⁴/[H⁺], l'Equation 4-6 s'écrit alors:

$$\Delta G_{298 \text{ réaction}} = 36,85 + 5,705 \log \frac{[\text{Mg}^{2+}] \times 10^{-28}}{[\text{H}^{+}]} \quad (\text{Equation 4-7})$$

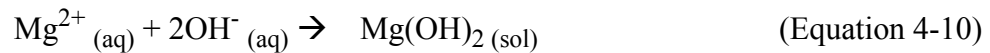
En substituant -log [H⁺] par pH, l'Equation 4-7 s'écrit selon l'Equation 4-8:

$$\Delta G_{298 \text{ réaction}} = -122,89 + 5,705 \log [\text{Mg}^{2+}] + 11,41 \text{ pH} \quad (\text{Equation 4-8})$$

Dans le cas d'un équilibre, ΔG_{298 réaction} = 0, l'Equation 4-8 s'écrit sous la forme:

$$\log [\text{Mg}^{2+}] = 21,54 - 2 \text{ pH} \quad (\text{Equation 4-9})$$

La stabilité de l'hydroxyde de magnésium peut s'écrire:



Pour l'Equation 4-10, en appliquant l'Equation 4-2, on obtient:

$$\Delta G^0 = -64,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En faisant les mêmes calculs que ceux effectués dans l'Equation 4-4, les conditions d'équilibre sont obtenues selon l'Equation 4-11:

$$\log[\text{Mg}^{2+}] = 16,78 - 2\text{pH} \quad (\text{Equation 4-11})$$

Les Equations 4-9 et 4-11 permettent de tracer la Figure 4-1. Elle montre que le domaine de stabilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inclut le domaine de stabilité de MgO . Cela confirme l'irréversibilité de la réaction d'hydratation de l'oxyde de magnésium. Pour le système $\text{MgO-H}_2\text{O}$, un équilibre stable ne peut être atteint qu'après toute l'hydratation du MgO .

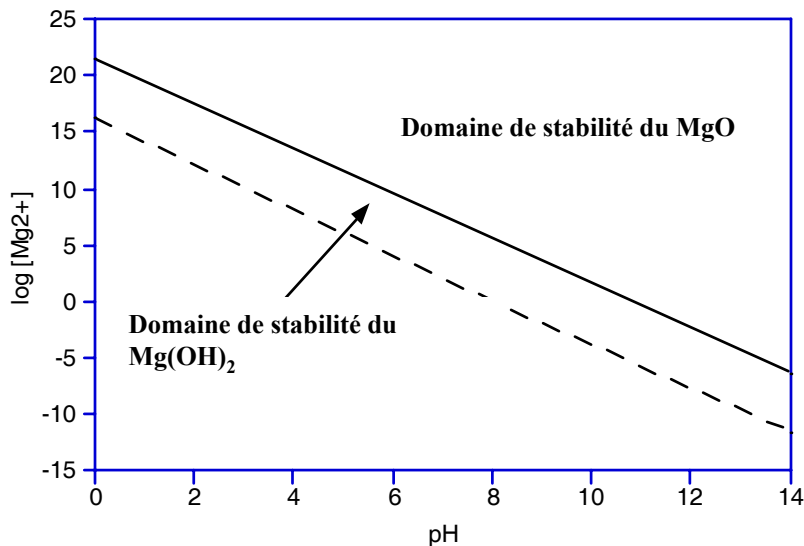


Figure 4-1: Domaines de stabilité du MgO et du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans de l'eau pure à 25°C [92,93].

A l'aide de l'Equation 4-9, il est possible de calculer le produit de solubilité (K_s) de l'oxyde de magnésium.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_s) \quad (\text{Equation 4-12})$$

avec $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ et en négligeant les coefficients d'activité

De plus $[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 [\text{OH}^-]$, on obtient alors:

$$K_s = 0,5[\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2 = 0,5[\text{OH}^-]^3 = 10^{-6,46} \quad (\text{Equation 4-13})$$

donc

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2 \times 10^{-6,46}} = 10^{-2,05} \quad \text{et le pH correspondant est: } \text{pH} = 14 - 2,05 = 11,95$$

A l'équilibre, le pH calculé pour le système MgO-H₂O est de 11,95.

A l'aide de l'Equation 4-11, il est également possible de calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_s) \quad (\text{Equation 4-14})$$

avec $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ et en négligeant les coefficients d'activité

De plus $[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 [\text{OH}^-]$, on obtient alors:

$$K_s = 0,5[\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2 = 0,5[\text{OH}^-]^3 = 10^{-11,22} \quad (\text{Equation 4-15})$$

donc

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2 \times 10^{-11,22}} = 10^{-3,64} \quad \text{et le pH correspondant est: } \text{pH} = 14 - 3,64 = 10,36$$

A l'équilibre, le pH calculé pour le système Mg(OH)₂-H₂O est de 10,36.

4.1.3 Poudre choisie

La poudre modèle choisie pour cette étude est un oxyde de magnésium de type «*dead burnt*», provenant de Martin Marietta Magnesia Specialties Inc. (type: MagChem P-98, Baltimore, U.S.A.).

Une partie de cette poudre a été classifiée par air pour obtenir une poudre dont les particules sont plus petites que 10 μm . Nous avons préféré la classification par air plutôt que le broyage, afin d'éviter l'augmentation de la réactivité de la poudre en créant de nouvelles surfaces durant le processus de broyage. La classification a été réalisée par HOSOKAWA ALPINE Aktiengesellschaft (Augsburg, Allemagne) sur un classificateur de type Alpine Turboplex Ultrafine Classifier 200 ATP. La fraction fine obtenue, appelée MgO P98-C, est nécessaire pour les mesures électroacoustiques.

4.1.4 Caractérisation de la poudre

4.1.4.1 Composition chimique

Les analyses chimiques fournies par le fabricant sont regroupées dans la Table 4-2. Les mesures de tailles et de surface spécifique des particules ont été réalisées au LTP.

Table 4-2: Caractéristiques du MagChem P98

MagChem P98	Pourcentage en masse
MgO	98,0
CaO	0,80
SiO ₂	0,60
Fe ₂ O ₃	0,20
Al ₂ O ₃	0,20
B ₂ O ₃	0,10
MnO	---
Perte au feu	1,70
Densité	3,58
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	0,80
D(v; 0,5) (μm) *	17,6

* mesuré à l'aide d'un Malvern Mastersizer

4.1.4.2 Spectre de diffraction des rayons-x

Le spectre du MagChem P98 est donné en Figure 4-2. Aucune impureté n'a été détectée dans le spectre. Le MagChem P98 présente une phase périclase (système: cubique Fm3m).

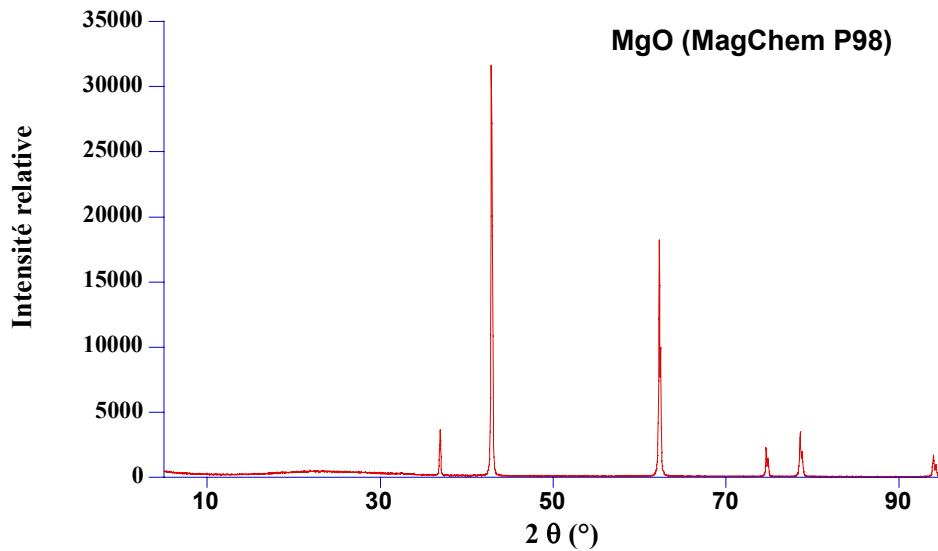


Figure 4-2: Spectre de diffraction des rayons-x de l'oxyde de magnésium.

4.1.4.3 Microscopie électronique à balayage

Les photos SEM du MagChem P98 et du MgO P98-C sont données en Figures 4-3, 4-4, 4-5 et 4-6. L'oxyde de magnésium a une morphologie proche de celle du ciment (voir 4.2.1.2).

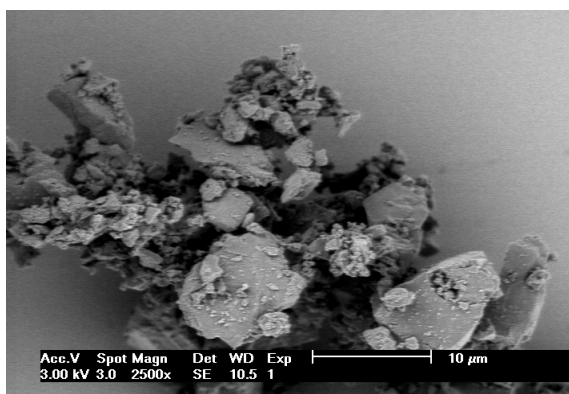


Figure 4-3: Photo MEB du MagChem P98

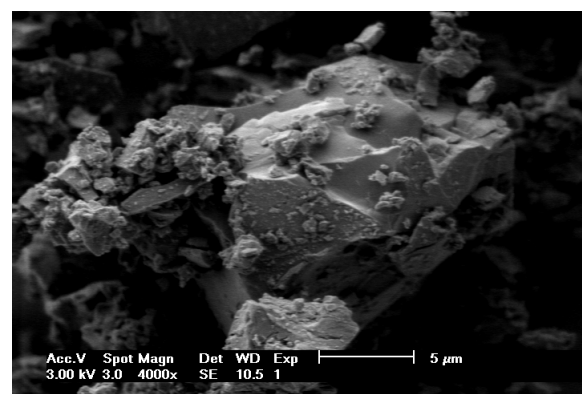


Figure 4-4: Photo MEB du MagChem P98

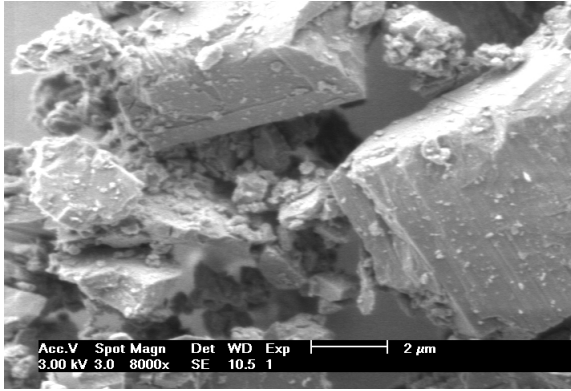


Figure 4-5: Photo MEB du MagChem P98

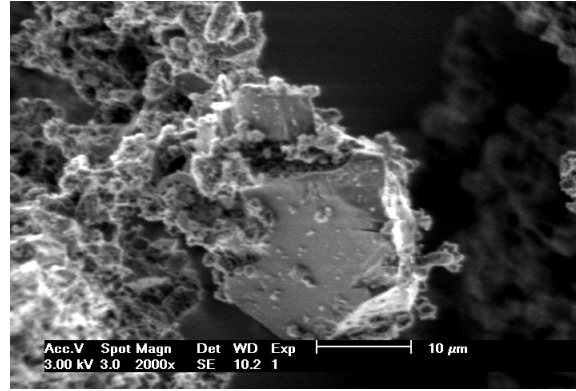


Figure 4-6: Photo MEB du MgO P98-C

4.1.4.4 Distribution de taille des particules

Les distributions de taille des particules des deux MgO, représentées à la Figure 4-7, ont été mesurées par diffraction laser (Mastersizer S, Malvern, Grande Bretagne) [Dispersion de la poudre dans de l'eau; indice de réfraction (R.I.) = (1,7700; 0,1000) R.I. du dispersant = 1,3300]. La poudre MagChem P98 a une distribution de taille proche de celle du ciment.

Le diamètre volumique de la fraction correspondant à 10% la distribution cumulative totale, $D(v; 0,1)$, le diamètre volumique médian, $D(v; 0,5)$, le diamètre volumique de la fraction correspondant à 90% de la distribution cumulative totale, $D(v; 0,9)$, ainsi que l'étendue de distribution définie par le rapport $[(D(v; 0,9) - D(v; 0,1))/ D(v; 0,5)]$ sont reportés dans la Table 4-3.

Table 4-3: Distribution de taille des particules mesurée par diffraction laser (% en volume).

Type de MgO	$D(v; 0,1)$ [μm]	$D(v; 0,5)$ [μm]	$D(v; 0,9)$ [μm]	Etendue de distribution
MagChem P98	2,88	17,59	54,65	2,94
MgO P98-C	0,33	1,82	5,40	2,78

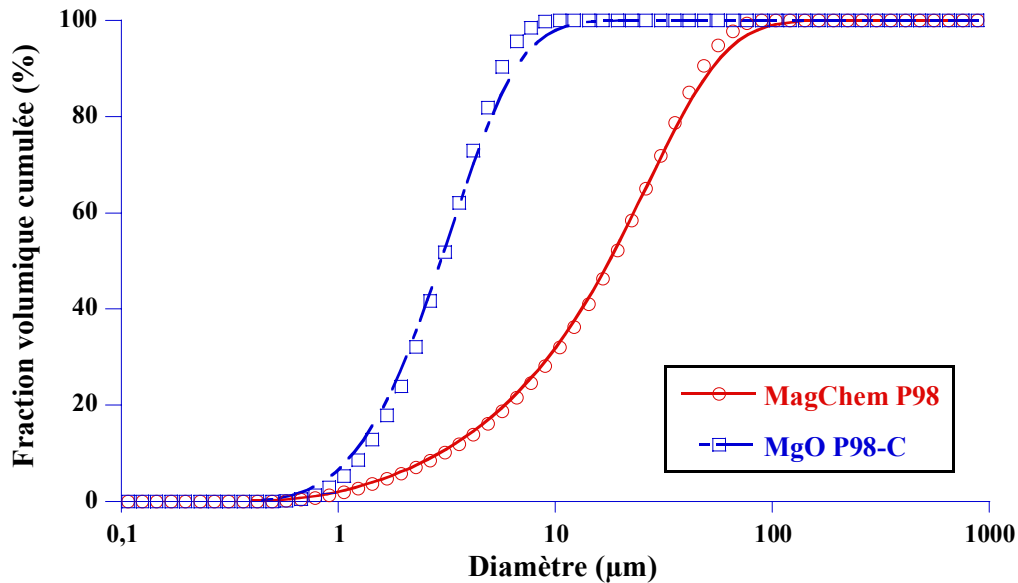


Figure 4-7: Distribution de taille des particules des poudres de MgO.

Les mesures électroacoustiques permettent de mesurer la mobilité dynamique des particules chargées présentes dans la suspension, puis de calculer leur potentiel zêta et leur distribution de taille (voir Chapitre 5, section 5.2). Cependant, seules les particules inférieures à 10 µm peuvent être étudiées à l'aide de cet appareil. Cette technique ne peut donc être utilisée que pour le MgO P98-C.

La Figure 4-8 représente la distribution de taille du MgO P98-C obtenue par les méthodes électroacoustique et diffraction laser. La courbe obtenue à l'aide des mesures électroacoustiques est ajustée selon un modèle log normal. Le diamètre volumique de la fraction correspondante à 10% la distribution cumulative totale, $D(v; 0,1)$, le diamètre volumique médian, $D(v; 0,5)$, le diamètre volumique de la fraction à correspondnante à 90% de la distribution cumulative totale, $D(v; 0,9)$, ainsi que l'étendue de distribution définie par le rapport $[(D(v; 0,9) - D(v; 0,1)) / D(v; 0,5)]$ sont reportés dans la Table 4-4. Les résultats obtenus à l'aide des deux méthodes sont similaires, mais la distribution de taille obtenue à l'aide de l'Acoustosizer (voir Section 5.2.1.2, page 119) est plus large que celle obtenue par diffraction laser.

Table 4-4: Distribution de taille des particules du MgO P98-C mesurée par diffraction laser et par électroacoustique (% en volume).

Type de MgO	$D(v; 0,1)$ [µm]	$D(v; 0,5)$ [µm]	$D(v; 0,9)$ [µm]	Etendue de distribution
Diffraction laser	0,33	1,82	5,40	2,78
Acoustosizer	0,39	2,46	11,1	4,35

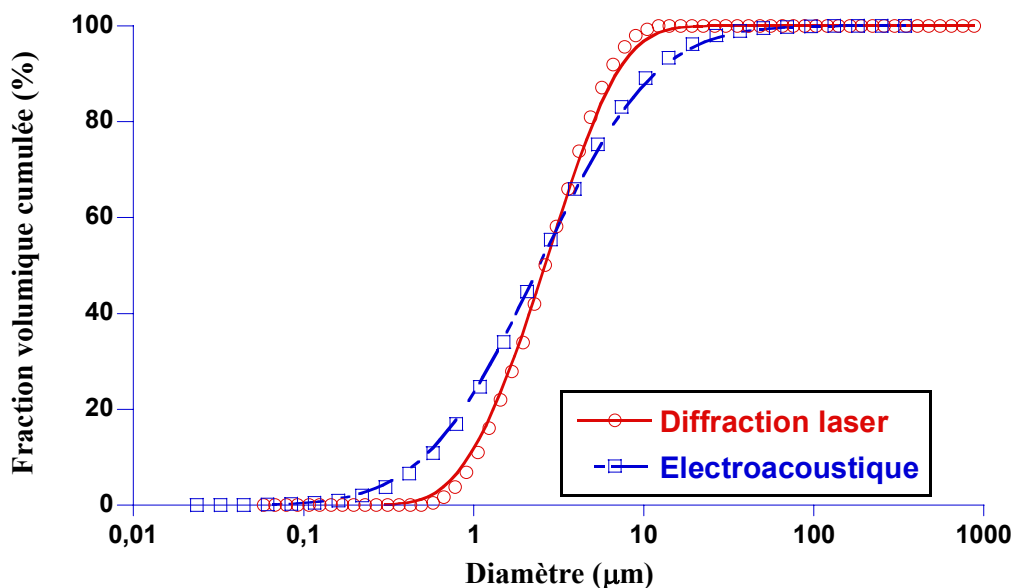


Figure 4-8: Distribution de taille des particules du MgO P98-C, la distribution de taille obtenue à l'aide des mesures électroacoustiques est ajustée selon un modèle log normal.

4.1.4.5 Réactivité

10 g de poudre ont été mis en contact avec 200 ml de NaOH (0,01M). Après différents de temps contact, la poudre a été filtrée sur des filtres de 0,20 µm et séchée à 65°C. La réactivité de la poudre a été évaluée en mesurant l'évolution de la surface spécifique et le taux d'hydroxyde de magnésium formé.

Surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique dans le temps a été déterminée par adsorption d'azote à l'aide d'un système GEMINI 2375 (Micromeritics, USA) et calculée selon la méthode BET. Les résultats sont donnés dans la Table 4-5. Pour les deux poudres, la surface finale après 24 h de traitement est environ 4-5 fois supérieure à la surface initiale. Les deux poudres étudiées présentent une caractéristique commune: leur surface reste approximativement constante (aux erreurs expérimentales près) entre 30 et 60 minutes.

Table 4-5: Surfaces spécifique des différentes poudres en fonction du traitement.

S_{BET} (m ² /g)	Comme reçu	30 min dans NaOH (0,01M)	60 min dans NaOH (0,01M)	3h30 dans NaOH (0,01M)	24 h dans NaOH (0,01M)
MagChem P98	0,87 ± 0,05	2,75 ± 0,10	2,74 ± 0,10	3,25 ± 0,15	4,99 ± 0,15
MgO P98-C	2,51 ± 0,10	7,53 ± 0,15	7,55 ± 0,15	7,97 ± 0,15	11,4 ± 0,30

Les mesures de surface spécifique ont également permis d'évaluer la distribution de taille des pores. Les résultats sont donnés à l'annexe D, page 285.

Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques (Mettler TG50 thermobalance) ont été réalisées afin de déterminer la quantité d'hydroxyde de magnésium, qui était initialement présent ou qui s'est formé pendant l'immersion de la poudre dans la solution de soude. Durant cette analyse, les échantillons ont été chauffés à 10°C/min jusqu'à 800°C sous azote. Les résultats sont donnés dans la Table 4-6.

Table 4-6: Perte de masse due à la déshydratation du Mg(OH)₂

Type de MgO	Comme reçu	30 min dans NaOH (0,01M)	60 min dans NaOH (0,01M)	3h30 dans NaOH (0,01M)	24 h dans NaOH (0,01M)
MagChem P98	0,17 ± 0,01	1,70 ± 0,03	2,00 ± 0,10	2,73 ± 0,05	4,01 ± 0,10
MgO P98-C	1,04 ± 0,03	5,63 ± 0,20	6,34 ± 0,50	7,86 ± 0,10	8,13 ± 0,08

La réaction stoechiométrique de la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium en oxyde de magnésium entraîne une perte de masse de 30,9%. Les résultats de la Table 4-6 peuvent donc être recalculés afin d'obtenir le pourcentage d'hydroxyde de magnésium présent sur les poudres brutes ou formé au cours du traitement à la soude (Table 4-7).

Table 4-7: Mg(OH)₂ formé au cours du traitement par NaOH (% masse).

Mg(OH) ₂ formé (%)	Comme reçu	30 min dans NaOH (0,01M)	60 min dans NaOH (0,01M)	3h30 dans NaOH (0,01M)	24 h dans NaOH (0,01M)
MagChem P98	0,55 ± 0,01	5,50 ± 0,10	6,47 ± 0,07	8,83 ± 0,20	13,0 ± 0,30
MgO P98-C	3,37 ± 0,10	18,2 ± 0,60	20,5 ± 1,60	25,4 ± 0,40	26,3 ± 0,30

Pour les deux poudres, le pourcentage d'hydroxyde présent a augmenté de façon significative après le traitement de 24h dans la soude à 0,01M comparé à leur teneur initiale. Tous ces résultats montrent néanmoins que nos poudres d'oxyde de magnésium ne sont pas réellement inertes dans des solutions de NaOH (pH = 12). Leur utilisation doit donc être précédée d'un pré-traitement d'au moins 30 minutes dans NaOH (0,01M).

Les photos SEM du MagChem P98 sans contact et après 1 h de contact dans NaOH (0,01M) sont données en Figures 4-9 et 4-10. Aucune différence visible n'est observée pour les deux échantillons.

Les mesures thermogravimétriques ont permis d'évaluer l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium formée. Les résultats sont donnés à l'annexe D, page 285.

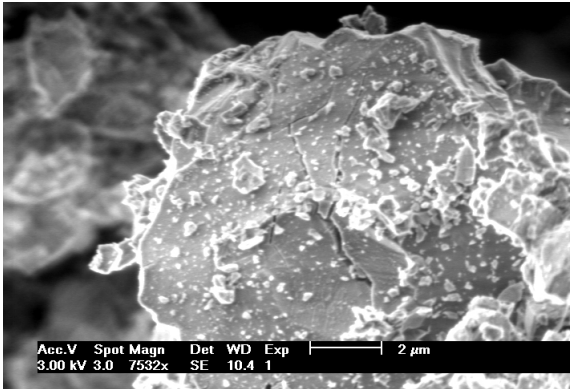


Figure 4-9: Photo MEB du MagChem P98 comme reçu

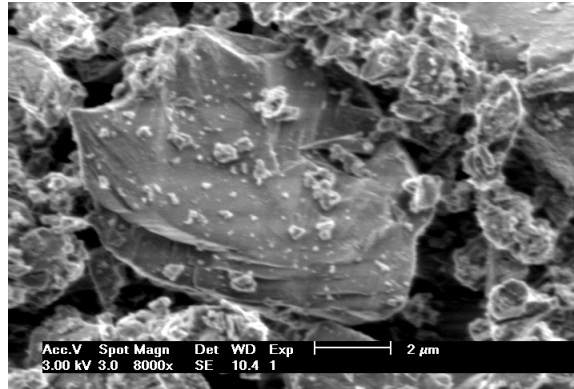


Figure 4-10: Photo MEB du MagChem P98 après 1 h de contact dans NaOH (0,01M)

4.2 Ciments et mélanges

4.2.1 Ciments

Trois ciments ont été fabriqués par Blue Circle (Grande Bretagne) pour le projet Superplast. Les trois ciments Portland (PC) sont de type CEM I et proviennent des usines: Hope, Dunbar et Cauldon. Ces ciments sont dénommés: PC Hope, PC Cauldon et PC Dunbar.

Aucun agent de mouture n'a été utilisé pour le broyage des trois produits; ceci afin d'éviter toute interaction supplémentaire. Les ciments ont également été broyés à l'aide d'équipements similaires afin d'obtenir des distributions de tailles de particules similaires.

4.2.1.1 Composition chimique

Les ciments ont été sélectionnés afin de représenter trois principaux types de ciments dont les caractéristiques sont susceptibles d'affecter les performances des superplastifiants:

- le PC Hope a une forte teneur en C_3A .
- le PC Dunbar a une faible teneur en alcalis.
- le PC Cauldon a une composition moyenne.

Leurs caractéristiques sont décrites dans la Table 4-8. Toutes les déterminations ont été effectuées par Blue Circle, excepté les mesures de surface spécifique BET qui ont été réalisées au LTP.

Table 4-8: Caractéristiques des ciments étudiés

Ciments	PC Hope	PC Cauldon	PC Dunbar
Composition (% masse)			
SiO ₂	20,5	20,7	20,1
Al ₂ O ₃	5,8	4,9	5,2
Fe ₂ O ₃	2,1	3,0	3,4
CaO	64,2	63,6	63,8
MgO	0,9	1,7	2,3
SO ₃	3,0	2,9	3,1
Perte au feu	2,0	1,6	0,8
K ₂ O	0,62	0,78	0,58
Na ₂ O	0,18	0,09	0,05
Na ₂ O eq	0,59	0,60	0,43
K ₂ O soluble dans l'eau	0,50	0,61	0,49
Na ₂ O soluble dans l'eau	0,11	0,06	0,04
Na ₂ O eq soluble dans l'eau	0,44	0,46	0,36
Chaux libre	2,3	1,6	-
LSF	94,4	93,6	95,2
SR	2,58	2,62	2,34
AR	2,71	1,63	1,53
Composition selon Bogue (% masse)			
C ₃ S	48,5	49,5	53,5
C ₂ S	22,0	22,0	17,5
C ₃ A	11,5	8,0	8,0
C ₄ AF	6,5	9,0	10,5
Caractéristiques			
densité	3,08	3,15	3,13
% au dessus de 45 µm	11,8	15,3	15,3
Surface spécifique Blaine (m ² .g ⁻¹)	3,08	3,15	3,13
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)*	1,3 ± 0,05	1,2 ± 0,05	1,0 ± 0,05

* Les valeurs représentent la moyenne de trois mesures. Les incertitudes données correspondent à l'intervalle de confiance de 95%.

4.2.1.2 Microscopie électronique à balayage

Les photos MEB des trois ciments sont données en Figures 4-11, 4-12, 4-13 et 4-14. Leur morphologie est proche de celle de l'oxyde de magnésium.

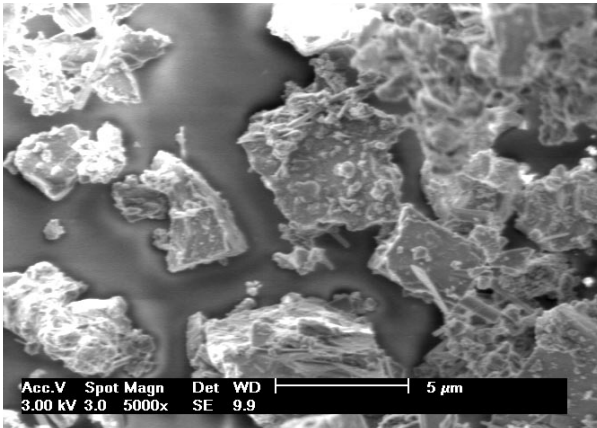


Figure 4-11: Photo MEB du PC Hope

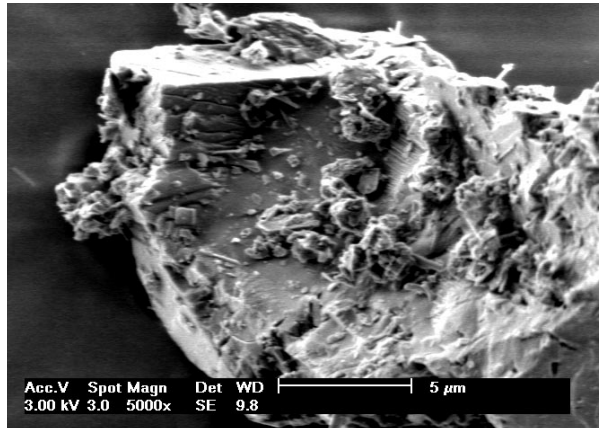


Figure 4-12: Photo MEB du PC Cauldon

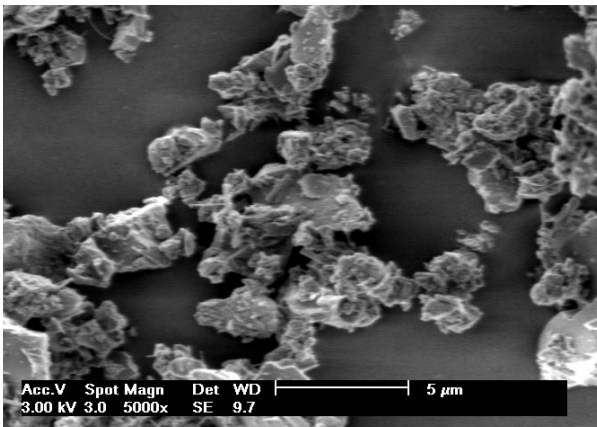


Figure 4-13: Photo MEB du PC Dunbar

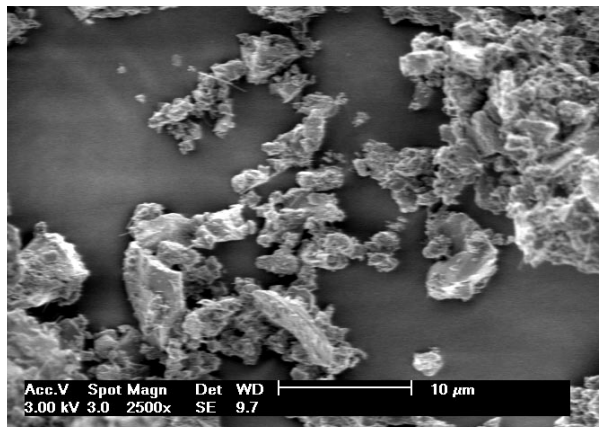


Figure 4-14: Photo MEB du PC Dunbar

4.2.1.3 Distribution de taille des particules

La distribution de taille des trois ciments, représentée en Figure 4-15, a été mesurée par diffraction laser (Mastersizer S, Malvern, Grande Bretagne) [Dispersion de la poudre dans de l'eau; R.I. = (1,7290; 0,0000) R.I. dispersant = 1,3300]. Pour chaque ciment, les points représentent une moyenne de trois mesures. Les ciment Hope, Cauldon et Dunbar ont une distribution de taille similaire.

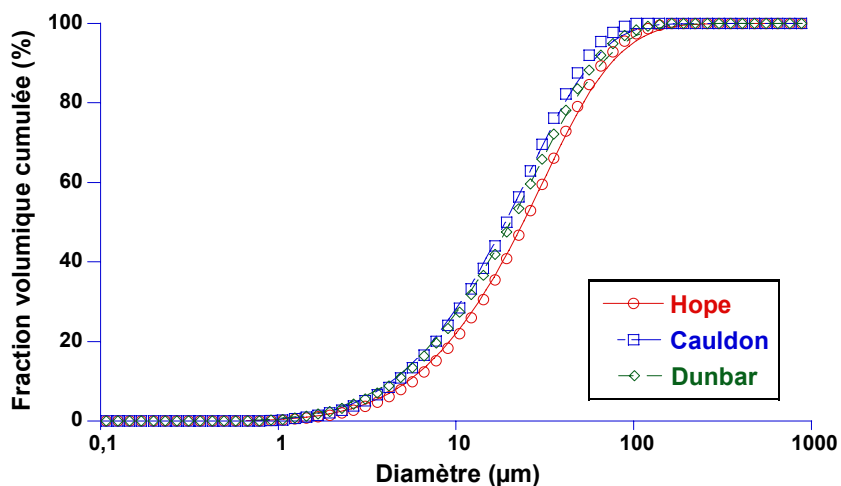


Figure 4-15: Distribution de taille des ciments Hope, Cauldon et Dunbar.

4.2.2 Sous-produits industriels

4.2.2.1 Composition chimique

Deux sous-produits ont été utilisés dans le projet «*Superplast*»: la cendre volante Drax (classe BS 3892 Part 1), notée FA, et de la fumée de silice Elkem, notée SF. Les caractéristiques des deux produits sont décrits dans la Table 4-9 et ont été mesurées par Blue Circle, excepté les mesures BET (*), qui ont été effectuées au LTP et qui représentent la moyenne de trois mesures. Les incertitudes correspondent à l'intervalle de confiance de 95%.

Table 4-9: Caractéristiques des sous-produits industriels utilisés

Ciments	Cendres volantes Drax (FA)	Fumée de silice Elkem (SF)
SiO ₂	50,2	94,8
Al ₂ O ₃	26,5	0,10
Fe ₂ O ₃	9,9	0,36
Mn ₂ O ₃	0,06	0,03
P ₂ O ₅	0,26	0,04
TiO ₂	1,0	-
CaO	1,8	0,02
MgO	1,5	0,7
K ₂ O	3,30	0,71
Na ₂ O	1,00	0,76
SO ₃	1,2	0,30
Masse volumique (kg.dm ⁻³)	2,29	2,25
Finesse, > 45 µm	8,9	-
Perte au feu	3,5	2,7
Surface spécifique Blaine (m ² .g ⁻¹)	0,36	6,26
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹) *	0,92 ± 0,05	21,2 ± 0,05

4.2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Les photos MEB des trois ciments sont données aux Figures 4-16, 4-17, 4-18 et 4-19. La cendre volante (FA) présente une morphologie sphérique et la fumée de silice (SF) est très agglomérée.

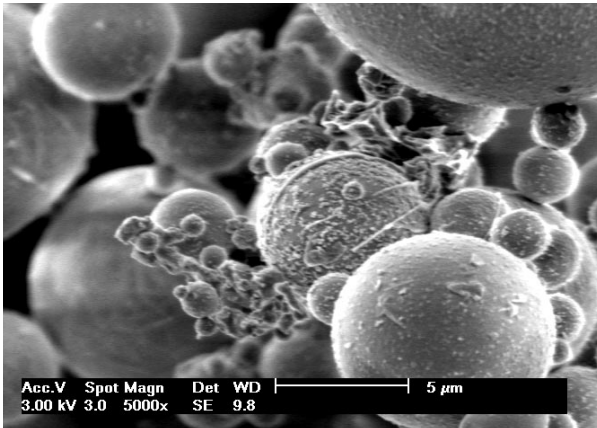


Figure 4-16: Photo MEB du FA

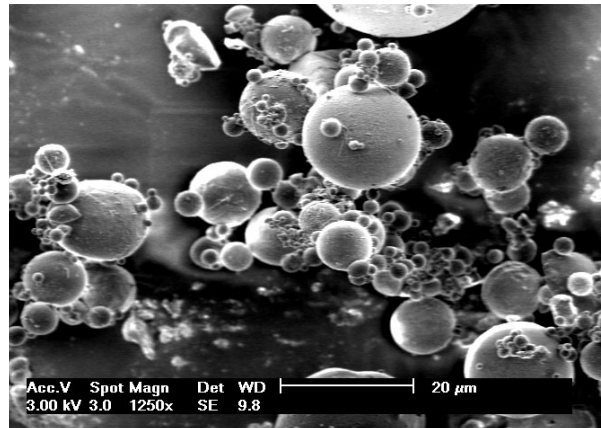


Figure 4-17: Photo MEB du FA

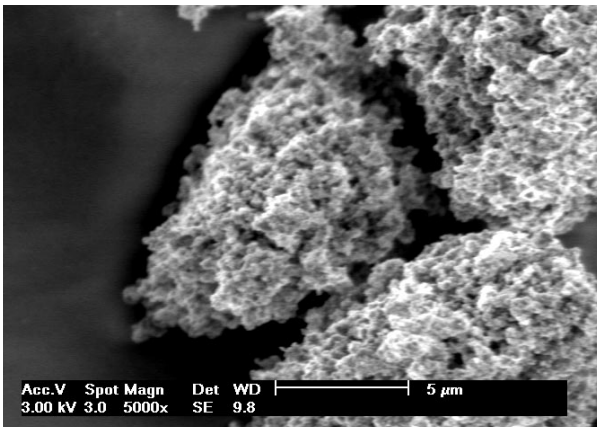


Figure 4-18: Photo MEB du SF

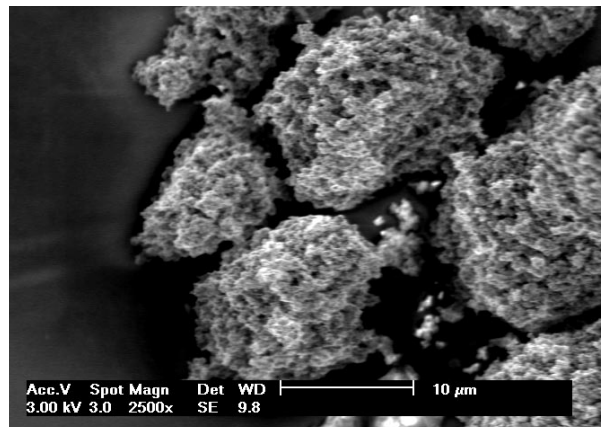


Figure 4-19: Photo MEB du SF

4.2.2.3 Distribution de taille des particules

Pour les mesures électroacoustiques, une partie de la cendre volante (FA) a été tamisée sur un tamis de 25 µm. Cette fraction est appelée FA-C.

La distribution de taille des particules des deux sous-produits industriels a été déterminée par diffraction laser [Dispersion de la poudre dans de l'eau; pour la fumée de silice R.I. = (1,5295; 0,0010) R.I. dispersant = 1,3300; pour la cendre volante R.I. = (2,1945; 0,0100); R.I. dispersant = 1,3300]. Elle est donnée dans la Figure 4-20.

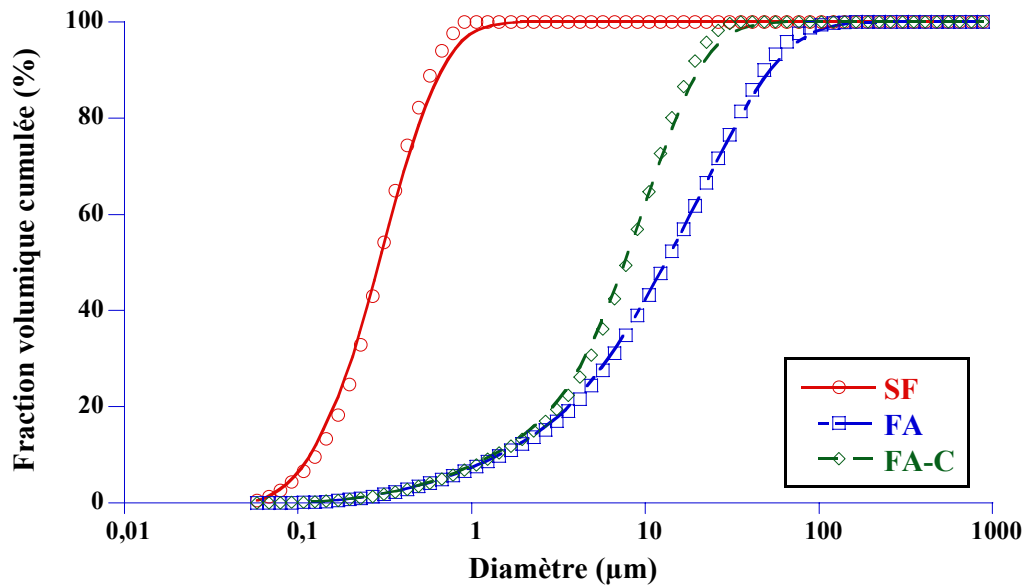


Figure 4-20: Distribution de taille des particules de la cendre volante (FA), de la fraction tamisée de la cendre volante (FA-C) et de la fumée de silice (SF).

4.2.3 Ciments de mélange

Quatre mélanges ont été préparés par Blue Circle à partir des trois ciments fabriqués, de la cendre volante et de la fumée de silice. La composition des différents mélanges est donnée dans la Table 4-10.

Table 4-10: Composition chimique des ciments de mélange.

Mélanges	1	2	3	4
Rapport de ciment Portland (% massique)	100	70	60	65
Rapport de cendre volante (% massique)	0	30	40	30
Rapport de fumée de silice (% massique)	0	0	0	5

En utilisant les résultats des ciments et des sous-produits, la surface spécifique BET des différents mélanges a été calculée et mesurée. L'accord entre les deux est parfait. Les mesures selon la méthode Blaine ont été effectuées par Blue Circle. Tous les résultats sont donnés dans la Table 4-11.

Table 4-11: Aire de la surface spécifique des ciments de mélange.

Composition (PC % / FA % / SF %)		(70/30/0)	(60/40/0)	(65/30/5)
Ciment Hope	SSA selon Blaine	2,82	2,72	2,76
	BET calculée *	1,2	1,1	2,2
	BET expérimentale **	1,1 ± 0,05	1,09 ± 0,05	2,05 ± 0,05
Ciment Cauldon	SSA selon Blaine	2,82	2,73	2,75
	BET calculée *	1,1	1,1	2,1
	BET expérimentale **	0,99 ± 0,05	0,93 ± 0,05	1,88 ± 0,05
Ciment Dunbar	SSA selon Blaine	2,83	2,73	2,77
	BET calculée *	0,97	0,96	2,0
	BET expérimentale **	0,98 ± 0,05	0,94 ± 0,05	2,0 ± 0,05

* valeurs calculées, en supposant que la surface spécifique des différentes matières premières s'additionne.

** mesures BET effectuées au LTP. Les valeurs représentent la moyenne de trois mesures. Les incertitudes données correspondent à l'intervalle de confiance de 95%.

4.2.4 Ciment ultrafin

Les ciments sont constitués de particules dont la taille peut atteindre jusqu'à 100 µm. Pour les besoins des mesures électroacoustiques (particules de taille inférieure à 10 µm), un ciment portland ultrafin a été fabriqué par Blue Circle. 1% d'acide citrique a été ajouté comme agent de mouture lors de sa fabrication.

4.2.4.1 Microscopie électronique à balayage

Les photos MEB des trois ciments sont données aux Figures 4-21 et 4-22.

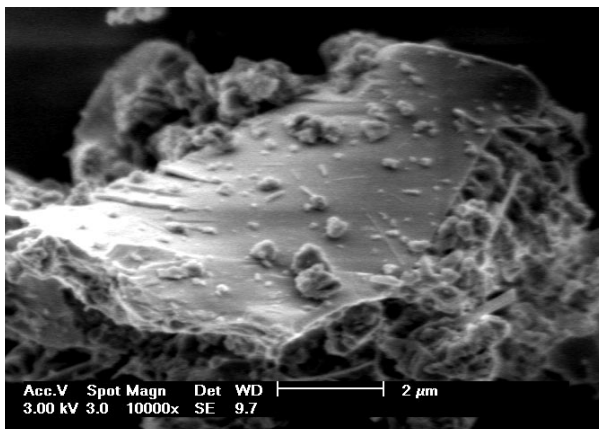


Figure 4-21: Photo MEB du ciment ultrafin

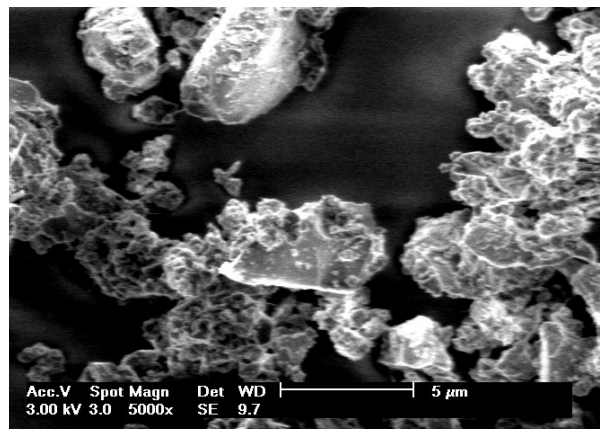


Figure 4-22: Photo MEB du ciment ultrafin

4.2.4.2 Distribution de taille des particules et surface spécifique

La distribution de taille des particules a été déterminée par diffraction laser [Dispersion de la poudre dans de l'eau; R.I. = (1,7290; 0,0000), R.I. dispersant = 1,3300]. Elle est représentée dans la Figure 4-23. La surface spécifique du ciment ultrafin a été déterminée par adsorption d'azote selon la méthode BET. Cette méthode n'est pas couramment utilisée dans l'industrie du ciment. La surface spécifique du ciment ultrafin est de $2,3 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valeur représentant la moyenne de trois mesures. L'incertitude indiquée correspond à l'intervalle de confiance de 95%.

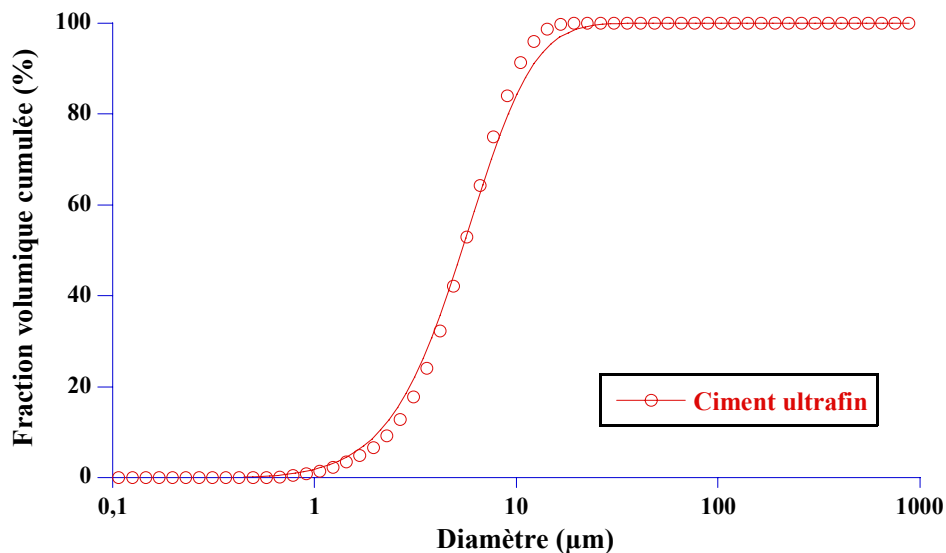


Figure 4-23: Distribution de taille des particules du ciment ultrafin.

4.2.4.3 Réactivité

Les particules de ciment réagissent immédiatement lorsqu'elles sont mises en contact avec de l'eau. La surface du ciment évolue au cours du temps et cette évolution est d'autant plus rapide pour un ciment ultrafin. La Figure 4-24 représente la mesure du potentiel zêta (ξ) du ciment ultrafin en fonction du temps de contact avec de l'eau ultrapure.

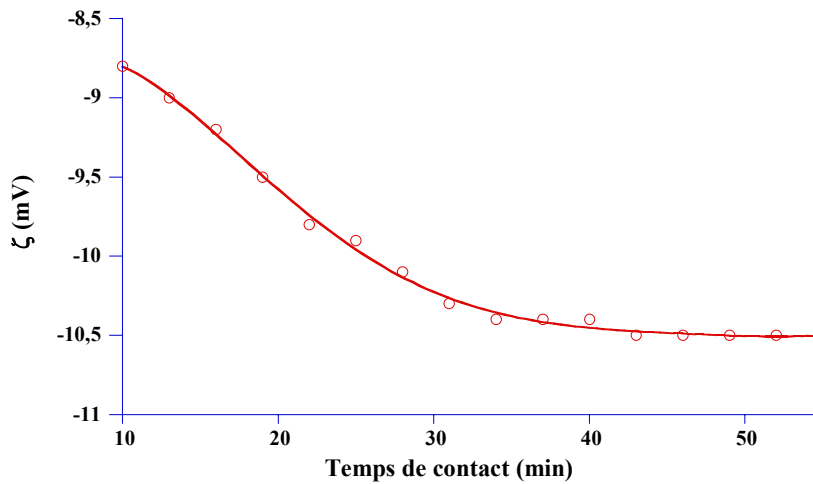


Figure 4-24: Potentiel zêta du ciment ultrafin en fonction du temps de contact avec de l'eau ultrapure

Le potentiel zêta du ciment ultrafin est négatif dès le début de l'expérience. Cela est probablement dû à l'acide citrique ajouté comme agent de mouture et qui s'est adsorbé sur la surface du ciment (dans une suspension de ciment, à pH environ 12,7, l'acide citrique est une espèce anionique susceptible de s'adsorber sur la surface du ciment). Pendant l'hydratation, le potentiel zêta diminue de -8,7 à -10,5 mV pendant les quarante premières minutes de contact et il reste constant pendant le reste du temps de l'expérience. La variation du potentiel zêta peut être expliquée par les transformations chimiques du ciment. Pendant les quarante premières minutes, les produits d'hydratation se forment. Après l'étape initiale de l'hydratation, les produits d'hydratation forment une couche protectrice, qui limite la diffusion. Cette seconde étape de l'hydratation du ciment est appelée la période d'induction et le potentiel zêta ne varie plus.

Tout comme l'oxyde de magnésium, l'utilisation du ciment ultrafin doit être précédé d'un pré-traitement d'au moins 30 minutes dans l'eau.

4.3 Superplastifiants

Dans ce projet, deux familles de superplastifiants ont été étudiées: les polymères de types polycarboxylate (polymères synthétiques développés par Sika Technology AG) et les polymères de type lignosulfonate (polymères naturels modifiés fournis par Borregaard Lignotech R&D)

4.3.1 Polycarboxylates

Six polycarboxylates, notés PCP-1 à PCP-6, ont été développés par Sika Technology AG (Zürich, Suisse) pour le projet *Superplast*. Les polycarboxylates sont des copolymères constitués d'une chaîne principale d'acide poly(méthacrylique) (PMAA), contenant un groupement acide carboxylique par monomère, sur lequel une chaîne polyéther peut être greffée (une description générale de cette famille de superplastifiants est donnée à la Section 2.1.2.2.4, page 27). La structure moléculaire des superplastifiants de type polycarboxylates est donnée à la Figure 4-25. Toutes les structures et les caractéristiques des PCP nous ont été fournies par Sika Technology AG et sont données respectivement à la Figure 4-26 et dans la Table 4-12.

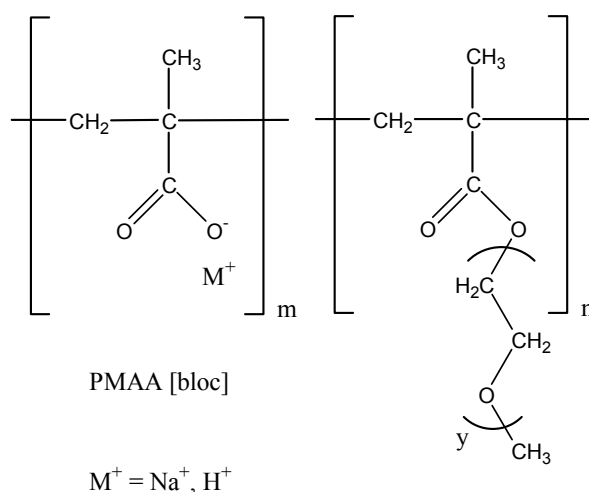


Figure 4-25: Illustration schématique de la structure moléculaire des polycarboxylates (Sika Technology AG)

Sika Technology AG a fourni les six différents polycarboxylates sous forme de solutions concentrées de concentration massique en solide comprise en 30 et 40%. Certaines de ces solutions contiennent un agent anti-mousse. Les caractéristiques des solutions de polymères concentrées sont données dans la Table 4-12.

Les solutions de polymères ont également été ultrafiltrées sur des membranes (matériau: cellulose régénérée, Schleicher & Schuell, excluant les composés de faibles masses molaires. Ce procédé permet de retirer de la solution de polymères les impuretés, tel que les monomères résiduels, etc. Les solutions ultrafiltrées ainsi obtenues ont des concentrations en polymères comprises en 8 et 10%.

Table 4-12: Caractéristiques des polycarboxylates étudiés (informations données par Sika Technology AG).

Polymères	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
Masse molaire						
Mw	23 000	112 000	25 000	61 000	48 000	32 500
Mn	13 000	45 000	18 000	28 000	30 000	16 600
Mw/Mn	1,8	2,5	1,5	2,2	1,6	2,0
Longueur des chaînes						
chaînes latérales (PEO)	moyennes	moyennes	longues	très longues	courtes/ longues	moyennes
chaîne principale calculée en acide méthacrylique (MAA) (Mn)	3 500	12 000	4 500	3 200	3 300	3 300
unités par molécules (m + n)	40	139	52	38	38	38
Ultrafiltration						
membranes utilisées (g/mol)	5 000	5 000	10 000	10 000	10 000	10 000

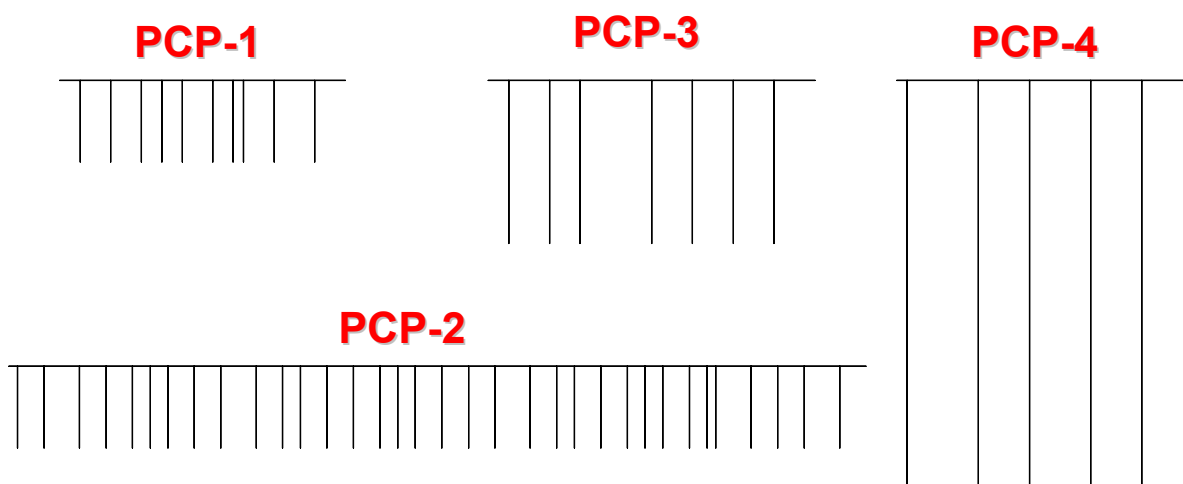


Figure 4-26: Représentation schématique de certains polycarboxylates étudiés (Sika Technology AG)

4.3.2 Lignosulfonates modifiés

Les lignosulfonates sont des polymères tridimensionnels complexes, possédant trois types de groupements fonctionnels: des groupements sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$), des groupements alcools ($-\text{OH}$) et des groupements acides faibles ($-\text{COOH}$) (une description générale de cette famille de superplastifiants est donnée à la Section 2.1.2.2.3, page 25). Une représentation schématique des lignosulfonates est donnée à la Figure 4-27.

Cinq échantillons de lignosulfonates, notés de LS-1 à LS-5, ont été développés par Borregaard Lignotech R&D (Sarpsborg, Norvège) pour le projet *Superplast*. Les LS-1, LS-2, LS-4 et LS-5 sont des lignosulfonates de sodium et le LS-3 est un lignosulfonate de calcium. Les échantillons LS-1, LS-2, LS-3 et LS-5 ont été reçus sous forme de poudre, dont la pureté varie entre 97 et 98%. Le lignosulfonate LS-4 est fourni sous forme de solution concentrée. Leurs caractérisations ont été effectuées par Borregaard Lignotech et sont données dans la Table 4-13.

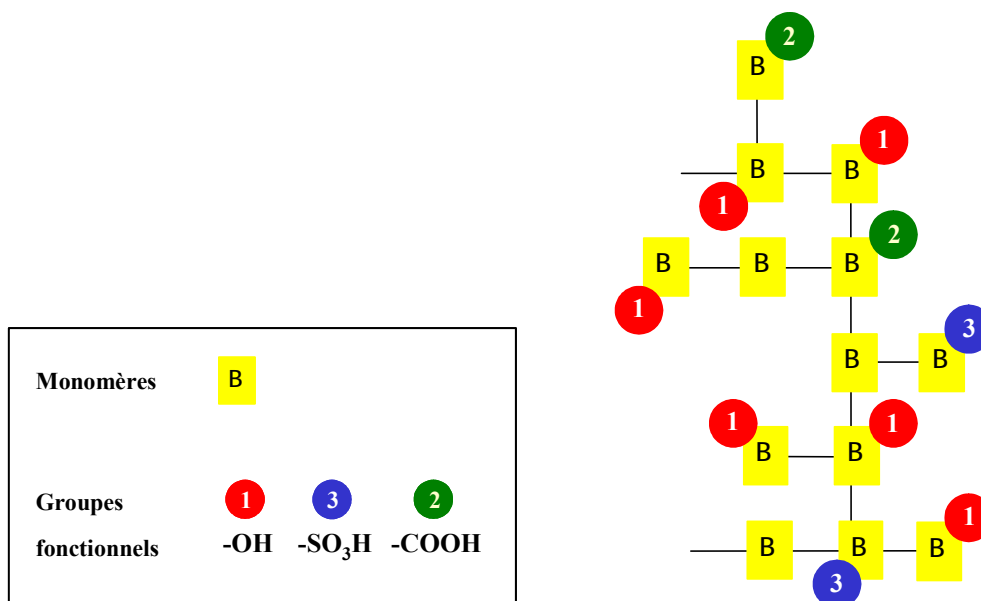


Figure 4-27: Représentation schématique d'un lignosulfonate (Borregaard Lignotech)

Table 4-13: Caractéristiques des lignosulfonates reçus (informations fournies par Borregaard Lignotech).

Polymères	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5
Bois	Tendre	Tendre	Dur	Tendre	Tendre
Masse molaire (g.mol⁻¹)					
Mw	156 900	11 700	18 000	-	104 800
Mn	21 000	4 700	4 100	-	21 650
Matière sèche					
(% masse)	97.1%	97.2%	94,2%	39,6%	97,1
Soufre Total	5,9%	6,3%	4,5%	4,9%	5,8%
Groupes méthoxyles	12,1%	9,7%	11,5%	12,6%	12,4%
Alcool phénolique	2,2%	2,3%	2,0%	1,1%	2,3%
Groupes acides faibles (COOH)	3,5%	8,0%	9,4%	5,4%	2,7%

Chapitre 5: Méthodes expérimentales

5.1 Adsorption

5.1.1 Suspensions modèles

Les mesures d'adsorption ont été réalisées sur des suspensions préparées avec 10 g d'oxyde de magnésium dans 18 ml de solution. Dans tous les cas, l'eau utilisée lors de la préparation des solutions est purifiée à l'aide d'un système fabriqué par Seral (modèle Seralpur; Ransbach-Baumbach, Allemagne) donnant une conductivité inférieure à 0,055 $\mu\text{S}/\text{m}$. Dans toutes les expériences suivantes, l'eau est également bouillie pour s'assurer de l'élimination complète du CO_2 dissous.

Une fois préparées, les suspensions sont placées dans des flacons fermés de 125 ml en polyéthylène afin d'éviter toute perte d'eau par évaporation. Les suspensions sont agitées pendant une demi-heure dans un agitateur rotatif thermostaté (Infors A.G.; Suisse; vitesse d'agitation: 200 rpm). A la fin de l'agitation, 2 ml d'une solution de superplastifiant sont ajoutés à l'aide de pipettes (micropipettes (10-100 μl et 100-1000 μl) et macropipettes (1-10 ml); Merck; Allemagne). Une fois le polymère ajouté, les flacons sont rebouchés et placés de nouveau dans l'agitateur rotatif thermostaté pendant 30 minutes.

A la fin du temps d'agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 5 minutes à 3 000 rpm dans une centrifugeuse thermostatée (Jouan, modèle CR-412, St-Nazaire, France) réglée à la même température que l'agitateur rotatif. La solution surnageante est recueillie et filtrée à travers un filtre de 0,45 μm (Filtre Titan HPLC, 25 mm, membrane PTFE, Pore: 0,45 μm ; Infochroma A.G.) monté sur une seringue à usage unique. Lors de la filtration, les deux premiers millilitres sont rejetés et les 10 ml suivants sont collectés et neutralisés à l'aide de 60 μl d'acide acétique (20% en masse). La solution ainsi obtenue est analysée.

Les solutions de polycarboxylates et de lignosulfonates sont respectivement analysées par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) (Annexe B) et spectrométrie UV (Annexe C).

Les solutions étalons sont préparées en mélangeant 18 ml de solution étudiée et 2 ml d'une solution de superplastifiant. Les solutions sont placées dans des flacons fermés de 125 ml en polyéthylène afin d'éviter toute perte d'eau par évaporation. Elles sont agitées pendant une heure dans l'agitateur rotatif thermostaté (vitesse d'agitation: 200 rpm). Une fois l'agitation terminée, les solutions sont neutralisées à l'aide de 120 μ l d'acide acétique (20% en masse) et sont filtrées à travers un filtre de 0,45 μ m monté sur une seringue à usage unique. L'étalon ainsi obtenu est analysé.

La température à laquelle toutes ces expériences ont été réalisées est de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Pour le LS-5, l'adsorption a été également mesurée à 13.5 ± 0.5 et $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ afin de voir l'effet de la température sur l'adsorption du polymère. Pour les températures 13,5 et 40°C , les flacons sont placés dans un bain marie thermostaté à la température étudiée lors du transport de l'agitateur thermostaté vers un autre appareil. Cette précaution a été prise afin d'éviter toute variation de température importante de la suspension. Cette mesure n'a pas été prise pour les mesures effectuées à 25°C , car la température ambiante au sein du laboratoire est comprise entre 20 et 25°C . La différence entre la température de l'agitateur rotatif et de la température du laboratoire est donc faible, ce qui n'entraîne pas une variation de température importante au sein de la suspension. Au début de l'étude, plusieurs mesures de température de la suspension ont été effectuées au début et à la fin des manipulations intermédiaires et la plus grande variation de température enregistrées est de 2°C . Cette faible variation ne devrait pas sensiblement influencer l'adsorption du polymère sur la poudre.

5.1.2 Suspensions de ciment

Les suspensions de ciment ont été réalisées en dispersant 10 g de ciment dans 18 ml d'eau déminéralisée bouillie (conductivité inférieure à $0.055 \mu\text{S/m}$). Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à une température de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Les isothermes ont été obtenues en utilisant le même mode opératoire (nommé *LTP method*) que celui utilisé pour les suspensions modèles.

Quelques mesures d'adsorption ont également été réalisées en utilisant la méthode développée par Borregaard (nommée *Borregaard method*). Les suspensions sont préparées en mélangeant 1 g de ciment avec 10 ml d'une solution de superplastifiant. Les suspensions sont placées dans des flacons fermés de 125 ml en polyéthylène afin d'éviter toute perte d'eau par évaporation. Les flacons sont agités pendant une demi-heure dans un agitateur rotatif thermostaté (vitesse d'agitation: 200 rpm). A la fin du temps d'agitation, les suspensions sont filtrées à 0,20 μ m

(Filtre en cellulose régénérée, pores 0,2 μm , référence RC 58; Schleicher & Schuell) monté sur une fiole à vide (Modèle GV 050; Schleicher & Schuell). 10 ml de la solution recueillie dans la fiole à vide sont neutralisés à l'aide avec 60 μl d'acide acétique (20% en masse). L'échantillon ainsi obtenu est analysé.

Les solutions étalons ne sont pas préparées dans l'eau pure car les impuretés dissoutes et les ions présents dans les suspensions de ciment peuvent modifier la réponse du détecteur. Les solutions utilisées pour la calibration ont été obtenues de la manière suivante. 100 g de ciment sont mélangés à 200 g d'eau purifiée. Les rapports eau/ciment sont les mêmes que ceux utilisés dans les mesures d'adsorption. La suspension est mélangée pendant une heure à 25°C dans l'agitateur rotatif thermostaté. A la fin de la période d'agitation, la suspension est centrifugée à 3000 rpm et filtrée à 0.20 μm . Le surnageant obtenu est sursaturé en ions. Elle ne peut pas être conservée sur de longues périodes à cause de la précipitation de certains composés et d'un risque de carbonatation de la solution.

Les solutions étalons sont préparées en mélangeant 18 ml du surnageant et 2 ml d'une solution de superplastifiant. Les solutions sont placées dans des flacons fermés de 125 ml en polyéthylène afin d'éviter toute perte d'eau par évaporation. Elles sont agitées pendant une heure dans l'agitateur rotatif thermostaté (vitesse d'agitation: 200 rpm). Une fois l'agitation terminée, les solutions sont neutralisées à l'aide de 120 μl d'acide acétique (20% en masse) et sont filtrées à travers un filtre de 0,45 μm monté sur une seringue à usage unique. L'étalon ainsi obtenu est analysé.

5.1.3 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

5.1.3.1 Principe

La chromatographie liquide à haute performance permet de séparer les molécules selon leur nature chimique. Une phase mobile (liquide) est éluée de façon continue à travers une colonne remplie de phase stationnaire (solide ou gel). A un temps donné, un faible volume d'échantillon est injecté dans la phase mobile et est entraîné à travers la colonne. Lors de son passage dans la colonne, le soluté interagit avec la phase stationnaire en formant une succession d'équilibres. Le nombre d'équilibres varie avec l'affinité du soluté pour la phase stationnaire et donc avec la nature chimique du soluté. La vitesse de progression d'un composé étant inversement proportionnelle à ce nombre d'équilibres, le temps mis par une molécule

pour traverser la colonne va dépendre de sa nature chimique. Les molécules possédant une forte affinité pour la phase stationnaire auront une vitesse d'élution plus lente que les molécules ayant une plus grande affinité pour la phase mobile.

Un détecteur est installé à la sortie de la colonne. Le passage d'un des constituant de l'échantillon analysé entraîne une variation du signal, qui est fonction de sa concentration.

La chromatographie liquide à haute performance et ses principales grandeurs sont présentées en Annexe B, page 265.

A cause de leur très grande affinité pour la phase stationnaire, certaines molécules ont des temps d'analyses excessifs. En changeant la nature de la phase mobile, on augmente leur affinité avec la phase mobile et l'on modifie leur équilibre $A_{mobile} \rightleftharpoons A_{stationnaire}$. Il en résulte une diminution de leur temps de rétention ainsi qu'une diminution de la résolution des pics surtout pour les mélanges. Dans de tels cas, on peut utiliser comme phase mobile un mélange de solvants de différentes polarités. On peut également modifier le rapport des volumes des solvants mélangés de manière continue ou discontinue. Cette méthode est appelée l'élution avec gradient d'élution et elle permet d'améliorer l'efficacité de la séparation.

En chromatographie phase inversée, la phase stationnaire est non polaire (souvent un hydrocarbure) et la phase mobile est un solvant relativement polaire. Piotte et al. estiment que la CLHP est une des meilleures techniques de séparations des polymères de type superplastifiant [94].

5.1.3.2 Conditions opératoires

L'appareil utilisé est de marque Waters (modèle Alliance; Milford, U.S.A.) équipé d'un détecteur à diffraction de la lumière (Polymer Laboratories, modèle PL-ELS 1000; Amherst, U.S.A.). Les logiciels *Millennium 32* (v 3.05.01; Waters, Milford, U.S.A.) et *Control* (v 3.01; Polymer Laboratories, Amherst, U.S.A.) gèrent respectivement le chromatographe et le détecteur.

La phase stationnaire est composée de silice greffée avec des groupements octadécyles (C_{18}) (Ercatech, modèle: Inertsil ODS-3, 5 μ m, 150 x 4.6 mm) (lorsqu'elle n'est pas utilisée, la colonne est conservée dans l'acétonitrile). La phase mobile est constituée d'un mélange d'acide sulfurique 0.0005M (Titrisol, Merck, Darmstadt, Allemagne) et d'acétonitrile (Gradient Grade for Liquid Chromatography, pureté 99.9%, Merck, Darmstadt, Allemagne).

Tous les polycarboxylates sont analysés en utilisant les conditions d'élution données à la Figure B-6 de l'annexe B.

Les échantillons sont injectés les uns après les autres par ordre croissant de concentrations. Entre chaque échantillon, un blanc (ne contenant pas de polymère) est injecté afin de s'assurer qu'il ne reste pas d'impuretés dans la colonne chromatographique. Cette procédure est utilisée pour les étalons et pour les échantillons.

Les chromatogrammes obtenus pour tous les PCP sont similaires. Deux exemples sont donnés aux Figures 5-1 et 5-2.

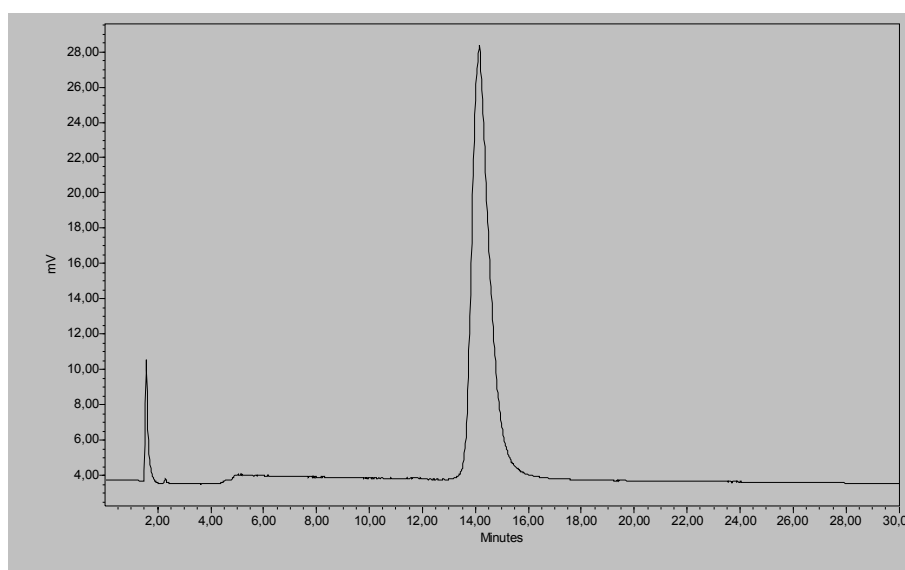


Figure 5-1: Chromatogramme du PCP-5 ultrafiltré

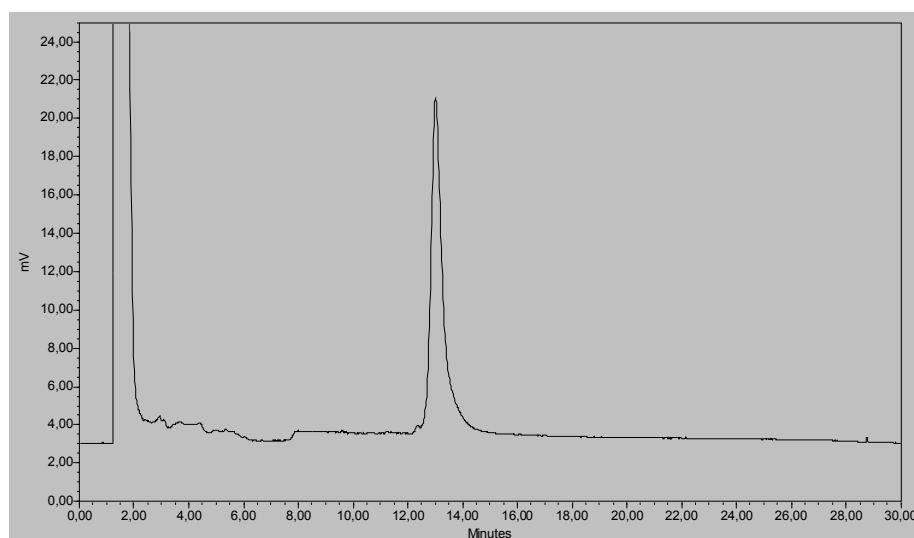


Figure 5-2: Chromatogramme du PCP-4 ultrafiltré.

Dans ces conditions d'élution, les pics des PCP semblent être relativement monomodaux et leur temps de rétention varie entre 13 et 15 minutes. La réponse dépend de la quantité de polymère analysé.

5.1.4 Spectrométrie UV

5.1.4.1 Principe

La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'absorption de la lumière. Son principe est simple: un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse absorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante. De plus amples informations sur cette méthode d'analyse sont données en Annexe C, page 279.

5.1.4.2 Conditions opératoires

Le spectrophotomètre utilisé lors de cette étude est fabriqué par Perkin Elmer (modèle Lambda 900; Norwalk, Connecticut, U.S.A.). Il est piloté par le logiciel UV Winlab (version 3.00.03, Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, U.S.A.). Des cuves en quartz (Cellules de précision Hellma fabriquées en Quartz Suprasil, type No: 100-QS, chemin optique de 10 mm) ont été utilisées lors de mesures d'adsorption.

Les solutions de lignosulfonates adsorbent entre 260 et 320 nm. Les conditions expérimentales sont décrites aux Figures C-3 et C-4 de l'annexe C et sont choisies de façon à obtenir la meilleure résolution possible pour le temps d'analyse le plus court possible. La courbe d'absorbance des cinq polymères étudiés est représentée à la Figure 5-3. Leur maximum d'absorption est compris entre 275 et 285 nm.

Tous les étalons sont préparés afin que leur absorbance soit dans le domaine linéaire de la loi de Beer-Lambert, décrite par l'Equation 5-1:

$$A = \epsilon l C$$

(Equation 5-1)

avec l : longueur du trajet d'absorption dans le milieu

C : concentration de l'échantillon

ε : coefficient d'adsorption

Pour les lignosulfonates, le domaine linéaire est défini pour des absorbances comprises entre 0 et 3,5. La gamme de concentration en lignosulfonates correspondante est comprise en 0 et 0,25 mg.ml^{-1} .

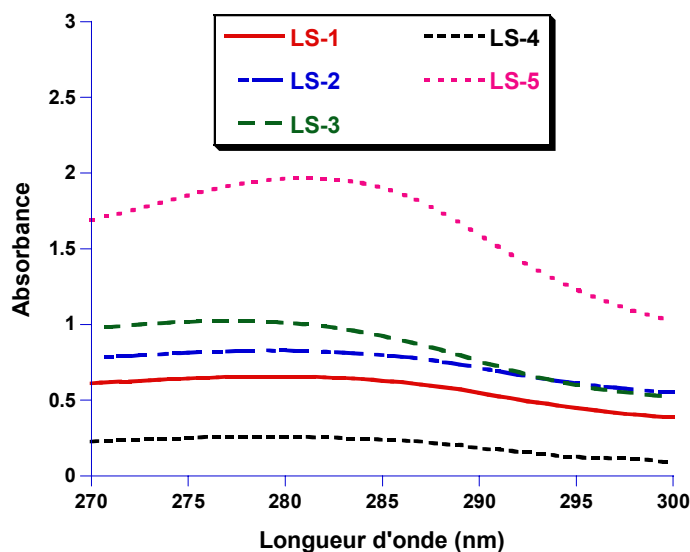


Figure 5-3: Absorbance des lignosulfonates

5.2 Potentiel zêta

5.2.1 Principe des mesures électroacoustiques

5.2.1.1 Principe théorique

Dans la technique électroacoustique, un champ électrique à haute fréquence (plusieurs MHz) est appliqué à la suspension. Il induit une oscillation des particules chargées à la même fréquence que le champ appliqué. Si les particules ont une densité différente de celle du milieu environnant, cette oscillation induit une onde sonore de même fréquence. Treize différentes fréquences sont mesurées. Ces mesures constituent le spectre ESA («Electrokinetic Sonic Amplitude»).

Une seconde série de mesures sont effectuées en faisant passer une impulsion sonore d'une certaine fréquence à travers la suspension. L'amplitude de ce signal est divisée par le signal qui

devrait être obtenu par l'eau dans la cellule. Ce rapport est calculé pour chacune des treize fréquences. Ces rapports constituent le spectre d'atténuation.

Le spectre ESA est alors convertit en spectre de mobilité dynamique à l'aide de l'Equation 5-2:

$$ESA = A(\omega)\phi\frac{\Delta\rho}{\rho}Z\mu_d \quad (\text{Equation 5-2})$$

avec μ_d : mobilité dynamique

$A(\omega)$: fonction de calibration

ϕ : fraction volumique des particules

$\Delta\rho$: différence de densité entre les particules et le milieu

ρ : densité du milieu

Z : déterminé par l'impédance acoustique de la suspension et automatiquement mesuré par l'appareil.

Cette conversion dépend de la densité des particules étudiées, de la concentration et de la température de la suspension. La mobilité dynamique est reliée à la taille et à la charge des particules (à travers le potentiel zêta). Pour une suspension jusqu'à des fractions volumiques allant jusqu'à 5%, la relation peut s'écrire selon l'Equation 5-3:

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}G(a, \omega)[1 + f] \quad (\text{Equation 5-3})$$

avec ε : permittivité diélectrique

η : viscosité du milieu de la suspension

$G(a, \omega)$: fonction complexe, dépendant de la taille des particules a et de la fréquence ω .

f : fonction complexe

Un algorithme est enfin utilisé pour déterminer la distribution de taille des particules et le potentiel zêta à partir du spectre de mobilité dynamique mesuré. Une description plus détaillée des méthodes électroacoustiques est donnée dans [95-96].

La technique électroacoustique est encore en évolution. De nombreuses améliorations ont été trouvées au cours de ces dix dernières années. O'Brien et al. [97] ont développé une méthode permettant de mesurer le spectre de mobilité dynamique de suspensions dont la concentration est arbitraire. Elle permet d'estimer les propriétés élastiques et la porosité d'une couche adsorbée à partir des rapports des spectres de mobilité dynamique avec et sans adsorption. Les mêmes auteurs ont également développé une formule permettant de calculer le spectre de mobilité dynamique et donc de calculer le potentiel zêta et la distribution de taille des particules pour des particules poreuses pour des suspensions de faible concentration [98]. Cette méthode permet de contrôler le grossissement des particules et la chute du potentiel zêta qui a lieu lors de la floculation. Ils ont enfin développé une formule pour calculer la mobilité dynamique pour les suspensions concentrées [99].

Flatt et Ferraris [100] ont récemment discuté de l'intérêt des mesures électroacoustiques pour les mesures de potentiels zêta des suspensions de ciment. Elles peuvent être utiles pour l'étude de l'hydratation des principaux composants du ciment (comme le silicate tricalcique) mais aussi pour l'étude de l'adsorption de superplastifiants. Cependant les mesures électroacoustiques ne peuvent actuellement être utilisées que pour des suspensions de concentrations inférieures aux suspensions effectuées dans la pratique. De plus, la taille des particules doit être inférieures à 10 μm . La taille des particules de ciment peut aller jusqu'à 100 μm , l'usage d'un ciment broyé fin est donc requis. Ces deux facteurs limitent donc l'utilisation des méthodes électroacoustiques pour l'étude de suspensions de ciment.

5.2.1.2 Principe expérimental

Les mesures sont effectuées par un appareil développé par Colloidal Dynamics (modèle Acoustosizer II; Sidney, Australie). Cet appareil permet d'effectuer des mesures sur une gamme de fréquences allant de 1 à 20 MHz. L'impulsion sonore utilisée lors de l'atténuation a une fréquence variant de 0,1 à 10 dB/mm. Ces conditions permettent l'étude de suspensions de particules dont la taille est comprise entre 20 nm et 10 μm . A cause de cette limitation, les mesures électroacoustiques seront préférentiellement effectuées sur le MgO P98-C et sur le nanociment. Elles ont été réalisées entre 23 et 25°C.

Le potentiel zêta est calculé selon le modèle de Smoluchowsky [75,101]. Ce modèle est valable pour des particules de taille inférieure à 10 μm . Il est également valable pour des valeurs de κa extrêmement grandes ($\kappa a > 100$) ou extrêmement faibles ($\kappa a \ll 1$). Dans ces

conditions, le potentiel zêta calculé selon l'Equation 5-4 est indépendant de la taille des particules.

$$\zeta = \frac{\eta\mu}{\varepsilon} \quad (\text{Equation 5-4})$$

avec ε : permittivité diélectrique.

ζ : potentiel zêta.

μ : mobilité.

η : viscosité du milieu.

5.2.2 Suspensions modèles

Les suspensions ont été préparées en dispersant 6,77 g de poudre dans 73,23 ml de solution étudiée (fraction massique: 8,46%; fraction volumique: 2,51%) sous forte agitation magnétique et sous traitement ultrasonique pendant 15 minutes. La suspension est refroidie à 25°C pendant 15 autres minutes. A la fin de l'agitation, une quantité de solution de polymère est ajoutée et la suspension est remise sous agitation pendant 30 minutes. Quinze ajouts de superplastifiants sont effectués et la quantité ajoutée varie entre 0 et 2% de polymère par gramme de poudre. Finalement, la suspension est versée dans le réservoir de l'appareil et mise en circulation à travers la cellule de mesure. La mesure est effectuée jusqu'à ce qu'une valeur stable du potentiel zêta soit obtenue (trois valeurs similaires au moins).

La concentration ionique influence les mesures de potentiel zêta. Une correction doit être effectuée par la mesure du bruit de fond pour les solutions de force ionique supérieure à 0.01M.

A la fin de la mesure, la suspension est récupérée, centrifugée à 3000 rpm puis filtrée à 0,20 μm . La cellule de mesure est nettoyée et le filtrat obtenu est rechargé dans l'appareil. La mesure de bruit de fond est alors effectuée permettant de corriger le spectre de mobilité.

5.2.3 Suspensions de ciment

Les suspensions ont été préparées en dispersant 10 g de poudre dans 10 ml d'eau ultrapure bouillie (conductivité inférieure à 0.055 $\mu\text{S}/\text{m}$) (fraction massique: 50,0%; fraction volumique: 24.1%). La procédure de mesure est la même que celle utilisée pour les poudres modèles.

Chapitre 6: Résultats

6.1 Adsorption

6.1.1 Estimation du plateau d'adsorption

Dans ce mémoire, toutes les courbes d'adsorption représentent la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère ajouté. Cette représentation a été choisie afin de permettre:

- une meilleure comparaison entre les courbes d'adsorption obtenues sur le ciment et sur la poudre modèle et pour se conformer à l'usage de la pratique industrielle.
- une meilleure comparaison entre les mesures d'adsorption et les mesures électroacoustiques.

Toutes les courbes d'adsorption présentent la même allure. Un exemple est donné en Figure 6-1.

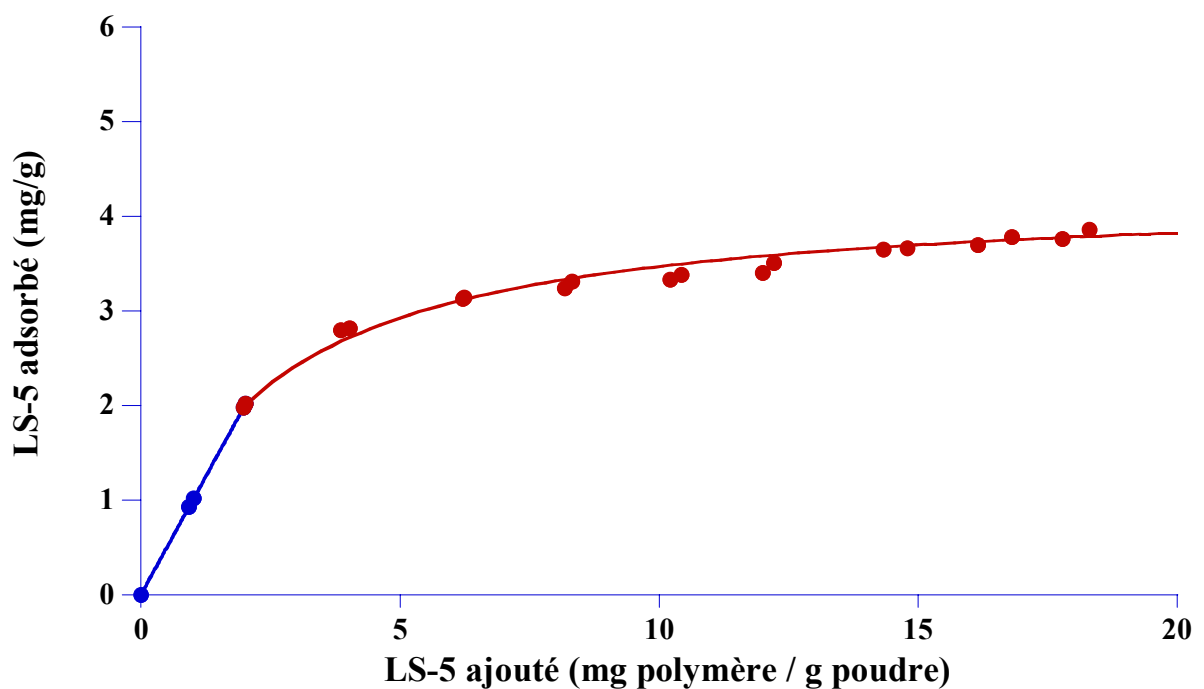


Figure 6-1: Courbe d'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Le plateau d'adsorption n'est pas toujours facile à estimer visuellement. Afin de limiter l'erreur due à l'opérateur, les courbes ont été ajustées en utilisant les équations 6-1 et 6-2 par la méthode des moindres carrés (à l'aide du logiciel Kaleidagraph v 3.5[®]).

- Une partie linéaire (en bleu à la Figure 6-1): la quantité adsorbée est proportionnelle à la quantité de polymère introduite. Elle est ajustée à l'aide de l'Equation 6-1. La pente de la droite varie en fonction des polymères étudiés, mais elle est toujours inférieure à 1.

$$y = ax \quad \text{(Equation 6-1)}$$

a est une constante dont la valeur est obtenue par ajustement de l'Equation 6-1.

- Une partie non-linéaire (en bleu à la Figure 6-1): à partir d'une certaine quantité de polymère ajouté, la quantité de polymère adsorbé augmente de façon non linéaire jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Cette partie de la courbe d'adsorption peut être ajustée à l'aide de l'équation 6-2. Les plateaux d'adsorption seront calculés à l'aide de cette équation pour les quantités de polymère ajouté élevées.

$$y = \frac{bcx}{1 + cx} \quad \text{(Equation 6-2)}$$

b et c sont des constantes dont les valeurs sont obtenues par ajustement de l'Equation 6-2.

Les valeurs des plateaux d'adsorption sont calculées à l'aide de l'Equation 6-2 dans la gamme de concentrations dans laquelle les mesures ont été effectuées.

Selon la représentation traditionnelle des isothermes d'adsorption, la quantité de polymère adsorbé est tracée en fonction de la concentration en polymère restant en solution. Les plateaux obtenus à partir des deux représentations ont été comparés et leur valeur est similaire. Un exemple est donné en Figure 6-2.

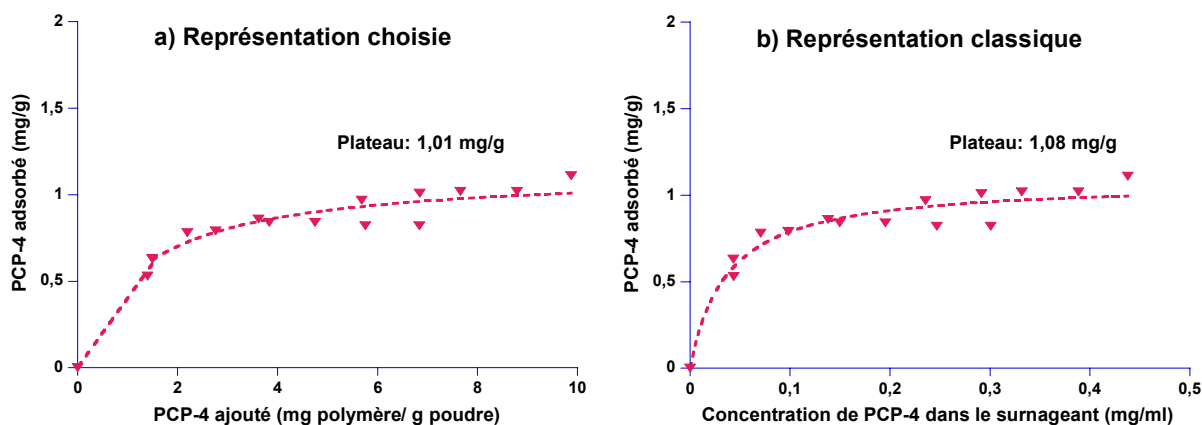


Figure 6-2: Courbes d'adsorption: a) représentation choisie b) représentation traditionnelle.

Dans ce chapitre, les courbes d'adsorption représentent la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère ajouté. Toutes les isothermes d'adsorption traditionnelles sont données à Annexe E, page 295.

Chaque courbe d'adsorption représente la courbe moyenne obtenue à partir d'au minimum deux séries de mesures d'adsorption différentes. Les équations utilisées pour lisser les deux types de courbes d'adsorption sont données dans une même table afin de permettre une comparaison des plateaux d'adsorption. Les incertitudes de mesures sont calculées selon le protocole décrit à l'annexe F, page 305. Pour des raisons de lisibilité, les incertitudes d'une seule courbe d'adsorption sont données aux différentes figures. Les incertitudes de l'affinité des polymères et des plateaux d'adsorption sont calculées selon le protocole décrit à l'annexe F, section F.4, page 318.

6.1.2 Adsorption des polycarboxylates

6.1.2.1 Calibration

Le détecteur à diffraction de la lumière fournissant une réponse logarithmique, les équations propres aux courbes d'étalonnage seront ainsi du type:

$$\log(\text{aire du pic}) = a \log(\text{concentration}) + b \quad \text{avec } a \text{ et } b \text{ des constantes}$$

Pour tous les polycarboxylates, des droites de calibration ont été obtenues. La Figure 6-3 représente un exemple de calibration, celle du PCP-1 et de la variation des résultats obtenus à des dates différentes.

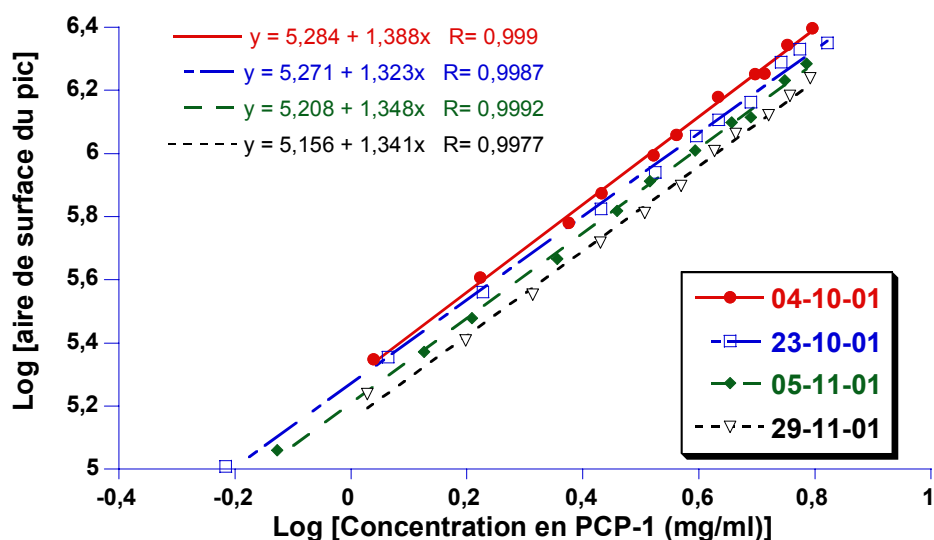


Figure 6-3: Courbe de calibration du PCP-1 dans NaOH (0,01M).

Pour tous les polycarboxylates, une déviation des droites de calibration au cours du temps a été observée. Chaque mesure d'adsorption est donc précédée d'une calibration.

6.1.2.2 Adsorption sur le MagChem P98

Les courbes d'adsorption des polycarboxylates obtenues sur les suspensions de MagChem P98 dans NaOH (0,01M) sont données à la Figure 6-4.

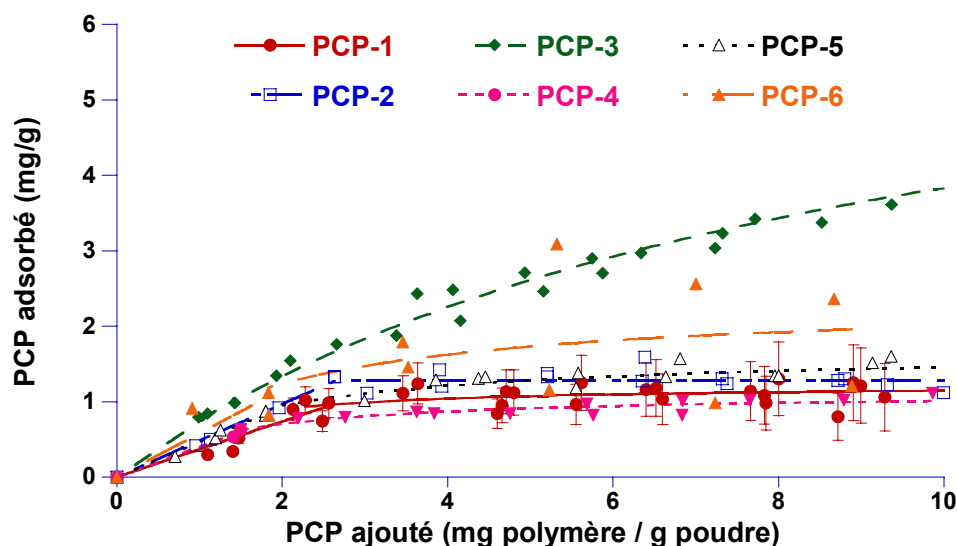


Figure 6-4: Courbes d'adsorption des polycarboxylates sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Pour les PCP-1, PCP-2, PCP-4, PCP-5 et PCP-6, les courbes d'adsorption ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère étudié.

Les courbes d'adsorption obtenues pour les polycarboxylates permettent de calculer la valeur du plateau. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 6-1.

Table 6-1: Principaux résultats d'adsorption pour les polycarboxylates obtenus sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Polycarboxylates		PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6	
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,368	0,484	0,735	0,401	0,465	0,581
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	1,227	1,279	7,184	1,135	1,679	2,356
		c	1,382	2,057	0,114	0,810	0,643	0,553
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		2,62	2,16	1,00	1,59	2,06	2,25
	Plateau calculé (mg/g)		1,14	1,28	Pas de plateau	1,01	1,45	1,99
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	-	17,0	41,3	-	-	-
	partie non linéaire: $y = \frac{b'x}{1 + c'x}$	b'	33,2	153	53,2	29,3	31,4	104
		c'	25,6	116	11,3	27,1	19,1	54,2
	Plateau calculé (mg/g)		1,29	1,32	Pas de plateau	1,08	1,45	1,92

6.1.2.3 Adsorption sur le MgO P98-C

Lors de l'hydratation du ciment, de nombreux ions se dissolvent dans la suspension de ciment. Les principaux ions présents sont les sulfates, les hydroxydes, les ions Ca^{2+} , K^+ et Na^+ . Leur influence sur l'adsorption des polycarboxylates a été simulée et étudiée sur des suspensions de poudre modèle en ajoutant les différents ions. Les suspensions ont été préparées en mélangeant du MgO P98-C avec des solutions de différentes compositions. Elles sont listées dans la Table 6-2.

La force ionique des solutions, I , est calculée à l'aide de l'Equation 6-3.

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \times z_i^2) \quad \text{(Equation 6-3)}$$

avec: C_i : concentration de l'espèce ionique i

z_i : charge de l'espèce ionique i

Table 6-2: Composition des solutions ioniques étudiées.

Solution	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Force ionique (mol.l ⁻¹)	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
Composition	NaOH (0,01M)	NaOH (0,01M) NaCl (0,09M)	NaOH (0,1M)	NaOH (0,01M) Na ₂ SO ₄ (0,03M)	NaOH (0,01M) NaCl (0,075M) CaCl ₂ (0,0005M)

Cette étude a été réalisée seulement sur le PCP-5. A cause de problèmes de reproductibilité des mesures de CLHP, les concentrations des solutions surnageantes (1), (2) et (3) ont été déterminées par mesure du carbone organique total (COT) à l'ESPCI (Paris). Les courbes obtenues sont données à la Figure 6-5.

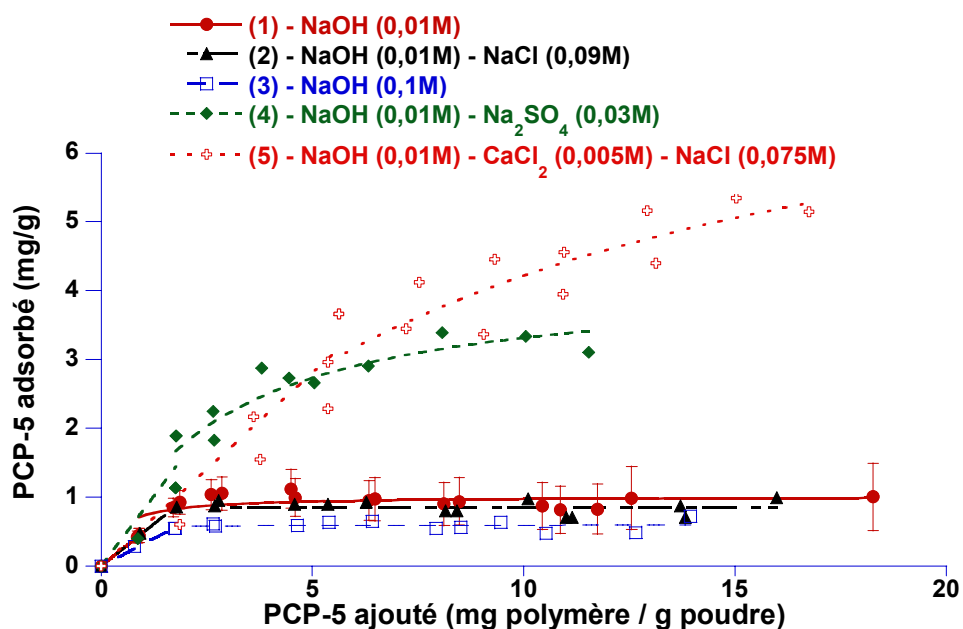


Figure 6-5: Courbes d'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques de force ionique 0,1M (excepté la solution NaOH (0,01M)).

Pour les solutions 1, 2, 3 et 4, les courbes d'adsorption ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction de la composition des solutions étudiées.

Pour la solution 5 à une concentration supérieure à 7 mg/g, la quantité de PCP-5 adsorbé semble augmenter de façon linéaire avec la concentration en PCP-5 dans la solution surnageante.

Les équations d'ajustement et les valeurs des plateaux sont données dans la Table 6-3.

Table 6-3: Principaux résultats d'adsorption pour le PCP-5 obtenus sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques.

Solutions			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,493	0,490	0,320	0,782	0,515
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1+cx}$	b	1,01	0,866	0,596	4,20	84,1
		c	2,59	$-2,78 \times 10^{85}$	15,4	0,371	0,101
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		1,67	1,27	1,79	2,86	6,42
	Plateau calculé (mg/g)		0,99	0,86	0,59	3,71	Pas de plateau
Isotherme d'adsorption	partie non linéaire: $y = \frac{b'x}{1+c'x}$	b'	73,0	104	9,20	70,9	31,6
		c'	72,4	118	15,4	17,7	4,1
	Plateau calculé (mg/g)		1,00	0,87	0,56	3,79	Pas de plateau

6.1.3 Adsorption des lignosulfonates

6.1.3.1 Calibration

Pour tous les lignosulfonates, les courbes de calibration obtenues sont linéaires et reproductibles dans le temps. Un exemple de calibration est donné à la Figure 6-6.

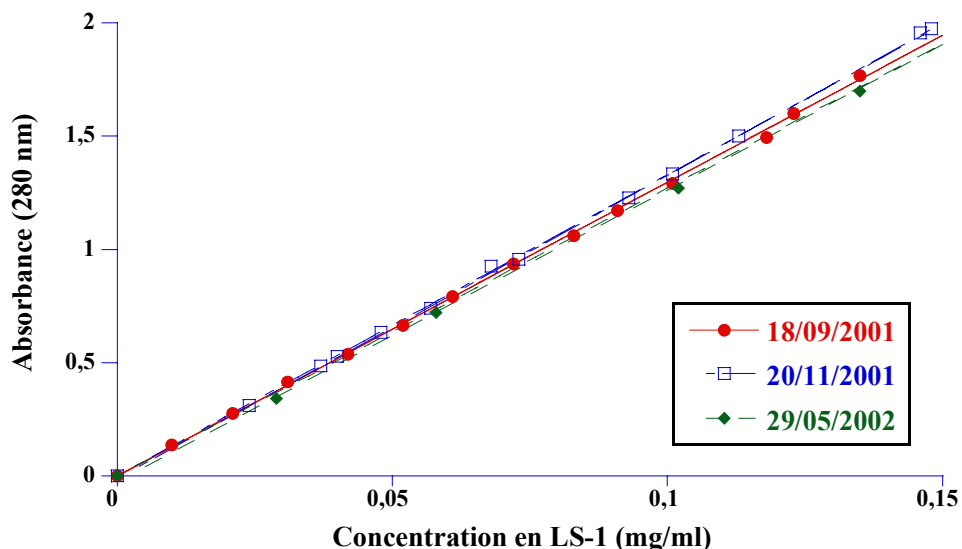


Figure 6-6: Courbe de calibration du LS-1 dans NaOH (0,01M).

6.1.3.2 Adsorption sur le MagChem P98

6.1.3.2.1 Adsorption dans NaOH (0,01M)

Les courbes d'adsorption obtenues pour les lignosulfonates sur les suspensions de MagChem P98 sont données à la Figure 6-7.

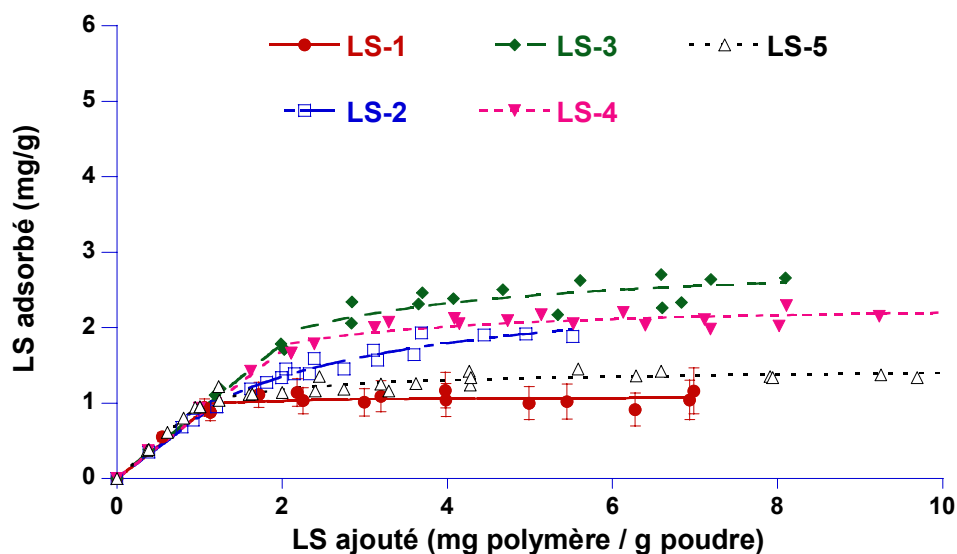


Figure 6-7: Courbes d'adsorption des lignosulfonates sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Pour tous les lignosulfonates, les courbes d'adsorption ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère étudié. Les équations d'ajustement et les valeurs des plateaux sont données dans la Table 6-4.

Table 6-4: Principaux résultats d'adsorption pour les lignosulfonates obtenus sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Solutions		LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5	
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,851	0,822	0,892	0,846	0,979
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	1,08	2,68	2,94	2,34	1,46
		c	9,39	0,50	0,93	1,53	2,10
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		1,17	1,28	2,24	2,11	1,02
	Plateau calculé (mg/g)		1,07	2,24	2,66	2,20	1,39
Isotherme d'adsorption	partie non linéaire: $y = \frac{b'x}{1 + c'x}$	b'	1070	149	568	437	5751
		c'	1005	75	225	201	7151
	Plateau calculé (mg/g)		1,06	1,97	2,52	2,17	1,22

6.1.3.2.2 Adsorption dans la «Soupe».

Une solution, dénommée «Soupe», de composition similaire aux solutions présentes dans les suspensions de ciment a été utilisée afin de simuler au mieux l'adsorption des superplastifiants sur le ciment. Sa composition est: Ca^{2+} 0,012 M; Na^{+} 0,276M; SO_4^{2-} 0,1M et OH^{-} 0,1M. Nous avons remplacé les ions K^{+} par des ions Na^{+} afin d'éviter la précipitation de syngénite.

Cette étude n'a été réalisée que pour deux lignosulfonates: le LS-3 et le LS-5. Les courbes d'adsorption respectives des deux polymères sont données aux Figures 6-8 et 6-9.

Pour les deux lignosulfonates, la courbe d'adsorption obtenue dans NaOH (0,01M) est donnée à la même figure comme référence. Elle permet de constater plus facilement l'effet des ions présents dans la solution sur l'adsorption des polymères.

Pour les deux polymères, les courbes d'adsorption ont la même allure: la quantité de lignosulfonate adsorbé augmente jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Sa valeur varie en fonction de la solution étudiée.

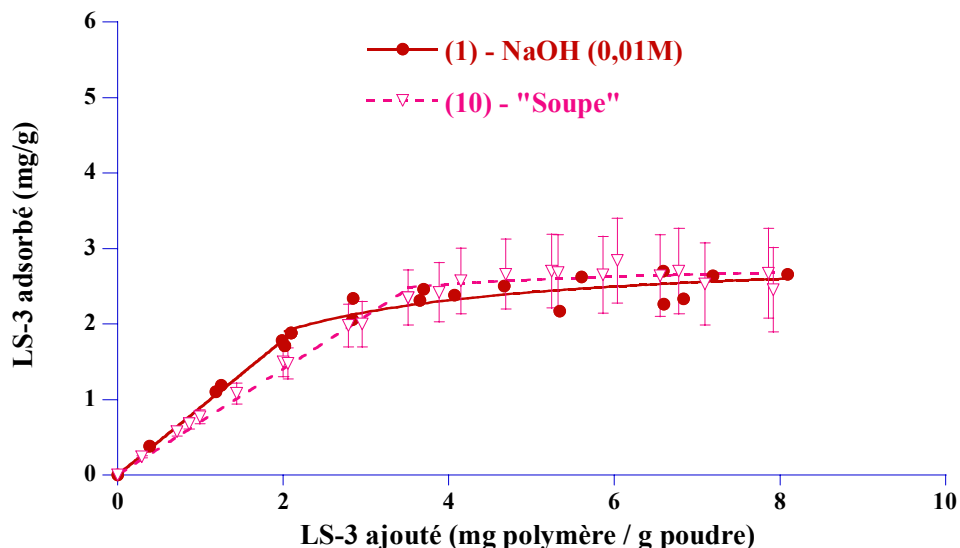


Figure 6-8: Courbes d'adsorption du LS-3 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

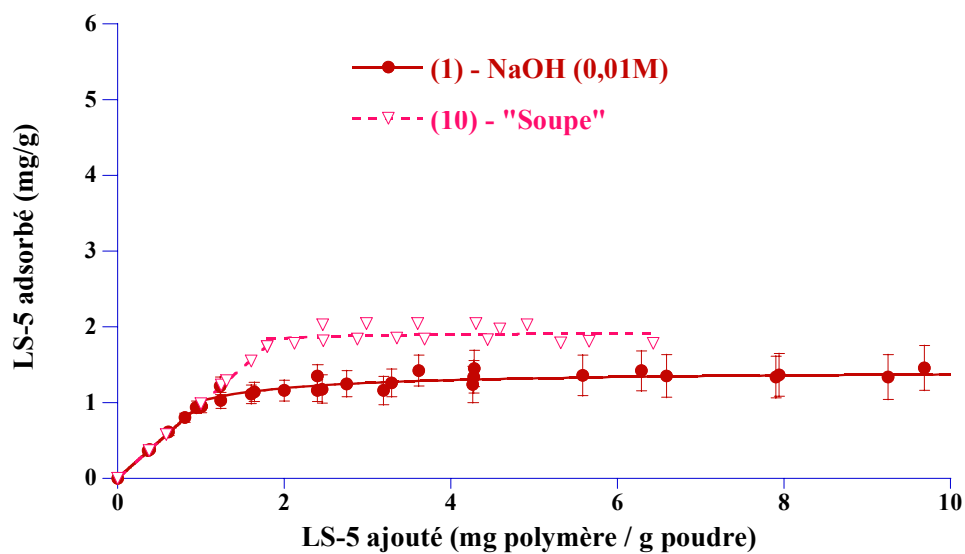


Figure 6-9: Courbes d'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

Les équations d'ajustement et les valeurs des plateaux sont données dans la Table 6-5.

Pour une meilleure comparaison de l'adsorption des deux lignosulfonates dans la «Soupe», les courbes d'adsorption du LS-3 et du LS-5 sont regroupées à la Figure 6-10.

Table 6-5: Principaux résultats d'adsorption pour les lignosulfonates obtenus sur le MagChem P98 dans la «Soupe».

Polymère			LS-3		LS-5	
Solutions			NaOH (0,01M)	«Soupe»	NaOH (0,01M)	«Soupe»
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,893	0,702	0,979	0,976
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	2,96	2,85	1,43	1,94
		c	0,89	1,94	2,55	10,1
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		2,15	3,55	1,05	1,90
	Plateau calculé (mg/g)		2,66	2,71	1,37	1,93
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	304	54,0	-	-
	partie non linéaire: $y = \frac{b'x}{1 + c'x}$	b'	606	227	6259	3033
		c'	241	79,9	4921	1575
	Plateau calculé (mg/g)		2,49	2,72	1,27	1,92

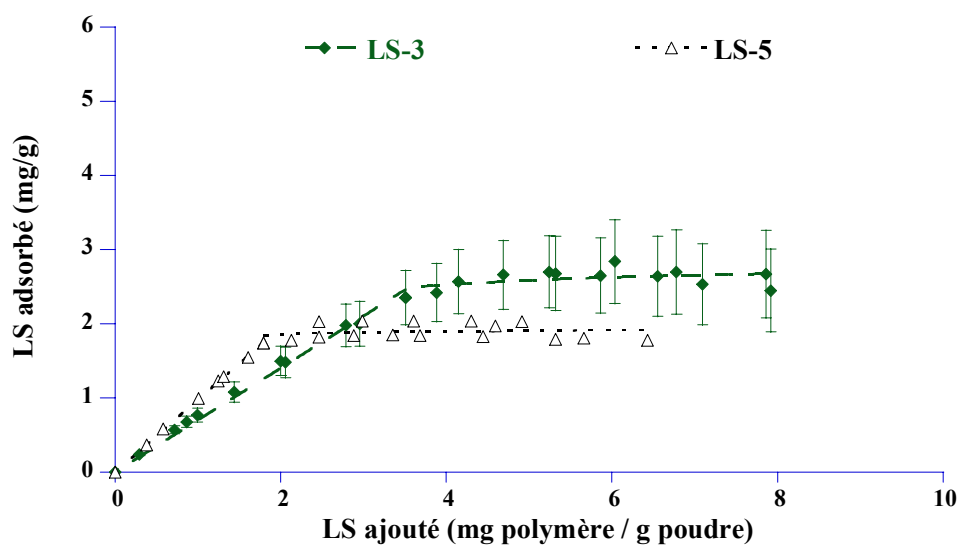


Figure 6-10: Courbes d'adsorption du LS-3 et du LS-5 sur le MagChem P98 dans la «Soupe».

6.1.3.2.3 Influence de la température

L'influence de la température n'a été étudiée que pour le LS-5. Les courbes d'adsorption ont été mesurées sur des suspensions de MagChem P98 dans NaOH (0,01M) pour trois températures différentes: 13,5, 25 et 40°C.

Les résultats sont donnés à la Figure 6-11 et dans la Table 6-6. Les trois courbes ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction de la température étudiée.

Table 6-6: Principaux résultats d'adsorption pour les lignosulfonates obtenus sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Température (°C)			13,5	25	40
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	1,00	0,98	0,98
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	1,27	1,46	2,00
		c	3,58	2,10	6,68
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		1,00	1,02	1,90
	Plateau calculé (mg/g)		1,23	1,39	1,97
Isotherme d'adsorption	partie non linéaire:	b'	77133	6249	5925
	$y = \frac{b'x}{1 + c'x}$	c'	68122	4913	3007
	Plateau calculé (mg/g)		1,13	1,27	1,97

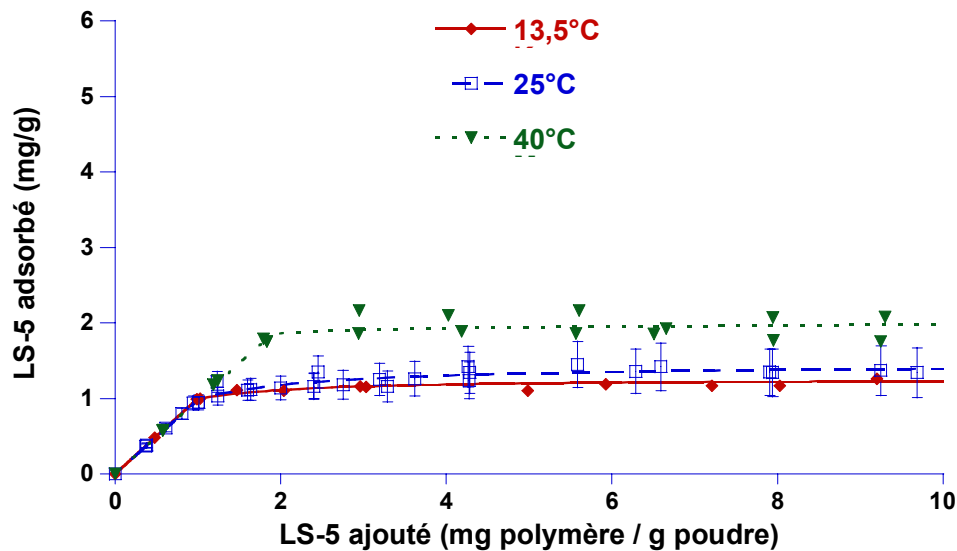


Figure 6-11: Influence de la température sur l'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

6.1.3.3 Adsorption sur le MgO P98-C

Comme pour les polycarboxylates, l'influence des principaux ions présents dans les suspensions de ciment a été étudiée sur des suspensions de poudre modèle en ajoutant les différents ions. Les suspensions ont été préparées en mélangeant l'oxyde de magnésium avec des solutions de différentes compositions. Elles sont données dans la Table 6-7. La force ionique des solutions est calculée à l'aide de l'Equation 6-3.

Table 6-7: Composition des solutions ioniques étudiées.

Force ionique (M)	0,01	0,1	0,102	0,4	0,412
Solutions	(1) NaOH (0,01M)	(2) NaOH (0,01M) NaCl (0,09M)	(6) NaOH (0,1M) CaCl ₂ (0,0005M)	(7) NaOH (0,1M) Na ₂ SO ₄ (0,1M)	(10) - «Soupe» OH ⁻ (0,1M) SO ₄ ²⁻ (0,1M) Ca ²⁺ (0,012M) Na ⁺ (0,276M)
		(3) NaOH (0,1M)		(8) NaOH (0,1M) NaCl (0,285M) CaCl ₂ (0,0005M)	
				(9) NaOH (0,1M) NaCl (0,3M)	

6.1.3.3.1 Adsorption dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe»

L'adsorption du LS-3 et du LS-5 dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe» a également été étudiée sur le MgO P98-C. Les courbes d'adsorption de ces deux polymères dans ces solutions sont données respectivement aux Figures 6-12 et 6-13. Les valeurs des plateaux et les équations d'ajustement sont données dans la Table 6-8.

Pour le LS-3, les deux courbes ont la même allure: la quantité de polymère adsorbé augmente en fonction de la quantité de polymère ajouté, mais aucun plateau n'est atteint pour une quantité ajoutée de 10 mg/g. Ceci peut être simplement expliqué par la surface spécifique de la poudre utilisée lors des mesures. En effet, le MgO P98-C ($7,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après un contact d'une heure avec NaOH 0,01M) a une surface spécifique plus grande que le MagChem P98 ($2,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après un contact d'une heure avec NaOH 0,01M). Une plus grande quantité de polymère sera donc nécessaire pour atteindre un plateau d'adsorption avec le Mg O P98-C qu'avec le MagChem P98. Le plateau d'adsorption devrait être atteint pour un dosage en LS-3 compris entre 15 et 20 mg de polymère par gramme de poudre.

Pour le LS-5, les courbes d'adsorption obtenues dans NaOH 0,01M et dans la «Soupe» ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction de la solution étudiée.

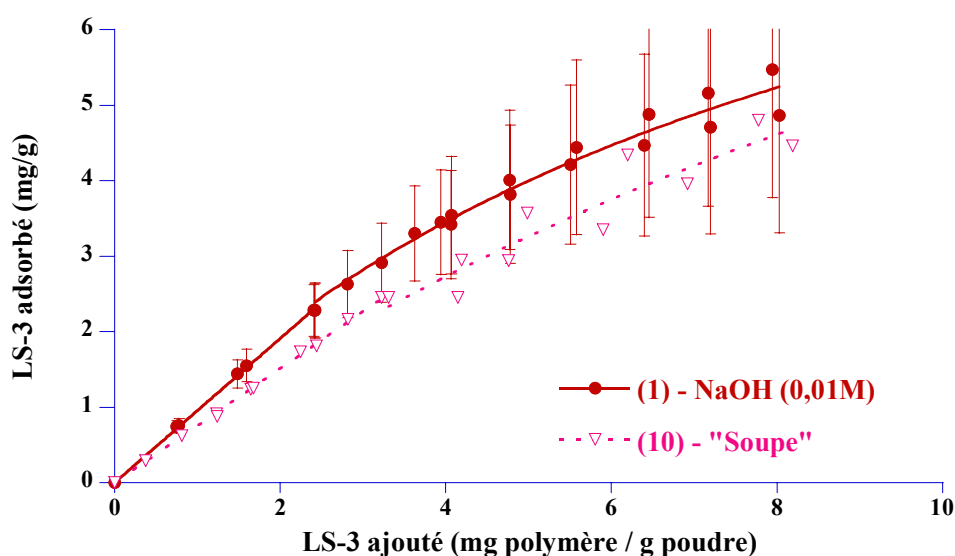


Figure 6-12: Courbes d'adsorption du LS-3 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe»

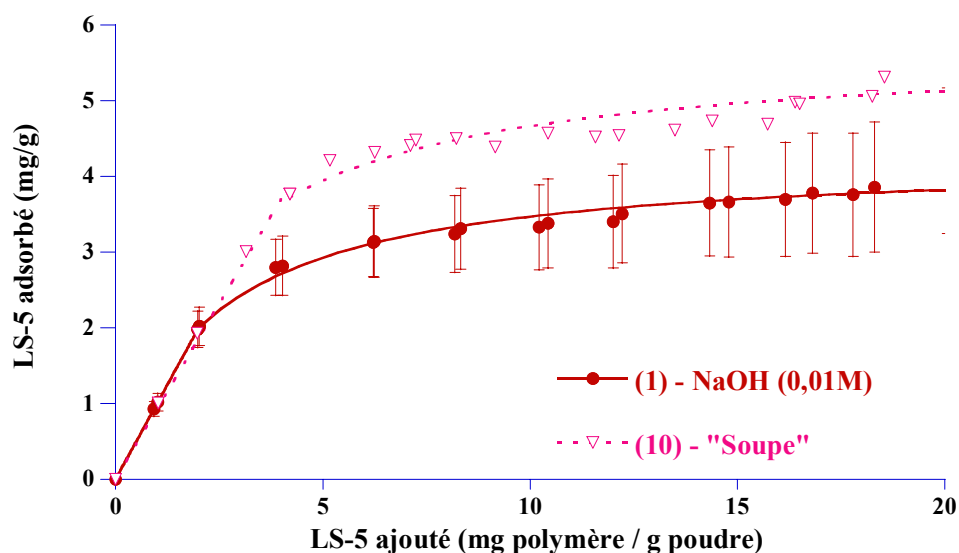


Figure 6-13: Courbes d'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

Table 6-8: Principaux résultats d'adsorption pour les LS-3 et LS-5 obtenus sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

Polymère		LS-3		LS-5		
Solutions		NaOH (0,01M)	«Soupe»	NaOH (0,01M)	«Soupe»	
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,954	0,755	0,997	0,927
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1+cx}$	b	10,8	14,8	4,26	5,71
		c	0,12	0,06	0,44	0,45
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		2,76	1,88	1,99	3,89
Plateau calculé (mg/g)		Pas de plateau	Pas de plateau	3,82	5,13	
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	335	61,5	7043	274
	partie linéaire: $y = b'x + c'$	b'	15,6	14,2	1,48	1,79
		c'	3,11	2,01	2,82	4,09
	Plateau calculé (mg/g)		Pas de plateau	Pas de plateau	Pas de plateau	Pas de plateau

6.1.3.3.2 Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée à l'aide des solutions (1), (2) et (3) de la Table 6-7. Les solutions (1) et (2) ont un pH identique (pH = 12) mais une force ionique différente respectivement de 0,01 et de 0,1 mol.l⁻¹). Les solutions (2) et (3) ont une force ionique similaire (0,1 mol.l⁻¹) mais un pH différent (respectivement de 12 et de 13).

Cette étude n'a été réalisée que pour le LS-5. Les courbes d'adsorption obtenues sont données à la Figure 6-14. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 6-9.

Les différentes courbes ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction de la solution étudiée.

Table 6-9: Principaux résultats de l'influence du pH sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

Solutions			(1) NaOH (0,01M)	(2) NaOH (0,01M) NaCl (0,09M)	(3) NaOH (0,1M)
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,997	0,974	0,989
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	4,25	9,19	8,55
		c	0,439	0,132	0,124
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		1,99	1,84	0,58
	Plateau calculé (mg/g)		3,82	6,66	6,09
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	6654	107	248
	partie linéaire: $y = b'x + c$	b'	1,70	5,12	5,16
		c'	2,69	3,60	2,98
	Plateau calculé (mg/g)		Pas de plateau	Pas de plateau	Pas de plateau

De même que pour l'adsorption du LS-5 dans la «Soupe», aucun plateau n'a été obtenu en utilisant la représentation traditionnelle des isothermes d'adsorption.

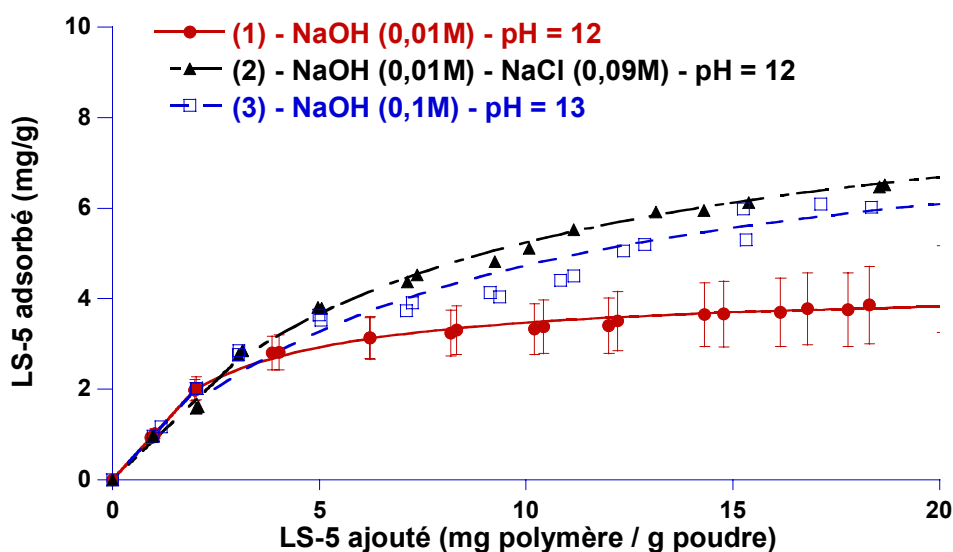


Figure 6-14: Influence du pH sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

6.1.3.3.3 Influence des ions calcium

L'influence du calcium a été étudiée à l'aide des solutions ioniques (6) et (8) de la Table 6-7. Ces deux solutions ont une teneur en ions calcium similaire mais une force ionique différente (celle de (6) est de $0,102 \text{ mol.l}^{-1}$ et celle de (8) de $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$).

Ces mesures ont seulement été effectuées pour le LS-5. Les courbes d'adsorption sont données en Figure 6-15. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 6-10.

Les deux courbes présentent la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Sa valeur varie en fonction de la solution étudiée.

Tout comme pour les mesures précédemment effectuées sur le MgO P98-C, les courbes d'adsorption ne présentent pas de plateaux si elles sont tracées selon leur représentation traditionnelle.

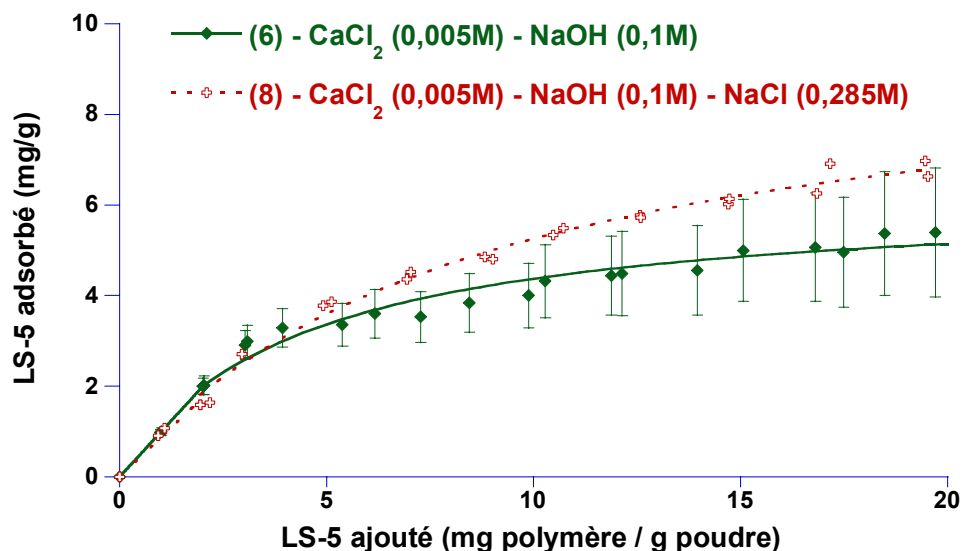


Figure 6-15: Influence des ions calcium sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C

Table 6-10: Principaux résultats de l'influence des ions calcium sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

Solutions		(6) NaOH (0,1M) CaCl ₂ (0,0005M)	(8) NaOH (0,1M) NaCl (0,285M) CaCl ₂ (0,0005M)	
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,993	0,873
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	6,26	9,79
		c	0,233	0,116
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		2,02	2,64
	Plateau calculé (mg/g)		5,15	6,83
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	541	67,5
	partie linéaire: $y = b'x + c$	b'	3,59	5,15
		c'	3,28	3,81
	Plateau calculé (mg/g)		Pas de plateau	Pas de plateau

6.1.3.3.4 Influence des ions sulfates et des ions calcium.

L'influence des ions sulfates et calcium sur l'adsorption du LS-5 a été étudiée à l'aide des solutions ioniques (7), (8) et (9) de la Table 6-7. Chacune de ces solutions a une composition différente: une solution contient des ions sulfates, une autre des ions calcium et la dernière ne contient ni ions sulfates ni ions calcium. Cependant ces trois ont un point commun: elles ont la même force ionique ($0,4 \text{ mol.l}^{-1}$).

Les courbes d'adsorption obtenues sont données à la Figure 6-16. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 6-11. Les trois courbes ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau. La valeur obtenue pour le plateau est similaire pour les trois solutions.

Si les courbes d'adsorption sont tracées en fonction de la concentration de polymère dans la surnageant, la courbe ne présente pas de plateau d'adsorption.

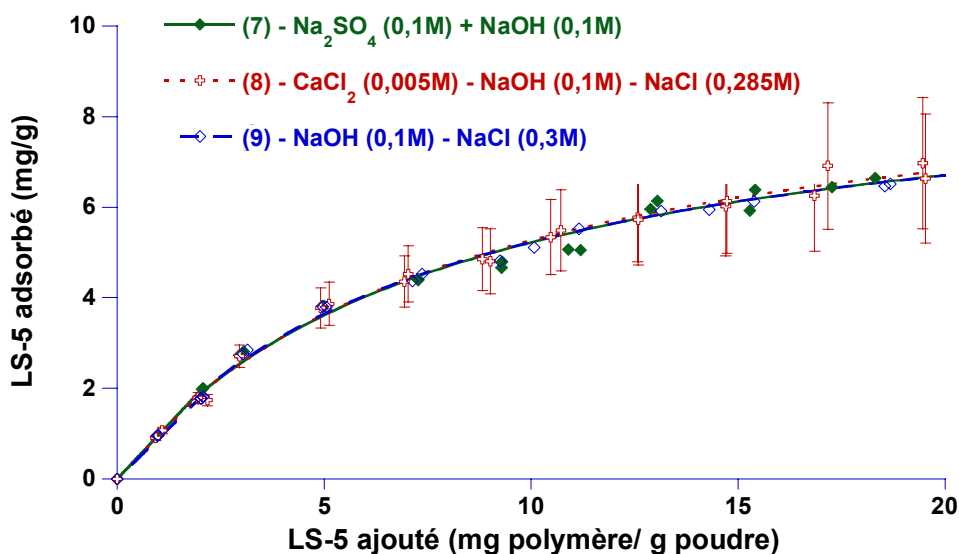


Figure 6-16: Influence des ions calcium et sulfates sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C

Table 6-11: Principaux résultats de l'influence des ions calcium et sulfates sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

Solutions			(7) NaOH (0,1M) Na ₂ SO ₄ (0,1M)	(8) NaOH (0,1M) NaCl (0,285M) CaCl ₂ (0,0005M)	(9) NaOH (0,1M) NaCl (0,3M)
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,969	0,873	0,894
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	9,40	9,79	9,32
		c	0,125	0,116	0,130
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		1,74	2,64	2,63
	Plateau calculé (mg/g)		6,72	6,85	6,72
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	269	126	171
	partie linéaire: $y = b'x + c$	b'	5,50	5,68	5,12
		c'	3,51	3,58	3,60
	Plateau calculé (mg/g)		Pas de plateau	Pas de plateau	Pas de plateau

6.1.3.4 Adsorption sur les ciments et les sous-produits industriels

L'adsorption des lignosulfonates sur les ciments et les sous-produits industriels n'a été étudiée que pour le LS-5.

6.1.3.4.1 Ciments

L'adsorption du LS-5 a été étudié sur deux ciment différents: le PC Cauldon, ciment Portland de composition moyenne, et le PC Dunbar, ciment Portland à faible teneur en alcalis.

Les courbes d'adsorption sont données à la Figure 6-17. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 6-12. Les deux courbes ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Sa valeur varie selon le ciment étudié.

Comme les mesures précédemment effectuées sur le MgO P98-C, les courbes d'adsorption mesurées sur le ciment ne présentent pas de plateaux d'adsorption si elles sont tracées selon leur représentation traditionnelle.

Table 6-12: Principaux résultats de l'influence des ions calcium sur l'adsorption du LS-5 sur les ciments PC Dunbar et PC Cauldon.

Ciment Portland			PC Dunbar	PC Cauldon
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,976	0,970
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	5,72	4,57
		c	0,393	0,569
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		3,32	2,95
	Plateau calculé (mg/g)		4,56	3,89
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = a'x$	a'	1769	1450
	partie linéaire: $y = b'x + c$	b'	2,88	5,05
		c'	3,64	2,93
	Plateau calculé (mg/g)		Pas de plateau	Pas de plateau

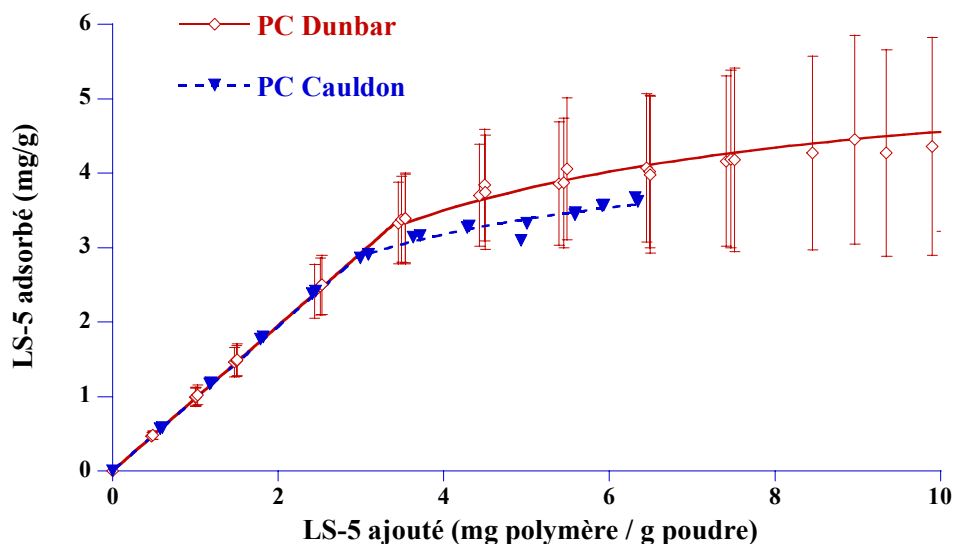


Figure 6-17: Courbes d'adsorption du LS-5 sur les ciments Cauldon et Dunbar dans l'eau ultrapure.

6.1.3.4.2 Adsorption sur la cendre volante (FA)

L'adsorption du LS-5 a été mesurée sur la cendre volante dans NaOH (0,01M). La courbe d'adsorption obtenue est donnée à la Figure 6-18.

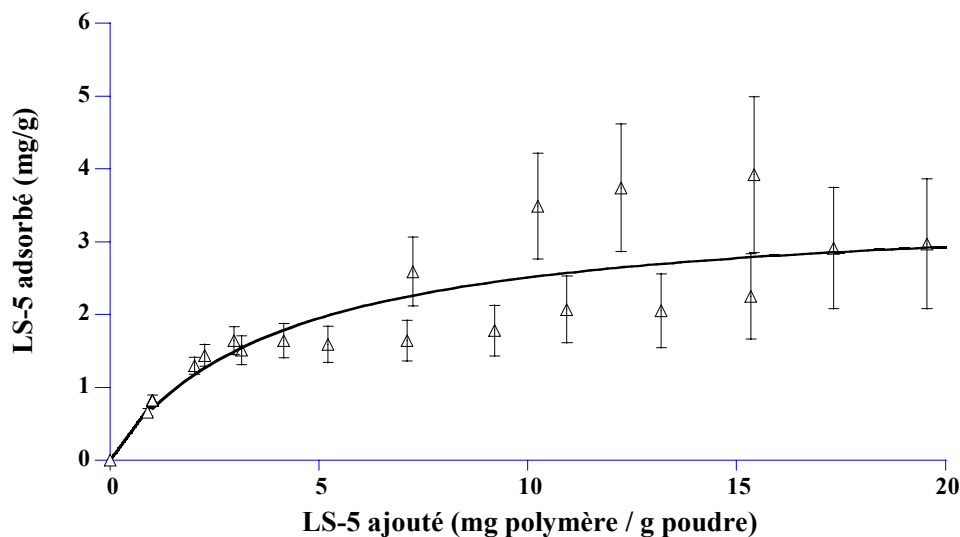


Figure 6-18: Courbes d'adsorption du LS-5 sur la cendre volante (FA) dans NaOH (0,01M)

La partie linéaire de la courbe peut être ajustée à l'aide de l'Equation 6-4 et la partie non-linéaire à l'aide de l'Equation 6-5.

$$y = 0,778x \tag{Equation 6-4}$$

$$y = \frac{3,52x}{1 + 0,25x} \quad (\text{Equation 6-5})$$

Le plateau et l'intersection ont une valeur respective de 2,51 mg/g et de 0,47 mg/g.

Tout comme les mesures effectuées sur le ciment et sur le MgO P98-C, l'isotherme d'adsorption traditionnelle se décompose en deux parties linéaires et ne présente pas de plateau d'adsorption. La première partie linéaire de l'isotherme peut être ajustée à l'aide de l'Equation 6-6 et la seconde à l'aide de l'Equation 6-7.

$$y = 43,3x \quad (\text{Equation 6-6})$$

$$y = 1,51x + 1,74 \quad (\text{Equation 6-7})$$

6.1.3.4.3 Adsorption sur la fumée de silice (SF)

L'adsorption du LS-5 a finalement été étudiée sur de la fumée de silice dans NaOH (0,01M). La courbe d'adsorption est donnée à la Figure 6-19.

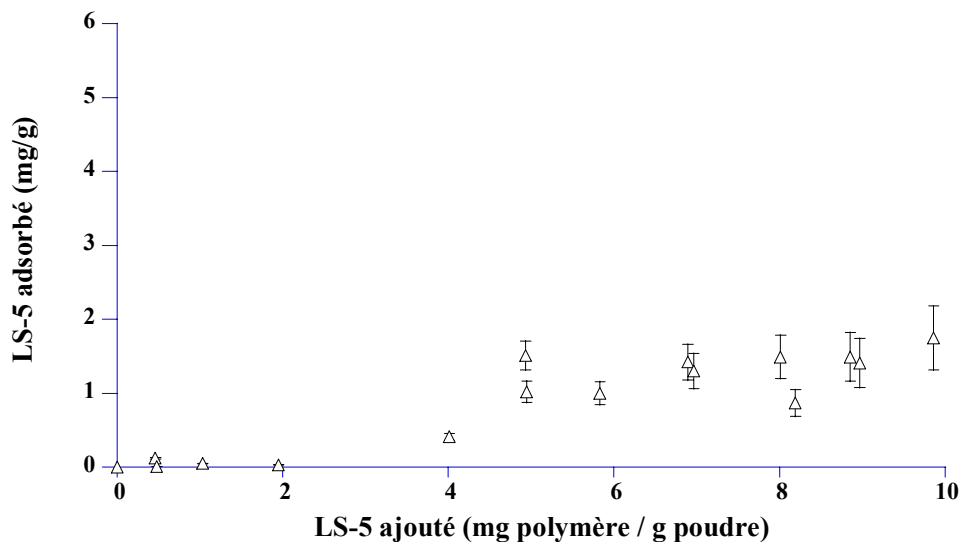


Figure 6-19: Courbes d'adsorption des lignosulfonates sur la fumée de silice dans NaOH (0,01M).

Aucune adsorption n'est mesurée pour des quantités de LS-5 inférieures à 4 mg de polymère par gramme de poudre. Pour des concentrations supérieures, une adsorption du LS-5 semble se manifester.

6.1.4 Adsorption des ions sulfates

L'adsorption possible des ions sulfates à la surface des particules de MgO a été étudiée. Les étalons ont été préparés en mélangeant 75 ml de NaOH (0,01M) avec différentes quantités de Na₂SO₄. Tous les échantillons ont été préparés en dispersant 6,77 g de MgO P98-C dans 75 ml de NaOH (0,01M). Des quantités de sulfate de sodium similaires aux étalons ont été introduites dans les échantillons. Pour étudier la compétition entre les ions sulfates et le polymère, différentes quantités de PCP-1 ultrafiltré ont été introduites dans certains étalons (de E8 à E11) et certains échantillons (de A8 à A12). Toutes les solutions surnageantes ont été analysées par chromatographie ionique chez Sika Technology A.G. (Suisse). La Figure 6-20 présente les concentrations en sulfates attendues et mesurées dans les étalons (Figure 6-20a) et dans les échantillons (Figure 6-20b).

Dans la Figure 6-20a), les concentrations en sulfates mesurées sont plus faibles que celles attendues. La différence entre les valeurs de concentrations semblent constantes (environ 15 à 20%). Dans la Figure 6-20b), les concentrations en sulfates mesurées sont plus faibles que celles introduites dans l'échantillon. En considérant la différence des concentrations dans les étalons, il semble qu'il n'y a pas d'adsorption d'ions sulfates sur le MgO P98-C dans ces conditions expérimentales ou du moins que celle-ci n'est pas détectable..

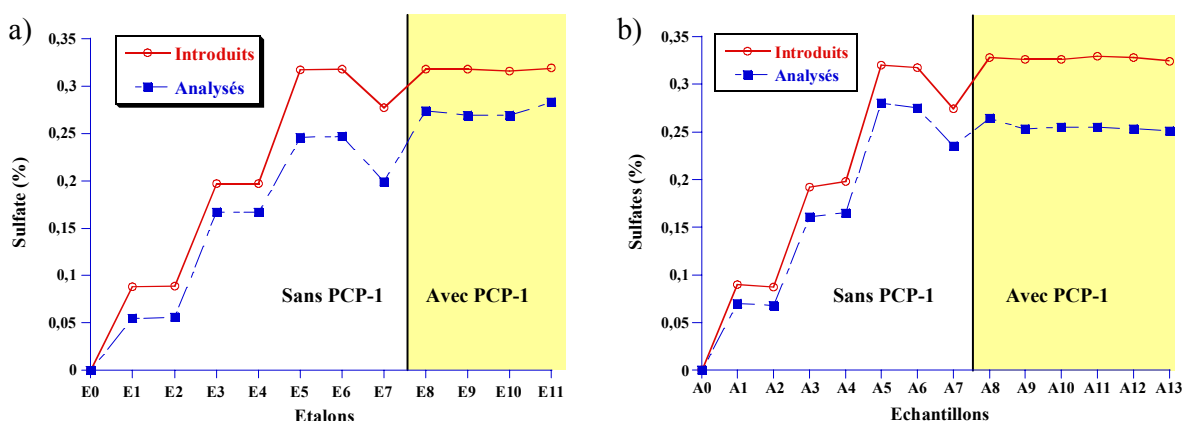


Figure 6-20: Interactions des ions sulfates avec le MgO P98-C: a) sans MgO P98-C
b) avec MgO P98-C

6.2 Potentiel zêta

Les mesures électroacoustiques nécessitent des particules dont la taille est inférieure à 10 μm . Les mesures sont donc effectuées sur le MgO-C, le ciment ultrafin, la cendre volante tamisée à 25 μm (FA-C) et la fumée de silice.

La cendre volante (FA) fournie par Blue Circle contient 60% de particules dont la taille est supérieure à 10 μm . Il était donc nécessaire de tamiser la poudre afin qu'elle corresponde aux exigences des mesures électroacoustiques. Deux méthodes de tamisage s'offraient à nous au sein du laboratoire: le tamisage à sec et le tamisage par voie humide. Les cendres volantes étant réactives, nous avons utilisé les tamis les plus fins (25 μm) pouvant être valablement utilisés pour un tamisage par voie sèche. Après analyse granulométrique de la poudre tamisée, plus de 75% de la poudre répond aux exigences des mesures électroacoustiques. Son utilisation permet donc une estimation de l'effet des superplastifiants sur le potentiel zêta de la cendre volante.

Dans cette partie, les figures représentent la variation du potentiel zêta des particules en fonction de la quantité de superplastifiant ajouté, exprimée en milligramme de polymère par gramme de poudre. Les incertitudes de mesures ont été calculées selon un protocole similaire à celui décrit en Annexe F. Pour des raisons de lisibilité, seules les incertitudes d'une seule courbe sont données aux figures.

6.2.1 Mesures électroacoustiques des polycarboxylates

6.2.1.1 Sur le MgO P98-C

L'effet qu'ont les polycarboxylates sur les suspensions de MgO P98-C est montré à la Figure 6-21. Pour tous les polycarboxylates, le potentiel zêta diminue jusqu'à un plateau dont la valeur varie en fonction des polymères étudiés.

Les valeurs du potentiel zêta au plateau sont données dans la Table 6-13. Le PMAA induit le potentiel le plus négatif (-15,2 mV) et le PCP-4 le potentiel le moins négatif (-2,4 mV).

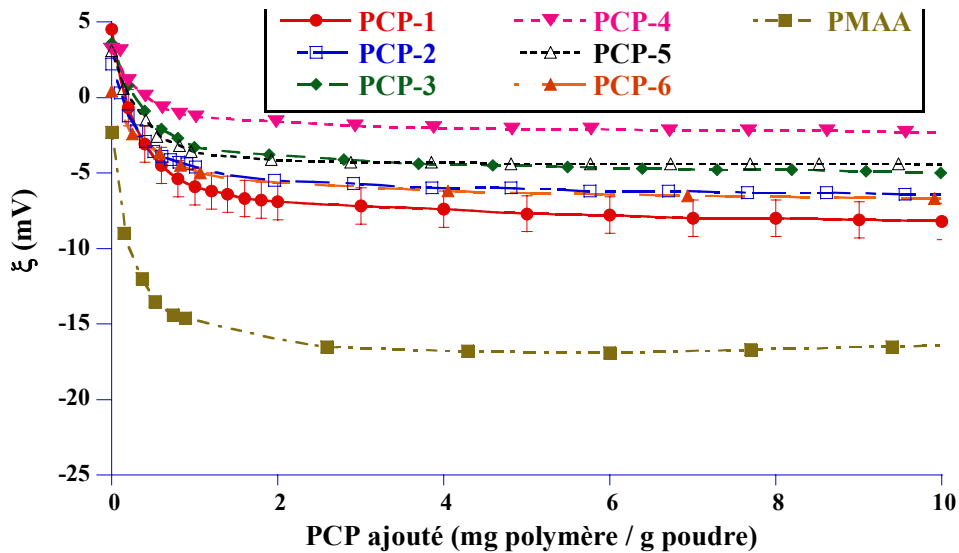


Figure 6-21: Potentiel zêta du MgO P98-C en fonction de la quantité de PCP ajouté.

Table 6-13: Valeurs du potentiel zêta au plateau d'adsorption des PCP sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M).

Polycarboxylates	PMMA	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
Potentiel zêta au plateau (mV)	-15,2	-8,2	-6,8	-5,0	-2,4	-4,5	-7,0

6.2.1.2 Sur le ciment ultrafin

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées sur des suspensions de ciment ultrafin pour quatre polycarboxylates: le PCP-1, le PCP-2, le PCP-3 et le PCP-4. Les résultats sont donnés à la Figure 6-22. Pour tous les polycarboxylates, le potentiel zêta augmente jusqu'à un plateau dont la valeur varie en fonction des polymères étudiés.

Les valeurs du potentiel zêta au plateau sont données dans la Table 6-14. Le PCP-2 induit le potentiel le plus négatif (environ -6,6 mV), alors que le PCP-4 induit le potentiel le moins négatif (environ -4,8 mV) pour une quantité de 2 mg de polymère par gramme de poudre.

Table 6-14: Valeurs du potentiel zêta au plateau d'adsorption des PCP sur le ciment ultrafin dans l'eau ultrapure.

Polycarboxylates	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4
Potentiel zêta au plateau (mV)	-6,1	-6,6	-7,1	-4,8

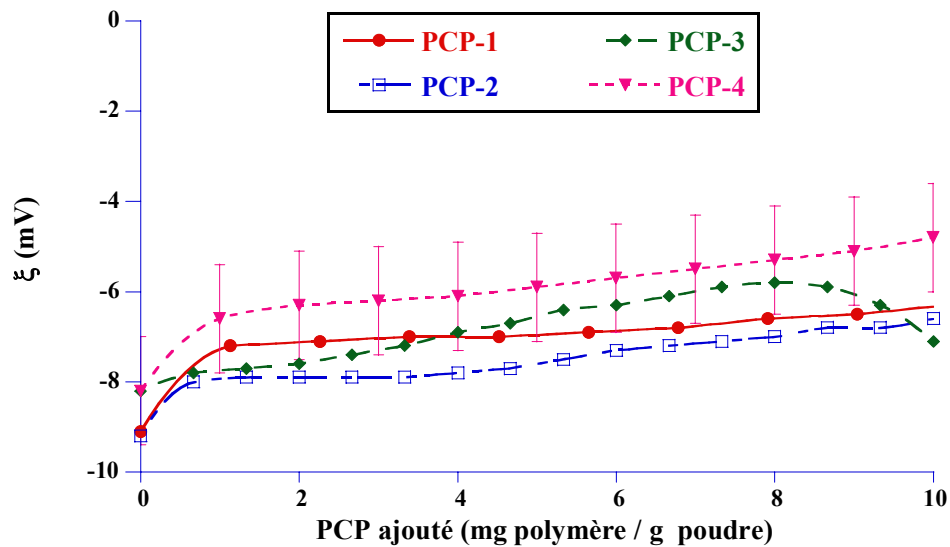


Figure 6-22: Potentiel zêta du ciment ultrafin en fonction de la quantité de PCP ajouté

6.2.1.3 Influence de l'acide citrique sur l'adsorption du PCP-1

Pour les besoins des mesures électroacoustiques (particules de taille inférieure à 10 μm), un ciment Portland a été spécialement fabriqué par Blue Circle (Section 4.2.4, page 104). 1% d'acide citrique a été ajouté comme agent de mouture.

Afin de vérifier si l'acide citrique influence l'adsorption des superplastifiants, des mesures électroacoustiques ont été réalisées sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) sur deux échantillons: un sans acide citrique et un contenant 1% d'acide citrique. Le PCP-1 ultrafiltré a été ajouté aux suspensions. Les résultats obtenus sont donnés à la Figure 6-23.

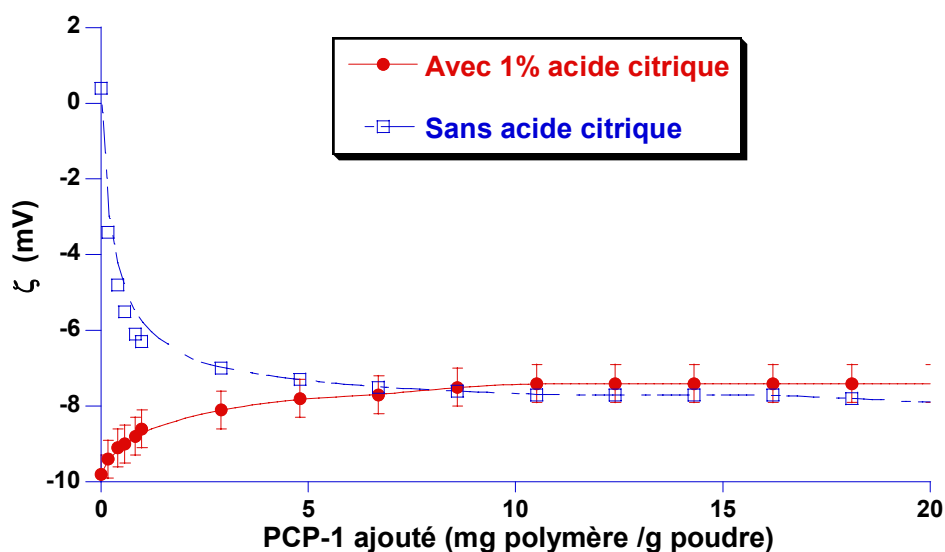


Figure 6-23: Potentiel zêta du MgO P98-C en fonction de la quantité de PCP-1 ajouté

6.2.1.4 Influence des ions

Les mesures électroacoustiques ont été effectuées sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques: les solutions (1) [NaOH (0,01M)], (3) [NaOH (0,1M)], (7) [NaOH (0,1M) - Na₂SO₄ (0,1M)] et la «Soupe». Seule l'influence du PCP-1 a été étudiée. Les courbes obtenues sont représentées à la Figure 6-24. Le potentiel zêta diminue jusqu'à un plateau dont la valeur varie en fonction des solutions ioniques étudiées. Les valeurs du potentiel zêta au plateau sont données dans la Table 6-15.

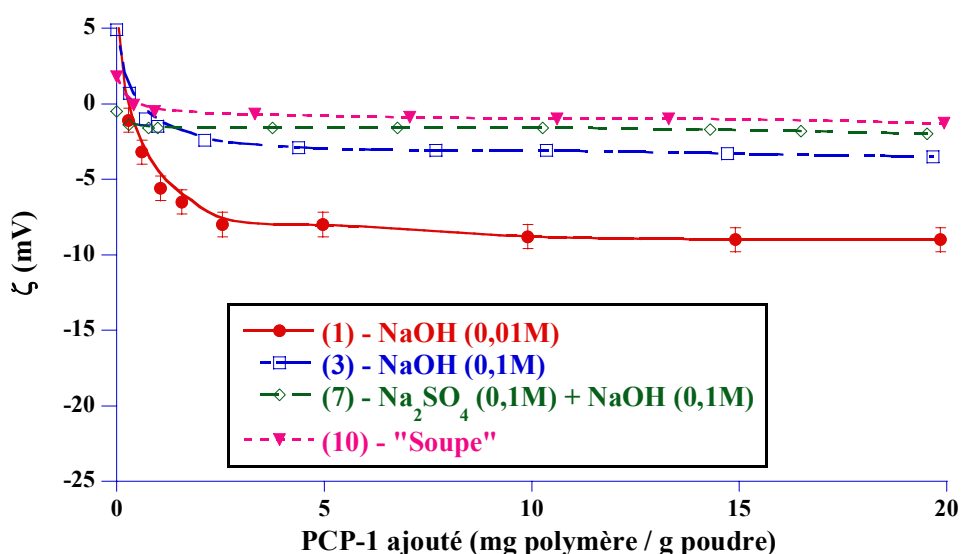


Figure 6-24: Potentiel zêta du MgO P98-C en fonction de la quantité de PCP-1 ajouté dans différentes solutions ioniques.

Table 6-15: Valeurs du potentiel zêta au plateau d'adsorption du PCP-1 sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques.

Solution	(1)	(3)	(7)	(10) - «Soupe»
Composition	NaOH (0,01M)	NaOH (0,1M)	NaOH (0,1M) Na ₂ SO ₄ (0,1M)	OH ⁻ (0,1M) SO ₄ ²⁻ (0,1M) Ca ²⁺ (0,012M) Na ⁺ (0,276M)
Potentiel zêta au plateau (mV)	-9,0	-3,5	-2,0	-1,3

Les plateaux obtenus dans la solution (7) et dans la «Soupe» ont des valeurs similaires, aux erreurs expérimentales près.

6.2.2 Mesures électroacoustiques des lignosulfonates

6.2.2.1 Sur le MgO P98-C

L'effet qu'ont les lignosulfonates sur les suspensions de MgO P98-C est montré à la Figure 6-25. Pour tous les lignosulfonates, le potentiel zêta diminue jusqu'à un plateau dont la valeur varie en fonction des polymères étudiés. Les valeurs du potentiel zêta au plateau sont données dans la Table 6-16.

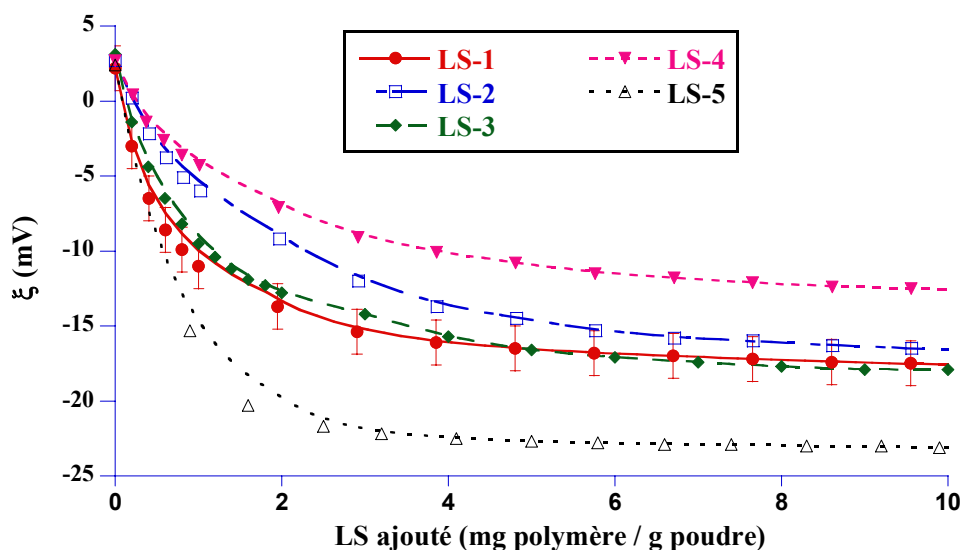


Figure 6-25: Potentiel zêta du MgO P98-C en fonction de la quantité de LS ajouté

Table 6-16: Valeurs du potentiel zêta au plateau d'adsorption des lignosulfonates sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M)

Lignosulfonates	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5
Potentiel zêta au plateau (mV)	-18,4	-17,7	-17,4	-13,4	-24,0

6.2.2.2 Sur le ciment ultrafin et sur les sous-produits industriels

6.2.2.2.1 Ciment ultrafin

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées sur des suspensions de ciment ultrafin pour quatre lignosulfonates: le LS-1, le LS-2, le LS-3 et le LS-4. Les courbes obtenues sont représentées à la Figure 6-26. Pour tous les LS-1, LS-2 et LS-3, le potentiel zêta diminue jusqu'à un plateau dont la valeur varie en fonction des polymères étudiés. Pour le LS-4, le potentiel reste constant aux erreurs expérimentales près. Les valeurs du potentiel zêta au plateau sont données dans la Table 6-17.

Table 6-17: Valeurs du potentiel zêta au plateau d'adsorption des LS sur le ciment ultrafin dans l'eau ultrapure.

Lignosulfonates	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4
Potentiel zêta au plateau (mV)	-14,7	-13,1	-20,6	-9,6

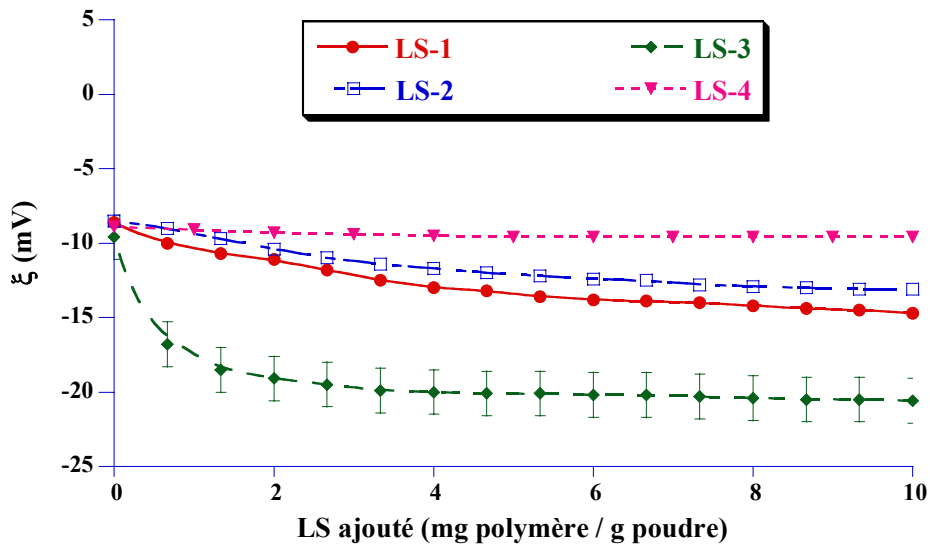


Figure 6-26: Potentiel zêta du ciment ultrafin en fonction de la quantité de LS ajouté

6.2.2.2.2 Cendre volante (FA)

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées sur des suspensions de cendre volante tamisée (FA-C) pour le LS-5. La courbe obtenue est donnée à la Figure 6-27. Le potentiel zêta diminue jusqu'à un plateau, dont la valeur est -8,4 mV.

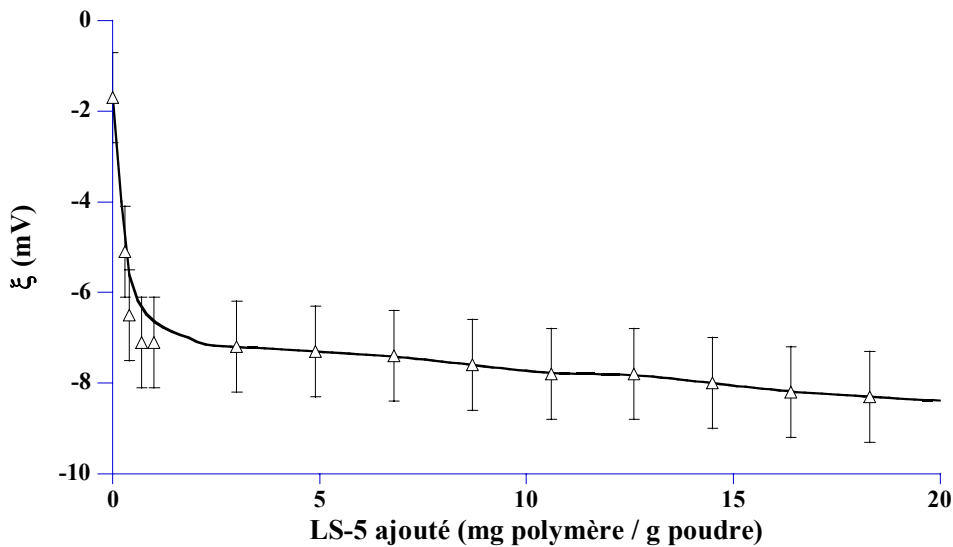


Figure 6-27: Potentiel zêta du FA-C en fonction de la quantité de LS-5 ajouté.

6.2.2.2.3 Fumée de silice (SF)

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées sur des suspensions de fumée de silice dans NaOH (0,01M) pour le LS-5. La courbe obtenue est montrée à la Figure 6-28. Aucune variation du potentiel zêta n'est observée quelle que soit la quantité de polymère ajouté. La valeur du potentiel zêta est de -51 mV.

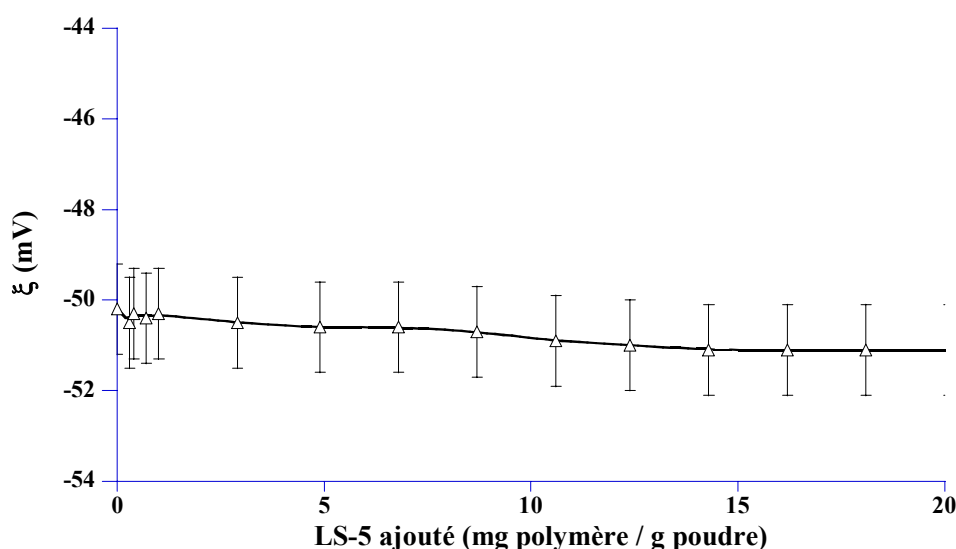


Figure 6-28: Potentiel zêta de la fumée de silice en fonction de la quantité de LS-5 ajouté.

6.2.2.3 Influence des ions

Les mesures électroacoustiques ont été effectuées sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques: les solutions (1) [NaOH (0,01M)], (3) [NaOH (0,1M)], (7) [NaOH (0,1M) - Na₂SO₄ (0,1M)] et la «Soupe». Cette étude a été réalisée pour les LS-3 et LS-5. La Figure 6-29 montre l'effet du LS-3 sur le potentiel zêta du MgO P98-C. Celui du LS-5 est donné à la Figure 6-30.

Pour les deux polymères, le potentiel zêta diminue jusqu'à un plateau dont la valeur varie en fonction des solutions ioniques étudiées. Les valeurs du potentiel zêta au plateau sont données dans la Table 6-18. La valeur de plateau la plus faible est obtenue pour la solution (1). Pour les solutions (7) et la «Soupe», les plateaux ont des valeurs similaires aux erreurs expérimentales près.

Table 6-18: Valeurs du potentiel zêta au plateau d'adsorption des LS-3 et LS-5 sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques.

Solution		(1)	(3)	(7)	(10) - «Soupe»
Composition		NaOH (0,01M)	NaOH (0,1M)	NaOH (0,1M) Na ₂ SO ₄ (0,1M)	OH ⁻ (0,1M) SO ₄ ²⁻ (0,1M) Ca ²⁺ (0,012M) Na ⁺ (0,276M)
Plateau (mg/g)	LS-3	-19,4	-17,3	-14,1	-13,4
	LS-5	-24,0	-	-16,0	-15,3

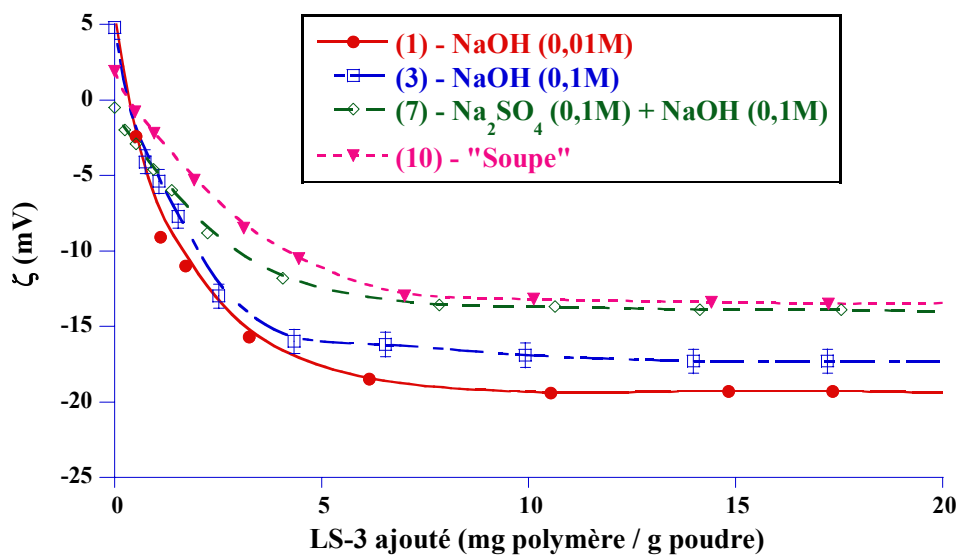


Figure 6-29: Potentiel zêta du MgO P98-C en fonction de la quantité de LS-3 ajouté dans différentes solutions ioniques.

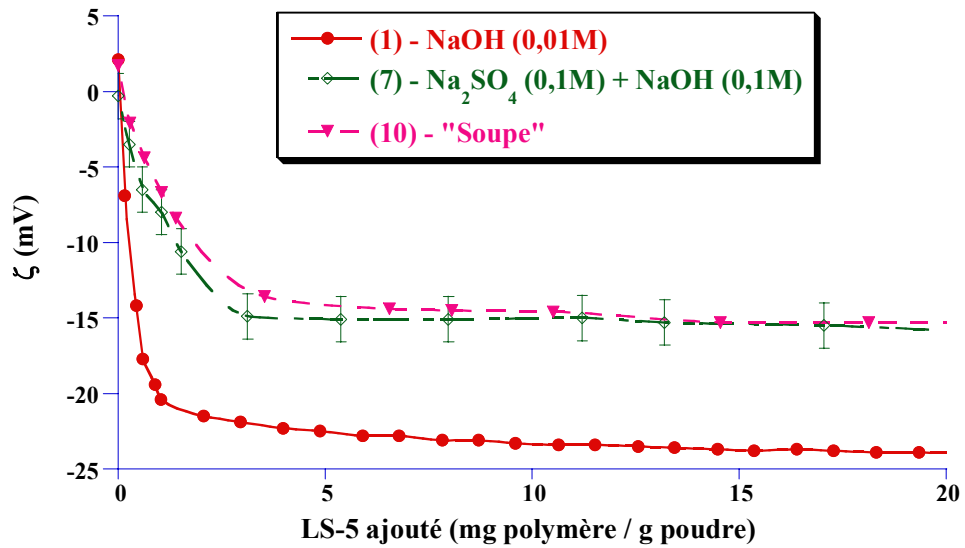


Figure 6-30: Potentiel zêta du MgO P98-C en fonction de la quantité de LS-5 ajouté dans différentes solutions ioniques.

Chapitre 7: Résultats des partenaires

7.1 Résultats obtenus au LPCM

Tous les résultats obtenus par le LPCM sont donnés dans [102,103]. Tous les plateaux d'adsorption présentés à la section 7.1 ont été évalués à l'oeil.

7.1.1 Polycarboxylates

7.1.1.1 Caractérisation des polycarboxylates

Les masses molaires moyennes en masse des polycarboxylates ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Tous les polymères ont été analysés sous forme brute et après dialyse. Les résultats sont donnés dans la Table 7-1.

Table 7-1: Masses molaires moyenne en masse des polycarboxylates ultrafiltrés.

PCP	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	31 000	113 000	31 000	56 000	42 000	60 000

En tenant compte de la préparation des échantillons, les résultats obtenus par Sika Technology AG et par le LPCM sont similaires. Les variations enregistrées peuvent être expliquées par la méthode de purification utilisée et par le type de détecteur utilisé.

7.1.1.2 Adsorption des polycarboxylates sur l'oxyde de magnésium

7.1.1.2.1 Adsorption dans NaOH (0,01M)

Le LPCM a effectué des mesures d'adsorption sur des suspensions d'oxyde de magnésium de différents polycarboxylates. Les mesures ont été réalisées en utilisant des méthodes expérimentales similaires à celles décrites au Chapitre 5, section 5.1.1. Lors des mesures d'adsorption, la température n'a pas été contrôlée et les échantillons ont été analysés par mesure du carbone organique total. Les résultats sont donnés dans la Table 7-2.

Table 7-2: Plateaux d'adsorption des polycarboxylates sur le MgO à pH =12.

PCP	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5
Poudre	MagChem P98	MgO P98-C	MagChem P98	MagChem P98	MgO P98-C
Plateau d'adsorption (mg/g)	1,3	2,1	pas de plateau	0,9	0,9

7.1.1.2.2 Adsorption dans différentes solutions ioniques.

Le LPCM a également étudié l'influence de différents ions sur l'adsorption des polycarboxylates. Elle a été simulée et étudiée sur des suspensions de poudre modèle en ajoutant différents ions. Les conditions expérimentales sont similaires à celles énoncées à la section 7.1.1.2.1.

La Figure 7-1 montre l'influence du pH sur l'adsorption du PCP-2 sur le MgO P98-C.

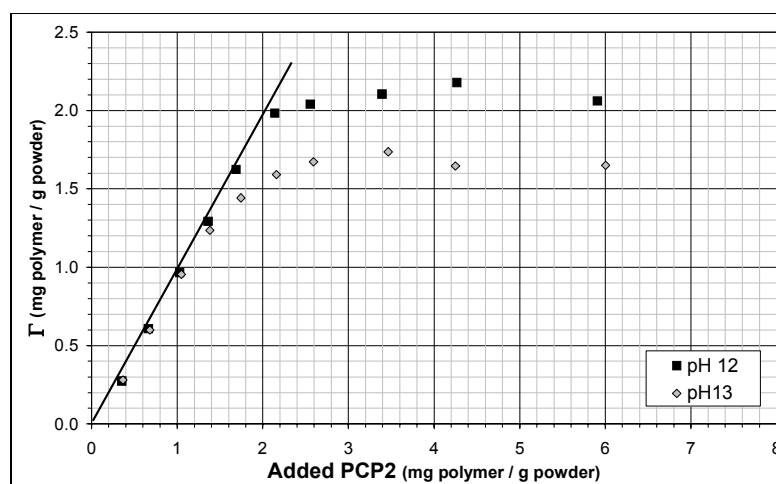


Figure 7-1: Effet du pH sur l'adsorption du PCP-2 sur le MgO P98-C.

Les influences du pH et des ions calcium et sulfate sur l'adsorption du PCP-1 sur le MagChem P98 sont données à la Figure 7-2.

L'influence des ions calcium a été étudiée sur l'adsorption du PCP-5 à pH 12 et à pH 13. Les résultats respectifs sont donnés aux Figures 7-3 et 7-4.

L'adsorption du PCP-5 a finalement été étudiée sur le MagChem P98 à pH 12 en présence de différents électrolytes, contenant 10 mM de CaCl₂ et une concentration variable de Na₂SO₄. Les résultats sont donnés à la Figure 7-5.

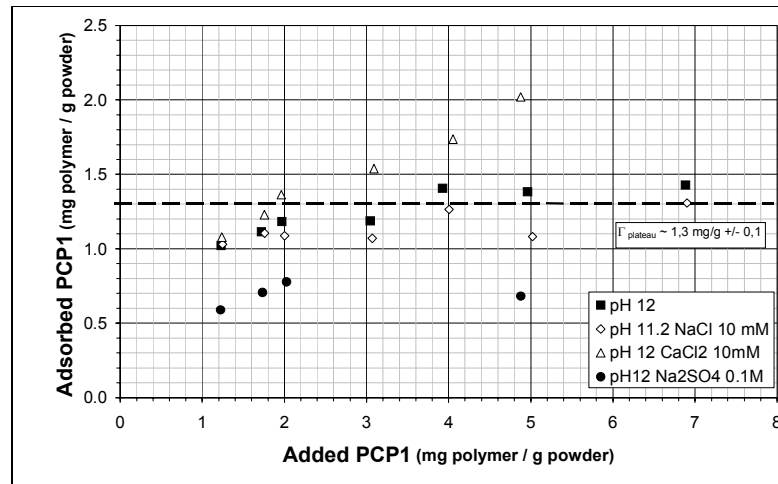


Figure 7-2: Adsorption du PCP-1 sur le MagChem P98 dans différentes solutions ioniques.

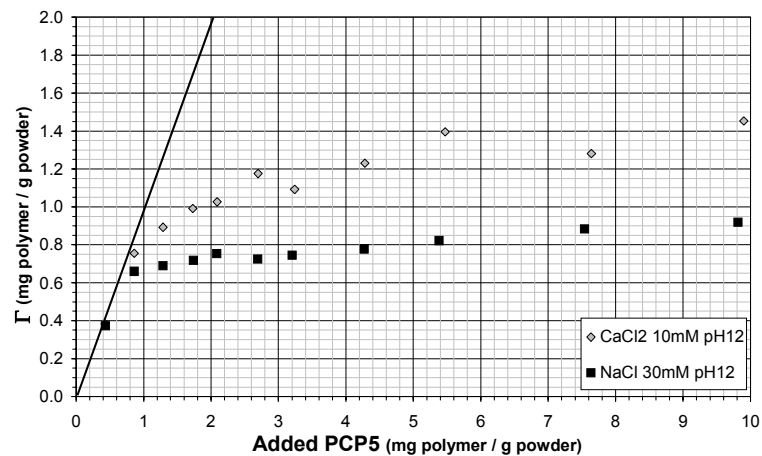


Figure 7-3: Effet des ions calcium sur l'adsorption du PCP-5 sur le MagChem P98 à pH 12.

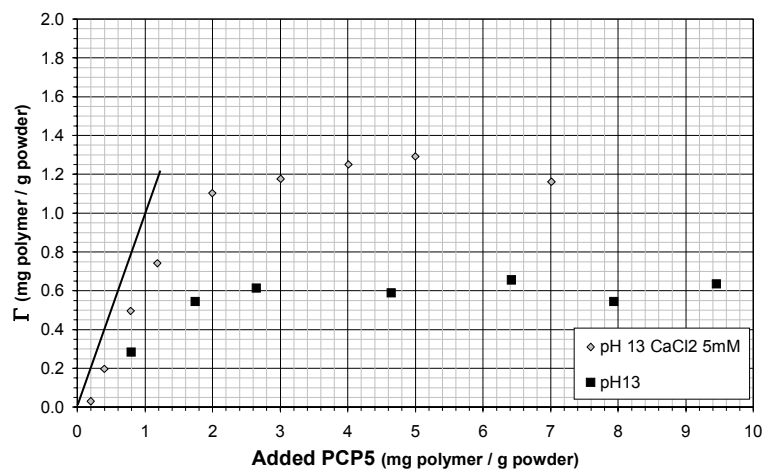


Figure 7-4: Effet des ions calcium sur l'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C à pH 13.

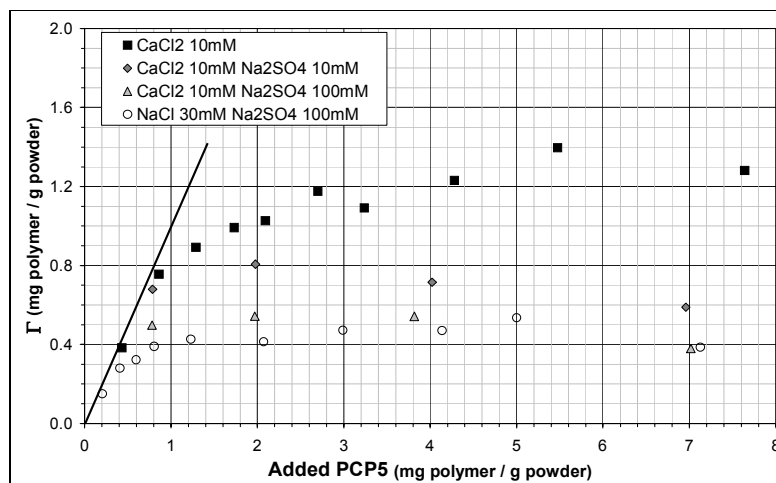


Figure 7-5: Compétition entre les ions calcium et sulfate sur l'adsorption du PCP-5 sur le MagChem P98 à pH 12.

7.1.1.3 Rayon de giration des polycarboxylates en solution

Le volume hydrodynamique d'un polymère est proportionnel au produit de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et de la masse molaire moyenne. Les résultats des mesures de $[\eta]$ et de \overline{M}_w permettent de calculer les rayons de giration des polymères à l'aide de l'Equation de Flory (Equation 7-1) et de l'Equation 2-14 (page 32).

$$[\eta] = \phi_F \frac{\langle r_g^2 \rangle}{M_w} \quad \text{Equation de Flory} \quad (\text{Equation 7-1})$$

avec: ϕ_F : coefficient de Flory

Les mesures de viscosimétrie ont été réalisées dans trois solutions différentes afin d'étudier l'influence de différents ions sur la conformation du polymère. Les rayons de giration obtenus à l'aide de ces mesures sont donnés dans la Table 7-3.

Table 7-3: Evaluation des rayons de giration des polycarboxylates par mesures viscosimétriques.

PCP		PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
$\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	CaCl2 10 mM pH 10	5,0 ± 0,7	9,1 ± 0,5	5,2 ± 0,8	7,9 ± 0,4	6,7 ± 0,7	6,2 ± 0,7
	Na2SO4 10 mM pH 10	-	9,5 ± 0,5	-	7,9 ± 0,3	-	-
	LiNO3 500 mM pH 10	5,1 ± 0,6	10,3 ± 0,4	5,3 ± 0,7	7,9 ± 0,4	6,6 ± 0,6	6,4 ± 0,6

Les rayons de giration obtenus pour chaque PCP sont similaires dans les trois solutions étudiées. La conformation des polycarboxylates semble donc indépendante de la nature et de la concentration des sels introduits dans la gamme étudiée.

7.1.1.4 Conformation des PCP adsorbés à la surface des particules

L'adsorption des polycarboxylates est supposée se faire selon un mécanisme électrostatique: les charges négatives des groupes méthacrylates de la chaîne principale interagissent avec les charges positives présentes à la surface des particules. La chaîne principale de méthacrylate s'adsorbe probablement sur la particule en plusieurs segments que nous désignons «trains». La fraction de la chaîne entre deux trains prend probablement la forme d'une boucle afin de minimiser l'énergie de répulsion engendrée par les nombreuses charges non adsorbées.

Les chaînes latérales en PEO ne s'absorbent pas sur la surface et se solvatent dans le milieu environnant. Les chaînes solvatées peuvent se présenter sous trois conformations différentes. Elles sont données à la Figure 7-6.

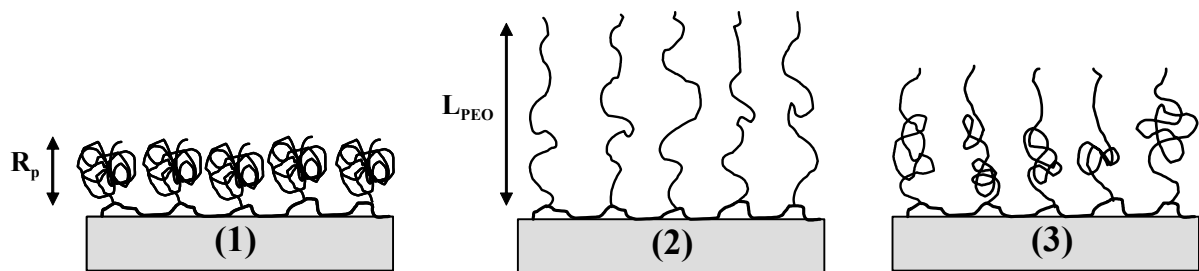


Figure 7-6: Conformations possibles des PCP adsorbés: 1) conformation de type champignon, 2) conformation de type brosse, 3) conformation intermédiaire.

- Conformation de type champignon (1): la chaîne de polymère forme une pelote de rayon R_p défini par l'Equation 7-2 [104].

$$R_p = L_2 P^{\frac{3}{5}} \quad (\text{Equation 7-2})$$

Avec: L_2 : longueur d'un monomère d'oxyde d'éthylène

P : nombre de monomères d'oxyde d'éthylène par chaîne latérale.

- Conformation de type brosse (2): la chaîne de polymère s'allonge dans le milieu environnant. Elle est caractérisée par sa longueur, L_{PEO} , défini par l'Equation 7-3 [104].

$$L_{PEO} = L_2 P \left(\frac{L_2}{D} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Equation 7-3})$$

Avec: D: distance moyenne entre deux chaînes greffées

- Conformation intermédiaire (3).

7.1.2 Lignosulfonates

7.1.2.1 Caractérisations des lignosulfonates

A cause de leur structure complexe, les lignosulfonates sont caractérisés par leur composition chimique, leur pureté et leur masse molaire moyenne.

Les masses molaires moyennes en masse des lignosulfonates ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. Malheureusement, la colonne utilisée lors des analyses n'est pas adaptée à la mesure de faibles masses molaires. Les analyses effectuées sur le LS-2 et le LS-3 ne fournissent pas une masse molaire précise, mais permettent seulement une estimation de sa valeur.

Le LPCM a également déterminé la teneur en groupes sulfonates et acides faibles (-COOH) des lignosulfonates. Pour effectuer ces analyses, les lignosulfonates ont d'abord été converti en acide lignosulfonique au moyen d'une colonne échangeuse d'ions puis ils sont dosés par la soude.

Les masses molaires et les teneurs en groupes sulfates et acides faibles des lignosulfonates mesurées par le LPCM sont données dans la Table 7-4.

Les teneurs en groupes sulfates et acides faibles n'ont pas pu être mesurées pour le LS-3 car ce dernier était retenu dans la colonne lors de l'opération d'échange d'ions.

Les masses molaires fournies par le LPCM sont systématiquement plus faibles que celles fournies par Borregaard Lignotech à l'aide d'une méthode d'analyse non-standardisée (Les caractérisations obtenues par Borregaard Lignotech sont données au Chapitre 4, section 4.3.2, Table 4-13, page 110).

Table 7-4: Masses molaires moyenne en masse des lignosulfonates.

LS	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5
\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	84 000	< 5 000	≈ 5 000	23 000	16 000
Soufre total (% masse)	5,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1	-	7,7 ± 0,3	5,3 ± 0,3
Groupes acides faibles (% masse)	2,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1	-	4,7 ± 0,3	1,9 ± 0,7

Malgré des mesures reproductibles, la caractérisation chimique des lignosulfonates effectuée par les deux laboratoires ne donne pas des résultats similaires.

Les différences entre le LPCM et Borregaard Lignotech ne permettent de se faire qu'une représentation grossière de la structure de ces polymères.

7.1.2.2 Adsorption des lignosulfonates sur l'oxyde de magnésium

Le LPCM a également effectué des mesures d'adsorption sur des suspensions d'oxyde de magnésium de différents lignosulfonates. Les mesures ont été réalisées en utilisant une méthode expérimentale similaire à celle décrite à la Section 5.1.1, page 111. Lors des mesures d'adsorption, la température n'a pas été contrôlée. Les résultats sont donnés dans la Table 7-5.

Table 7-5: Plateaux d'adsorption des lignosulfonates sur le MagChem P98 à pH =12.

LS	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4
Poudre	MagChem P98	MagChem P98	MagChem P98	MagChem P98
Plateau d'adsorption (mg/g)	1,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2	3,2 ± 0,3	2,5 ± 0,3

7.1.2.3 Rayon de giration des lignosulfonates en solution

Comme pour les PCP, les rayons hydrodynamiques des lignosulfonates ont été mesurés par viscosimétrie et calculés à l'aide de l'équation de Flory (Equation 7-1). Les rayons de giration sont évalués à partir de ces résultats à l'aide de l'Equation 2-14 (page 32).

Les mesures de viscosimétrie ont été réalisées dans trois solutions différentes afin d'étudier l'influence de différents ions sur la conformation du polymère. Les rayons de giration sont donnés dans la Table 7-6.

Malgré la faible précision des résultats de chromatographie d'exclusion stérique pour les lignosulfonates, les résultats obtenus suggèrent que la conformation des lignosulfonates est voisine de celles des protéines globulaires.

Table 7-6: Evaluation des rayons de giration des lignosulfonates par mesures viscosimétriques.

LS		LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5
$\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	CaCl ₂ 10 mM pH 10	5,9 ± 0,6	non mesurable	2,5 ± 0,5	3,4 ± 0,5	4,7 ± 1,2
	Na ₂ SO ₄ 10 mM pH 10	6,0 ± 0,7	non mesurable	-	3,3 ± 0,5	4,4 ± 1,3
	LiNO ₃ 500 mM pH 10	5,9 ± 0,6	1,8 ± 0,3	2,0 ± 0,4	-	-

Comme pour les polycarboxylates, les rayons de giration obtenus pour les LS sont similaires dans les trois solutions étudiées. La conformation des lignosulfonates semble donc indépendante de la nature et de la concentration des sels introduits dans la gamme étudiée.

La précision des valeurs absolues des rayons de giration est difficile à évaluer à cause de la faible précision des valeurs obtenues pour les masses molaires.

7.2 Résultats obtenus au YKI

7.2.1 Mesures électroacoustiques

L'évolution du potentiel zêta a été étudiée dans différentes solutions ioniques en fonction de la quantité de superplastifiant ajouté. Cette étude a été effectuée pour deux superplastifiants: le PCP-1 et le LS-1. Les résultats sont donnés à la Figure 7-7 et dans la Table 7-7.

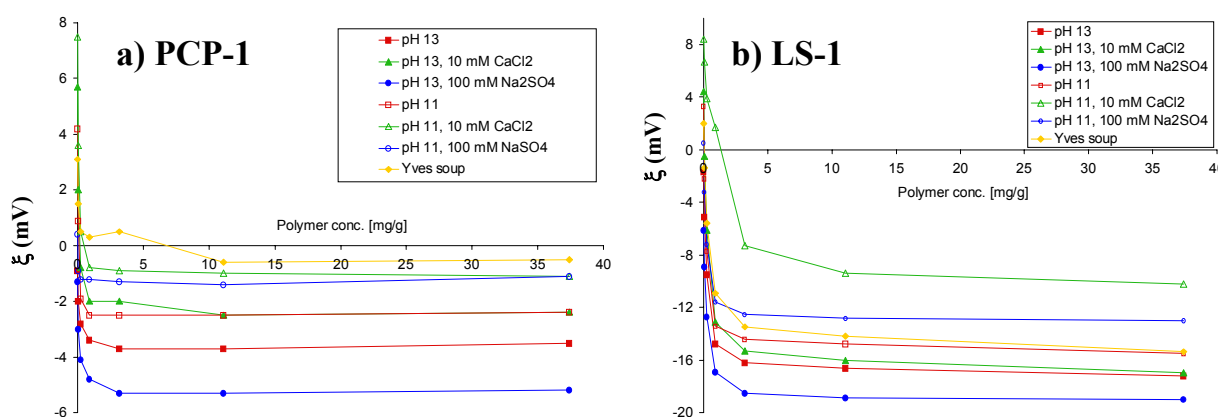


Figure 7-7: Potentiel zêta du MgO P98-C dans différents électrolytes en fonction de la concentration de: a) PCP-1; b) LS-1

Table 7-7: Principaux résultats d'adsorption des polycarboxylates obtenus sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Composition des solutions ioniques	Potentiel zêta du MgO P98-C (mV)					
	sans SP		Avec SP			
	pH = 11	pH = 13	pH = 11 PCP-1	pH = 13 PCP-1	pH = 11 LS-1	pH = 13 LS-1
100 mM NaCl	+ 3,8	- 1,3	- 2,5	- 3,6	-15,0	- 17,0
100 mM NaCl + 10 mM CaCl ₂	+ 8,0	+ 5,0	- 1,0	- 2,4	- 10,2	- 17,0
100 mM NaCl + 100 mM Na ₂ SO ₄	+ 0,5	- 3,0	- 1,3	- 5,2	- 13,0	- 19,0
<i>Soupe</i>		+ 2,0		- 0,8		- 15,4

7.2.2 Microscopie à force atomique

7.2.2.1 Technique de la microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) a été développé à l'origine comme une méthode d'imagerie haute résolution pour des échantillons non-conducteurs. Les composants fondamentaux d'un AFM sont: une source laser, un détecteur à barrettes de diodes, un porte-échantillon en cristal piézo-électrique et une pointe montée sur un micro-levier en Si ou en Si₃N₄. Le schéma d'un AFM est donné à la Figure 7-8.

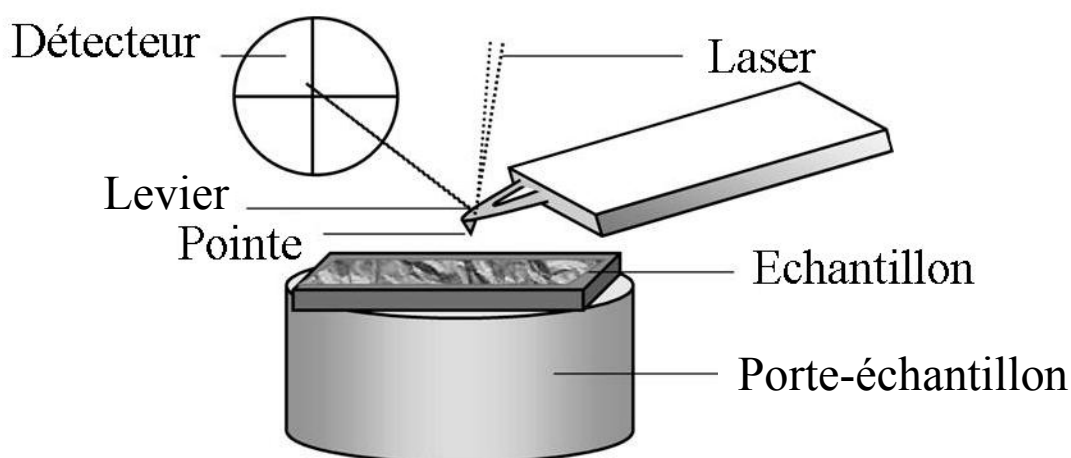


Figure 7-8: Schéma d'un microscope à force atomique [105].

L'AFM n'est pas seulement utilisé comme un outil d'imagerie, mais aussi comme une technique permettant de mesurer les forces de surface. On mesure la force d'attraction ou de répulsion entre la sonde et les atomes de surface. La sonde, isolante ou conductrice, est attachée à un levier microscopique de faible masse. La sonde balaie la surface et on enregistre son déplacement en hauteur en fonction de sa position. Pour mesurer les mouvements du levier, on utilise l'interférométrie à laser [106].

Les résultats d'AFM se présentent sous la forme d'une courbe de force en fonction de la distance de séparation des surfaces. L'AFM permet ainsi de mesurer des forces attractives (forces de van der Waals) et répulsives (forces électrostatiques et/ou forces stériques), qui correspondent respectivement aux déflexions négatives et positives du levier. Les mesures d'AFM peuvent également se faire en milieu aqueux et organique. La microscopie à force atomique présente l'avantage de pouvoir étudier aussi bien des surfaces isolantes que conductrices.

Il est également possible de modifier la pointe attachée au sommet du micro-levier [107]. Cette technique est appelée «technique de sonde colloïdale». Bien que la sonde puisse être faite en n'importe quel matériau, il est préférable qu'elle ait une forme bien définie, une forme sphérique par exemple, afin que les données soient correctement interprétées. La sonde colloïdale utilisée pour le projet «*Superplast*» est une sphère de MgO. Un exemple est donné à la Figure 7-9.

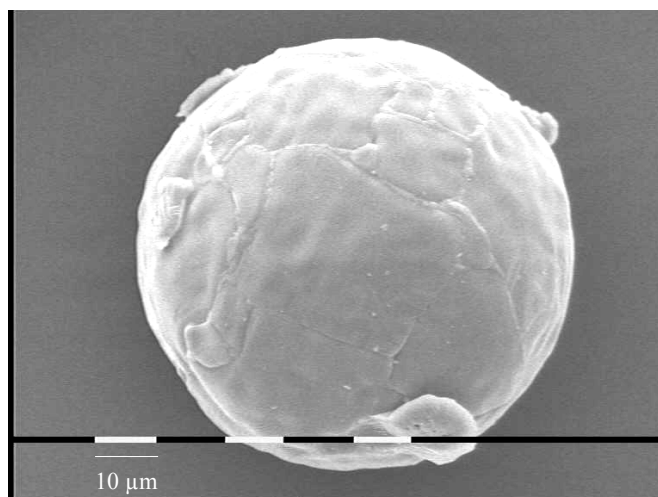


Figure 7-9: Exemple de sphères de MgO utilisées pour les mesures AFM [105].

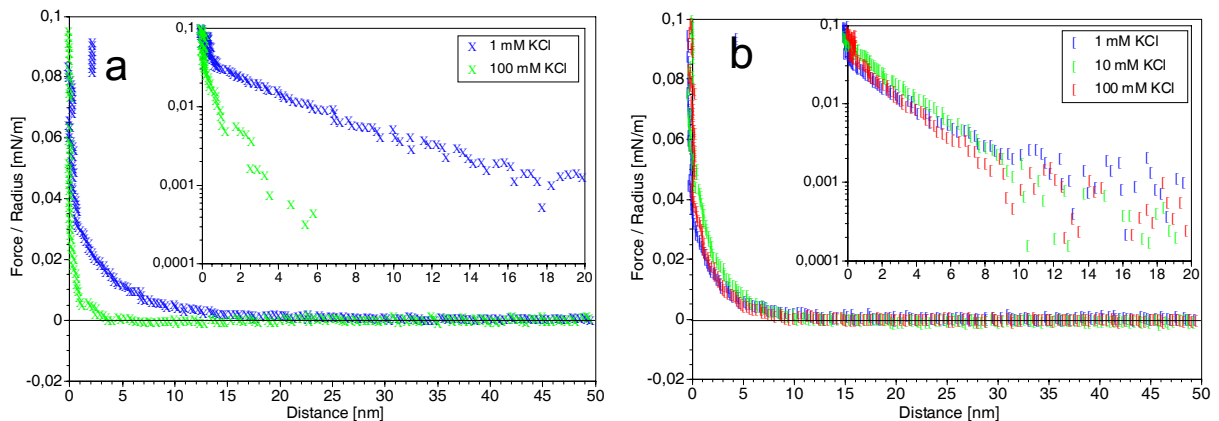


Figure 7-10: Résultats typiques d'AFM dans des solutions ioniques de même composition mais de forces ioniques différentes: a) pour un système électrostatiquement stabilisé; b) pour un système stériquement stabilisé.

Les forces de répulsions de type électrostatiques dépendent de la force ionique de la solution, dans laquelle les mesures sont effectuées (section 2.3.2.2, page 52). Les forces stériques quand à elles sont peu ou pas dépendantes de la force ionique du milieu environnant. Si les forces mesurées par l'AFM sont fonction de la force ionique de la solution, ces forces sont d'origine électrostatique et si elles ne montrent pas de dépendance, elles sont considérées comme stériques. La Figure 7-10 présente des résultats typiques de systèmes stabilisés électrostatiquement (Figure 7-10a) et des systèmes stabilisés stériquement (Figure 7-10b). Dans la Figure 7-10a, nous observons une différence entre les pentes des deux courbes. Ces pentes doivent coïncider avec l'épaisseur de la double couche déterminée à ces forces ioniques. Dans la Figure 7-10b, les pentes des courbes obtenues pour différentes forces ioniques sont superposés jusqu'à une distance de séparation de 8-10 nm de la surface de la particule. Nous nous attendons donc à avoir une stabilisation stérique jusqu'à 8-10 nm et les forces électrostatiques redeviennent les interactions dominantes au-delà de distance de séparation.

7.2.2.2 Procédure des mesures AFM

Les mesures d'épaisseur de couche adsorbée effectuées au YKI par microscopie à force atomique ont permis d'évaluer les forces d'interactions entre deux surfaces de MgO recouvertes de superplastifiants. Les mesures AFM sont réalisées de la façon suivante [105]. Tout d'abord, un substrat de MgO et un micro-levier sont montés dans la cellule de mesure. La cellule est ensuite remplie avec une solution de CaCl_2 (10 mM) à pH10. On laisse la cellule s'équilibrer. Une première mesure est ensuite effectuée. A la fin de cette mesure, une quantité

de polymère est introduit dans la cellule (100 ppm pour les PCP et 1000 ppm pour les LS) et on laisse le polymère s'adsorber sur le substrat et sur la sonde pendant 30 min. La solution est enfin remplacée par l'électrolyte étudié et les forces d'interactions sont finalement mesurées. Cette procédure permet de supposer, qu'au début de chaque expérience, l'épaisseur de la couche adsorbée est identique sur la surface du substrat et de la sonde. Une distance de séparation mesurée de 10 nm indique alors que le polymère forme une couche d'adsorption de 5 nm sur les deux surfaces. Cette procédure a été utilisée dans d'autres études pour mesurer les deux contributions des répulsions électrostatiques [108].

7.2.2.3 Résultats AFM des polycarboxylates

Pour les polycarboxylates, les mesures d'AFM ont été réalisées à pH 10 dans différentes solutions de KCl. Des mesures à pH 12 - 13 n'ont malheureusement pas pu être effectuées, car le système utilisé ne supportait pas de pH plus élevés. Par conséquent, des mesures sur le C₃A et sur le C₃S n'ont pas pu être effectuées. L'influence des ions calcium et des ions sulfates sur l'épaisseur de la couche adsorbée a également été étudié en effectuant des mesures AFM à pH 10 en présence de CaSO₄. Un exemple des résultats obtenus pour les polycarboxylates est donné à la Figure 7-11.

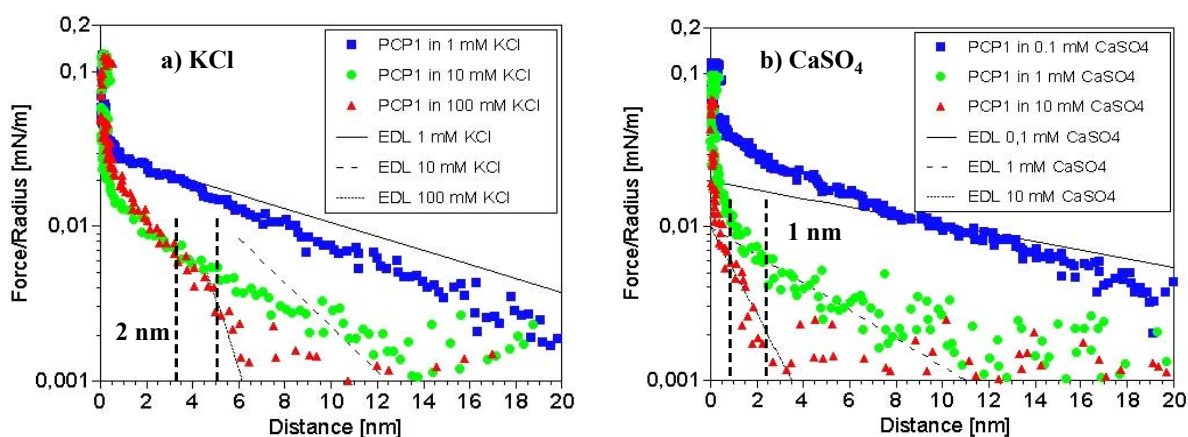


Figure 7-11: Résultats AFM pour le PCP-1 adsorbé sur le MgO à pH 10 dans des solutions ioniques de différentes forces ioniques: a) KCl; b) CaSO₄. Les droites représentent l'épaisseur de la double couche calculée pour les différentes forces ioniques [105].

Grâce aux mesures d'AFM, l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé peut ainsi être évaluée pour chacun des polymères dans les deux électrolytes étudiés. Les résultats sont donnés dans la Table 7-8.

Table 7-8: Epaisseur de la couche adsorbée pour les polycarboxylates, en nanomètres, déterminée par mesures AFM.

Polymère	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
KCl (de 1 à 100 mM)	2	3	3-4	4-5	4	2
CaSO ₄ (de 1 à 10 mM)	1	4-5	3-4	4-5	2	< 1

7.2.2.4 Résultats AFM des lignosulfonates

Les mesures d'AFM pour les lignosulfonates ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les polycarboxylates. Les mesures ont également été effectuées dans les électrolytes suivant: KCl et CaSO₄. Un exemple des résultats AFM obtenus pour les lignosulfonates est donné à la Figure 7-12. L'évaluation de la couche adsorbée pour chaque lignosulfonate est donnée dans la Table 7-9.

Table 7-9: Epaisseur de la couche adsorbée pour les lignosulfonates, en nanomètres, déterminée par mesures AFM.

Polymère	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5
KCl (de 1 à 100 mM)	3-4	1-2	1-2	2-3	2
CaSO ₄ (de 1 à 10 mM)	2-3	1	1	1-2	1

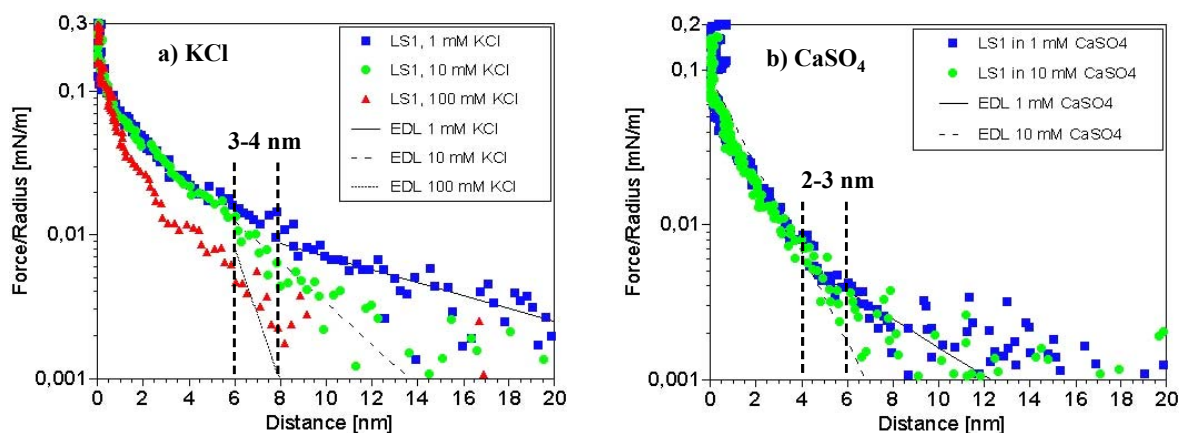


Figure 7-12: Résultats AFM pour le LS-1 adsorbé sur le MgO à pH 10 dans des solutions ioniques de différentes forces ioniques: a) KCl; b) CaSO₄. Les droites représentent l'épaisseur de la double couche calculée pour les différentes forces ioniques.

7.3 Résultats obtenus à Sika Technology AG

Sika Technology AG a mesuré l'adsorption des PCP-1 à PCP-4 sur un ciment Portland ordinaire, le PC Cauldon. Leurs résultats sont donnés dans [109-110].

7.3.1 Méthode utilisée pour les mesures d'adsorption

7.3.1.1 Procédure expérimentale

Les mesures d'adsorption ont été réalisées sur des suspensions préparées avec 200 g de ciment dans 100 ml d'eau du robinet, dans laquelle une certaine quantité de superplastifiant a été ajoutée préalablement. Une fois préparées, les suspensions sont mélangées pendant 30 min dans un agitateur mécanique. A la fin du temps d'agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 10 minutes à 8 000 rpm dans une centrifugeuse thermostatée à 20°C. La solution surnageante est recueillie et filtrée à travers un filtre de 5 µm, puis à travers un filtre de 0,45 µm. La solution surnageante est alors analysée. La quantité de polymère adsorbé est calculée comme la différence entre la quantité de polymère initialement introduite et la quantité de polymère restant en solution.

Lors des mesures d'adsorption, les dosages de superplastifiant utilisés varient de 1,5 à 9 mg de polymère solide par gramme de ciment. Les dosages couramment utilisés dans les bétons varient de 1,5 à 3,5 mg/g. Afin de déterminer un éventuel plateau d'adsorption, les mesures d'adsorption sont effectuées avec des dosages allant jusqu'à 9 mg/g.

7.3.1.2 Analyse de la solution surnageante par COT

Tous les échantillons sont préparés à partir des polycarboxylates ultrafiltrés. 2 ml de la solution surnageante sont filtrés, neutralisés avec 3ml d'HCl (0,1M) et dilués avec 15 ml d'eau filtré sur Millipore. Les échantillons ainsi préparés sont analysés par COT. Les mesures COT ont été réalisées par BMG (Schlieren, Suisse). La quantité de polymère adsorbé est calculée à partir de la teneur en carbone dans le polymère.

Des échantillons ont également été analysés par chromatographie liquide à haute performance pour vérifier la reproductibilité des résultats.

7.3.2 Adsorption des PCP-1 à 4 sur le PC Cauldon

Sika Technology AG a effectué des mesures d'adsorption sur le PC Cauldon pour les différents polycarboxylates après 30 min d'agitation. Les mesures ont été réalisées en utilisant des dosages compris entre de 0 et 9,0 mg de polymère solide par gramme de ciment. Le rapport eau/ciment utilisé lors de mesures est de 0,5. Afin de vérifier la fiabilité de leurs analyses, Sika Technology AG a analysé ses échantillons par deux méthodes différentes: la CLHP et le COT. Les courbes d'adsorption obtenues sont données à la Figure 7-13. Les courbes ont été tracées à partir des résultats obtenus par Sika Technology AG et ajustées par le LTP à l'aide des Equations 6-1 et 6-2, page 124.

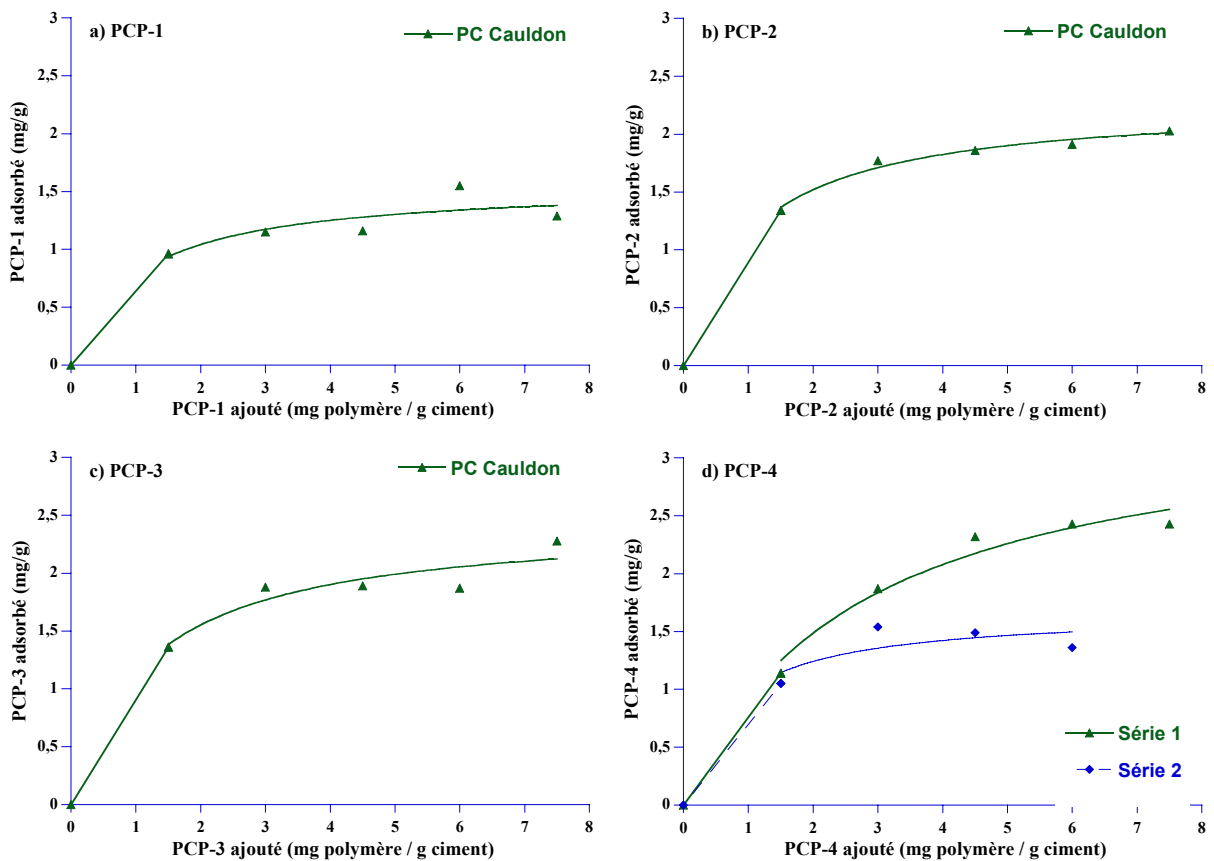


Figure 7-13: Adsorption des polycarboxylates sur le PC Cauldon après 30 min à un rapport eau/ciment de 0,5: a) PCP-1; b) PCP-2; c) PCP-3; d) PCP-4 [109].

Pour les PCP-1, PCP-2, PCP-3, une bonne corrélation a été trouvée entre les résultats obtenus par CLHP et par COT. Pour le PCP-4, les valeurs d'adsorption obtenues à la suite de la première série d'analyses de CLHP sont supérieures à celle obtenues par COT. Cependant, en effectuant une seconde série d'analyse de CLHP, des résultats similaires à ceux du COT ont été obtenus. Des mesures complémentaires seraient nécessaires afin de déterminer avec exactitude les valeurs d'adsorption de ce polymère sur le PC Cauldon.

Table 7-10: Principaux résultats d'adsorption des polycarboxylates obtenus sur le PC Cauldon.

Polycarboxylates		PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	
Courbe d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,640	0,893	0,907	0,760
	partie non linéaire: $y = \frac{bcx}{1 + cx}$	b	1,56	2,28	2,45	3,52
		c	1,00	1,00	0,862	0,376
	Intersection: $x = \frac{\frac{bc}{a} - 1}{c}$		1,44	1,55	1,54	1,89

7.4 Résultats obtenus à Borregaard Lignotech

Borregaard Lignotech a mesuré l'adsorption des lignosulfonates sur différents ciments. Leurs résultats sont donnés dans [109]. Les courbes d'adsorption sont ajustées à l'aide des Equations 6-1 et 6-2, page 124.

7.4.1 Méthode utilisée pour les mesures d'adsorption

Les mesures d'adsorption ont été réalisées sur des suspensions préparées en mélangeant 1 g de ciment avec 10 ml d'une solution de lignosulfonate. Le rapport eau/ciment des suspensions est donc de 10. La concentration initiale en lignosulfonates varie de 0 à 1% massique. Une fois préparées, les suspensions sont agitées de façon vigoureuse à la main pendant quelques instants puis elles sont placées sur une table d'agitation pendant 28 à 30 min. A la fin du temps d'agitation, les suspensions sont filtrées sur un filtre Millipore de 0,22 µm. La solution surnageante est recueillie et diluée suffisamment de façon à obtenir une absorbance inférieure

à 1. L'absorbance de la solution est finalement mesurée à une longueur d'onde comprise entre 280 et 283 nm. La quantité de polymère adsorbée est alors calculée comme la différence entre la quantité de polymère initialement introduite et la quantité de polymère restant en solution.

7.4.2 Adsorption des lignosulfonates sur les différents ciments

L'adsorption des cinq lignosulfonates a été étudiée sur trois ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar. Leur composition est donnée dans la section 4.2.1, page 98.

Les courbes d'adsorption du LS-1 obtenues sur les différents ciments sont données à la Figure 7-14. Elles présentent la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du ciment étudié.

Les courbes d'adsorption obtenues permettent de calculer la valeur du plateau. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 7-11.

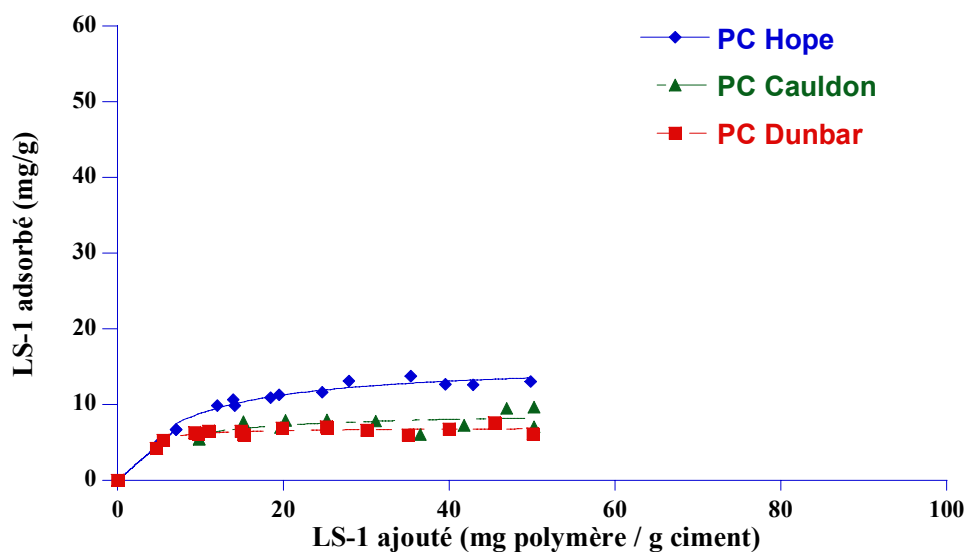


Figure 7-14: Courbes d'adsorption du LS-1 sur les différents ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Les isothermes d'adsorption des LS-2 et LS-3 sont données respectivement aux Figures 7-15 et 7-16. Ces deux superplastifiants présentent des courbes d'allure similaire: la quantité de polymère augmente avec la concentration de polymère. Aucun plateau d'adsorption n'est cependant atteint. La Table 7-12 présente les équations de la partie linéaire des courbes d'adsorption des LS-2 et LS-3 sur les différents ciments.

Table 7-11: Principaux résultats d'adsorption pour le LS-1 pour les trois ciments étudiés: PC Hope, PC Cauldon et PC Dunbar.

Ciments			PC Hope	PC Cauldon	PC Dunbar
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,948	0,538	0,927
	partie non linéaire: $y = \frac{bx}{1 + cx}$	b	2,035	1,901	5,046
		c	0,131	0,212	0,721
	Intersection:	$x = \frac{\frac{b}{a} - 1}{c}$	8,75	11,9	6,16
	Plateau calculé (mg/g)		13,5	8,2	6,8

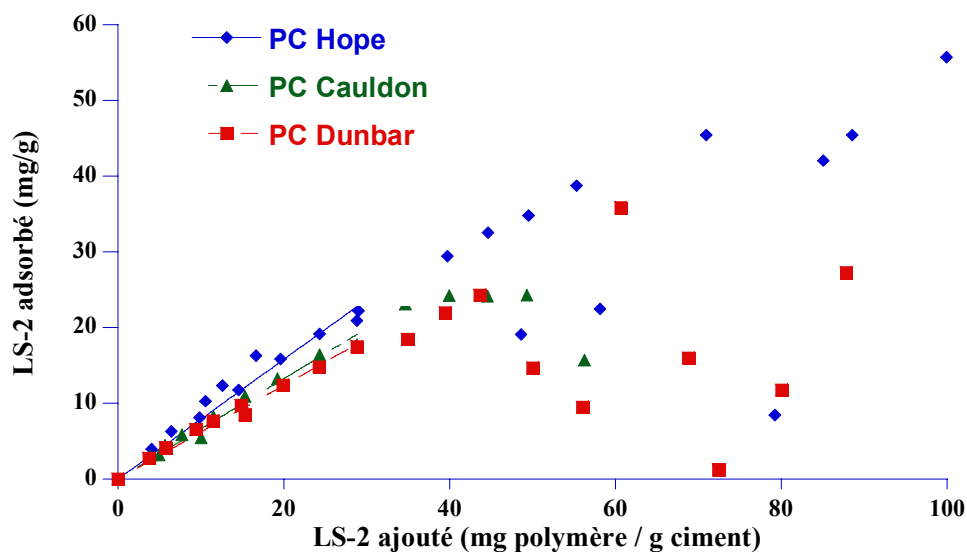


Figure 7-15: Courbes d'adsorption du LS-2 sur les différents ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Les courbes d'adsorption du LS-4 obtenues sur les différents ciments sont données à la Figure 7-17. Elles présentent la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du ciment étudié.

Les courbes d'adsorption obtenues nous permettent de calculer la valeur du plateau. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 7-17.

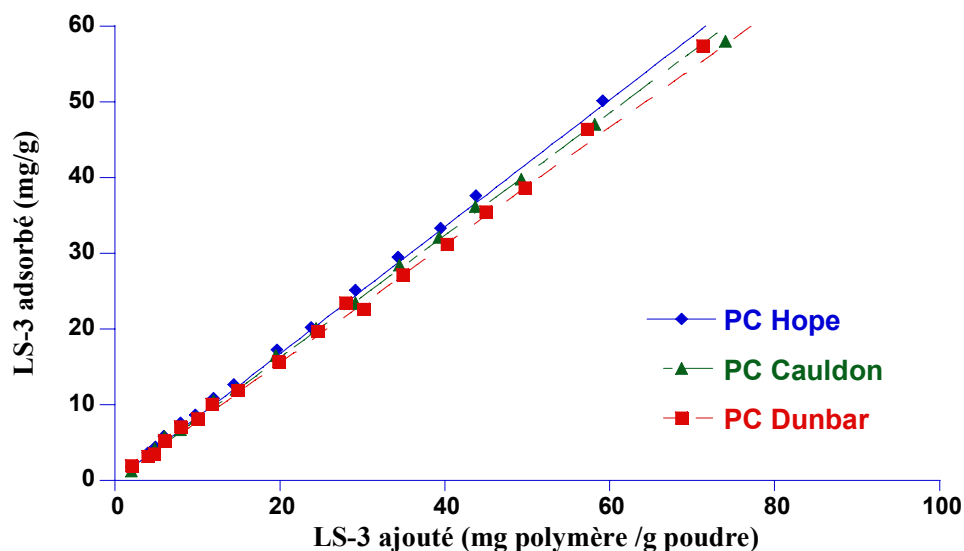


Figure 7-16: Courbes d'adsorption du LS-3 sur les différents ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Table 7-12: Principaux résultats d'adsorption pour les LS-2 et LS-3 obtenus pour les trois ciments étudiés: PC Hope, PC Cauldon et PC Dunbar.

Ciments			PC Hope	PC Cauldon	PC Dunbar
LS-2	partie linéaire:	a	0,790	0,663	0,619
	$y = ax$				
LS-3	partie linéaire:	a	0,838	0,810	0,777
	$y = ax$				

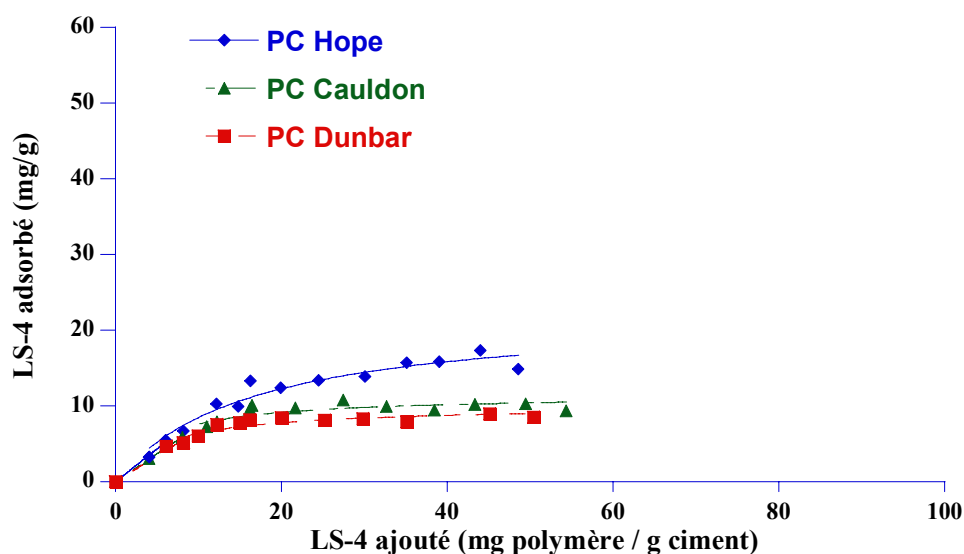


Figure 7-17: Courbes d'adsorption du LS-4 sur les différents ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Table 7-13: Principaux résultats d'adsorption pour le LS-4 pour les trois ciments étudiés: PC Hope, PC Cauldon et PC Dunbar.

Ciments			PC Hope	PC Cauldon	PC Dunbar
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,865	0,736	0,677
	partie non linéaire: $y = \frac{bx}{1 + cx}$	b	1,36	2,26	1,76
		c	0,061	0,197	0,176
	Intersection: $x = \frac{\frac{b}{a} - 1}{c}$		9,38	10,5	9,09
	Plateau calculé (mg/g)		16,8	10,4	9,0

Les courbes d'adsorption du LS-5 obtenues sur les différents ciments sont données à la Figure 7-18. Elles présentent la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du ciment étudié.

Les courbes d'adsorption obtenues nous permettent de calculer la valeur du plateau. Les équations d'ajustement et les valeurs de plateaux sont données dans la Table 7-14.

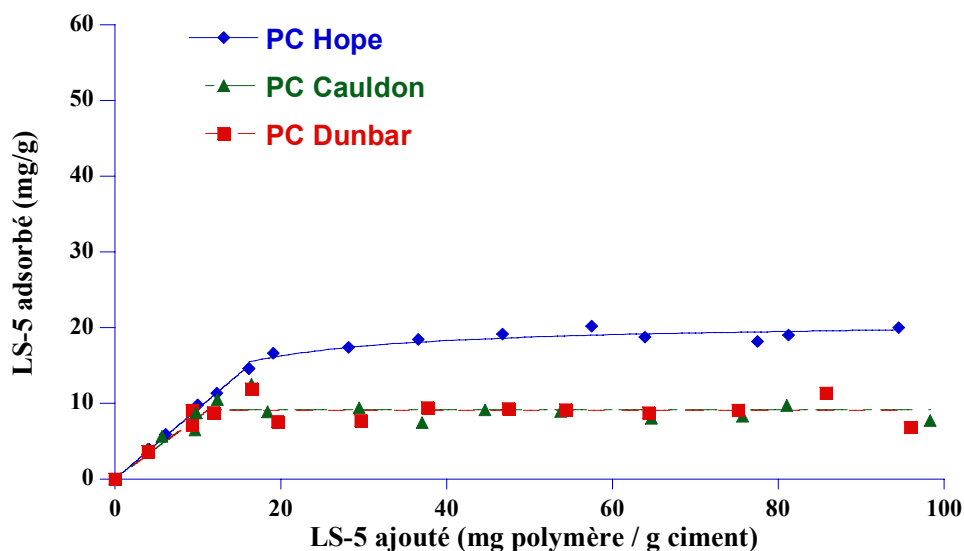


Figure 7-18: Courbes d'adsorption du LS-5 sur les différents ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Table 7-14: Principaux résultats d'adsorption pour le LS-5 pour les trois ciments étudiés: PC Hope, PC Cauldon et PC Dunbar.

Ciments			PC Hope	PC Cauldon	PC Dunbar
Isotherme d'adsorption	partie linéaire: $y = ax$	a	0,928	0,828	0,812
	partie non linéaire: $y = \frac{bx}{1 + cx}$	b	3,705	$1,175 \times 10^{28}$	$1,421 \times 10^{12}$
		c	0,178	$1,285 \times 10^{27}$	$1,566 \times 10^{11}$
	Intersection: $x = \frac{\frac{b}{a} - 1}{c}$		16,8	10,3	10,5
	Plateau calculé (mg/g)		19,7	9,1	9,1

Chapitre 8: Discussion

8.1 Polycarboxylates

8.1.1 Adsorption sur l'oxyde de magnésium

8.1.1.1 Reproductibilité des résultats entre laboratoires.

Le LPCM et nous-même avons réalisé des mesures d'adsorption de deux polycarboxylates sur l'oxyde de magnésium avec des méthodes expérimentales similaires, qui prennent en compte la réactivité des particules de MgO. La température des tests d'adsorption n'a pas été contrôlée au LPCM et les deux laboratoires n'ont pas effectué les tests sur les mêmes échantillons de polymères: Nous avons utilisé des échantillons ultrafiltrés par Sika Technology AG alors que le LPCM a utilisé des échantillons purifiés par ses soins. Les résultats sont donnés à la Figure 8-1. Les valeurs reportées sont celles des plateaux d'adsorption. Pour le LTP, il s'agit de la valeur de plateau calculée selon l'Equation 6-2, page 124. Le LPCM a évalué visuellement la valeur du plateau.

Les résultats obtenus par les deux laboratoires sont similaires. La légère différence observée entre les résultats obtenus au LPCM et au LTP n'est pas significative.

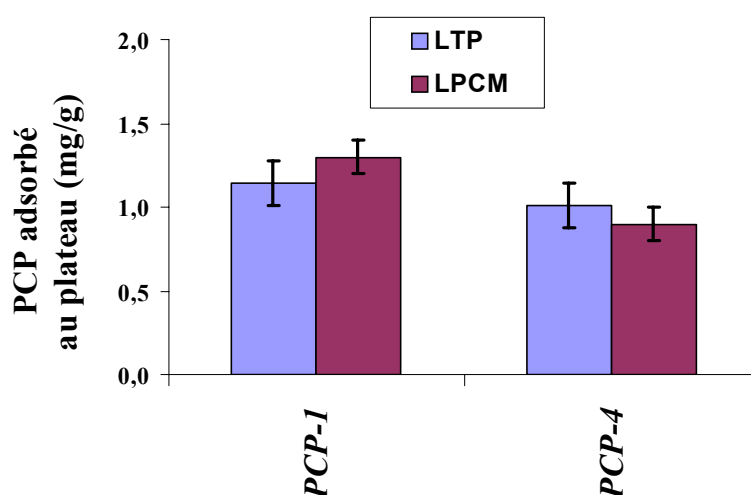


Figure 8-1: Plateau d'adsorption des PCP obtenu sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) obtenu par le LPCM et le LTP.

8.1.1.2 Courbes d'adsorption

Pour tous les PCP, à l'exception du PCP-3, les courbes d'adsorption (Figure 6-4, page 126) ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère (Table 6-1, page 127).

A une concentration supérieure à 4 mg/g, la quantité de PCP-3 adsorbé semble augmenter de façon linéaire avec la concentration dans la solution surnageante. Aucun plateau d'adsorption n'est donc observé. Ces résultats ont été confirmés par le LPCM. Deux phénomènes peuvent expliquer ces résultats:

- une précipitation du polymère sur la surface des particules du MagChem P98.
- les molécules de PCP-3 forment des micelles, qui peuvent être retenues lors de la filtration de la solution surnageante. Cependant, aucun comportement particulier du PCP-3 en solution n'a été détecté par le LPCM, ce qui rend cette hypothèse peu probable [103].

8.1.1.3 Affinité

A pH = 12 et au-delà, la plupart des groupes carboxyliques des polycarboxylates sont dissociés [111,112]. On suppose que ces groupes chargés négativement permettent au polymère de s'attacher à la surface de la particule par les sites chargés positivement. Le nombre de groupes COO⁻ dans le polymère semble donc important pour l'adsorption du polymère, car il détermine le nombre possible de point d'ancrage du polymère sur la surface de la particule. Une plus grande densité en groupes carboxyliques devrait augmenter l'affinité du polymère pour la surface du MgO.

L'affinité des différents PCP peut être évaluée par la pente de la partie linéaire de la courbe. Ces valeurs pour chaque polymère sont données dans la Table 6-1, page 127 et représentées graphiquement à la Figure 8-2.

Excepté pour le PCP-3, la valeur de l'affinité des PCP est aux alentours de 0,4 - 0,5, ce qui indique que ces polymères ont une affinité modérée pour l'oxyde de magnésium.

Afin de déterminer les paramètres structuraux qui peuvent influencer l'affinité du polymère pour la poudre, comparons les structures des PCP avec les valeurs d'affinité obtenues.

Les PCP-1 et PCP-2, ont deux structures similaires, cependant le PCP-2 a une chaîne principale environ cinq fois plus longue que le PCP-1. D'après la Figure 8-2, le PCP-2 présente une plus grande affinité que le PCP-1. L'affinité du polymère semble donc varier avec la longueur de la chaîne principale du polymère.

Les PCP-1 et PCP-5 sont deux polymères possédant une chaîne principale et un rapport PEO/PMMA similaires, la longueur de leurs chaînes latérales sont différentes. Cependant, le PCP-1 présente une affinité plus faible que le PCP-5. L'affinité du polycarboxylate semble dépendre également de la longueur de chaîne greffée.

La longueur de la chaîne principale et des chaînes latérales sont similaires pour les PCP-1 et PCP-6. Cependant ces deux polymères ont des rapports PEO/PMAA différents. En effet, le PCP-6 possède un plus grand nombre de chaînes de PEO greffées que le PCP-1. La Figure 8-2 montre également que le PCP-6 possède une plus grande affinité pour le MgO que le PCP-1. L'affinité des polycarboxylates semble donc également augmenter avec le taux de greffage de la chaîne principale. Cette dernière observation dément l'hypothèse qu'une plus grande teneur en groupes carboxyliques devrait augmenter l'affinité du polymère. Malheureusement, le nombre de polymères étudiés ne permet pas de tirer de conclusion générale et les tendances observées ne sont qu'en fait des hypothèses.

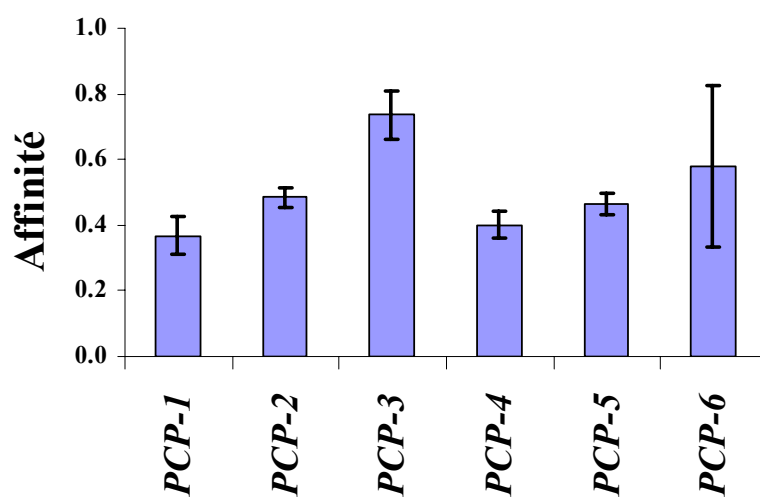


Figure 8-2: Affinité des polycarboxylates pour le MgO.

8.1.1.4 Plateau d'adsorption

L'ajustement des courbes d'adsorption à l'aide des équations 6-1 et 6-2, page 124, nous a permis d'estimer les valeurs des plateaux d'adsorption. La quantité moyenne de groupes

carboxyliques a finalement été calculée avec les valeurs des \overline{M}_w mesurées par Sika et par le LPCM. Pour des raisons de confidentialité, des unités arbitraires ont été utilisées pour la quantité de groupes carboxyliques adsorbés. Tous les résultats sont donnés dans la Table 8-1 et à la Figure 8-3.

Fleer et al. [113] ont montré que la quantité de polymère adsorbé augmente avec la masse molaire du polymère pour un polymère neutre. Les polycarboxylates étudiés dans ce projet ont un caractère neutre certainement plus prononcé que leur caractère polyélectrolyte, puisqu'ils contiennent entre 70 et 90% de PEO (polymère neutre). De plus, la force ionique élevée des suspensions de ciment devrait atténuer l'effet des groupes ionisés dans la chaîne polyméthacrylique. Les polycarboxylates pourraient donc suivre la tendance observée par Fleer.

Table 8-1: Valeurs des plateaux d'adsorption obtenus à partir des courbes d'adsorption des polycarboxylates sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Polycarboxylates	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
Masse adsorbée (mg/g)	1,14	1,28	pas de plateau	1,01	1,45	1,99
Moles adsorbées de polymère (Sika) (nmol/g)	49,7	11,4	pas de plateau	16,6	30,3	61,4
Moles adsorbées de polymère (LPCM) (nmol/g)	36,9	11,3	pas de plateau	18,0	34,6	32,2
Groupes carboxyliques dissociés *	4,62	4,99	pas de plateau	2,15	3,12	5,61

* unités arbitraires

Les résultats d'adsorption sont représentés en fonction de la masse molaire des polycarboxylates à la Figure 8-4. On n'observe pas de relation simple entre les quantités adsorbées et la masse molaire des polymères.

Le PCP-1 et le PCP-2 ont des structures de chaînes similaires, mais le PCP-2 possède une chaîne principale plus longue que le PCP-1. La masse de polymère adsorbée augmente avec \overline{M}_w . La relation énoncée par Fleer semble uniquement valable pour des polymères de structure similaire.

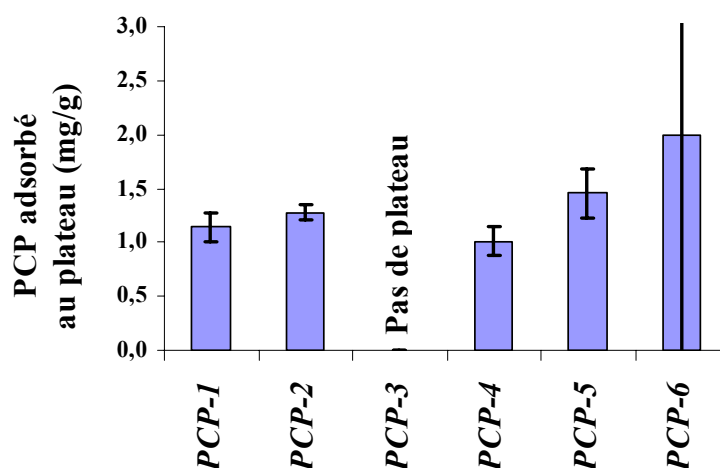


Figure 8-3: Masse de PCP adsorbé au plateau d'adsorption. Pour le PCP-3, aucun plateau d'adsorption n'a été obtenu.

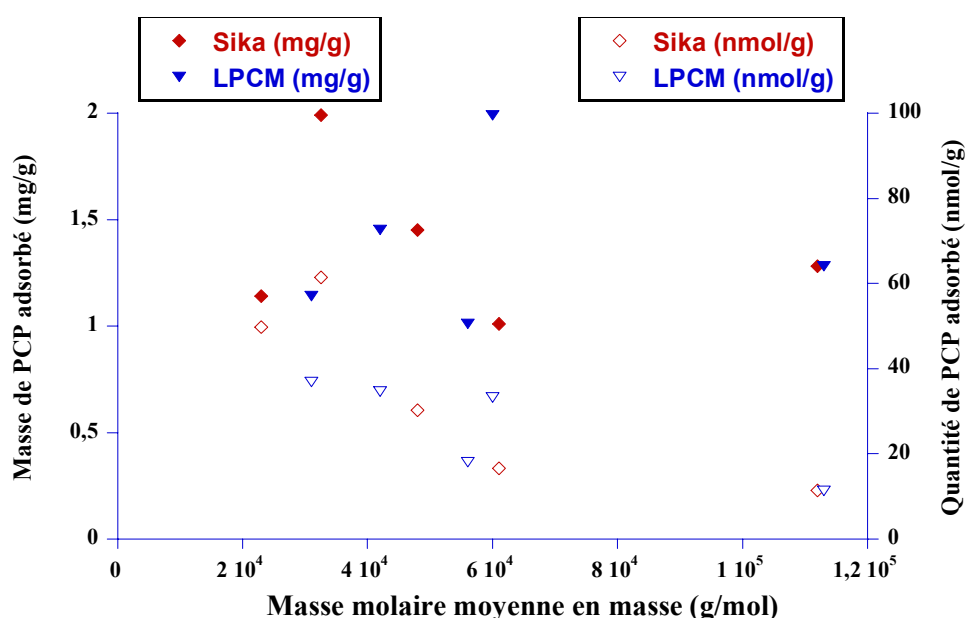


Figure 8-4: Masse et quantité de PCP adsorbé au plateau d'adsorption en fonction de leur \overline{M}_w .

En comparant les résultats obtenus pour les autres polymères possédant des longueurs et des taux de greffage différents, aucune relation simple n'a été trouvée avec la masse adsorbée. On peut néanmoins observer une diminution du nombre de mole de PCP adsorbé lorsque la masse molaire du polymère augmente.

Les résultats d'adsorption du PCP-5 montrent qu'une plus grande quantité de polymère s'adsorbe sur le MagChem P98 que sur le MgO P98-C, bien que cette dernière possède une surface spécifique plus élevée. Nous ne pouvons malheureusement pas expliquer cette diminution.

A pH 12 et au-delà, tous les groupes carboxyliques étant dissociés, les polycarboxylates vont contribuer en s'absorbant à la charge de surface des particules de MgO. La charge de surface de l'oxyde de magnésium diminue lorsque la quantité de polymère adsorbé augmente. La charge de surface des particules de MgO devrait également atteindre une valeur de plateau lorsque la quantité de polycarboxylates adsorbés atteint le plateau d'adsorption. Les courbes électroacoustiques et d'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) sont données à la Figure 8-5. Nous remarquons dans cette figure que le potentiel zêta (et donc la charge de surface) du MgO varie avec la quantité de superplastifiant adsorbé. Les deux courbes atteignent un plateau pour une valeur similaire de PCP ajouté. Le potentiel zêta est donc bien lié à l'adsorption du polymère.

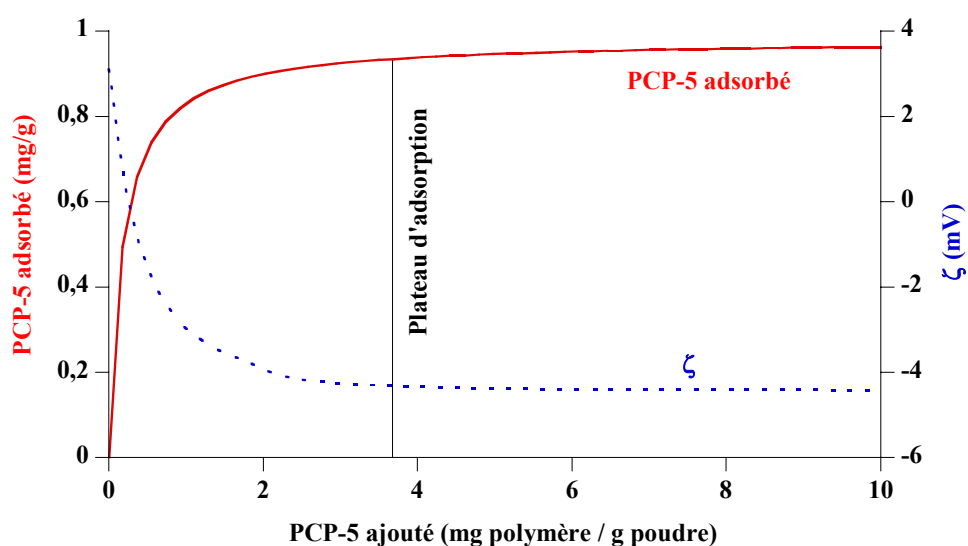


Figure 8-5: Courbes d'adsorption et électroacoustique du PCP-5 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M).

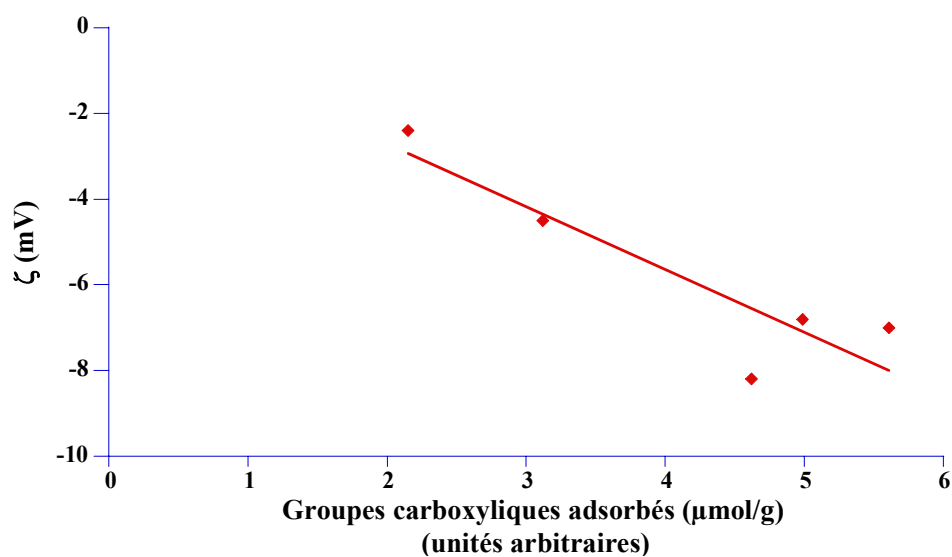


Figure 8-6: Potentiel zêta en fonction du nombre de groupes carboxyliques adsorbés.

Le potentiel zêta de l'oxyde de magnésium en fonction de la quantité de groupes carboxyliques adsorbés est donné à la Figure 8-6. La valeur absolue du potentiel zêta est plus ou moins proportionnelle au nombre de charges adsorbées. Le potentiel zêta augmente, en valeur absolue, avec ce dernier.

L'épaisseur de la couche adsorbée devrait également jouer un rôle sur la mesure du potentiel zêta. En effet, une couche adsorbée plus épaisse éloigne le plan de cisaillement auquel le potentiel zêta est mesuré. La valeur mesurée sera donc plus petite en valeur absolue.

8.1.1.5 Effet des ions

Certains ions présents dans les suspensions de ciment, en particulier les ions calcium, hydroxyles et sulfates, sont connus pour influencer l'adsorption des polycarboxylates [114-121]. Leur influence sur l'adsorption du PCP-5 a été étudiée à l'aide de différentes solutions ioniques dont les compositions sont données dans la Table 6-2, page 128.

8.1.1.5.1 Les ions hydroxyles

L'oxyde de magnésium a un point isoélectrique (PIE) d'environ 12,4 [70,92]. Pour un pH inférieur à son PIE, la surface des particules de MgO est chargée positivement et elle est négative pour un pH supérieur. Le pH des suspensions affecte donc la charge de la surface. Comme on suppose que les interactions électrostatiques jouent un rôle dans l'adsorption des polycarboxylates, la concentration en ions hydroxyles devrait influencer leur adsorption.

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée à l'aide de trois solutions: les solutions (1), (2) et (3). Les solutions (1) et (2) sont à pH 12, mais leur force ionique est différente. Les solutions (2) et (3) ont une force ionique similaire mais respectivement un pH de 12 et de 13.

Les résultats d'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C dans ces trois solutions sont représentés aux Figures 8-7 et 8-8.

Le LPCM a également étudié l'influence du pH sur l'adsorption des deux polycarboxylates: le PCP-1 et le PCP-2 sur le MgO. Les courbes d'adsorption sont données aux Figures 7-1 et 7-2 (page 158) et les plateaux d'adsorptions sont donnés aux Figures 8-9 et 8-10.

Les Figures 8-7 et 8-8 montrent que l'affinité et la quantité de PCP-5 adsorbé sont similaires lorsque les mesures sont effectuées avec les solutions (1) et (2). La force ionique ne semble donc pas influencer l'adsorption du PCP-5.

En comparant les solutions (2) et (3), les résultats obtenus dans la suspension de pH 13 [solution (3)] montrent que l'affinité et la quantité adsorbée sont environ 40% plus faibles que celles obtenues à pH = 12 [solution (2)].

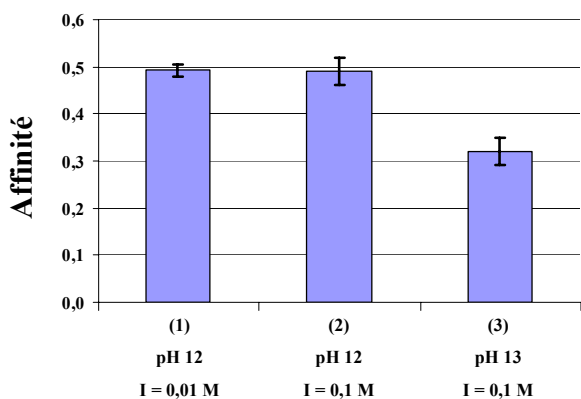


Figure 8-7: Influence du pH sur l'affinité du PCP-5 pour le MgO P98-C.

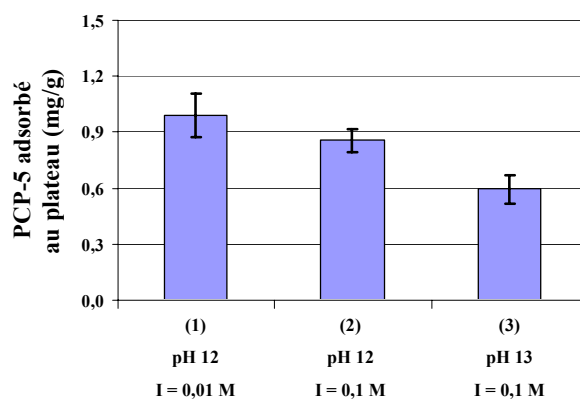


Figure 8-8: Influence du pH sur l'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C.

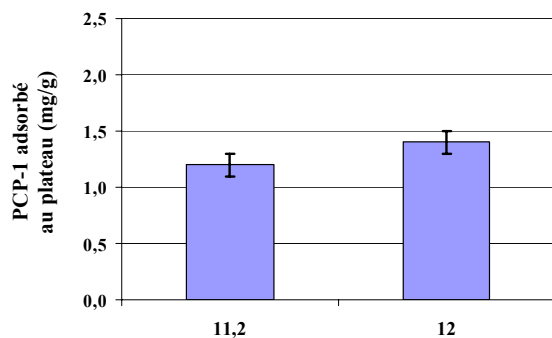


Figure 8-9: Influence du pH sur l'adsorption du PCP-1 sur le MagChem P98 (Résultats du LPCM).

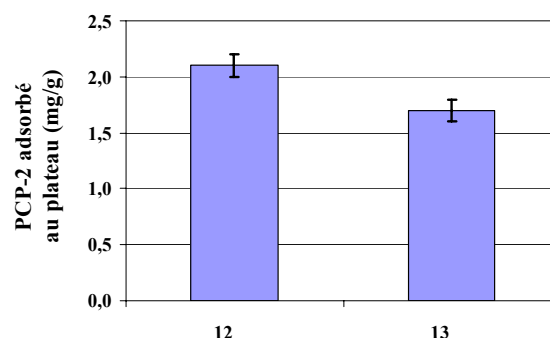


Figure 8-10: Influence du pH sur l'adsorption du PCP-2 sur le MgO P98-C (Résultats du LPCM).

A pH 13 (pH supérieur au PIE du MgO), le polycarboxylate chargé négativement doit s'adsorber sur une surface de charge négative. La répulsion électrostatique induite par les charges négatives défavorise l'adsorption du polymère. Ceci entraîne donc une diminution de l'affinité du PCP-5 ainsi que la quantité de superplastifiant adsorbé. L'effet est suffisamment important pour ne pas être compris dans la marge d'erreur.

A pH 12 (pH inférieur au PIE du MgO), l'oxyde de magnésium possède une charge de surface positive. L'adsorption des PCP est alors favorisée grâce à l'attraction électrostatique induite par les charges de signe opposé.

Pour le PCP-2, le plateau obtenu à pH 12 est supérieur au plateau obtenu à pH 13. Comme pour les résultats précédents, cette différence peut être expliquée par le changement de signe de la charge de surface des particules. Cependant, l'influence du pH est différente selon la structure des PCP. En effet, en passant d'un pH 12 à un pH 13, on observe une diminution de la quantité adsorbée au plateau d'environ 20% pour le PCP-2 et d'environ 35% pour le PCP-5. Le PCP-2 possède une chaîne principale plus longue que celle du PCP-5. Les points d'ancrage entre la chaîne de polymère et la particule sont probablement plus éloignés les uns des autres sur une surface de charge négative que sur une surface de charge positive. En possédant une plus longue chaîne, le PCP-2 peut certainement former plus de liaisons avec la surface, ce qui favorise son adsorption.

La Figure 8-9 montre l'influence du pH sur l'adsorption du PCP-1 sur le MagChem P98. Deux pH ont été étudiés: 11,2 et 12. Ces deux pH ont des valeurs inférieures au point isoélectrique du MgO. La surface de la particule possède une charge plus positive à pH 11,2 qu'à pH 12. Les résultats des deux mesures montrent que la quantité de polymère adsorbé au plateau est similaire dans les deux solutions. Pour un pH légèrement inférieur au PIE, l'adsorption des polycarboxylates n'est pas influencée par le pH.

L'ensemble de ces résultats montre que l'adsorption des polycarboxylates est principalement influencée par le changement de signe de la charge de surface, ce qui montre que les interactions électrostatiques jouent un rôle non négligeable.

Cette tendance est également confirmée par les mesures électroacoustiques effectuées par YKI, données à la Figure 7-7, page 164. Nous avons vu précédemment à la Figure 8-6, que le potentiel zêta du MgO P98-C est directement liée à l'adsorption du polymère. Nous pouvons supposer qu'une plus grande variation de potentiel zêta indique une plus grande adsorption de polymère. La variation de potentiel zêta entre les potentiels obtenus à dosage nul et au plateau d'adsorption nous permet d'évaluer la quantité de polymère adsorbé. Pour les mesures effectuées avec l'électrolyte NaCl (100 mM), on obtient à pH 11 (pH < PIE) une variation de 6,3 mV et à pH 13 (pH > PIE) une variation de 2,3 mV. On peut donc supposer que la quantité

de PCP adsorbé au plateau est plus grande à pH 11 qu'à pH 13. Ces résultats confirment bien les résultats précédents.

8.1.1.5.2 Les ions sulfates

Des mesures d'adsorption des PCP sur le MgO en présence de sulfates ont été effectuées par le LTP et le LPCM.

Nous avons réalisé des mesures d'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C en présence de sulfates à pH 12. Les courbes d'adsorption sont données à la Figure 6-5, page 128. Le LPCM a réalisé des mesures d'adsorption des PCP-1 et PCP-5 à pH 12 sur le MagChem P98. Les courbes d'adsorption sont données aux Figures 7-2 (page 159) et 7-5 (page 160). Tous les résultats sont donnés aux Figures 8-11, 8-12 et 8-13.

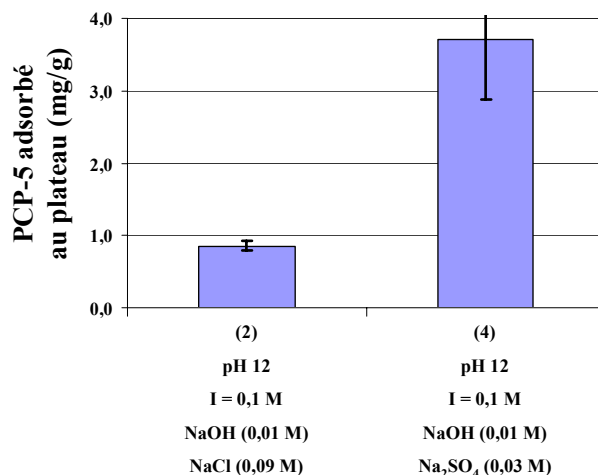


Figure 8-11: Influence des ions sulfate sur l'adsorption de PCP-5 sur le MgO P98-C à pH 12 (Résultats obtenus par le LTP).

Les résultats obtenus par le LPCM et nous-même sont contradictoires. En effet, selon nos résultats, la quantité de superplastifiant adsorbé augmente en présence d'ions sulfates, alors que les résultats du LPCM montrent une diminution de la quantité adsorbée. Cette différence peut provenir des méthodes d'analyse utilisées par les deux laboratoires: la détermination de la quantité de polymère restant en solution est effectué par mesure COT au LPCM et par CLHP au LTP. Cependant, des mesures complémentaires auraient dû être effectuées afin de vérifier cette hypothèse.

Les mesures électroacoustiques ne permettent pas non plus de déterminer l'influence des ions sulfates. En effet, nos mesures électroacoustiques montrent que le potentiel zêta est influencé par la force ionique. Pour une force ionique supérieure à 100 mM, le potentiel zêta au plateau n'est pas influencé par la nature des ions présents dans la suspension ni par la force ionique du milieu environnant.

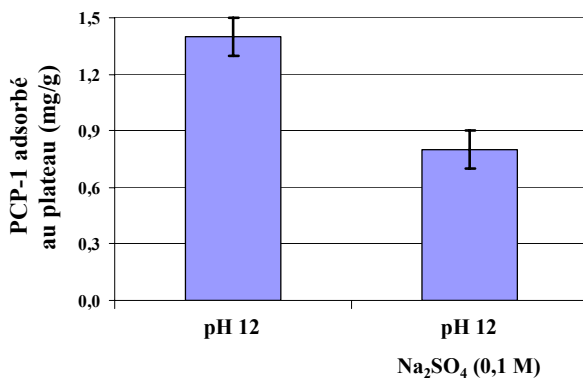


Figure 8-12: Influence des ions sulfates sur l'adsorption du PCP-1 sur le MagChem P98 (Résultats du LPCM).

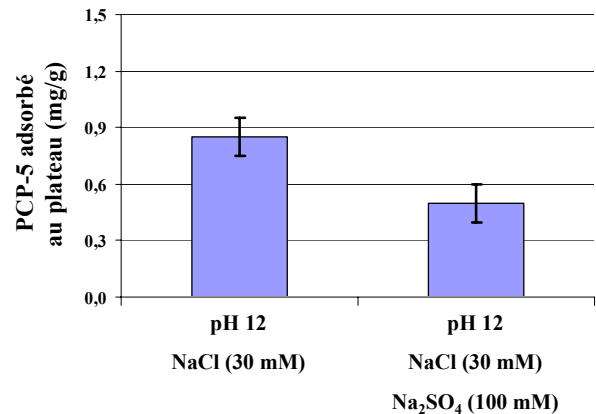


Figure 8-13: Influence des ions sulfates sur l'adsorption du PCP-5 sur le MagChem P98 (Résultats du LPCM).

8.1.1.5.3 Les ions calcium

Le LPCM et nous-même avons effectué des mesures d'adsorption du PCP-1 et du PCP-5 sur l'oxyde de magnésium en présence de calcium. Cette étude a été réalisée à pH 12 et à pH 13. Les résultats obtenus par le LTP sont donnés à la Figure 6-5, page 128 et ceux obtenus par le LPCM aux Figures 7-2, 7-3 et 7-4, page 159.

A pH 12 en présence d'ions calcium, la quantité de PCP-1 adsorbé semble augmenter de façon continue avec la quantité de polymère ajouté. Aucun plateau d'adsorption n'est donc observé. Nos résultats d'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C montrent également une tendance similaire. Cette adsorption continue du superplastifiant peut s'expliquer par la précipitation du polymère à la surface des particules.

Cependant, le LPCM a également mesuré l'adsorption du PCP-5 en présence de calcium à pH 12 et pH 13. Les courbes obtenues ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau. Les résultats du LPCM et du LTP sont différents, mais ils montrent une tendance similaire: la présence d'ions calcium dans la suspension augmente la quantité de

superplastifiant s'adsorbant à la surface des particules. Cette différence peut être expliquée par la faible précision des mesures chromatographiques que nous avons effectuées.

Les résultats d'adsorption du LPCM pour le PCP-5 montrent qu'une plus grande quantité de polymère s'adsorbe en présence d'ions calcium. En effet, les expériences effectuées à pH 13 sur le MgO P98-C montrent que la quantité adsorbée au plateau est doublée lorsque seulement 5 mM de CaCl_2 sont ajoutés dans le milieu.

L'effet des ions calcium sur l'adsorption des polycarboxylates peut être expliqué par deux phénomènes, qui peuvent également se combiner:

- Des interactions entre les macromolécules de polycarboxylates et les ions calcium [115-121]. De nombreuses études ont montré que les PAA et les PMAA forment des complexes avec les ions divalents en solution. Cette complexation par le polymère peut ainsi influencer l'adsorption des polycarboxylates. En effet, le cation divalent peut former des ponts intramoléculaires entre les groupes carboxyliques ($\text{R-COO}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{-OOC-R}$). Le polymère adsorbé occupe alors un plus petit volume à la surface des particules, augmentant ainsi la quantité de polymère adsorbé.

- L'adsorption d'ions calcium à la surface des particules, conférant aux particules des sites de charge positive. L'adsorption de polyélectrolytes chargés négativement est alors facilitée. Pour un pH supérieur au point isoélectrique du MgO, la charge de surface devient légèrement négative, facilitant ainsi les interactions entre la surface et les ions calcium. L'adsorption des polymères anioniques est donc facilitée.

Cette tendance est également en accord avec les résultats électroacoustiques du PCP-1 obtenus dans différentes solutions ioniques par YKI (Figure 7-7a, page 164). En effet, la variation du potentiel zêta est plus grande lorsque les mesures sont effectuées en présence d'ions calcium. Cependant, les mesures électroacoustiques devraient être effectuées sur les mêmes systèmes que celles d'adsorption afin de pouvoir confirmer la tendance.

8.1.1.5.4 Influence des ions sulfates et calcium

Pour se faire une idée de la compétition entre les ions calcium et les ions sulfates, le LPCM a effectué des mesures d'adsorption du PCP-5 à pH 12 sur le MagChem P98 dans trois solutions ioniques. Toutes ces solutions ont une concentration en Ca^{2+} identique, mais différentes

concentrations en sulfates. Les courbes obtenues sont données à la Figure 7-5, page 160. Les quantités de PCP-5 adsorbé au plateau sont données à la Figure 8-14.

Les résultats montrent que la quantité de PCP-5 adsorbé diminue lorsque la concentration en sulfate augmente. Bien que la présence d'ions calcium favorise l'adsorption des polycarboxylates, l'adsorption du polymère décroît lorsque l'on augmente la concentration en sulfates. Les ions sulfates ont donc un effet prédominant.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Yamada et al. [114] qui ont étudié l'effet des ions sulfates sur l'adsorption des polycarboxylates et sur la fluidité de la pâte de ciment. Ils ont constaté qu'une augmentation de la concentration en sulfate diminuait la quantité de PCP adsorbé ainsi que la fluidité de la pâte. De plus, ils ont montré que la fluidité de la pâte de ciment pouvait être contrôlée par addition de certains sels. L'addition de Na_2SO_4 augmente la concentration en sulfate, diminuant ainsi la fluidité de la pâte. Un ajout de chlorure de calcium induit une précipitation de CaSO_4 , diminuant ainsi la concentration en sulfate, rétablissant ainsi la fluidité de la pâte du ciment.

Ce phénomène peut donc être expliqué par une compétition entre l'adsorption des PCP et des ions sulfates.

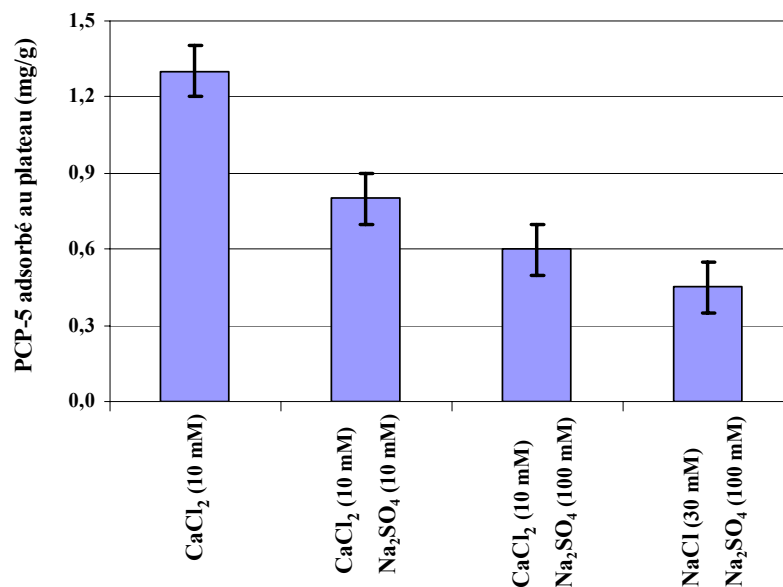


Figure 8-14: Influence des ions calcium et sulfate sur l'adsorption du PCP-5 sur le MagChem P98 à pH 12 (Résultats obtenus par le LPCM).

8.1.1.6 Epaisseur de la couche adsorbée et recouvrement de la surface

L'épaisseur de couche de polymère adsorbé est très importante dans la dispersion des particules, puisqu'elle influence les forces interparticulaires (section 2.4, page 65).

Les forces de van der Waals sont toujours présentes dans un système colloïdal et sont toujours attractives entre des particules isotropiques identiques. Dans une suspension, deux particules sont donc toujours attirées l'une vers l'autre à moins qu'il y ait une force de répulsion entre les deux particules plus grande que l'attraction engendrée par les forces de van der Waals. La répulsion entre deux particules peut être engendrée par les forces électrostatiques, par les forces stériques ou par une combinaison de ces deux forces. Comme on l'a vu (voir 2.3.2.2, page 52), les forces électrostatiques sont dues aux charges de surface. Elles peuvent provenir de la surface elle-même ou des composés adsorbés. Les forces stériques proviennent des polymères adsorbés.

Si un polymère chargé s'adsorbe à la surface des particules, les forces de répulsion correspondent à une combinaison des forces électrostatiques et stériques. Une épaisseur de couche adsorbée plus mince suffira alors pour disperser des particules si l'on utilise un polymère chargé.

8.1.1.6.1 Epaisseur de la couche adsorbée.

La procédure utilisée par YKI pour les mesures AFM nous laisse supposer, qu'au début de chacune expérience, l'épaisseur de la couche adsorbée est identique sur la surface du substrat et de la sonde (voir Section 7.2.2.2, page 167)

Les principaux résultats AFM (voir 7.2.2.3, page 168) sont résumés dans la Table 8-2.

Table 8-2: Epaisseur de la couche adsorbée des polycarboxylates, en nanomètres, déterminée par mesures AFM.

Polymère	PCP-1	PCP-2	PCP-3	PCP-4	PCP-5	PCP-6
KCl (de 1 à 100 mM)	2	3	3-4	4-5	4	2
CaSO ₄ (de 1 à 10 mM)	1	4-5	3-4	4-5	2	< 1
Longueur des chaînes latérales (PEO)	moyenne	moyenne	longue	très longue	courte / longue	moyenne

Les épaisseurs de couche adsorbée des polycarboxylates varient de 1 à 5 nm.

La comparaison des structures des polymères et des résultats AFM dans KCl nous permettent de faire les remarques suivantes:

- Les PCP-1 et PCP-6 ont des longueurs de chaîne principale et latérale similaires, cependant leur rapport ester/COOH sont différents (données confidentielles). En effet, le PCP-6 possède plus de chaînes de PEO greffées que le PCP-1 (Figure 4-26, page 108). Cependant, l'épaisseur de la couche adsorbée de ces deux superplastifiant est identique. En présence de KCl, le nombre de charges présentes sur la chaîne de polymère ne semble donc pas influencer l'épaisseur de la couche.

- Les PCP-1 et PCP-2 possèdent des structures de chaînes similaires, mais la chaîne principale du PCP-2 est plus longue que celle du PCP-1. Le PCP-2 a également une épaisseur de couche adsorbée plus élevée que celle du PCP-1. Cette différence peut s'expliquer par la conformation du polymère adsorbé. Guldberg-Petersen et Bergström ont étudié l'adsorption d'un acide polyacrylique sur une surface de zircone [122]. Ils ont montré que ce polymère s'adsorbe à la surface en formant des longs trains. Il est donc raisonnable de supposer que les polycarboxylates modifiés s'adsorbent de la même façon. De plus, une plus longue chaîne principale est supposée former de plus grandes boucles à la surface des particules, augmentant ainsi l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée.

- Les PCP-1, PCP-3 et PCP-4 ont des longueurs de chaînes principales similaires mais différentes longueurs de chaînes latérales (Table 8-2). Les PCP possédant les chaînes de PEO les plus longues forment une couche adsorbée plus épaisse. Cette tendance a été également observée par Yoshioka et al. [123]. Ils ont calculés les forces d'interactions entre des surfaces de ciment sans polymère et des surfaces sur lesquelles des polymères contenant des chaînes de PEO greffées étaient adsorbés. Leurs calculs ont montré que l'épaisseur de la couche adsorbée dépend fortement de la longueur des chaînes latérales. Cette tendance est confirmée par nos résultats. La longueur des chaînes latérales influence donc aussi l'épaisseur de la couche adsorbée.

L'épaisseur de la couche adsorbée est également influencée par les électrolytes présents dans le milieu environnant. En effet, les épaisseurs mesurées par AFM dans CaSO_4 et dans KCl sont différentes:

- Pour les PCP-1 et PCP-5, les épaisseurs de couches adsorbées diminuent lorsqu'elles sont mesurées dans CaSO_4 . Cette diminution peut être expliquée par la compétition entre l'adsorption des PCP et des ions sulfates, comme le montrent les résultats

d'adsorption du LPCM (section 8.1.1.5.4, page 190). La présence d'ions sulfates diminue la quantité de PCP adsorbé. De plus, les PCP1 et PCP-5 possèdent des longueurs de chaînes principales moyennes et un faible rapport acide/ester. Ces deux PCP possèdent donc moins de points d'ancrage sur la surface, induisant ainsi de plus faibles énergies d'adsorption entre le polymère et la surface de la particule. A cause de cette faible énergie, ces deux polymères sont plus sensibles à l'adsorption compétitive des ions sulfates, entraînant une désorption partielle du superplastifiant.

- Les résultats AFM montrent que l'épaisseur de la couche adsorbée des PCP-3 et PCP-4 sont identiques lorsqu'elles sont mesurées dans KCl et dans CaSO₄. Ces deux polycarboxylates ont les rapports acide/ester les plus élevés. Les énergies d'adsorption sont donc plus élevées que celles des PCP1 et PCP-5 et semblent suffisamment grandes pour contrer l'adsorption compétitive des ions sulfates. L'adsorption des PCP-3 et PCP-4 semble donc insensible à la présence des ions sulfates.

- Le PCP-2 possède une structure similaire au PCP-1 et donc un rapport acide/ester identique. Cependant, sa chaîne principale est environ trois fois plus longue. En présence d'ions sulfates, la compétition induit également une désorption de certains points d'ancrage du polymère. Cependant les sulfates n'entraînent qu'une désorption partielle car la longueur de la chaîne principale du PCP-2 lui confère un grand nombre de points d'ancrage. En supposant, que le PCP-2 s'adsorbe sous forme de boucles et des trains, la désorption partielle induit donc une augmentation de la longueur des boucles et une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée.

La chaîne principale des polycarboxylates s'adsorbe sur la particule et les chaînes de PEO se solvatent dans le milieu environnant. Les chaînes de PEO peuvent se trouver dans trois types de conformations:

- sous forme de champignon de rayon R_p
- sous forme étirée, de longueur L_{PEO} .
- sous forme intermédiaire.

Les trois modèles d'adsorption sont représentés à la Figure 7-6 (page 161). Le LPCM a calculé les valeurs de R_p et de L_{PEO} pour les six polycarboxylates et a proposé trois modèles d'adsorption.

Nous avons comparé les valeurs de R_p , de L_{PEO} et des épaisseurs de la couche adsorbée dans KCl pour chacun des polymères. Pour le PCP-5, seule la valeur de la chaîne latérale la plus longue a été prise en compte.

Les valeurs des épaisseurs de la couche adsorbée de tous les polycarboxylates sont beaucoup plus petites que la valeur de la chaîne de PEO étirée. La conformation représentée par le modèle 2 ne semble donc pas adaptée à la conformation de nos superplastifiants adsorbés à la surface des particules de MgO.

Pour les PCP-1, PCP-3, PCP-5 et PCP-6, le rayon de la pelote de la chaîne latérale et l'épaisseur de la couche adsorbée ont approximativement les mêmes valeurs. Ces polymères s'adsorbent donc plutôt selon le modèle 1.

Pour le PCP-2, l'épaisseur de la couche adsorbée est supérieure au rayon de la pelote des chaînes de PEO. Cette différence est probablement due à la conformation d'adsorption de la chaîne principale. En effet, comme nous l'avons précédemment mentionné, la chaîne principale du PCP-2 est plus longue que celles des autres PCP. Elle s'adsorbe sur la surface en formant des boucles, qui sont probablement plus grande que celles des autres PCP. L'épaisseur de la couche adsorbée correspond probablement à la somme du rayon de la pelote et de la hauteur de la boucle.

Pour le PCP-4, l'épaisseur de la couche adsorbée est plus petite que le rayon de la chaîne latérale. Les chaînes de PEO semblent donc avoir une conformation de type pelote très compacte. En augmentant les longueurs des chaînes latérales, on semble diminuer l'affinité des chaînes de PEO pour le solvant. Cela se traduit par une augmentation de l'affinité du polymère pour lui-même, augmentant ainsi les interactions PEO-PEO, et finalement par une diminution du diamètre de la pelote de PEO.

En conclusion, on constate que les mesures d'AFM ont permis d'évaluer la conformation des polycarboxylates adsorbés: la chaîne principale du PCP s'adsorbe sur la particule en formant des boucles et des trains dont les longueurs varient avec la longueur de la chaîne principale. Les chaînes latérales de PEO ne s'adsorbent pas à la surface des particules mais se solvatent dans le milieu environnant selon un conformation de type pelote. La Figure 8-15 représente la conformation des PCP-1 et PCP-4 adsorbée à la surface de l'oxyde de magnésium.

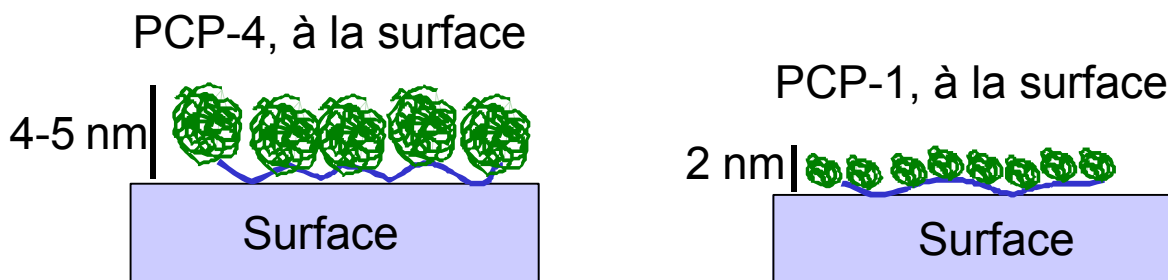


Figure 8-15: Représentation schématique du PCP-1 et du PCP-4 à la surface des particules, adapté de [124].

8.1.1.6.2 Surface couverte par les PCP

Les données d'adsorption permettent également d'estimer le taux de recouvrement (Γ) de la surface d'une particule par les polycarboxylates. Il est défini par la relation:

$$\Gamma = \frac{N_{\text{exp}}}{N_{\text{max}}} \quad (\text{Equation 8-1})$$

Avec • N_{max} : nombre de molécules nécessaire pour recouvrir toute la surface de la particule.

- N_{exp} : nombre de molécules adsorbées calculées à partir des résultats d'adsorption.

L'estimation du taux de recouvrement dépend de la géométrie supposée du polymère à la surface de la particule et de la masse molaire moyenne choisie pour effectuer les calculs.

Estimation de N_{max}

Le nombre de molécules nécessaire pour recouvrir toute la surface de la particule, N_{max} , peut être estimé selon la relation:

$$N_{\text{max}} = \frac{\text{Surface spécifique de la particule}}{\text{Surface occupée par une molécule de PCP}} \quad (\text{Equation 8-2})$$

La surface spécifique des poudres a été mesurée après contact d'une heure dans NaOH (0,01M) par adsorption de N_2 selon BET. Les surfaces spécifiques des différents oxydes de magnésium sont données dans la Table 4-5, page 96.

La surface occupée par une molécule de polymère dépend de la conformation à la surface de la particule.

A $\text{pH} = 12$, tous les groupes carboxyliques présents sur la chaîne principale du polymère sont dissociés et la répulsion entre les groupes ioniques est maximale. La chaîne polymérique a donc tendance à s'étendre linéairement afin de minimiser les répulsions électrostatiques. La surface occupée par la chaîne principale des PCP peut être approximée par un rectangle dont les dimensions correspondent aux dimensions de la chaîne principale étirée.

La chaîne greffée du polymère n'est pas chargée. En milieu basique, les chaînes de PEO sont en bon solvant et elles ne s'adsorbent donc pas. Selon leur conformation en solution, les chaînes de PEO engendrent un encombrement stérique, empêchant ainsi l'adsorption d'autres macromolécules aux alentours du polymère adsorbé.

La surface occupée par un polymère peut être évaluée à l'aide de différents modèles d'adsorption. Dans le cas des PCP, nous proposons de considérer trois modèles, représentés en Figure 8-16:

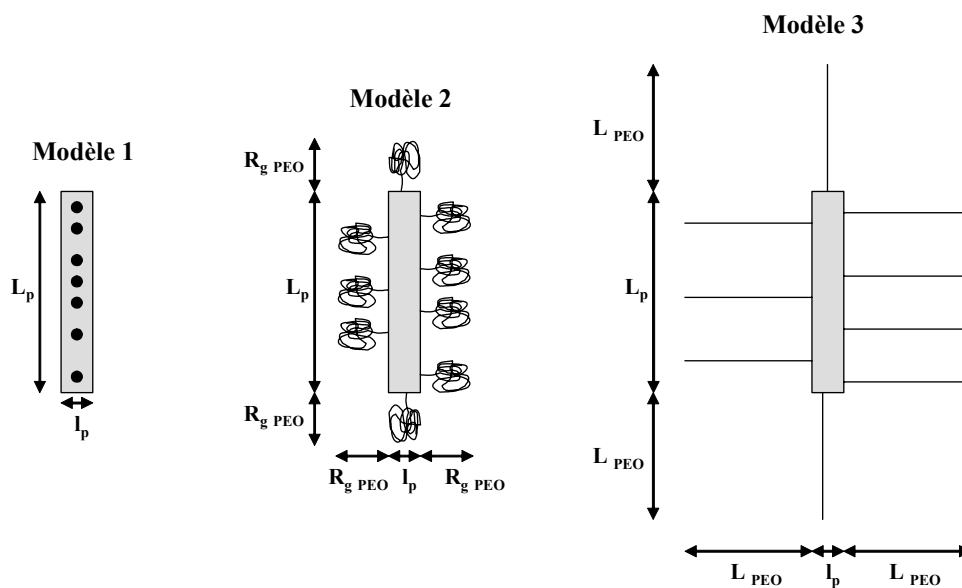


Figure 8-16: Représentation de la surface occupée par une molécule de PCP selon trois modèles d'adsorption.

- **Modèle 1:** La chaîne principale du PCP s'adsorbe à la surface de la particule. Les chaînes de PEO s'étendent dans la solution environnante et ne gênent pas l'approche d'autres macromolécules. La surface occupée par la chaîne principale des PCP est donc approximée par un rectangle dont les dimensions correspondent aux dimensions de la chaîne principale étirée.

- **Modèle 2:** La chaîne principale du PCP qui s'adsorbe à la surface de la particule est étirée. La chaîne greffée a une conformation de type pelote. Elle occasionne une gêne stérique

de part et d'autre de la chaîne principale, empêchant l'adsorption d'un autre polymère sur une surface approximée par un rectangle dont les dimensions correspondent à la longueur de la chaîne principale et au rayon de giration de la chaîne latérale. L'aire occupée par une molécule de PCP peut donc être approximée par un rectangle dont la longueur correspond à la longueur de la chaîne principale étirée, L_p , et la largeur à la somme de la largeur, l_p , de la chaîne et de deux rayons de giration de la chaîne de PEO.

- Modèle 3: La chaîne principale du PCP qui s'adsorbe à la surface de la particule est étirée. La chaîne greffée possède une conformation étirée et engendre une gêne stérique de part et d'autre de la chaîne principale, empêchant l'adsorption d'un autre polymère sur une surface approximée par un rectangle dont les dimensions correspondent aux longueurs de la chaîne principale de la chaîne latérale. L'aire occupée par le polymère peut donc être approximée par un rectangle dont la largeur correspond à la somme de la largeur de la chaîne et de deux longueurs de la chaîne de PEO étirée et la largeur à la longueur de la chaîne principale étirée.

Les modèles 1 et 3 représentent deux situations extrêmes encadrant certainement la conformation réelle des polymères.

La surface couverte par une molécule de PCP a été évaluée à l'aide de la structure des polymères, des longueurs des chaînes étirées de PMAA et de PEO, de la largeur de la chaîne étirée de PMAA et des mesures de rayons de giration différentes chaînes de PEO en solution.

Les longueurs et les largeurs des chaînes étirées de PMAA et de PEO ont été évaluées à l'aide du logiciel ChemOffice v 4.5 (CambridgeSoft Corporation, Cambridge, U.S.A., 1997). Les chaînes de PMAA et de PEO ont été représentées selon une conformation étirée à l'aide de l'option «minimize energy interactions» dans le mode «MM2 force field». Les représentations des chaînes de PMAA et de PEO sont données respectivement aux Figures 8-17 et 8-18.

Ce logiciel nous a permis également de déterminer la longueur d'un monomère d'une chaîne de PMAA étirée, L_1 , la longueur d'un monomère d'une chaîne de PEO étirée, L_2 , ainsi que la largeur de la chaîne étirée de PMAA, l_p . La longueur des chaînes étirées est finalement estimée en multipliant la longueur du monomère par le nombre de monomères constituant le polymère.

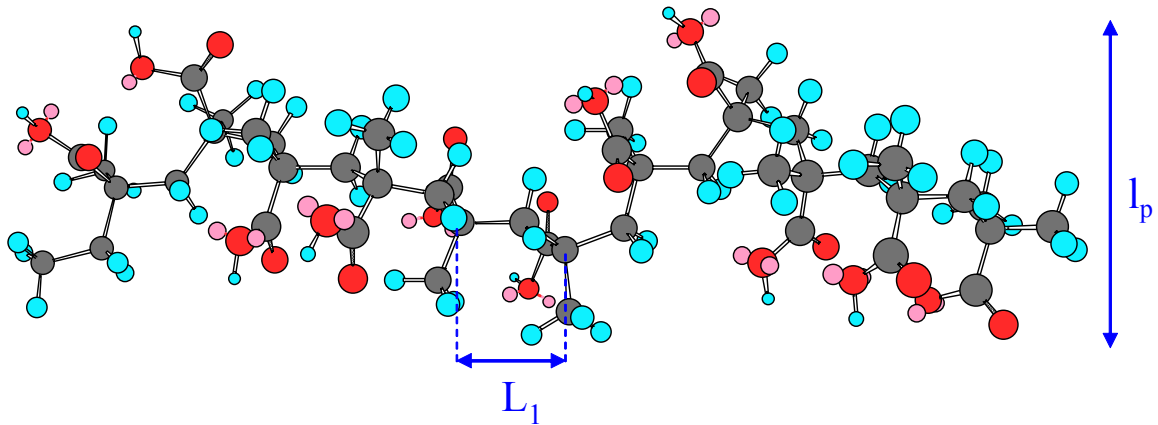


Figure 8-17: Représentation d'une chaîne de PMAA étirée: les cercles gris correspondent au carbone, les cercles rouge à l'oxygène et les cercles bleus à l'hydrogène.

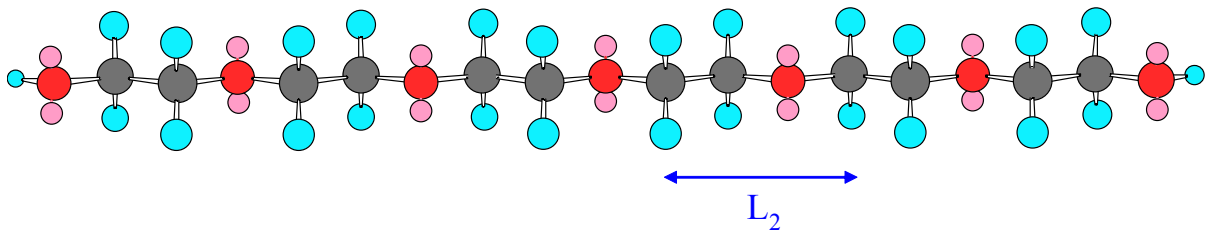


Figure 8-18: Représentation d'une chaîne de PEO étirée: les cercles gris correspondent au carbone, les cercles rouges à l'oxygène et les cercles bleus à l'hydrogène.

D'après la structure des PCP donnée à la Figure 4-25 (page 107), on obtient alors:

$$L_p = (m+n) L_1 \quad \text{et} \quad L_{\text{PEO}} = y L_2$$

Le LPCM a également évalué la longueur des monomères de MAA et de EO. Ils ont obtenus des valeurs similaires que celles que nous avons évaluées à l'aide de ChemOffice.

Borregaard Lignotech a effectué des mesures rhéologiques sur des chaînes de PEO de même longueur que les chaînes greffées sur les PCP. Le rayon de giration de ces chaînes a été calculé à l'aide de l'équation de Flory (Equation 7-1, page 160). Le LPCM a également mesuré le rayon de giration de la plus longue chaîne de PEO. A partir de cette mesure, ils ont évalué les rayons de giration des chaînes latérales plus courtes. Les rayons de giration évalués par Borregaard Lignotech et par le LPCM sont données dans la Table 8-3. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur.

Table 8-3: Rayons de giration de chaînes de PEO de même longueur que les chaînes de PEO greffées des PCP.

Chaînes de PEO de longueur similaire aux chaînes de PEO greffées des PCP	PCP-1 PCP-2 PCP-6	PCP-3	PCP-5 (longues chaînes)	PCP-4
Borregaard Lignotech $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	1,2	1,7	2,15	2,84
LPCM $\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	0,7	1,0	1,3	1,7

Toutes ces valeurs nous ont permis d'évaluer la surface occupée par une molécule de PCP pour les trois modèles de la Figure 8-16. Les estimations de surface occupée par une molécule de PCP nous permettent finalement d'évaluer le nombre de molécules adsorbées nécessaire pour couvrir toute la surface des particules.

Le PCP-5 possède deux longueurs différentes de chaînes de PEO. Nous n'avons utilisé que la longueur et le rayon de giration des chaînes latérales les plus longues pour évaluer la surface occupée par une molécule de polymère.

Estimation de N_{exp}

Le nombre de molécules adsorbées calculé à partir des résultats d'adsorption, N_{exp} , dépend de la masse molaire moyenne du polymère choisie pour effectuer les calculs: \overline{M}_n ou \overline{M}_w . Il est calculé selon l'Equation 8-3.

$$N_{exp} = \frac{\text{moles de PCP adsorbé}}{N_a} \quad (\text{Equation 8-3})$$

avec N_a : nombre d'Avogadro

N_{exp} est calculé à partir des résultats d'adsorption donnés dans la Table 8-1.

Estimation du taux de recouvrement

Les calculs du taux de recouvrement ont été effectués pour les trois modèles de la Figure 8-16.

La structure exacte des polycarboxylates synthétisés au cours du projet *Superplast* étant confidentielle, seules les estimations des taux de recouvrement sont présentées dans ce

mémoire. Les estimations effectuées pour les modèles 1 et 2 sont données respectivement aux Figures 8-19 et 8-20.

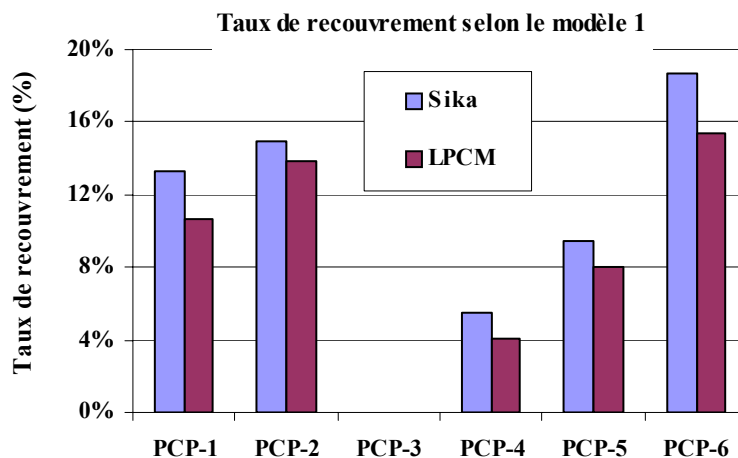


Figure 8-19: Taux de recouvrement selon le modèle 1.

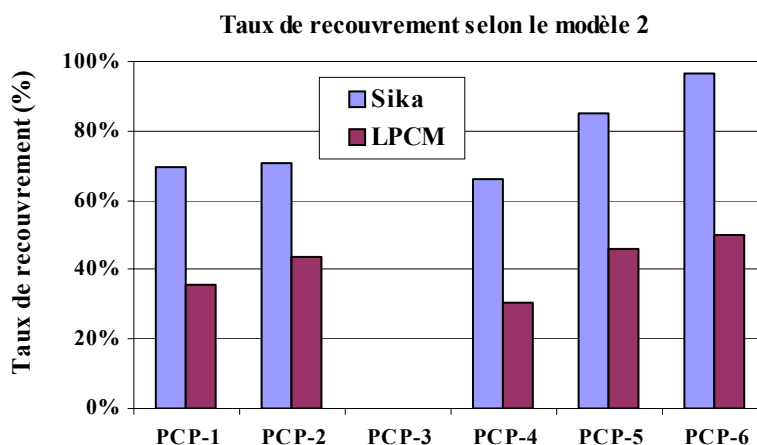


Figure 8-20: Taux de recouvrement selon le modèle 2.

Pour le modèle 3, les taux de recouvrement obtenus pour tous les PCP sont nettement supérieurs à 100%. Ce modèle n'est donc pas représentatif de la conformation du polymère. Cette estimation est en accord avec les mesures AFM effectuées par YKI.

Pour les modèles 1 et 2, les taux de recouvrement obtenus pour les PCP sont inférieurs à 100% (recouvrement total de la particule). La conformation des polycarboxylates peut donc être représentées par ces deux modèles.

Au plateau d'adsorption, la couche de polymère adsorbée empêche toute approche d'autres molécules à cause des répulsions électrostatiques, stériques ou électrostériques. Bien que la

surface de la particule ne soit pas complètement recouverte, ces répulsions empêchent toute adsorption de molécules de superplastifiant supplémentaires. La surface de la particule peut donc être considérée comme saturée. Le modèle d'adsorption n°2 semble avoir un taux de recouvrement compris entre 70 et 100% de la particule (pour les valeurs obtenues à partir des données fournies par Sika). La surface de la particule semble donc proche de la saturation et ce modèle représenté le mieux la conformation du polymère à la surface de la particule. De plus, il est en accord avec les mesures AFM effectués par YKI.

8.1.2 Adsorption sur les ciments

8.1.2.1 Adsorption des polycarboxylates sur le PC Cauldon

Afin de déterminer l'influence de la structure des polycarboxylates, leur adsorption a été étudiée sur un ciment de composition moyenne: le PC Cauldon. Les courbes d'adsorption obtenues par Sika Technology AG sont données à la Figure 8-21.

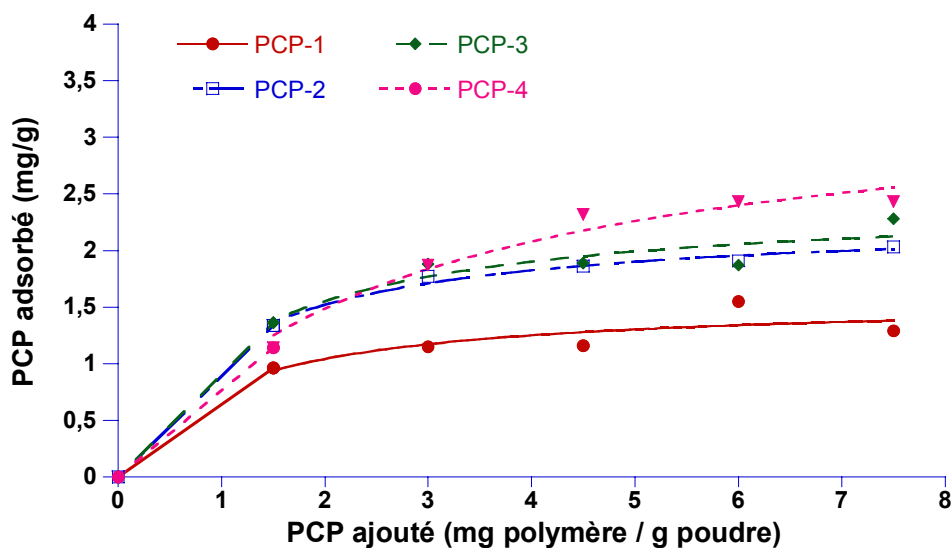


Figure 8-21: Adsorption des PCP sur le PC Cauldon [109,110].

8.1.2.1.1 Affinité

Les courbes d'adsorption mesurées par Sika Technology AG ne nous permettent pas de déterminer l'affinité des polycarboxylates pour le ciment PC Cauldon avec précision. Nous pouvons cependant tracer une droite entre l'origine et le premier point de chaque courbe d'adsorption. Bien que cette méthode induit une grande marge d'erreur, la pente de la droite obtenue nous permet ainsi d'évaluer l'affinité de chaque polymère pour le ciment étudié. Des

mesures complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette évaluation. L'affinité des polycarboxylates pour le PC Cauldon est représentée à la Figure 8-22.

La Figure 8-22 montre que le PCP-2, PCP-3 et PCP-4 semblent avoir une affinité supérieure à 0,75. Ces polymères présentent donc une assez forte affinité de le ciment. Le PCP1 a une affinité de 0,65.

Les PCP-1 et PCP-2 ont deux structures similaires mais une longueur de chaîne principale différente. En effet, la chaîne principale du PCP-2 est environ trois fois plus longue que celle du PCP-1. Cependant le PCP-1 présente une affinité plus faible que celle du PCP-2. L'affinité des polycarboxylates semble donc augmenter avec la longueur de la chaîne principale du polymère.

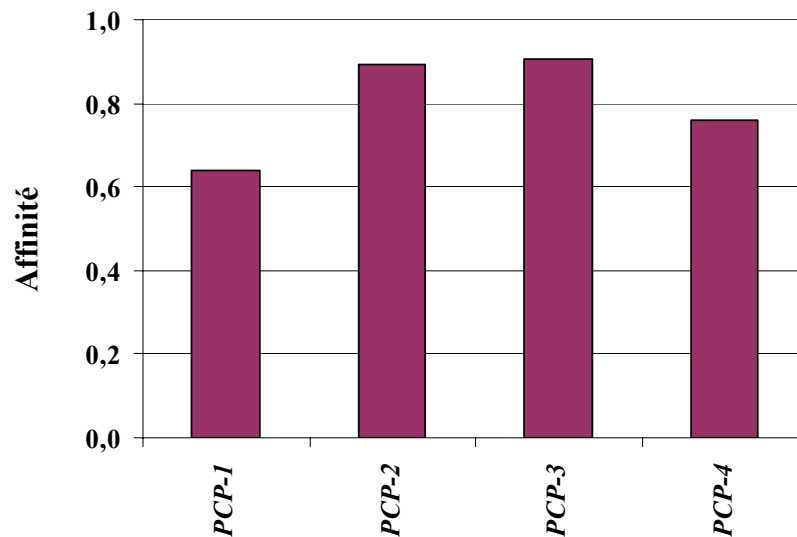


Figure 8-22: Affinité des polycarboxylates pour le ciment PC Cauldon.

8.1.2.1.2 Plateaux d'adsorption

La Figure 8-21 nous montre que l'adsorption des PCP-1 semble atteindre un plateau à partir d'un dosage en superplastifiant de 3 mg/g. Pour les autres polymères, le plateau d'adsorption semble atteint pour un dosage d'environ 7 mg/g. L'ajustement des courbes d'adsorption à l'aide des Equations 6-1 et 6-2, page 124, nous permet d'évaluer les plateaux d'adsorption. Les résultats sont donnés à la Figure 8-23.

Comme pour les résultats d'adsorption obtenus sur le MgO, la quantité de polycarboxylate adsorbé est tracée en fonction de la masse molaire moyenne en masse du polymère à la Figure 8-24. Cependant, ce graphique ne montre pas de relation simple entre les quantités adsorbées et

les masses molaires des polymères. Cependant, des mesures complémentaires sont nécessaires afin de le confirmer.

La tendance observée par Fleer et al. [113] (voir section 8.1.1.4, page 181) est de nouveau vérifiée pour les polycarboxylates de structures similaires. En effet, la quantité adsorbée de PCP-2 est plus grande que celle du PCP-1.

Comme pour les résultats d'adsorption obtenus sur le MgO, aucune relation simple n'a été trouvée en comparant les structures des polycarboxylates et la masse de polymère adsorbée (Figure 8-24).

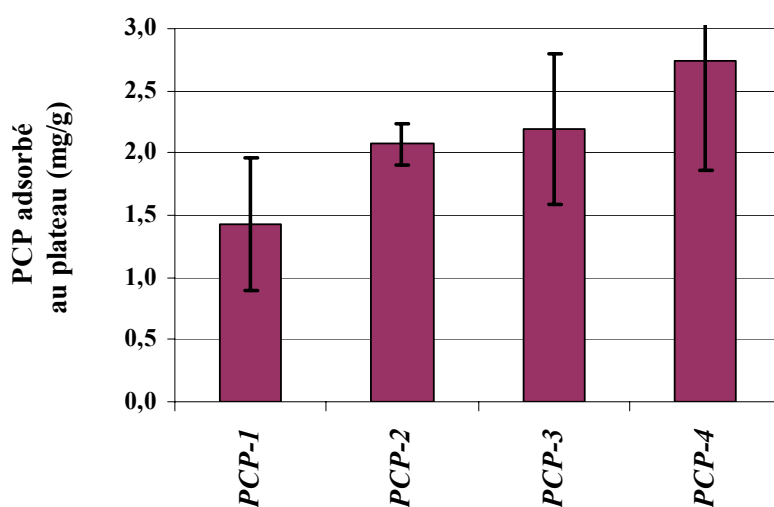


Figure 8-23: Masse de PCP adsorbé sur le PC Cauldon.

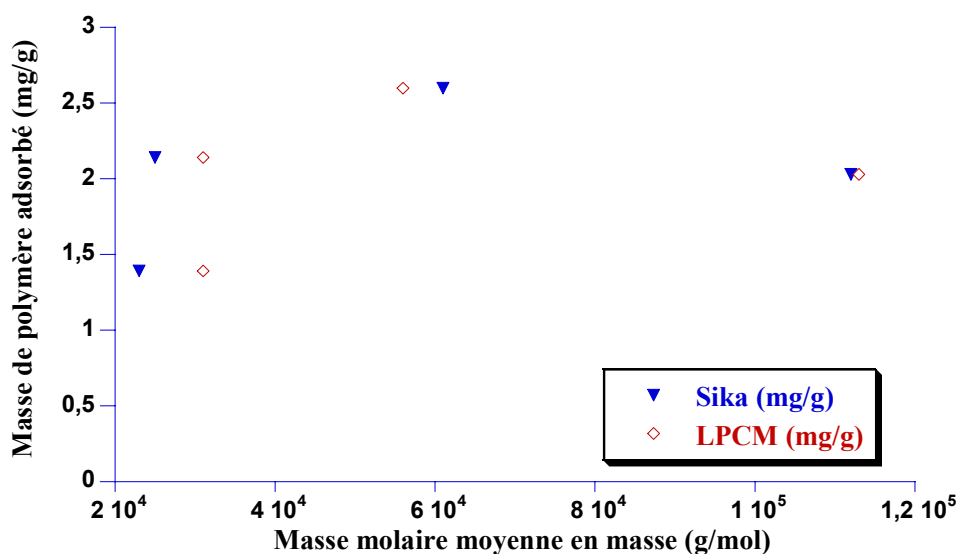


Figure 8-24: Masse de PCP adsorbé sur le PC Cauldon en fonction de leur \overline{M}_w .

Schober et Mäder [110] ont préparé des pâtes de ciment ($e/c = 0,23$) en introduisant avec l'eau de gâchage un dosage de 0,30% de superplastifiants. Ils ont mesuré l'étalement de la pâte de ciment ainsi que la quantité de polymère adsorbé après 30 min de malaxage. Ils ont comparé les résultats obtenus et ont montré qu'il y avait une corrélation linéaire entre la quantité de polymère adsorbé et la fluidité de la pâte de ciment. Elle est montrée à la Figure 8-25. Ils ont comparé également la fluidité avec différents paramètres structuraux des polycarboxylates mais aucune corrélation simple n'a été trouvée.

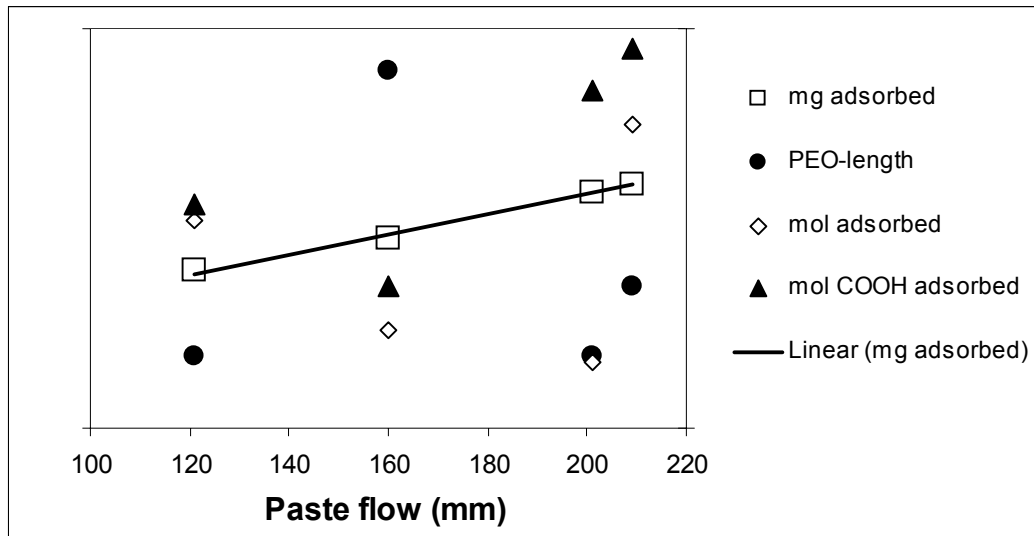


Figure 8-25: Relation entre l'étalement de la pâte de ciment ($e/c = 0,23$, dosage de superplastifiant de 0,30%) avec la masse de polymère adsorbé, le nombre de moles de groupes carboxyliques adsorbés et la longueur des chaînes de PEO après 30 min de malaxage [110].

8.1.2.2 Mesures électroacoustiques

8.1.2.2.1 Influence de l'acide citrique sur l'adsorption des superplastifiants

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées pour le PCP-1 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) sans et avec 1% d'acide citrique. Les résultats obtenus sont données à la Figure 6-23, page 149.

La structure de l'acide citrique est représentée à la Figure 8-26. En milieu basique, les groupes acides sont ionisés (voir Table 8-4), conférant ainsi à la molécule une charge négative.

A pH 12, le MgO a un potentiel légèrement positif (Figure 8-27). En présence d'acide citrique, la surface des particules est chargée négativement (-9,7 mV). La valeur du potentiel mesuré

pour le MgO en présence d'acide citrique est similaire à celle mesurée pour le ciment ultrafin. Nos mesures semblent donc représentatives.

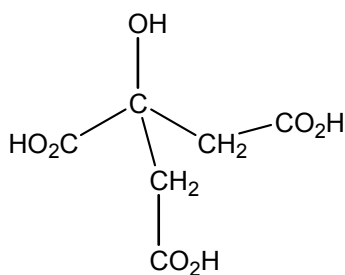


Figure 8-26: Structure de l'acide citrique.

Table 8-4: pKa de l'acide citrique (H3Cit) à différentes forces ioniques, I [125].

Equilibre	pKa		
	I = 0	I = 0,1	I = 1,0
$\text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+$	6,40	5,83	5,34
$\text{H}_2\text{Cit}^- \rightleftharpoons \text{HCit}^{2-} + \text{H}^+$	4,76	4,34	4,11
$\text{H}_3\text{Cit} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$	3,13	2,90	2,80

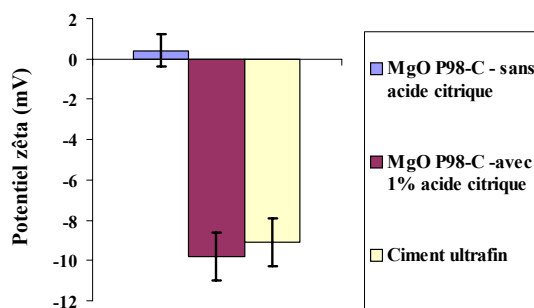


Figure 8-27: Potentiel zêta du MgO P98-C et du ciment ultrafin pour un dosage de PCP-1 de 0 mg/g.

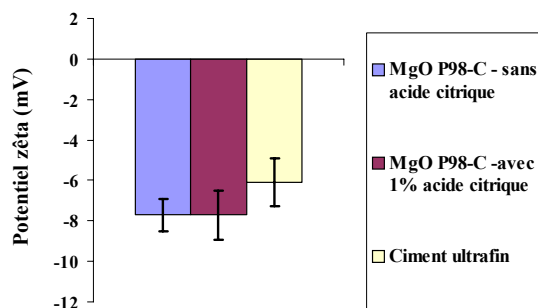


Figure 8-28: Potentiel zêta du MgO P98-C et du ciment ultrafin pour un dosage de PCP-1 de 10 mg/g..

Hidber et al. [125] ont étudié l'influence de l'acide citrique sur des suspensions d' α -alumine. L'acide citrique est couramment utilisé comme dispersant des poudres d'alumine. L'acide citrique forme des complexes à la surface des particules d'alumine. En s'adsorbant, il influence la charge de surface. Son influence varie en fonction du pH de la suspension. A pH élevé tous les groupes carboxyliques sont dissociés et ils induisent une charge de surface plus négative

aux particules d' α -alumine. Ils ont également conclu qu'en s'adsorbant, l'acide citrique crée un encombrement stérique qui empêche le rapprochement des particules. Du C_3A est présent dans le ciment et nous pouvons donc supposer que l'acide citrique a une influence similaire sur le ciment ultrafin.

La Figure 8-28 montre également que le plateau obtenu est similaire pour les deux échantillons (environ $-7,7$ mV) aux incertitudes expérimentales près. Ces résultats indiquent que l'acide citrique ne modifie pas l'adsorption du PCP-1. On peut supposer qu'il en est de même pour les autres superplastifiants et avec les ciments.

8.1.2.2.2 Mesures électroacoustiques des PCP sur le ciment ultrafin

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées pour les PCP-1 à 4 sur le ciment ultrafin. Les résultats sont donnés à la Figure 6-22, page 149.

Contrairement au MgO, il n'est pas possible de corrélérer les mesures électroacoustiques avec les mesures d'adsorption effectuées par Sika Technology AG pour les deux raisons suivantes:

- Les mesures d'adsorption et les mesures électroacoustiques n'ont pas été réalisées sur le même ciment. Certains composants des ciments sont connus pour influencer l'adsorption des superplastifiants (comme la teneur en C_3A , la teneur en sulfate de métaux alcalins) [126-129]. Ne connaissant pas la composition chimique du ciment ultrafin, il est donc risqué de comparer les résultats obtenus sur deux ciments différents.

- Le superplastifiant n'est également pas introduit au même moment lors des mesures d'adsorption et des mesures électroacoustiques: il est introduit en même temps que l'eau de gâchage lors des mesures d'adsorption (voir section 8.1.2.1) et après 30 min de contact et plus pour les mesures électroacoustiques (voir 5.2.3, page 121). La quantité de polymère adsorbé peut varier lors d'une addition retardée du polymère.

La Figure 6-22 montre que le potentiel zêta au plateau est similaire pour les PCP-1, PCP-2 et PCP-3 aux incertitudes expérimentales près. Le PCP-4 présente un potentiel moins négatif au plateau. Ce polycarboxylate possède également les chaînes latérales les plus longues. Adsorbé à la surface des particules de ciment, les chaînes latérales induisent une couche adsorbée plus épaisse que les autres polycarboxylates, permettant ainsi d'éloigner le plan de cisaillement et donc de diminuer le potentiel zêta.

8.2 Lignosulfonates

8.2.1 Adsorption sur l'oxyde de magnésium

8.2.1.1 Reproductibilité des résultats entre laboratoires.

Le LPCM et nous-même avons réalisé des mesures d'adsorption sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) des différents lignosulfonates en utilisant les mêmes conditions expérimentales afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les conditions expérimentales sont données à la section 5.1.1, page 111. De même que lors des mesures d'adsorption des polycarboxylates, le LPCM n'a pas contrôlé la température. Les résultats d'adsorption obtenus par les deux laboratoires pour quatre lignosulfonates sont donnés à la Figure 8-29.

Les résultats obtenus par les deux laboratoires sont du même ordre de grandeur. La différence observée entre ces résultats n'est pas significative.

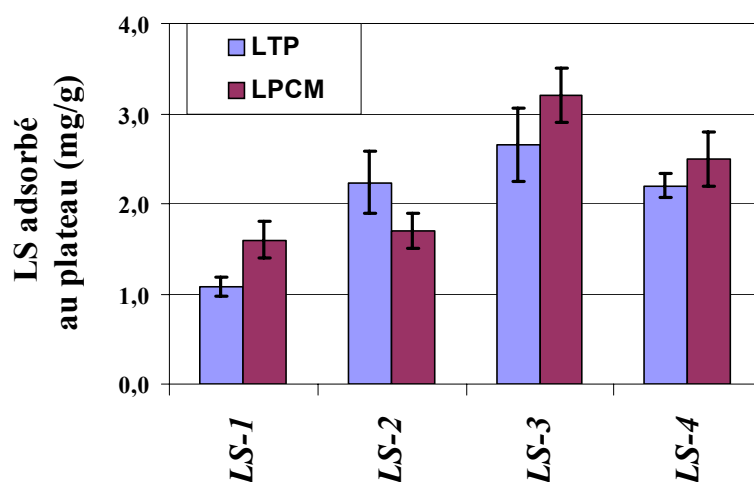


Figure 8-29: Plateau d'adsorption des LS-1 - 4 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) mesurés par le LPCM et le LTP.

8.2.1.2 Courbes d'adsorption

Pour tous les LS, les courbes d'adsorption mesurées sur les différents oxydes de magnésium dans les différentes solutions ioniques ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère.

8.2.1.3 Affinité

L'affinité des lignosulfonates est déterminée de la même manière que pour les polycarboxylates, c'est-à-dire à partir des courbes d'adsorption présentées au Chapitre 6. Elle correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe.

L'affinité des différents lignosulfonates pour le MgO dans NaOH (0,01M) est reportées à la Table 6-4, page 131 et sont représentées à la Figure 8-30.

Tous les lignosulfonates possède une affinité supérieure à 0,8, ce qui indique que ces polymères ont une forte affinité pour l'oxyde de magnésium.

Il n'est cependant possible de dire quels sont les paramètres structuraux qui influencent l'affinité des lignosulfonates pour l'oxyde de magnésium à cause de la caractérisation limitée de ces superplastifiants.

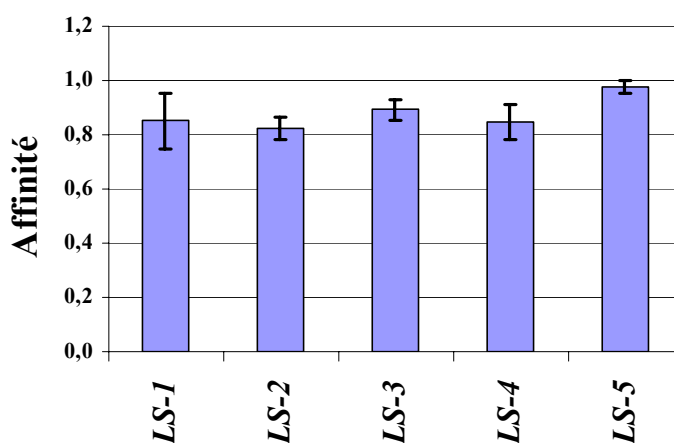


Figure 8-30: Affinité des lignosulfonates pour le MgO.

Tous les lignosulfonates possèdent une teneur en groupes sulfonates similaire mais des teneurs en carboxylates différentes. En supposant que le mécanisme électrostatique soit prépondérant, l'affinité du polymère pour la surface des particules devrait être influencée par la densité de charges du polymère. Cependant tous les lignosulfonates présentent une affinité similaire aux incertitudes expérimentales près. L'adsorption semble donc due à différents types d'interactions. Nous supposons également que le LS-4 possède une chaîne de PEG (non chargée). Il serait donc moins chargé que les autres. Il présente cependant une affinité similaire aux autres lignosulfonates. Le mécanisme d'adsorption des lignosulfonates ne semble pas donc uniquement d'origine électrostatique.

8.2.1.4 Plateau d'adsorption

L'ajustement des isothermes d'adsorption à l'aide des Equations 6-1 et 6-2, page 124, nous permet d'estimer les valeurs des plateaux d'adsorption ainsi que le nombre moyen de moles de polymère adsorbé, calculé à partir des masses molaires moyennes en masse. Les calculs ont été effectués à partir des données fournies par le LPCM et par Borregaard Lignotech. Les valeurs des plateaux d'adsorption sont données dans la Table 8-1 et représentées aux Figures 8-31 et 8-32.

Le LS-1 possède la plus grande \overline{M}_w et présente également la plus petite quantité adsorbée. En revanche, les LS-2 et LS-3 ont également les masses molaires les plus faibles mais présentent les quantités adsorbées au plateau les plus grandes. Les caractérisations effectuées par le LPCM et Borregaard Lignotech montrent également que le LS-1 possède une faible teneur en carboxylates. Nos résultats d'adsorption suggèrent donc, que les groupes carboxyliques jouent un rôle important sur l'adsorption de ces superplastifiants.

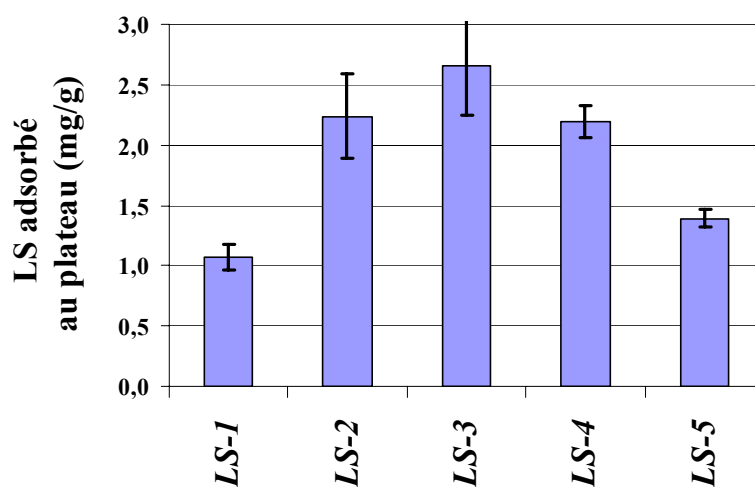


Figure 8-31: Masse de LS adsorbé sur le MagChem P98 au plateau d'adsorption.

Selon les caractérisations effectuées par Borregaard Lignotech, le LS-5 possède également une grande masse molaire et une faible teneur en acides faibles. Il présente également une faible quantité adsorbée au plateau. Ces résultats semblent donc confirmer les hypothèses précédentes. Cependant, la grande variation des masses molaires mesurées par le LPCM et Borregaard Lignotech permet seulement de constater des tendances. Des études complémentaires seraient nécessaires pour vérifier la validité des hypothèses.

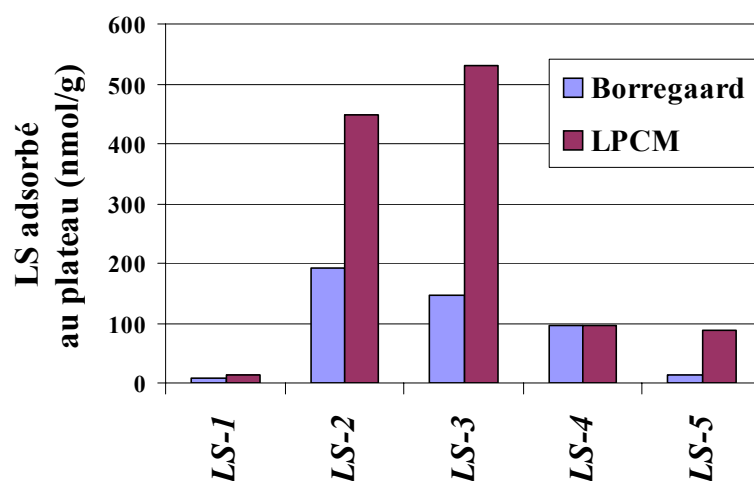


Figure 8-32: Nombre moyen de moles de LS adsorbé sur le MagChem P98 au plateau d'adsorption (calculé à partir des \overline{M}_w).

Table 8-5: Valeurs des plateaux d'adsorption obtenus à partir des courbes d'adsorption des lignosulfonates sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Lignosulfonates	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5
Masse adsorbée (mg/g)	1,07	2,24	2,66	2,20	1,39
Moles de polymère adsorbées (Borregaard) (nmol/g)	6,8	192	148	96	13
Moles de polymère adsorbées (LPCM) (nmol/g)	13	448	532	96	87
Groupes acides faibles (%) (Borregaard)	3,5	8,0	9,4	5,4	2,7
Groupes acides faibles (%) (LPCM)	2,2	10,2	-	4,7	1,9

Les lignosulfonates sont des macromolécules chargées négativement en milieu basique. En s'adsorbant sur le ciment, elles induisent une charge négative à la surface des particules [130,131]. La charge de surface diminue lorsque la quantité de polymère adsorbé augmente. Elle prend une valeur constante lorsque la quantité de polymère adsorbé atteint le plateau d'adsorption. Les courbes électroacoustiques et d'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) sont regroupées à la Figure 8-33. Ces résultats montrent que le potentiel zêta du MgO diminue avec l'ajout de LS-5, cependant le potentiel zêta atteint une valeur plateau pour une quantité de polymère adsorbé plus petite que celle pour atteindre le plateau d'adsorption. D'après les résultats de Borregaard Lignotech, le LS-5 possède une masse molaire relativement élevée (environ 105 000 g.mol⁻¹). En s'adsorbant sur les particules, ce

superplastifiant peut former de grandes boucles à la surface. Elles éloignent ainsi le plan de cisaillement auquel le potentiel zêta est mesuré, diminuant ainsi le potentiel mesuré.

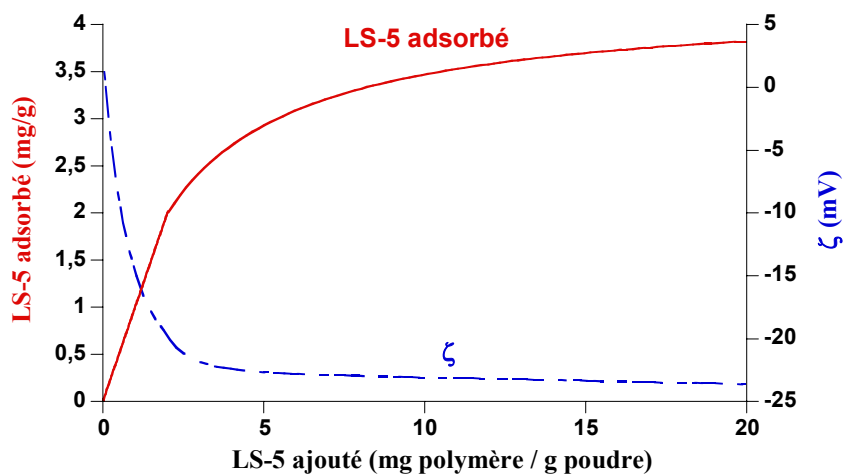


Figure 8-33: Courbes d'adsorption et électroacoustique du LS-5 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M).

La Figure 8-34 présente les valeurs des potentiel zêta au plateau d'adsorption pour les cinq lignosulfonates étudiés.

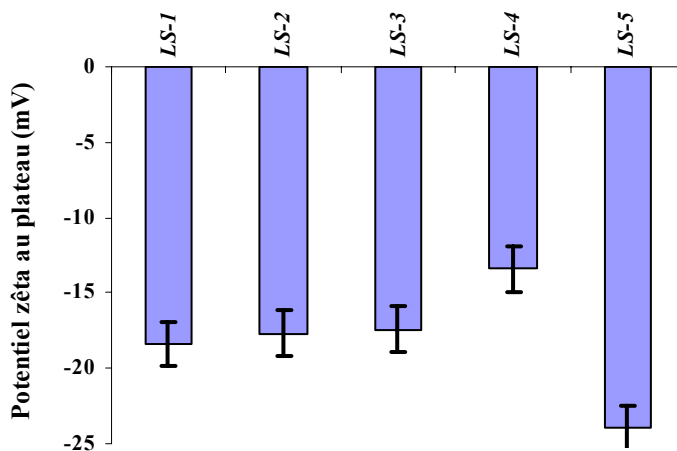


Figure 8-34: Potentiel zêta au plateau d'adsorption pour les lignosulfonates.

Le LS-5 présente le potentiel le plus négatif (-24 mV) et le LS-4 le potentiel le moins négatif (-13,4 mV). Le LS-4 possède une chaîne de PEG, nous supposons donc que la densité de charge négative de cette macromolécule est plus petite que celle des autres lignosulfonates et induit donc une plus petite charge négative à la surface des particules. Le LS-1 et le LS-5 possèdent une longue chaîne. Ils peuvent former des longues boucles à la surface des particules éloignant le plan de cisaillement et donc diminuant le potentiel zêta mesuré. Les LS-2 et LS-3 possèdent un nombre de groupes sulfonates et acides faibles similaires selon les caractérisations

chimiques de Borregaard Lignotech et du LPCM. Comme leurs masses molaires sont petites, on suppose que la variation du potentiel zêta est reliée au nombre de charges adsorbées. Avec des quantités adsorbées comparables, ces deux superplastifiants ont donc des potentiels zêta similaires.

8.2.1.5 Effets des ions

L'adsorption des lignosulfonates a également été étudiée en présence de différents électrolytes de force ionique et de concentrations différentes. La composition des électrolytes est donnée dans la Table 6-7, page 135.

8.2.1.5.1 Les ions hydroxyles

L'influence du pH sur l'adsorption des lignosulfonates a été étudiée à l'aide des solutions (1), (2) et (3) comme pour les polycarboxylates. Les différences entre ces trois solutions sont rappelées à la section 8.1.1.5.1. Les courbes obtenues sont données à la Figure 6-14, page 139. Les affinités et les plateaux d'adsorption obtenus pour l'adsorption du LS-5 dans les différents électrolytes sont donnés respectivement aux Figures 8-35 et 8-36.

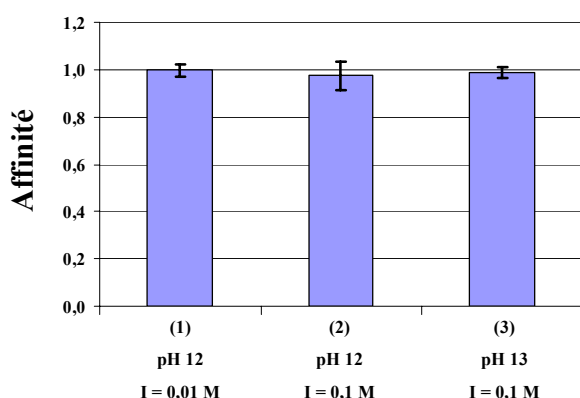


Figure 8-35: Influence du pH sur l'affinité du LS-5 pour le MgO P98-C.

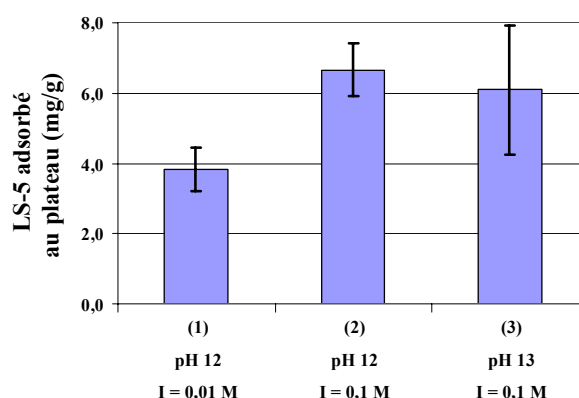


Figure 8-36: Influence du pH sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

Le LS-5 présente une affinité similaire pour le MgO dans les trois électrolytes. Le pH et la force ionique ne semblent donc pas avoir d'influence sur l'affinité du LS-5 (Figure 8-35).

D'après la Figure 8-36, une augmentation de la force ionique de l'électrolyte augmente la quantité de LS-5 adsorbé au plateau. Ces résultats montrent également que le pH ne semble pas avoir une grande influence sur l'adsorption des lignosulfonates. La quantité de LS adsorbé ne semble donc pas être affectée par un faible changement de signe de la charge de surface du MgO. Par conséquent, l'adsorption des lignosulfonates ne semble pas due de façon

prépondérante aux effets électrostatiques; elle pourrait également faire intervenir des interactions hydrophobes.

8.2.1.5.2 Les ions sulfates

L'influence des ions sulfates sur l'adsorption des lignosulfonates a été étudiée à l'aide des solutions (7) et (9) [Table 6-7, page 135]. La force ionique est similaire dans les deux solutions. Les courbes d'adsorption obtenues sont données à la Figure 6-16, page 151. Les affinités et les plateaux d'adsorption dans les deux solutions sont donnés aux Figures 8-37 et 8-38.

Yamada et al. [114,132] ont remarqué que l'adsorption des ions sulfates entraine en compétition avec l'adsorption de différents PCP et PNS. La quantité de polymère adsorbé diminue lorsque la concentration en sulfate de l'électrolyte augmente. Cependant, nos résultats montrent que l'affinité du LS-5 pour la surface et la quantité de LS-5 adsorbé ne varient pas en présence de sulfates. Les lignosulfonates ne semblent donc pas entrer en compétition avec les sulfates. Nos résultats semblent indiquer que l'affinité des lignosulfonates pour la surface est plus grande que celles des ions sulfates.

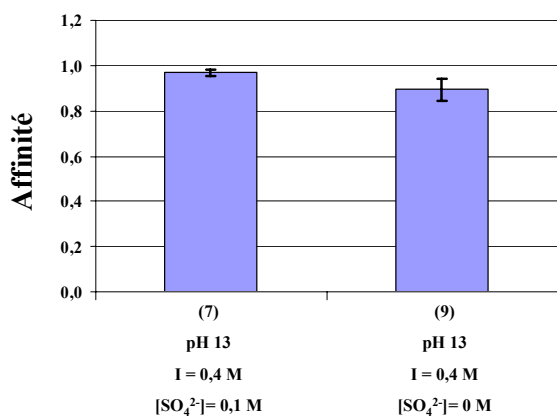


Figure 8-37: Influence des sulfates sur l'affinité du LS-5 pour le MgO P98-C.

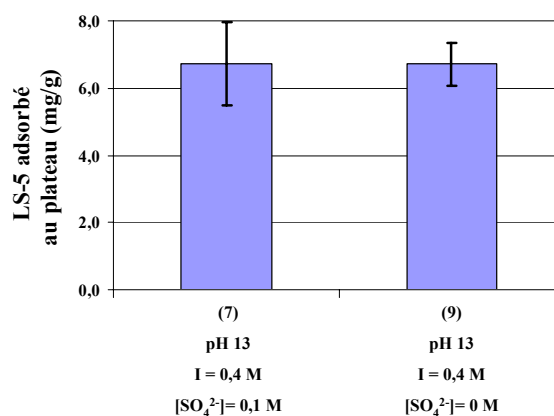


Figure 8-38: Influence des sulfates sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

8.2.1.5.3 Les ions Calcium

L'influence des ions calcium sur l'adsorption des lignosulfonates a été étudiée à l'aide des solutions (6), (8) et (9) [Table 6-7, page 135]. La force ionique des électrolytes (8) et (9) est similaire, celle de la solution (6) est plus faible. Les courbes d'adsorption obtenues sont données aux Figures 6-15, page 140, et 6-16, page 141. L'affinité et la quantité de LS-5

adsorbée au plateau dans ces trois solutions sont données respectivement aux Figures 8-39 et 8-40.

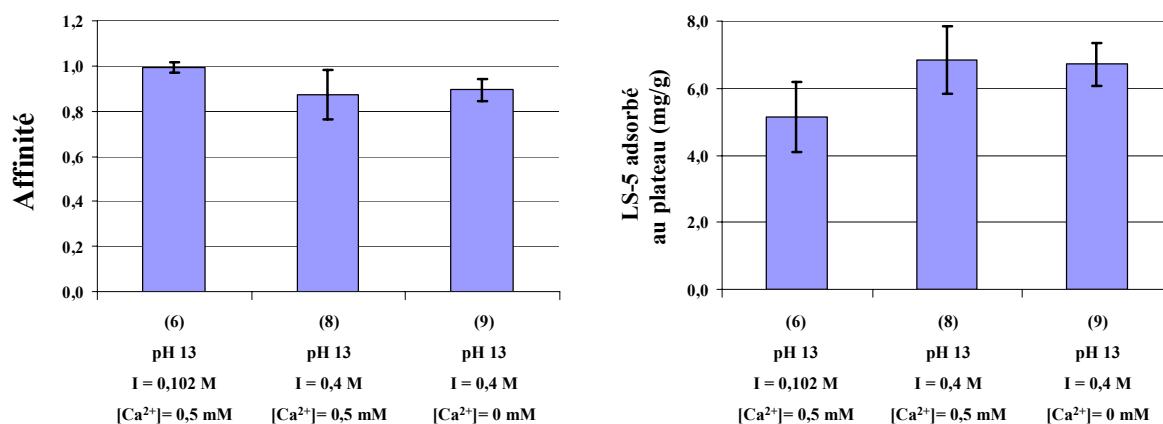


Figure 8-39: Influence des ions calcium sur l'affinité du LS-5 pour le MgO P98-C. **Figure 8-40: Influence des ions calcium sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.**

Ces résultats montrent que l'affinité du LS-5 pour la surface ne varie pas pour les trois solutions étudiées. Elle n'est donc ni influencée par la force ionique ni par la présence des ions calcium.

La Figure 8-40 montre que les plateaux d'adsorption sont identiques pour les solutions (8) et (9). La présence des ions calcium ne semble pas non plus influencer la quantité de lignosulfonates adsorbés au plateau. Le plateau d'adsorption obtenu dans l'électrolyte (6) a une valeur plus faible que ceux obtenus dans les solutions (8) et (9). Ces résultats démontrent une fois de plus, que l'adsorption du LS-5 est influencée par la force ionique.

Il est souvent reporté que les molécules de lignines complexent de nombreux cations [133-135]. Des tests de solubilité des lignosulfonates ont été effectués dans le cadre du projet *Superplast* dans différents électrolytes. Il a été démontré que la solubilité des lignosulfonates diminuait lorsqu'on augmente la concentration cationique au-dessus d'une certaine concentration [134]. La diminution de la solubilité des lignosulfonates est probablement due à la formation de complexes insolubles entre les cations et les groupes anioniques du superplastifiant.

Lors des mesures d'adsorption réalisées dans un électrolyte contenant des ions Ca²⁺, ceux-ci sont complexés, diminuant ainsi le nombre de charges pouvant s'adsorber à la surface. Une diminution de la quantité de polymère devrait donc être observée. Cependant, nos résultats montrent que la quantité adsorbée ne varie pas pour les solutions (8) et (9). Nous pouvons donc

en déduire que les ions calcium sont peu complexés par les groupes ioniques gouvernant l'adsorption des lignosulfonates. Ces résultats laissent également supposer que les lignosulfonates ne s'adsorbent pas uniquement selon un mécanisme d'origine électrostatique mais plutôt par une somme d'interactions.

8.2.1.5.4 Compétition entre les ions sulfates et les ions calcium

La compétition des ions sulfates et des ions calcium n'a pas été étudiée au cours de ce projet pour les lignosulfonates. Cependant, les résultats précédents ont montré que ni les sulfates ni les ions Ca^{2+} ne semblaient influencer l'adsorption des lignosulfonates. Aucune compétition entre ces deux ions n'est donc attendue.

8.2.1.5.5 La solution (10): «Soupe»

Afin d'obtenir une meilleure simulation de l'adsorption des lignosulfonates sur le ciment, des mesures d'adsorption ont été réalisées sur les deux oxydes de magnésium dans une solution de composition similaire aux solutions présentes dans les suspensions de ciment [solution (10)]. Les mesures n'ont été réalisées que pour deux lignosulfonates: le LS-3 et le LS-5. Les résultats sont donnés aux Figures 6-8, 6-9 (page 132), 6-12 et 6-13 (page 137). L'affinité des LS-3 et LS-5 dans les solutions (1) et (10) est donnée respectivement aux Figures 8-41 et 8-42. Leurs plateaux d'adsorption sont donnés respectivement dans les Figures 8-43 et 8-44.

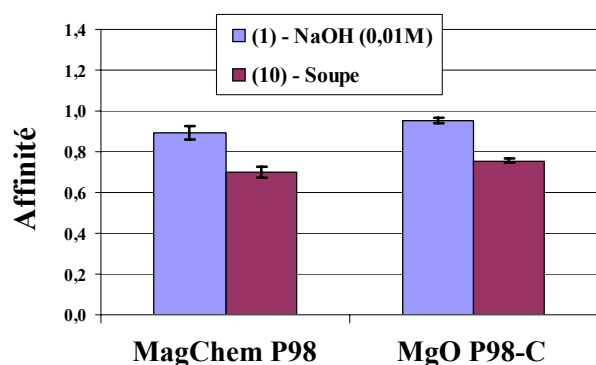


Figure 8-41: Affinité du LS-3 pour le MgO dans les solutions (1) et (10).

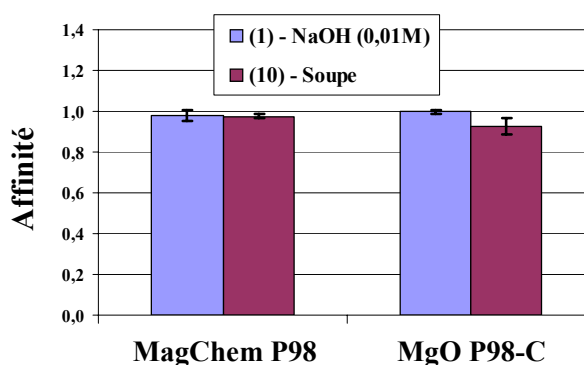


Figure 8-42: Affinité du LS-5 pour le MgO dans les solutions (1) et (10).

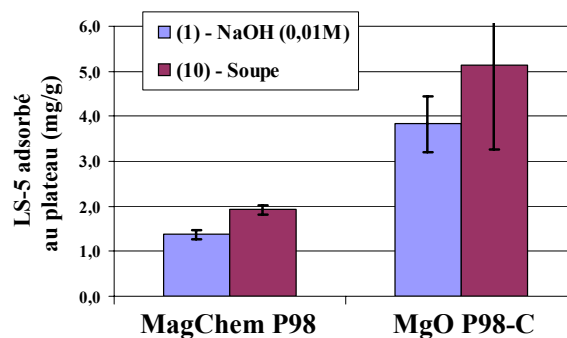
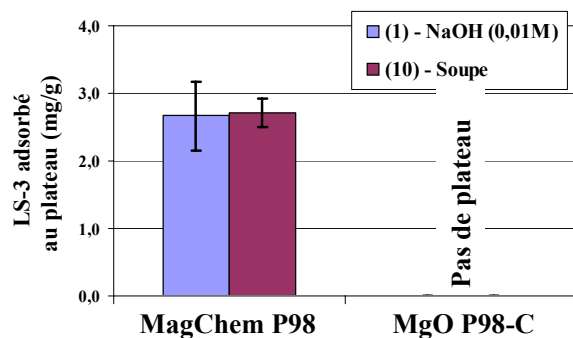


Figure 8-43: Plateaux d'adsorption du LS-3 obtenus dans les solutions (1) et (10). **Figure 8-44: Plateaux d'adsorption du LS-5 obtenus dans les solutions (1) et (10).**

Dans la Figure 8-41, nous remarquons que l'affinité du LS-3 pour le MgO diminue lorsqu'elle est mesurée dans la solution (10). Cette dernière présente une force ionique plus élevée que la solution (1) et elle contient également des ions sulfate et calcium. L'affinité de ce superplastifiant peut donc être influencée soit la force ionique de l'électrolyte, soit par la nature des électrolytes. Malheureusement, des mesures complémentaires d'adsorption auraient été nécessaires pour déterminer quels sont les paramètres qui influencent l'affinité de ce polymère.

La Figure 8-42 présente l'affinité du LS-5 pour le MgO dans les électrolytes (1) et (10). Contrairement au LS-3, elle reste constante quelle que soit la solution étudiée. D'après les caractérisations de Borregaard Lignotech, le LS-5 possède une masse molaire plus élevée que le LS-3. Ces résultats suggèrent que l'affinité des macromolécules de lignosulfonates les plus petites est influencée par la force ionique et la composition de l'électrolyte environnant.

Les Figures 8-41 et 8-42 montrent également que l'affinité des LS est indépendante de la taille des particules utilisées lors des tests d'adsorption. En effet, elle présente une valeur similaire pour les tests effectués sur le MagChem P98 et le MgO P98-C.

Les valeurs des plateaux obtenus pour le LS-3 sur les deux différents MgO dans les solutions (1) et (10) sont représentées à la Figure 8-43. La quantité de superplastifiant introduit n'a pas été suffisante pour obtenir le plateau d'adsorption sur le MgO P98-C. Cependant, nous constatons que les plateaux d'adsorption obtenus sur le magChem P98 sont similaires pour les deux solutions étudiées. La force ionique et la nature des ions présents en solution n'influencent donc pas la quantité adsorbée de LS-3.

Les plateaux d'adsorption obtenus pour le LS-5 sur les deux MgO dans les solutions (1) et (10) sont donnés à la Figure 8-44. Nous remarquons que les valeurs des plateaux d'adsorption obtenus sur le MgO P98-C sont plus grandes que celles obtenues sur le MagChem P98. Cette augmentation s'explique simplement par les différences de surface spécifique des deux poudres. En effet, la surface spécifique entre 30 et 60 min de contact avec NaOH (0,01M) pour le MgO P98-C et le MagChem P98 est respectivement de $7,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de $2,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Une plus grande surface spécifique permet donc d'adsorber une plus grande quantité de polymère.

La Figure 8-44 nous montre également, que la quantité de polymère adsorbé est plus petite dans NaOH (0,01M) que dans la «Soupe». En comparant la composition de ces deux électrolytes, nous constatons que seule la «Soupe» contient des ions sulfates et calcium. Cependant, les résultats d'adsorption obtenus avec les solutions (7), (8) et (9) (sections 8.2.1.5.2 et 8.2.1.5.3) ont montré qu'aucun de ces deux ions n'influence l'adsorption du LS-5. Or, la «Soupe» possède également une plus grande force ionique que la solution (1). Une force ionique élevée peut également diminuer les interactions entre les groupes ioniques adjacents des polymères (notamment les groupes sulfonates), permettant ainsi aux lignosulfonates de prendre une conformation plus compacte. Ce changement de conformation entraîne une diminution de la surface occupée sur la particule par une molécule de polymère, permettant ainsi à un plus grand nombre de macromolécules de s'adsorber.

En comparant les résultats des Figures 8-43 et 8-44, nous constatons que, contrairement au LS-5, l'adsorption du LS-3 n'est pas influencée par la force ionique. En considérant les caractérisations des lignosulfonates de Borregaard Lignotech, le LS-3 possède moins de groupes sulfonates que le LS-5. La distance séparant les groupes sulfonates est donc probablement suffisamment grande pour minimiser les interactions entre les groupes sulfonates proches. L'augmentation de la force ionique n'exerce donc aucune influence sur la conformation du polymère. Un même plateau d'adsorption est obtenu quel que soit l'électrolyte dans lequel les tests d'adsorption sont effectués.

8.2.1.6 Epaisseur de la couche adsorbée et recouvrement de la surface

Comme nous l'avons vu pour les polycarboxylates (voir 8.1.1.6), l'épaisseur de la couche adsorbée de polymère est importante pour la dispersion des particules, car elle induit des répulsions stériques entre les particules.

Les lignosulfonates en solution ont été étudiés par différents groupes [136-137]. Ils ont montré que la conformation de ces superplastifiants peut être représentée selon les deux modèles suivants:

- Rezanowich et Goring [136] ont montré que les lignosulfonates formaient des microgels possédant un haut degré d'enchevêtrement en solution. Le polymère peut ainsi être représenté comme une sphère rigide.

- Luner et al. [137] ont également montré que la lignine pouvait adopter une conformation planaire (de type feuille) selon la méthode utilisée pour sa préparation. La lignine peut alors être représentée schématiquement par un parallélépipède dont une des dimensions est beaucoup plus petite que les deux autres. Nous pouvons également supposer que les lignosulfonates adoptent une conformation similaire. Ils peuvent ainsi être représentés comme des polymères possédant une longue chaîne principale sur laquelle des petites chaînes latérales sont greffées. La sulfonation de la lignine nécessite la rupture d'une liaison éther. Nous pouvons supposer que cette réaction s'effectue principalement sur les chaînes latérales du polymère, car une succession de sulfonations de la chaîne principale entraînerait une diminution considérable de sa longueur et donc une diminution considérable des masses molaires du polymère. Finalement, à pH 12, la plupart des groupes ioniques présents sur la macromolécule sont ionisés et de charges négatives. Les charges vont donc également influencer la conformation du polymère. Afin de limiter les interactions entre les groupes ioniques, la chaîne principale du lignosulfonate a tendance à s'allonger. Ce second modèle présente donc les lignosulfonates comme des polymères ramifiés, dont le rayon de giration dépend de sa masse molaire.

Ces deux modèles permettent d'estimer la conformation des lignosulfonates à la surface des particules selon les deux modèles, représentés à la Figure 8-45.

- Modèle 1: conformation globulaire. En solution, les lignosulfonates forment des microgels. La macromolécule est très enchevêtrée et possède une forme sphérique. A l'approche de la surface, l'enchevêtrement de la chaîne limite ou peut empêcher tout changement de conformation de la chaîne polymérique. Le polymère s'adsorbe donc sous la forme d'une sphère plus ou moins aplatie selon le degré de liberté que lui confère son enchevêtrement. Cependant, cette conformation ne permet qu'une neutralisation partielle des charges de surface de la particule [138].

- **Modèle 2:** la chaîne principale de la macromolécule s'adsorbe en formant des boucles et des trains, dont la longueur varie avec la masse molaire du polymère. Les chaînes greffées peuvent s'étendre dans le milieu environnant et peuvent s'adsorber également sur la surface, car elles possèdent des groupes ioniques chargés. Dans ce modèle, l'épaisseur de la couche adsorbée dépend donc principalement de la longueur des chaînes latérales. Cependant, nous avons vu précédemment que les réactions de sulfonation ont probablement limité la longueur des chaînes latérales, nous supposons donc que l'épaisseur de la couche adsorbée de ce modèle est plus faible que le diamètre de la sphère représentant le polymère en solution.

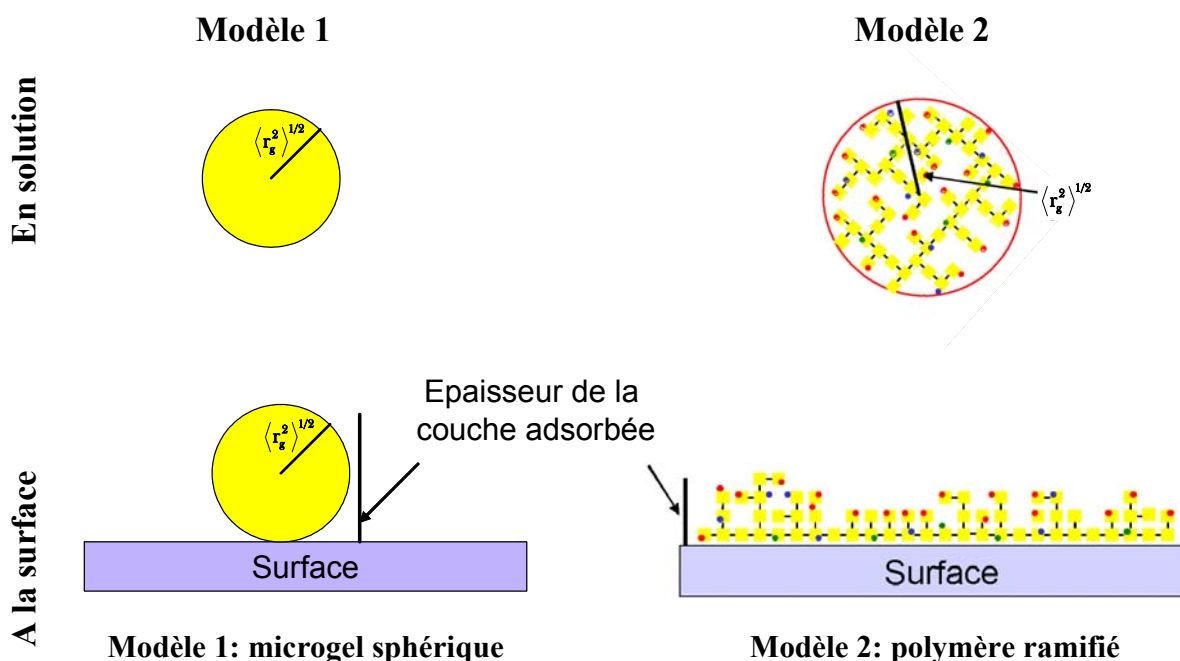


Figure 8-45: Modèles d'adsorption des lignosulfonates sur la surface des particules d'oxyde de magnésium, adapté de [139].

8.2.1.6.1 Epaisseur de la couche adsorbée

On considère souvent que le mécanisme de dispersion engendré par l'adsorption des lignosulfonates est principalement d'origine électrostatique. A pH 12, la plupart des groupes ionisables sont chargés. En s'adsorbant, les lignosulfonates induisent une charge négative à la surface des particules d'oxyde de magnésium. Ce phénomène a pu être vérifié par nos mesures électroacoustiques présentées à la page 151. Cependant, l'épaisseur de la couche adsorbée doit également jouer un rôle dans la dispersion des particules et l'épaisseur de la couche adsorbée a été mesurée pour chacun des lignosulfonates par AFM. Les résultats obtenus sont donnés dans la Table 8-6.

L'épaisseur de la couche adsorbée de tous les lignosulfonates varie entre 1 à 3 nm. En présence de CaSO₄, l'épaisseur de la couche mesurée est plus faible que celle mesurée en présence de KCl. Cette tendance est surprenante, car les mesures de rayons de giration effectuées dans différentes solutions ioniques ont montré que les lignosulfonates n'adoptaient pas une conformation plus compacte en présence des ions calcium et sulfates.

Table 8-6: Epaisseur de la couche adsorbée des lignosulfonates déterminée par mesures AFM et quelques caractéristiques des polymères [139].

Polymère	Epaisseur de la couche adsorbée (nm)		$\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	
	KCl	CaSO ₄		Borregaard	LPCM
LS-1	3 - 4	2 - 3	5,9	156 900	84 000
LS-2	1 - 2	1	1,8	11 700	5 000
LS-3	1 - 2	1	2,2	18 000	5 000
LS-4	2 - 3	1 - 2	3,4	-	23 000
LS-5	2	1	4,6	104 800	16 000

Bien que les mesures de masses molaires des lignosulfonates effectuées par Borregaard Lignotech et par le LPCM aient donné des résultats différents, on peut constater que l'épaisseur de la couche adsorbée varie avec la masse molaire du polymère. En effet, le LS-1 possède la plus grande masse molaire et possède également la couche adsorbée la plus épaisse. Le LS-2 et le LS-3 possèdent les masses molaires les plus petites et ils ont également les couches adsorbées les plus minces.

Nous avons également vu à la section 8.2.1.4, que l'adsorption des lignosulfonates était influencée par le nombre de groupes carboxylates présents sur la macromolécule. En admettant que l'adsorption des lignosulfonates s'effectue de façon prépondérante par attraction électrostatique entre les charges de surface et les groupes COO⁻ du polymère, un polymère, qui possède peu de groupes carboxylates possède moins de points d'ancrage avec la surface, permettant ainsi à sa chaîne principale de former de plus longues boucles. L'épaisseur de la couche adsorbée est donc plus élevée.

En comparant les rayons de giration des lignosulfonates en solution et leurs épaisseurs de couche adsorbée, il est possible d'estimer la conformation du polymère à la surface des particules à l'aide des deux modèles d'adsorption de la Figure 8-45:

- Dans le modèle d'adsorption 1, le superplastifiant est considéré comme un microgel de haut degré d'enchevêtrement. Lors de son adsorption, l'enchevêtrement de la chaîne limite ou inhibe le changement de conformation du polymère. On peut ainsi estimer que le lignosulfonate s'adsorbe selon une conformation sphérique dont le diamètre est légèrement inférieur ou égal à $2 \langle r_g^2 \rangle^{1/2}$.

- Dans le modèle 2, le lignosulfonate change de conformation en s'adsorbant à la surface de la particule. En effet, la chaîne principale du polymère s'étend et s'adsorbe à la surface sur toute sa longueur en formant des trains et des boucles. L'épaisseur de la couche adsorbée dépend donc de la longueur des boucles formées ainsi que de la longueur des chaînes latérales. Cependant, nous avons supposé précédemment que la sulfonation de la lignine s'effectuait principalement sur les chaînes greffées du polymère. Cette réaction nécessite la rupture d'une liaison éther, limitant la longueur des chaînes latérales. Nous pouvons donc estimer que l'épaisseur de la couche adsorbée est nettement plus faible que le diamètre de la sphère représentant le polymère en solution, c'est-à-dire nettement inférieur à $2 \langle r_g^2 \rangle^{1/2}$.

Les résultats d'AFM montrent que l'épaisseur de la couche adsorbée mesurée dans les deux électrolytes est nettement inférieure à $2 \langle r_g^2 \rangle^{1/2}$ pour tous les lignosulfonates. Le second modèle d'adsorption semble donc plus représentatif.

8.2.1.6.2 Surface couverte par les LS

Le taux de recouvrement (Γ) de la surface de la particule par les lignosulfonates a été évalué de la même façon que pour les polycarboxylates à l'aide de l'Equation 8-1.

Estimation de N_{max}

Comme pour les PCP, le nombre de molécules nécessaire pour recouvrir toute la surface de la particule, N_{max} , peut être évalué selon l'Equation 8-2.

La surface spécifique utilisée dans l'évaluation de N_{max} est la surface spécifique mesurée pour le MagChem P98 après traitement d'une heure dans NaOH (0,01M). Les résultats des mesures des surfaces spécifiques sont donnés à la Table 4-5, page 96.

Ne connaissant pas la structure exacte des cinq lignosulfonates préparés au cours de ce projet, la surface occupée par une macromolécule est évaluée en faisant l'hypothèse que le polymère s'adsorbe sur la particule dans la conformation d'un disque perpendiculaire à la surface. L'aire occupée par la macromolécule est approximée par un disque de rayon r , dont la valeur correspond au rayon de giration du polymère en solution. Ces derniers ont été déterminés par le LPCM par des mesures rhéologiques et sont donnés dans la Table 7-6, page 164.

Estimation de N_{exp}

Le nombre de molécules adsorbées, N_{exp} , défini par l'Equation 8-3, est calculé à partir des résultats d'adsorption de la Table 8-5.

Estimation du taux de recouvrement

Les calculs du taux de recouvrement ont été effectués avec les masses molaires déterminées par Borregaard Lignotech et par le LPCM. Les résultats sont représentés à la Figure 8-46.

Les valeurs calculées à l'aide des données du LPCM sont plus grandes que celles calculées à partir des données fournies par Borregaard Lignotech. Cette différence s'explique par la différence des masses molaires mesurées par les deux laboratoires.

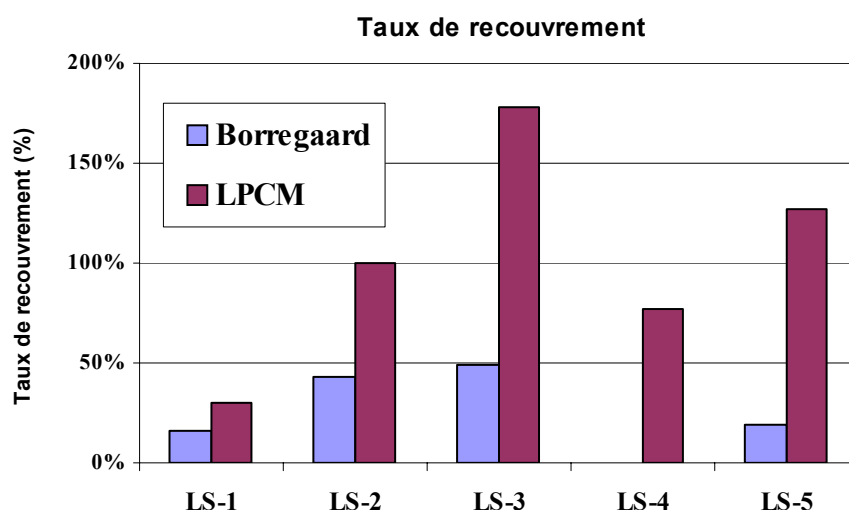


Figure 8-46: Evaluation du taux de recouvrement des particules de MagChem P98 par les lignosulfonates.

Bien que la surface ne soit pas forcément entièrement recouverte par les molécules de polymères au plateau d'adsorption, les répulsions électrostatiques, stériques ou électrostériques empêchent toute adsorption de molécules supplémentaires. Un modèle

d'adsorption représentatif doit tenir compte de la surface occupée par la macromolécule et de la surface sur laquelle aucune autre molécule ne peut s'adsorber à cause de la gêne stérique ou électrostérique engendrée par la présence de la macromolécule. Nous constatons que les valeurs de Γ calculées à partir des masses molaires de Borregaard Lignotech sont toutes inférieures à 50% et celles effectuées à partir des résultats du LPCM sont comprises en 30 et 170%. Le modèle utilisé pour estimer la surface occupée par une molécule de polymère n'est donc pas satisfaisant. Une meilleure caractérisation des LS serait nécessaire pour le confirmer.

8.2.1.7 Influence de la température

L'influence de la température sur l'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98 a été étudiée dans NaOH (0,01M). Les courbes d'adsorption sont données à la Figure 6-11, page 135. L'affinité du LS-5 et les valeurs des plateaux d'adsorption sont données respectivement aux Figures 8-47 et 8-48.

La Figure 8-47 montre que l'affinité du LS-5 ne varie pas avec la température.

Les plateaux d'adsorption obtenus aux différentes températures étudiées sont donnés à la Figure 8-48. La quantité de LS-5 adsorbé augmente avec la température.

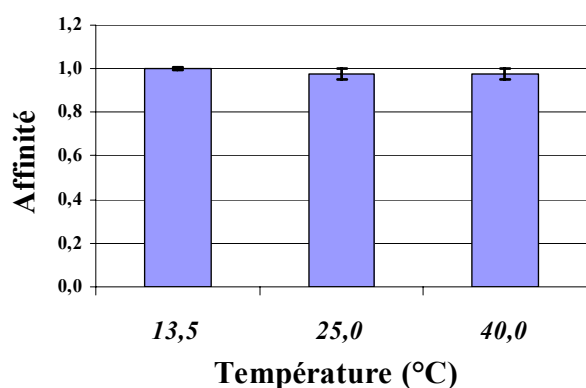


Figure 8-47: Influence de la température sur l'affinité du LS-5 pour le MagChem P98.

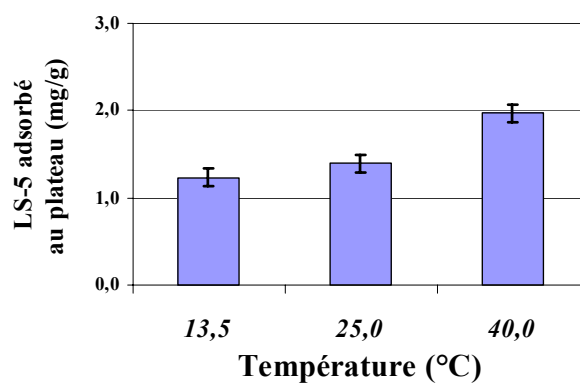


Figure 8-48: Influence de la température sur l'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98.

A pH = 12, la surface du MgO possède une charge de surface positive. En s'adsorbant à la surface des particules, les lignosulfonates changent la charge de surface des particules de MgO, qui devient négative (voir les résultats électroacoustiques, page 151). Lorsqu'un polyélectrolyte chargé négativement s'adsorbe sur une surface de charge négative, son enthalpie d'adsorption (ΔH_a) doit augmenter avec le nombre de groupes ioniques du polymère.

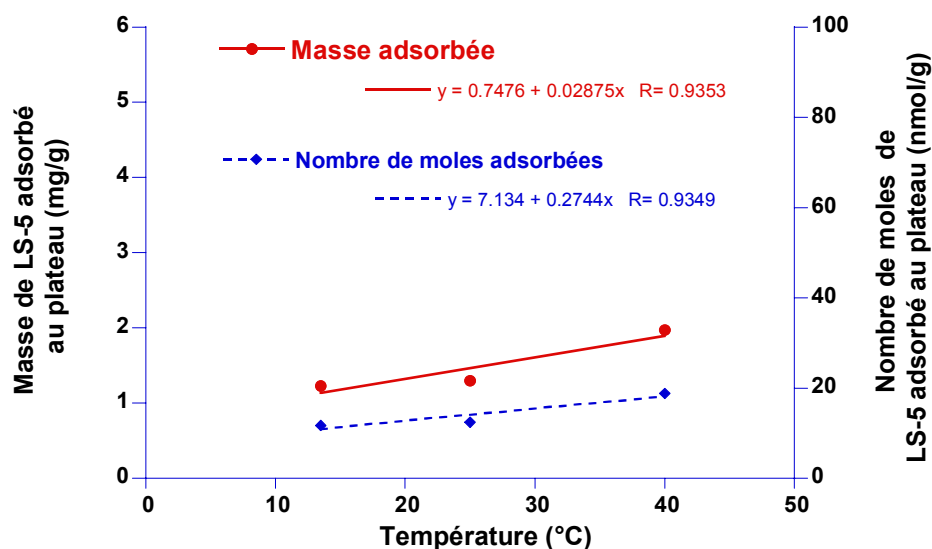


Figure 8-49: Influence sur la température sur la quantité de polymère adsorbée au plateau d'adsorption pour le LS-5.

L'enthalpie libre d'adsorption est donnée par l'Equation 8-4 [140-141]:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (\text{Equation 8-4})$$

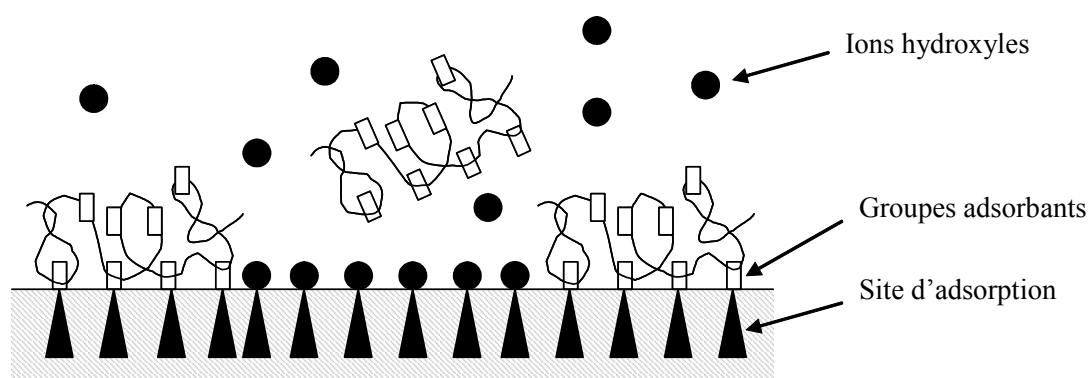
avec: ΔG_a : Enthalpie libre d'adsorption
 ΔH_a : Enthalpie d'adsorption
 ΔS_a : Entropie d'adsorption

Si les termes ΔH_a et ΔS_a ne varient pas beaucoup avec la température, une augmentation de la température entraîne une augmentation du terme $-T\Delta S_a$. De plus, l'entropie d'adsorption doit être négative, puisqu'elle implique une perte du degré de liberté. En augmentant la température, on s'attend donc au phénomène opposé à celui observé, c'est-à-dire à une désorption du polymère. Mais nous devons également tenir compte des interactions solvant-surface. En effet, des nombreux ions de charges opposées à celles de la surface (notamment des ions OH^-) sont également adsorbés sur la surface des particules d'oxyde de magnésium. Si l'adsorption du polymère se fait par interactions électrostatiques, elle s'effectue alors comme un processus d'échange d'ions entre les ions OH^- et le polymère. On observe donc une compétition pour la surface entre les ions OH^- et le polymère. Cependant, les ions hydroxyles possèdent une plus faible enthalpie d'adsorption que le polymère. En augmentant la température, leur désorption est favorisée. Les nombreuses charges du polymère lui confèrent une enthalpie d'adsorption plus grande que celles des hydroxyles. Son adsorption sera donc

moins sensible à l'augmentation de la température. Une hausse de température favorise ainsi l'adsorption du polymère [140-141].

Pour une meilleure compréhension, cette interprétation peut être représentée par le schéma de la Figure 8-50. Les polymères sont représentés avec un certains nombres des groupes, qui peuvent potentiellement s'adsorber à la surface. Ils sont représentés par des rectangles blancs. Les ions hydroxyles par les disques noirs et les sites d'adsorption par les triangles noirs. L'échelle entre les ions hydroxyles et le polymère n'est certainement pas respectée. Cependant, cette figure peut aider à la compréhension du fait que l'augmentation de la température favorise l'adsorption du polymère par rapport à l'adsorption des ions hydroxyles.

Basse température



Haute température

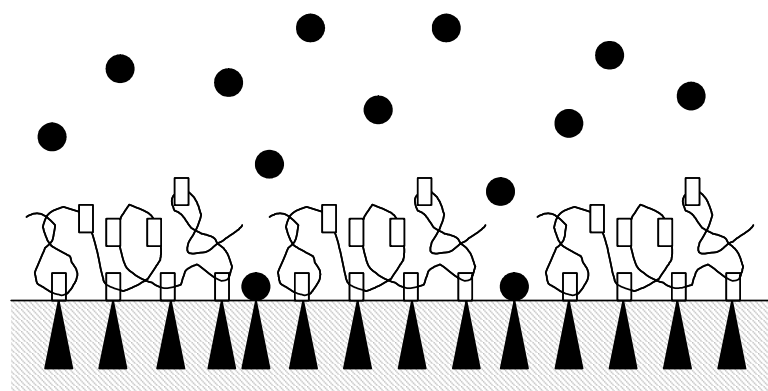


Figure 8-50: Représentation schématique de l'interprétation de l'augmentation de la quantité de lignosulfonate adsorbé avec la température [64]. Une augmentation de la température favorise le polymère par rapport aux ions hydroxyles pour les sites d'adsorption.

8.2.2 Adsorption sur les ciments

8.2.2.1 Reproductibilité des résultats

Borregaard Lignotech et nous-même avons réalisé des mesures d'adsorption du LS-5 sur le ciment PC Cauldon en utilisant la méthode utilisée par Borregaard Lignotech (décrite dans la section 7.4.1, page 172). Les résultats sont donnés à la Figure 8-51. Les courbes d'adsorption obtenues par les deux laboratoires sont reproductibles.

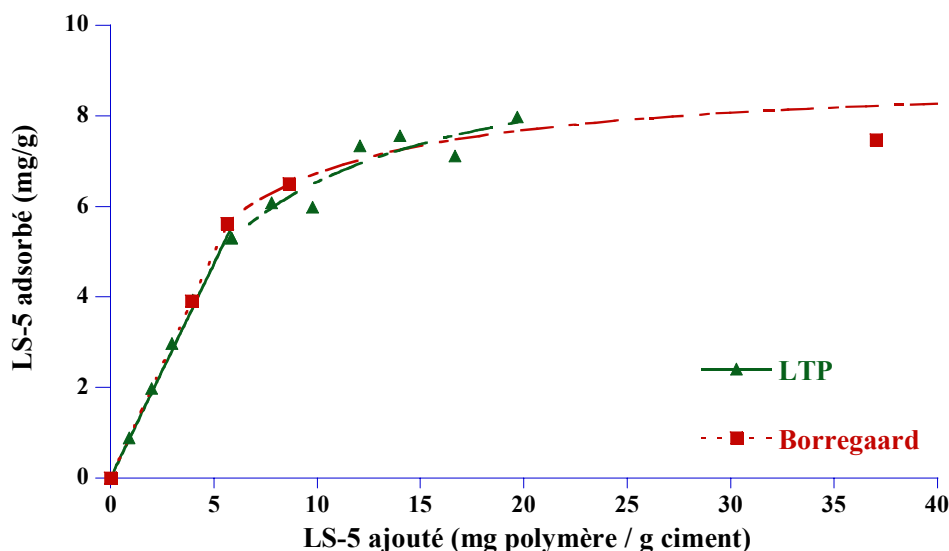


Figure 8-51: Courbes d'adsorption du LS-5 obtenu sur le PC Cauldon obtenu par Borregaard Lignotech et le LTP.

8.2.2.2 Adsorption des lignosulfonates sur le PC Cauldon

Afin de déterminer l'influence de la structure des lignosulfonates, leur adsorption a été étudiée sur un ciment de composition moyenne: le PC Cauldon. Les courbes d'adsorption obtenues par Borregaard Lignotech sont données à la Figure 8-52. Les équations des différentes courbes sont données dans les Tables 7-11 à 7-14 (page 174 - page 177).

8.2.2.2.1 Affinité

L'affinité des différents LS est évaluée par la pente de la partie linéaire des courbes d'adsorption. Elle est représentée graphiquement à la Figure 8-2.

La Figure 8-53 montre que les LS-3, LS-4 et LS-5 ont une affinité supérieure à 0,75. Ces polymères présentent donc une forte affinité de le ciment. Les LS-1 et LS-6 ont une affinité comprise entre 0,55 et 0,65, plus modérée que celle des autres lignosulfonates.

Le LS-1 est le lignosulfonate possédant la plus grande masse molaire et présente l'affinité la plus faible. L'affinité semble donc être influencée par la masse molaire des lignosulfonates.

Il est cependant difficile de déterminer les caractéristiques des lignosulfonates qui influencent l'affinité pour le ciment. En supposant que mécanisme électrostatique soit prépondérant, l'affinité du polymère pour la surface des particules devrait être influencée par la densité de charges du polymère. Cependant, les LS-1 et LS-5 possèdent des taux de groupes sulfonates et carboxylates similaires. Ils devraient donc avoir des affinités similaires. Cependant le LS-1 présente une affinité plus petite pour le PC Cauldon que le LS-5. De plus, le LS-4 possède une chaîne de PEG et donc il est supposé avoir une charge plus faible que les autres lignosulfonates. Il présente cependant une affinité assez élevée.

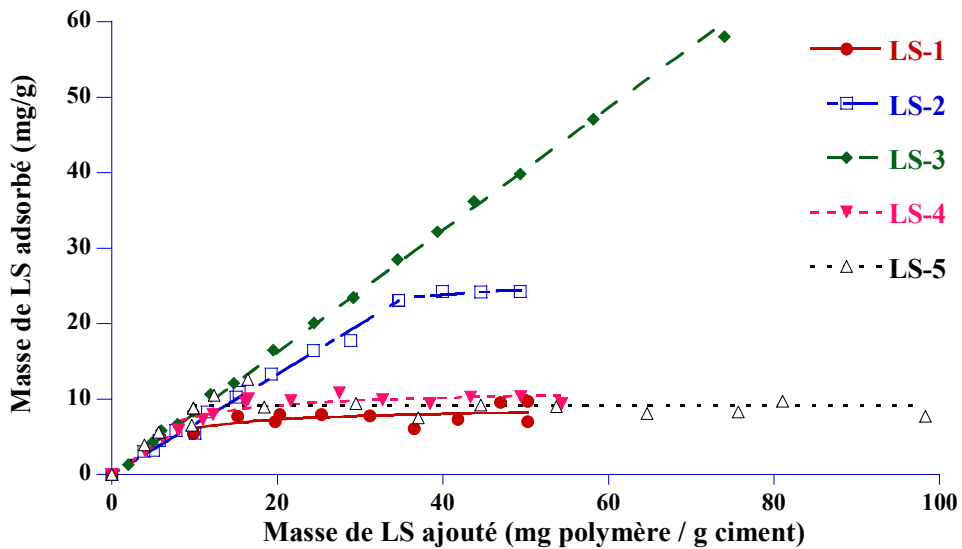


Figure 8-52: Adsorption des lignosulfonates sur le PC Cauldon.

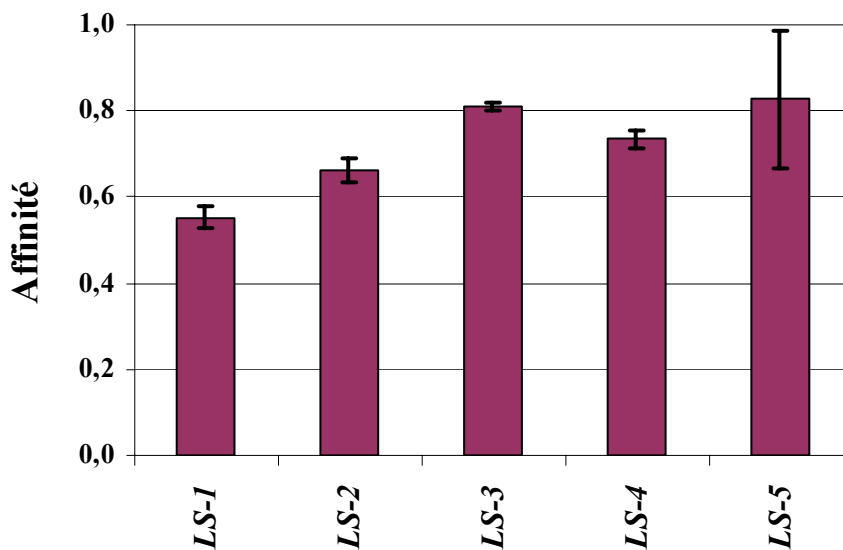


Figure 8-53: Affinité des lignosulfonates pour le PC Cauldon.

Ces résultats confirment donc les observations effectuées avec le MgO: le mécanisme d'adsorption des lignosulfonates ne semble pas uniquement d'origine électrostatique, mais il semble plutôt gouverner par un ensemble d'interactions d'origines différentes.

8.2.2.2.2 Plateaux d'adsorption

La Figure 8-52 nous montre que l'adsorption des LS-1, LS-4 et LS-5 semble atteindre un plateau à partir d'un dosage en superplastifiant d'environ 20 mg/g. Pour le LS-2, le plateau d'adsorption semble atteint pour un dosage d'environ 35 mg/g. La quantité de LS-3 adsorbé augmente de façon linéaire avec la quantité de superplastifiant ajouté et aucun plateau d'adsorption n'est atteint.

Les plateaux d'adsorption obtenus avec le PC Cauldon sont en accord avec ceux obtenus sur le MgO. En effet, le LS-2 et LS-3 possèdent de faibles masses molaires et présentent les quantités adsorbées les plus grandes tandis que le LS-1 a la masse molaire la plus grande et présente la quantité adsorbée la plus faible.

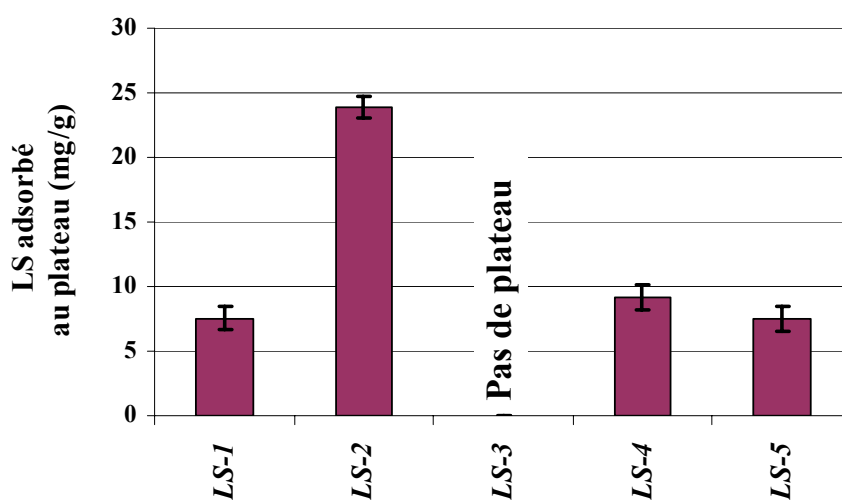


Figure 8-54: Masse de LS adsorbé au plateau sur le PC Cauldon.

Nos résultats sont en contradiction avec ceux de Reknes et Gustafsson [142]. Au cours de cette étude, ils ont montré que ce sont les lignosulfonates possédant les grandes masses molaires qui s'adsorbaient préférentiellement sur le ciment, car ils présentaient une plus grande affinité pour la surface du ciment que les fractions de plus faibles masses molaires.

Nous pouvons classer les lignosulfonates selon leur quantité adsorbée, dans l'ordre décroissant:

$$\text{LS-3} > \text{LS-2} > \text{LS-4} > \text{LS-5} \approx \text{LS-1}$$

Selon les caractérisations effectuées par Borregaard Lignotech, les lignosulfonates possèdent un taux de groupes sulfonates similaires mais différents taux de groupes carboxylates. Nous pouvons donc aussi classer également ces superplastifiants selon leur teneurs en groupes carboxylates, dans l'ordre décroissant (voir Table 4-13, page 110):

$$\text{LS-3} > \text{LS-2} > \text{LS-4} > \text{LS-1} \approx \text{LS-5}$$

Les résultats d'adsorption sur les ciments confirment le fait que les groupes carboxylates semblent jouer un rôle important sur l'adsorption des lignosulfonates (voir section 8.2.1.4, page 210).

8.2.2.3 Influence de la composition des ciments.

De nombreux auteurs ont montré que les teneurs en sulfates de métaux alcalins et en C_3A des ciments influencent l'adsorption des polymères sur les ciments [19,126-129]. L'adsorption des lignosulfonates a donc été étudiée sur trois ciments dont la composition est susceptible d'influencer l'adsorption des superplastifiants. Leurs caractéristiques sont données à la section 4.2.1, page 98.

Borregaard Lignotech a mesuré l'adsorption des lignosulfonates sur les trois ciments sélectionnés. Les tests ont été réalisés sur des pâtes de ciment de rapport eau/ciment de 10. Le superplastifiant a été ajouté en même temps que l'eau de gâchage. Les courbes d'adsorption obtenues sont donnés aux Figures 7-14 à 7-18 (de la page 173 à la page 176).

8.2.2.3.1 Affinité

L'affinité des lignosulfonates est déterminée à partir des courbes d'adsorption présentées à la section 7.4.2, page 173. La courbe d'adsorption du LS-1 sur le PC Cauldon ne présente pas de point sur la partie linéaire de la courbe. L'affinité de ce polymère a donc été évaluée en traçant une droite entre l'origine et le premier point d'adsorption. Des mesures complémentaires dans la partie linéaire de la courbe seraient nécessaires pour améliorer l'estimation. L'affinité des lignosulfonates pour les trois ciments est représentée à la Figure 8-55.

Comme lors de l'étude de l'adsorption des LS sur le MgO , il est difficile de dire quels sont les paramètres qui influencent l'affinité des lignosulfonates pour l'oxyde de magnésium à cause de la faible précision de la caractérisation de ces superplastifiants.

La Figure 8-55 montre que l'affinité des lignosulfonates pour le PC Hope est plus grande que pour les deux autres ciments. L'affinité de ces polymères semble être influencée par la teneur en C_3A du ciment.

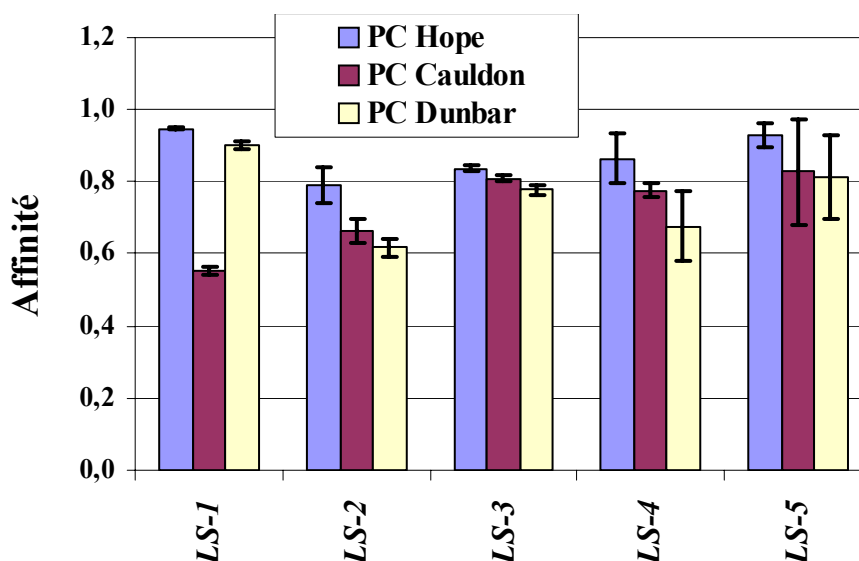


Figure 8-55: Affinité des polycarboxylates pour les trois ciments: le PC Hope, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Le LS-1 présente une affinité similaire pour le PC Hope et le PC Dunbar, cependant son affinité pour le PC Cauldon semble beaucoup plus faible. Cette différence d'affinité est probablement due à la grande marge d'erreur induite par la méthode utilisée lors de l'estimation de l'affinité du LS-1 pour le PC Cauldon. Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ces résultats.

La Figure 8-55 montre également que l'affinité des LS-2 à LS-5 pour le PC Dunbar est plus faible que celle des deux autres ciments. L'affinité de ces polymères semble être influencée par la teneur en sulfate de métaux alcalins du ciment.

Nous pouvons donc classer les ciments selon l'affinité qu'ont les LS-2 à 5 pour ces matériaux, dans l'ordre décroissant:

$$\begin{array}{ccc} \text{PC Hope} & > & \text{PC Cauldon} & > & \text{PC Dunbar} \\ \text{(forte teneur en } C_3A) & & \text{(Portland ordinaire)} & & \text{(faible teneur en } Na_2SO_4) \end{array}$$

8.2.2.3.2 Plateaux d'adsorption

Les courbes d'adsorption des polycarboxylates sur les trois différents ciments sont données aux Figures 7-14 à 7-18 (de la page 173 à la page 176).

Les résultats d'adsorption du LS-2 sur les trois ciments (Figure 7-15, page 174) ne permettent pas d'évaluer correctement le plateau d'adsorption. Cependant, il semble que l'adsorption de ce polymère soit plus grande sur le PC Hope (forte teneur en C_3A) et plus faible sur le PC Dunbar (faible teneur en Na_2SO_4).

L'adsorption des autres lignosulfonates est similaire: la quantité de polymère adsorbé augmente avec la teneur en C_3A et diminue avec la teneur en alcalis. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ramachandran et al [6]. Ils ont étudié l'adsorption de superplastifiants sur les phases pures de ciments. Ils ont montré que les polymères s'adsorbent préférentiellement sur les phases aluminates (voir Figure 2-18, page 39). Une plus grande quantité de polymère adsorbé est donc attendu pour un ciment à forte teneur en C_3A .

Pour les LS-1, LS-4 et LS-5, le dosage en polymère nécessaire pour atteindre le plateau d'adsorption est similaire pour les PC Caudon et PC Dunbar (environ 20 mg/g), mais il est plus grand pour le PC Hope (environ 30 mg/g).

8.2.2.4 Mesures électroacoustiques

Des mesures électroacoustiques ont été réalisées avec les LS-1 à 4 sur le ciment ultrafin. Les résultats sont donnés à la Figure 6-26, page 152.

Pour les mêmes raisons que pour les polycarboxylates (voir section 8.1.2.2, page 205), les résultats électroacoustiques ne peuvent pas être directement corrélés aux résultats d'adsorption obtenus par Borregaard Lignotech.

D'après l'étude de l'influence de l'acide citrique sur l'adsorption des polycarboxylates (section 8.1.2.2.1, page 205), nous supposons dans cette section que l'adsorption des lignosulfonates n'est également pas gênée par la présence de l'acide citrique.

En milieu basique, les lignosulfonates sont des polyélectrolytes chargés négativement. En s'adsorbant sur le ciment, ils vont induire une charge négative à la surface des particules de ciment [131]. Nos résultats électroacoustiques montrent que le potentiel zêta du ciment ultrafin diminue avec la quantité de polymère ajouté jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère.

La Figure 8-56 représente les valeurs des potentiels zêta au plateau d'adsorption pour les quatre lignosulfonates étudiés.

Le LS-3 présente le potentiel le plus négatif (-20,6 mV) et le LS-4 le potentiel le moins négatif (-9,6 mV). Le LS-4 possède une chaîne de PEG et nous pouvons donc supposer que la densité de charge de ce superplastifiant est plus faible que celle des autres lignosulfonates et induit donc une plus faible variation du potentiel zêta du ciment ultrafin lors de son adsorption. Le LS-1 est le lignosulfonate possédant la masse molaire la plus élevée. Nous pouvons donc supposer que le LS-1 possède une longue chaîne principale. En s'adsorbant, il peut alors former des grandes boucles, éloignant ainsi le plan de cisaillement et diminuant le potentiel zêta mesuré. Les LS-2 et LS-3 ont des teneurs en groupes sulfonates et carboxylates similaires. Comme les mesures électroacoustiques sur le ciment ultrafin ont été réalisées pendant la période dormante (voir section 4.2.4.3, page 105), nous pouvons supposer que le LS-2 s'adsorbe en plus faible quantité sur le ciment ultrafin que le LS-3 si le potentiel zêta mesuré est directement lié au nombre de charges adsorbées, en accord avec les résultats d'adsorption de Borregaard Lignotech.

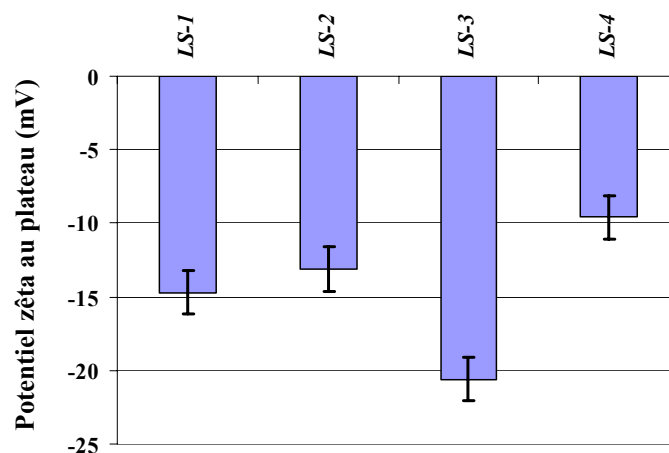


Figure 8-56: Potentiel zêta au plateau d'adsorption pour les lignosulfonates.

8.2.2.5 Influence du temps d'addition

Borregaard Lignotech a réalisé des mesures d'adsorption du LS-5 sur le PC Cauldon et le PC Dunbar en introduisant le superplastifiant en même temps de l'eau de gâchage. Au LTP, le polymère a été ajouté 30 min après avoir introduit l'eau de gâchage. En comparant les résultats obtenus par les deux laboratoires, nous pouvons ainsi étudier l'effet de l'addition retardée des lignosulfonates. Les résultats sont donnés à la Figure 8-57.

Les courbes d'adsorption obtenues pour les deux ciments par les deux laboratoires ont une allure similaire. Cependant les résultats montrent également que la quantité de polymère adsorbée au plateau diminue si l'addition du polymère est retardée.

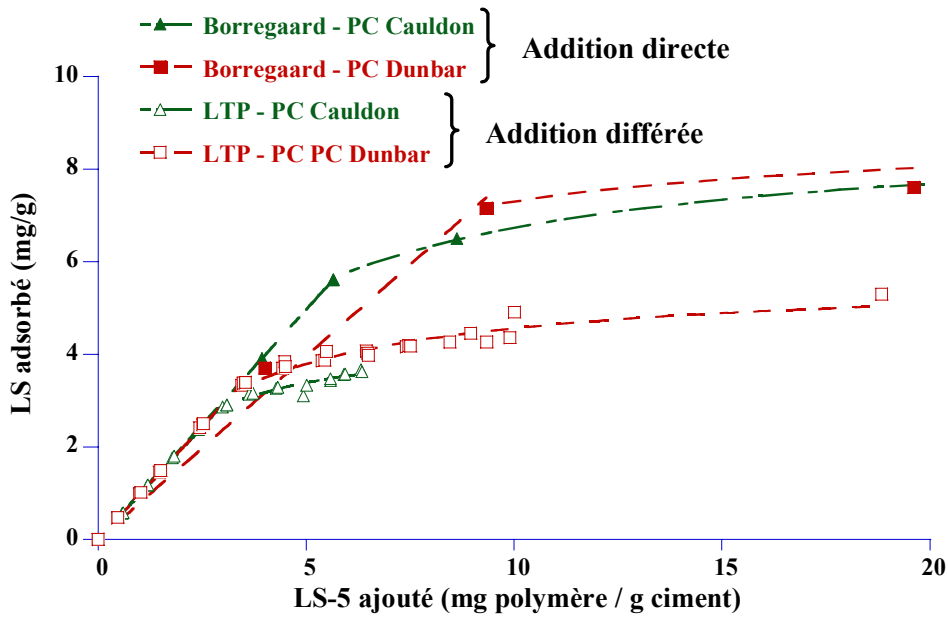


Figure 8-57: Courbes d'adsorption du LS-5 sur les ciment PC Cauldon et Dunbar obtenues par Borregaard Lignotech et le LTP.

L'effet de l'addition retardée peut être expliqué par la quantité de superplastifiant consommé par les produits d'hydratation.

Borregaard Lignotech introduit le superplastifiant au début du test d'adsorption. Immédiatement après que le ciment soit mis en contact avec l'eau (période de pré-induction, voir section 2.1.1.4.2, page 16), les espèces ioniques se dissolvent rapidement et les premières phases d'hydrates commencent à se former. Une partie du superplastifiant ajouté peut réagir avec différents produits d'hydratation et ne participe plus à la dispersion des agglomérats de ciment. La différence entre la quantité de polymère ajouté et la quantité de polymère restant en solution correspond donc à la somme de la quantité de polymère consommé par les produits d'hydratation et de la quantité de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment [54].

Dans les tests d'adsorption effectués par le LTP, le ciment et l'eau sont mélangés pendant 30 min avant l'addition du superplastifiant. C'est le temps minimum permettant aux produits d'hydratation de former une couche sur la surface des particules de ciment, constituant ainsi une barrière entre le matériau non-hydraté et la solution interstitielle. Au cours de cette période, la vitesse d'hydratation du ciment est considérablement ralentie, limitant ainsi les modifications de surface (période d'induction). Nous pourrions donc considérer que la différence entre la quantité de polymère ajouté et la quantité de polymère restant en solution correspond principalement à la quantité de polymère adsorbé au cours de cette période.

8.2.3 Adsorption sur la cendre volante et la fumée de silice

Des mesures d'adsorption ont également été réalisées pour le LS-5 sur la cendre volante et sur la fumée de silice. Les courbes d'adsorption obtenues sont données aux sections 6.1.3.4.2 et 6.1.3.4.3 (de la page 144 à la page 145). Les résultats électroacoustiques sont donnés aux sections 6.2.2.2.2 et 6.2.2.2.3 (page 152).

Les résultats d'adsorption obtenus pour le LS-5 sur les cendres volantes sont comparés avec ceux obtenus sur les PC Cauldon et Dunbar. Les résultats sont représentés à la Figure 8-58.

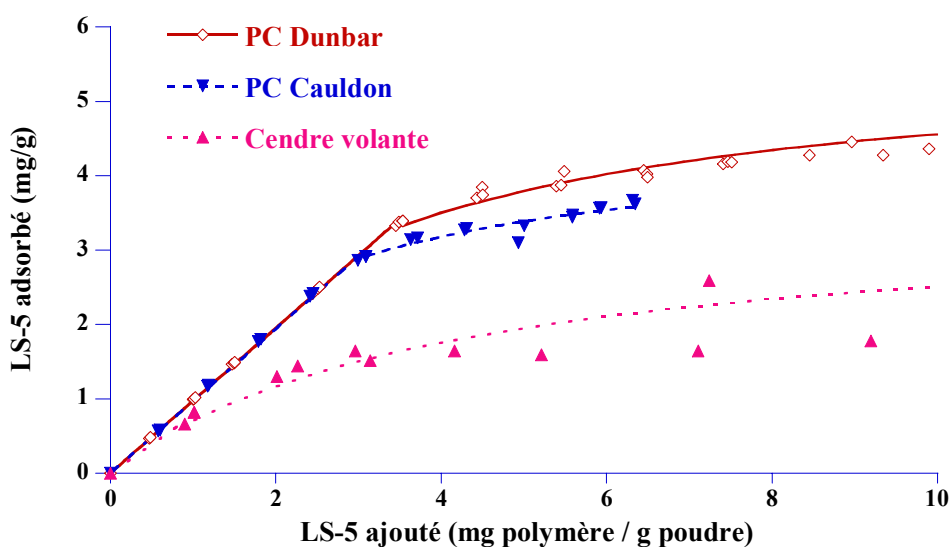


Figure 8-58: Courbes d'adsorption du LS-5 sur les cendres volantes et les ciments PC Cauldon et Dunbar.

Les équations d'ajustement nous permettent également d'évaluer l'affinité du polymère ainsi que la quantité de polymère adsorbé au plateau. Les résultats sont donnés aux Figures 8-59 et 8-60.

La Figure 8-59 montre que le LS-5 a une affinité similaire pour les cendres volantes et les ciments PC Cauldon et PC Dunbar.

La Figure 8-60 montre que la quantité de LS-5 adsorbé au plateau est plus petite pour le cendre volante que pour les deux ciments (environ 40% plus petite).

Pour la fumée de silice, aucune adsorption n'est mesurée pour des quantités de LS-5 inférieures à 4 mg de polymère par gramme de poudre. Pour des concentrations supérieures, une adsorption du LS-5 semble observée. Cependant, les résultats électroacoustiques montrent

un potentiel zêta constant quelle que soit la quantité de superplastifiant introduit. Le LS-5 ne semble donc pas s'adsorber sur la fumée de silice, mais des mesures complémentaires seraient cependant nécessaires pour le confirmer.

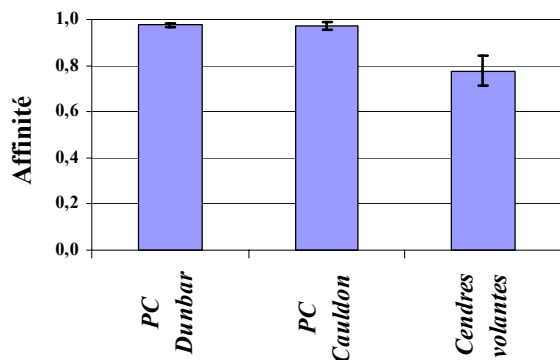


Figure 8-59: Affinité du LS-5 pour les cendres volantes, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

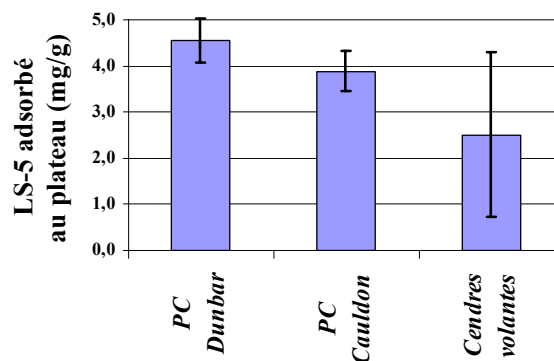


Figure 8-60: Quantité de LS-5 adsorbé au plateau sur la cendre volante, le PC Cauldon et le PC Dunbar.

Ramachandran et al. [6] décrivent des mesures d'adsorption du PNS sur des suspensions aqueuses de fumée de silice. Leurs résultats sont donnés à la Figure 8-61. La fumée de silice possédant une grande surface spécifique, les résultats obtenus ont été normalisés avec les surfaces spécifiques BET des matériaux. Les résultats montrent que le PNS ne s'adsorbe pas sur la fumée de silice. Nous pouvons donc supposer que les lignosulfonates présentent un comportement d'adsorption similaire sur ce matériau.

Qhu et al. [143] ont mesuré le potentiel zêta de fumées de silice en fonction du pH. Ils ont montré qu'à pH basique ce matériau a un potentiel zêta fortement négatif, aux alentours de -50 mV (Figure 8-62). Leurs résultats confirment nos mesures électroacoustiques. Nous pouvons donc supposer que des polymères chargés négativement ne s'adsorbent pas sur une surface minérale de forte charge négative. Ils ont également montré qu'en présence d'ions divalents, tels que les ions Ca^{2+} , le potentiel zêta de la fumée de silice devient positif (Figure 8-63). Ces ions s'adsorbent sur la surface de la fumée de silice, conférant aux particules des sites de charge positive. L'adsorption de polyélectrolytes chargés négativement devient alors possible.

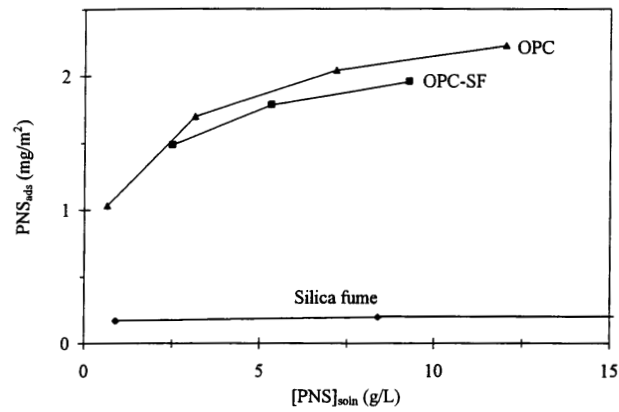


Figure 8-61: Isothermes d'adsorption d'un PNS sur la fumée de silice et des ciments [6].

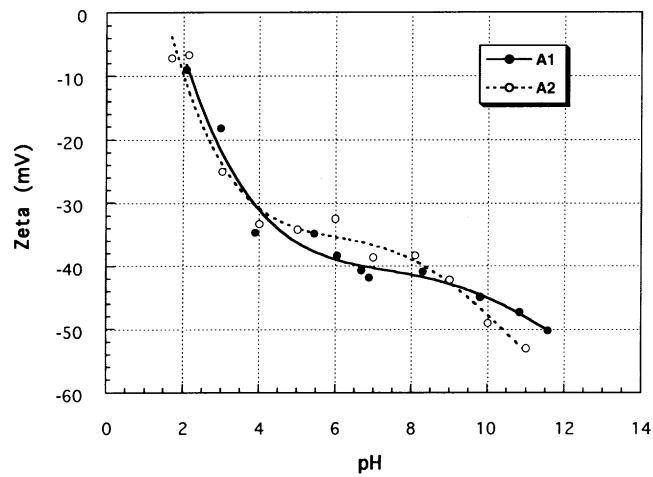


Figure 8-62: Potentiel zêta de fumées de silice en fonction du pH [143].

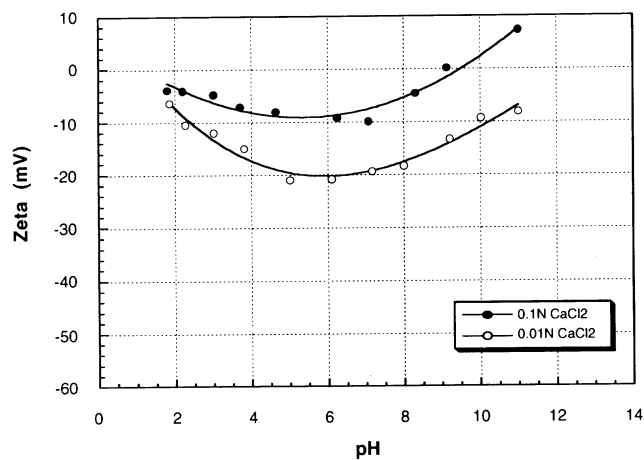


Figure 8-63: Potentiel zêta d'une fumée de silice (A1) en fonction du pH en présence de CaCl₂ [143].

Chapitre 9: Conclusions et Perspectives

Poudre modèle

La poudre modèle de ciment choisie, l'oxyde de magnésium "dead burnt", remplit les principales exigences imposées. Son spectre de diffraction des rayons-X ne montre que la présence de la phase périclase. Son point isoélectrique est de 12,4 et sa distribution de taille proche de celle du ciment. Une partie de cette poudre, qui a été classifiée par air, a permis d'obtenir des particules de taille inférieure à 10 μm utilisées avec succès pour des mesures électroacoustiques.

Une certaine réactivité de la poudre dans NaOH (0,01M) a toutefois été mise en évidence. Cependant, la surface spécifique et la formation d'hydroxyde de magnésium sont raisonnablement stables entre 30 et 60 min, voire plus longtemps. La porosité et l'épaisseur de la couche d'hydroxyde formées par l'hydratation du MgO ont été évaluées. Entre 30 et 60 min en suspension, environ 1,5 % du diamètre des particules est formé d'une couche d'hydroxyde. Cette valeur est d'environ 5 % pour la poudre classifiée.

Adsorption des superplastifiants

Des isothermes d'adsorption de superplastifiants ont été mesurées sur la poudre modèle. La surface d'adsorption était donc constituée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Les courbes d'adsorption présentent d'abord une partie linéaire, puis une courbure qui tend vers un plateau. Elles ont été ajustées par un segment de droite et par un segment hyperbolique. Ce traitement nous a permis de définir l'affinité qui est égale à la pente du segment de droite et la valeur du plateau. Ces deux paramètres ont servi à comparer les superplastifiants.

L'adsorption des polycarboxylates est influencée par les longueurs de la chaîne principale et des chaînes latérales du polymère. Une augmentation de la longueur de la chaîne principale ou des chaînes latérales entraîne une augmentation de la masse de polymère adsorbé.

Les mesures d'adsorption des polycarboxylates nous ont également permis de calculer le taux de recouvrement des particules de MgO selon trois modèles et ainsi d'évaluer la conformation

des polymères sur la surface des particules. On a pu en déduire que les polycarboxylates s'adsorbent selon une conformation de type champignon. Les chaînes latérales sont solvatées et adoptent une conformation de type pelote. Notre estimation est en accord avec les mesures AFM et les calculs effectués par d'autres laboratoires.

Une bonne corrélation entre les mesures d'adsorption par déplétion et les mesures électroacoustiques a été trouvée. En effet, le potentiel zêta de l'oxyde de magnésium est lié à la quantité de groupes carboxylates adsorbés. Après saturation de la surface, le potentiel zêta tend à se stabiliser.

La poudre modèle nous a permis d'étudier séparément l'influence de divers ions d'importance pratique. L'influence des ions hydroxydes a été étudiée entre pH 11 et pH 13. On a vu que l'adsorption des polycarboxylates est principalement influencée par la charge de surface des particules. Pour des pH supérieurs au point isoélectrique du MgO ($\text{pH} > 12,4$), les polycarboxylates chargés négativement doivent s'adsorber sur une surface de charge négative. La répulsion électrostatique induite par les charges de même signe défavorise l'adsorption. Pour un pH inférieur au point isoélectrique ($\text{pH} < 12,4$), l'attraction électrostatique induite par les charges de signe opposé favorise alors l'adsorption.

L'adsorption des polycarboxylates a été étudiée sur des suspensions de poudres modèles en présence d'ions sulfate et calcium. En présence d'ions calcium, la quantité de polymère adsorbé augmente. Cela peut être dû à la complexation des ions par les polymères et/ou une adsorption des ions calcium. L'effet des ions sulfates est plus difficile à déterminer. Des résultats contradictoires ont été obtenus par nous-mêmes et un autre laboratoire.

Des mesures d'adsorption effectuées sur des suspensions de ciment par Sika Technology AG ont montré que l'adsorption des polycarboxylates est influencée par les longueurs de la chaîne principale et des chaînes latérales, et par le nombre de groupes carboxyliques du polymère. Pour un même nombre de groupes carboxylates par unité de masse, une augmentation de la longueur de la chaîne principale ou de celle des chaînes latérales augmente la masse de polymère adsorbé. L'adsorption des polycarboxylates sur les ciments et sur le MgO est influencée par les mêmes paramètres. L'oxyde de magnésium représente donc un système modèle valable pour l'adsorption des superplastifiants.

A cause de la caractérisation limitée des lignosulfonates, il a été difficile de déterminer les paramètres structuraux qui influencent leur adsorption. Cependant, les courbes d'adsorption sur

MgO montrent qu'elle est influencée par leur masse molaire et par leur teneur en groupes carboxyliques. En effet, une augmentation de la masse molaire ou une diminution de leur teneur en groupes carboxyliques entraîne une diminution de la masse de polymère adsorbé.

L'adsorption des lignosulfonates a également été étudiée sur des suspensions de poudres modèles en présence d'ions sulfate, hydroxyles et calcium. Aucun des ions étudiés ne semble influencer l'adsorption. Une augmentation de la force ionique entraîne une augmentation de la masse de lignosulfonates adsorbés.

Toutes les courbes d'adsorption obtenues sur MgO dans les différents électrolytes montrent que les lignosulfonates ont une forte affinité pour l'oxyde de magnésium. Elle ne semble influencée ni par la structure de ces polymères, ni par la composition de l'électrolyte, ni par la force ionique de la solution. Ces mesures laissent supposer que le mécanisme d'adsorption des lignosulfonates n'est pas uniquement d'origine électrostatique mais résulte d'une somme d'interactions.

La température semble également affecter l'adsorption des lignosulfonates sur les poudres modèles. Cet effet est interprété comme le résultat d'une adsorption compétitive entre les polymères anioniques et les ions hydroxyles, qui sont présents en concentration notable aux pH étudiés.

L'adsorption des lignosulfonates est influencée par la composition des ciments. La masse de polymère adsorbé augmente avec la teneur en C_3A et diminue avec la teneur en sulfates de métaux alcalins. Les lignosulfonates s'adsorbent sur la cendre volante. La masse de polymère adsorbé au plateau est deux fois moins grande que sur un ciment. Ces polymères ne s'adsorbent pas sur la fumée de silice. Une addition retardée des lignosulfonates diminue la masse de polymère adsorbé au plateau. Cette diminution peut être expliquée par une consommation de polymère par les produits d'hydratation, en particulier les aluminates.

L'objectif fixé au LTP a été essentiellement atteint. La poudre de MgO, bien que légèrement réactive, est un bon modèle du ciment et permet de simuler l'effet du pH et des ions tels que ceux rencontrés dans les suspensions de ciment. Elle nous a permis de mesurer des isothermes d'adsorption dans des conditions variées. Malheureusement la quantification des polymères par CLHP s'est révélée peu précise, même parfois impossible dans certains milieux à force ionique élevée.

La confidentialité de certains résultats ne nous a malheureusement pas permis d'expliquer plus précisément certains comportements observés. Nombre de relations entre la structure des polymères et les comportements rhéologiques des mortiers et des bétons obtenus par nos partenaires n'ont pas pu être décrits ici.

Perspectives

Notre réflexion est limitée aux types de superplastifiants utilisés au cours de cette étude et consiste essentiellement à considérer les améliorations et les compléments qui pourraient conduire à une connaissance plus quantitative des paramètres influençant les interactions.

Plusieurs de nos partenaires ont utilisé avec succès des mesures de carbone organique total pour quantifier les polycarboxylates. Cette méthode permettrait de réduire l'incertitude expérimentale de nos courbes d'adsorption et d'étudier l'adsorption de ces adjuvants dans des milieux à force ionique élevée. Elle est bien adaptée pour l'analyse de superplastifiants purs.

Les lignosulfonates sont des polymères complexes et difficiles à caractériser. Cependant, une bonne connaissance de la structure des polymères est nécessaire pour déterminer les caractéristiques qui influencent l'adsorption et les propriétés de dispersion induites. Ce type de polymères ne semble donc pas adapter pour une étude systématique.

La poudre modèle utilisée au cours de cette étude, le MgO "dead burnt", présente une certaine réactivité. Il serait souhaitable de trouver un MgO moins réactive.

La présente étude nous a permis de déterminer les paramètres influençant les propriétés dispersantes des polymères. Cependant, le nombre de superplastifiants étudiés était limité et ne nous a pas permis de quantifier les influences de ces paramètres. Bien que la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères soient longues et coûteuses, il serait souhaitable de continuer cette étude sur un plus grand échantillonnage de superplastifiants de façon à relier de façon quantitative ces paramètres aux propriétés dispersantes. Une telle étude nous permettrait de préciser le modèle conceptuel élaboré dans le cadre «*Superplast*».

Au cours du projet «*Superplast*», les forces d'interactions n'ont pu être mesurées qu'à pH 10, car l'appareil utilisé par YKI ne permettait pas d'effectuer des mesures pour des pH plus élevés. Cependant, la conformation des polymères est influencée par le pH de la solution environnante. Il serait alors souhaitable d'effectuer des mesures AFM à des pH 12 et 13.

Certains auteurs ont montré qu'il existait un certain équilibre entre le polymère adsorbé et le polymère en solution. Il serait souhaitable d'étudier les paramètres induisant une désorption. Cette étude pourrait être d'importance pratique car certains ont attribué des pertes de fluidité de bétons à la désorption.

Les mesures d'adsorption en fonction de la température ont été effectuées sur un des lignosulfonates et ont montré une dépendance avec la température. Il serait intéressant d'étudier l'effet de la température sur d'autres polymères afin de vérifier si les tendances sont identiques ou varient avec la structure des superplastifiants.

Les courbes d'adsorption présentées dans ce travail peuvent se décomposer en trois parties distinctes: un segment linéaire, une partie courbe et un plateau. De façon à relier les propriétés rhéologiques avec la quantité de polymère adsorbé, il serait judicieux d'effectuer des mesures rhéologiques sur des suspensions de MgO à différents dosages correspondant à ces trois parties de la courbe. Les mesures d'adsorption et de rhéologie devraient cependant être effectuées à rapport eau/solide similaire pour faciliter la comparaison des résultats.

Finalement, le rôle des polymères en solution sur les propriétés rhéologiques mériterait d'autres études.

Références

- [1] Moranville-Regourd, M., «Microstructure des Bétons à Hautes Performances», in: «Les Bétons à Hautes Performances : Caractérisation, Durabilité, Applications», (Yves Malier, Ed.), Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1992.
- [2] Vénuat M., «Adjuvants et Traitements», M. Vénuat, Ed., Chatillon sous Baigneux, France, 1984.
- [3] Spiratos, N., Pagé, M., Mailvaganam, N.P., Malhotra, V.M., Jolicoeur, C., «Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology, and Practice», Ed. CANMET, Ottawa, Canada, 2003.
- [4] Mehta P.K., «Role of Pozzolanic and Cementitious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry», Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1998, SP-178, pp. 1-20.
- [5] Aïtcin, P.C., Jolicoeur, C., MacGregor, J.G., «Superplasticizers: How they work and Why they occasionally don't», Concrete International, Vol. 16, No 5, pp. 45-52.
- [6] Ramachandran, V.S., Malhotra, V.M., Jolicoeur, C., Spiratos, N., «Superplasticizers : Properties and Applications in Concrete», Ed. CANMET, Ottawa, Canada, 1998.
- [7] Flatt, R.J., «Polymeric Dispersants in Concrete», in: «Polymers in Particulate Systems: Properties and Applications», (Hackley, V.A., Somasundaran, P., Lewis, J.A., Eds.), Marcel Dekker, Ed., New York, U.S.A., 2002.
- [8] Mollah, M.Y.A., Adams, W.J., Schennach, R., Cocks, D.L., «A Review of Cement-Superplasticizer Interactions and their Models», Advances in Cement Research, vol. 12, 2000, pp. 153-161.
- [9] Colleparidi, M., «Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete», Cement and Concrete Composites, vol. 20, 1998, pp. 103-112.

[10] Sakai, E., Daimon, M., «Mechanisms of Superplastification», Proceedings of the International Symposium on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, Cabrera J.G. and Rivera-Villarreal R., Ed., Rilem, 1999.

[11] Sakai, E., Daimon, M., «Dispersion Mechanisms of Alite Stabilized by Superplasticizers Containing Polyethylene Oxide Graft Chains», Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1997, SP-173, pp.187-202.

[12] Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D., «Effect of Electrostatic and Steric Repulsive Force on the Dispersion of Cement Particles in Fresh Cement Paste», Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, vol. 3, H.J. Justness, Ed., 1997, paper 3iii001.

[13] Macphee, D. E., Lachowski, E.E., «Cement Components and their Phase Relations», in: «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», (Hewlett P.C., Ed.), Fourth Edition, Arnold, Ed., London, Great Britain, 1998.

[14] Taylor, H.F.W., «Cement Chemistry», Second Edition, Thomas Telford Publishing, London, Grande Bretagne, 1997.

[15] Bye, G.C., «Portland Cement : Composition, Production And Properties», Ed. Oxford : Pergamon; The Institute of Ceramics, 1983.

[16] Older, I., «Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement», in: «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», (Hewlett P.C., Ed.), Fourth Edition, Ed: Arnold, London, Great Britain, 1998.

[17] Seidel, G., Huckhauf, H., Stark, J., «Technologie des Ciments, Chaux, Plâtre : Processus et Installations de Cuisson», Ed. Paris : Septima, 1980

[18] Comité Européen de Normalisation, «Norme Européenne EN 197-1, Ciment - Partie 1: Composition, Spécifications et Critères de Conformité des Ciments Courants», CEN, Bruxelles, 2000.

-
- [19] Ramachandran, V.S., «Concrete Admixture Handbook, Properties, Science, and Technology», Second Edition, Noyes Publications, Ed., New Jersey, USA, 1995.
- [20] Odler, I., Wonnemann, R., «Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration : I. Alkali Oxides Incorporated Into the Crystalline Lattice of Clinker Minerals», Cement and Concrete Research, vol. 13, 1983, pp. 477-482.
- [21] Odler, I., Wonnemann, R., «Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration : II. Alkalies Present in Form of Sulphates », Cement and Concrete Research, vol. 13, 1983, pp. 771-777.
- [22] Edmeades, R.M., Hewlett, P.C., «Cement Admixtures», in: «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», (Hewlett P.C.,Ed), Fourth Edition, Arnold, Ed., London, Great Britain, 1998.
- [23] Rixom, R., Mailvaganam, N., «Chemical Admixtures for Concrete», Third Edition, E & FN Spon, Ed., London, U.K., 1999.
- [24] Aïtcin, P.C., «L'Emploi des Fluidifiants dans les BHP», in: «Les Bétons à Hautes Performances : Caractérisation, Durabilité, Applications», (Yves Malier, Ed), Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992.
- [25] Ramachandran, V.S., Feldman, R.F., Beaudoin, J.-J., «Concrete Science : Treatise on Current Research», Heyden, Ed., London, U.K., 1981.
- [26] Dawy, M., Shabaka, A.A., Nada, A. M. A., «Molecular Structure and Dielectric Properties of some Treated Lignins», Polymer Degradation and Stability, vol. 62, 1998, pp. 455-462.
- [27] van der Hage, E.,R.E., van Loon, W., M.G.M., Boon, J.J., Lingeman, H., Brinkman, U., A.Th., «Combined High-Performance Aqueous Size-Exclusion Chromatographic and Pyrolysis-Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Study of Lignosulphonates in Pulp Mill Effluents», Journal of Chromatography A, vol. 634, 1993, p. 263-271.
- [28] Elias, H.-G., «An Introduction to Polymer Science», Ed. VCH, Weinheim, 1997.
- [29] Myrvold, B.O., Pavlov, D. «Multivariate Analysis for Characterization of Expanders», Journal of Power Sources, vol. 85, 2000, pp. 92-101.

- [30] Hornof, V., Hombek, R., «Surface-active Agents based on Propoxylated Lignosulfonate», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 41, 1990, pp. 2391-2398.
- [31] Munk, P., «Introduction to Macromolecular Science», Wiley, Ed., New York, U.S.A., 1989.
- [32] Rodriguez, F., «Principles of Polymer Systems», Second Edition, Ed. Mc Graw Hill, Singapore, 1983.
- [33] Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C.J., Decroly, P., «Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques», Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 2001.
- [34] Miles, D.C., Briston, J.H., «Technologie des Polymères», Dunod, Paris, 1968.
- [35] Young, R.J., Lovell, P.A., «Introduction to Polymers», 2nd edition, Ed. London : Chapman, 1991.
- [36] Williams, D. J., «Polymer Science and Engineering», Prentice-Hall International, United Kingdom, 1971.
- [37] Oudet, C., «Polymères: Structure et Propriétés, Introduction», Ed. Masson, Paris, 1994.
- [38] Aïtcin, P.-C., Baalbaki, M., «Concrete Technology: New Trends and Industrial Applications», E.& F.N. Spon, Ed. , London, U.K., 1995.
- [39] Dodson, V.H., «Concrete Admixture», Van Nostrand Reinhold, Ed., New York, U.S.A., 1990.
- [40] Ernsberger F.M., France W.G., «Portland Cement Dispersion by Adsorption of Calcium Lignosulfonates», *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 37, 1945, pp. 598-600.
- [41] Andersen P.J., Roy D., Gaidis J.M., «The Effect of Superplasticizer Molecular Weight on its Adsorption on, and Dispersion of, Cement», *Cement and Concrete Research*, vol. 18, 1988, pp. 980-986.
- [42] Bonen, D., Sarkar, S. L., «The superplasticizer Adsorption Capacity of Cement Pastes, Pore Solution Composition, and Parameters affecting Flow Loss», *Cement and Concrete Research*, vol. 25, issue 7, 1995, pp. 1423-1434.

-
- [43] Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D., «The Role of Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in fresh Paste prepared with Organic Admixtures», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 1997, pp. 37-50.
- [44] Blank B., Rossington D.R., Weinland L.A., «Adsorption of Admixtures on Portland Cement», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 46, 1963, pp. 395-399.
- [45] Yoshioka K., Tazawa E., Kawai K., Enohata T., «Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Components Minerals», *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, pp. 1507-1513.
- [46] Singh, N.B., Singh, S.P., «Superplasticizers in Cement and Concrete», *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 52, 1993, pp. 661-675.
- [47] Uchikawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T., Sawaki, D., «Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorptive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of Fresh Cement Paste», *Cement and Concrete Research*, vol. 22, 1992, pp. 1115-1129.
- [48] Yoshioka, K., Tazawa, E-I, Kawaib, K., Enohata, T., «Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals», *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, pp. 1507–1513.
- [49] Vernet, C., Noworita, G., «Conductimetric Test for Cement - Admixture Systems», *Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Dehli, vol. 4, 1992, pp. 627-633.
- [50] Ohta, A., Sugiyama, T., Tanaka, Y., «Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers», *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1997, SP-173, pp. 359-378.
- [51] Uchikawa, H., Sawaki, D., Hanekara, S., «Influence of King and Added Time Organic Admixture on the Composition, Structure and Property of Fresh Cement Paste», *Cement and Concrete Research*, vol. 25, 1995, pp. 353-364.

- [52] Khorami, J., Aïtcin, P.-C., «Physiochemical Characterization of Superplasticizers», Proceedings of the 3rd International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1989, SP-119, pp. 117-131.
- [53] Fernon, V., Vichot, A., Le Goanvic, N., Colombet, P., Corazza, F., Costa, U., «Interaction Between Portland Cement Hydrates and Polynaphthalene Sulfonates», Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1997, SP-173, pp. 225-248.
- [54] Flatt R., J., Houst Y. F., «A simplified View on Chemical Effects perturbing the Action of Superplasticizers», Cement and Concrete Research, vol. 31, 2001, pp. 1169-1176.
- [55] Chapuis, J., «Rheological Measurements with Cements Paste in Viscosimeters: a Comprehensive Approach», Rheology of Fresh Cement and Concrete (P.F.G. Banfill, Ed.), E&F.N. Spon, London, etc, 1990, pp. 3-12.
- [56] Girod, G., Lamarche, J.M., Foissy, A., «Adsorption of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide on Titanium Dioxide», Journal of Colloid and Interface Science, vol. 21, 1988, pp. 265-272.
- [57] Jolicoeur, C., Nkinamubanzi, P.C., Simard, M.A., Piotte, M., «Progress in understanding the Functional Properties of Superplasticizers in Fresh Concrete», Proceedings of the 4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, SP 148, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1994, pp. 63-87.
- [58] Pierre, A., Carquille, C., Lamarche, J.M., Foissy, A., Mercier, R., «Adsorption d'un Polycondensat d'Acide Naphtalène Sulfonique (PNS) et de Formaldéhyde sur le Dioxyde de Titane», Cement and concrete Research, vol. 18, 1988, pp. 18-28.
- [59] Nkinamubanzi, P.-C. «Influence des Dispersants Polymériques (superplastifiants) sur les Suspensions Concentrées et les Pâtes de Ciment», Ph.D. thesis, Université de Sherbrooke, 1994.

-
- [60] Pierre, A., Lamarche, J.M., Mercier, R., Foissy, A., «Adsorption d'un Fluidifiant du Ciment sur le Carbonate de Calcium», *Cement and Concrete Research*, vol. 19, 1989, pp. 692-702.
- [61] Mosquet, M., Chevalier, Y., Brunel, S., Guiquero, J.-P., Le Perchec, P., «Polyoxyéthylène di-Phosphonate as Efficient Dispersing Polymers for Aqueous Suspensions», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, 1997, pp. 2545-2555
- [62] Flatt, R.J., Houst, Y. F., Bowen, P., Hofmann, H., Widmer, J., Sulser, U., Maeder, U., Bürge, T.A., «Interaction of Superplasticizers with Model Powders in a Highly Alkaline Medium», *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1997, SP-173, pp. 743-762.
- [63] Flatt, R.J., Houst, Y. F., Bowen, P., Hofmann, H., Widmer, J., Sulser, U., Maeder, U., Bürge T.A., «Effect of Superplasticizers in a Highly Alkaline Model Suspensions Containing Silica Fume», *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference Fly-Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 1998, SP-178, pp. 911-930.
- [64] Flatt, R.J., «Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions», Thèse EPFL n° 2040, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, 1999.
- [65] Nägele, E., «The Zeta-Potential of Cement», *Cement and Concrete Research*, vol. 15, 1985, pp. 453-462.
- [66] Nägele, E., «The Transient Zeta Potential of Hydrating Cement», *Chemical Engineering Science*, vol. 44, n° 8, 1989, pp.1637-1645.
- [67] Nägele, E., «The Zeta-Potential of Cement: Part II: Effect of pH Value», *Cement and Concrete Research*, vol. 16, 1986, pp. 853-863.
- [68] Nägele, E., «The Zeta-Potential of Cement: Part IV: Effect of Simple Ions», *Cement and Concrete Research*, vol. 17, 1987, pp. 977-982.

- [69] Lewis J.A., Matsuyama H., Kirby G., Morissette S., Young J.F., «Polyelectrolyte Effects on the Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions», *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, n° 8, 2000, pp. 1905-1913.
- [70] Parks, G.A., «The Isoelectric Points of Solid Oxides», *Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems*, *Chemical Reviews*, Vol. 65, 1965, pp. 177-198.
- [71] Coussot, P., Ancey, C., «Rheophysical Classification of Concentrated Suspensions and Granular Pastes», *Physical Review E*, Vol. 59, n°4, 1999, pp. 4445-4457.
- [72] Hunter, R.J., «Foundations of Colloid Science», Second Edition, Oxford University Press, 2002.
- [73] Hunter, R.J., «Introduction to Modern Colloid Science», Second Edition, Oxford University Press, 1993.
- [74] French, R.H., «Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics», *Journal of American Ceramic Society*, vol. 83, 2000, pp. 2117-2146.
- [75] Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter W.R., «Colloidal Dispersions», Cambridge University Press, 1991.
- [76] Flatt, R.J., Bowen, P., «Electrostatic Repulsion between Particles in Cement Suspensions: Domain of Validity of Linearized Poisson-Boltzmann Equation for Non-ideal Electrolytes», *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, pp. 781-791.
- [77] Flatt, R.J., «Dispersion Forces in Cement Suspensions», *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pp. 399-408.
- [78] De Gennes, P.G., «Polymers at an Interface: a Simplified View», *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 27, 1987, pp. 189-209.
- [79] Napper, D.H., «Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions», Ed. Academic Press, London, 1983.
- [80] Evans, D.F., Wennerström, H., «The Colloidal Domain where Physics, Chemistry and Biology Meet», Second Edition, Wiley-VCH, Ed., New York, U.S.A., 1999.

-
- [81] Kislenko, V. N., «Polymer Adsorption at Solid Surfaces», in «Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis», (Tóth, J., Ed.), Dekker, Ed. New York, 2002, Surfactant Science Series, vol. 107, pp. 743-801.
- [82] Platel, D., Lafuma, F., Van Damme, H., Vichot, A., «Molecular variables of polycarboxylate superplasticizer action in cement slurries», 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Poster Presentation, Berlin, 2003.
- [83] Sato, T., Ruch, R., «Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption», Ed: Dekker, New York, 1980, Surfactant Science Series, vol. 9.
- [84] Simha, R., Frisch, H. L., Eirich, F. R., «The Adsorption of Flexible Macromolecules I.», Journal of Physical Chemistry, vol. 57, 1953, pp. 584-589.
- [85] Frisch, H. L., «Polymer Chain Configuration Near a Boundary Exerting Forces», Journal of Physical Chemistry, vol. 59, 1955, pp. 633-636.
- [86] Frisch, H. L., Simha, R., «The Adsorption of Flexible Macromolecules II.», Journal of Physical Chemistry, vol. 58, 1954, pp. 507-512.
- [87] Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M., Kitahara, A., «Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete», Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, No. 10, 1997, pp. 2667-2671.
- [88] Nägele, E., «The Zeta-Potential of Cement: Part V: Effect of Surfactants», Cement and Concrete Research, vol. 18, 1988, pp. 257-264.
- [89] Sakai, E., Daimon, M., «Mechanisms of Superplasticification», Materials Science of Concrete IV (Skalny, J. and Mindess, S, Eds.), The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995, pp. 91-111.
- [90] Vincent, B., Luckham, P.F., Waite, F.A., «The Effect of Free Polymer on the Stability of Sterically Stabilized Dispersions», Journal of Colloid and Interface Science, vol. 73, 1980, pp. 508-521.
- [91] Ogden, A.L., Lewis, J.A., «Effect of Nonadsorbed Polymer on the stability of Weakly Flocculated Suspensions», Langmuir, vol. 12, 1996, pp-3413-3424.
-

- [92] Flatt, R.,J., Houst, Y. F., Siebold, A., Bowen, P., «Cement Model Powder for Superplasticizer Properties Studies», Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, 2003, pp. 676-684.
- [93] Houst, Y. F., «Reactions in the System MgO - H₂O», non-published data.
- [94] Piotte, M., Bossanyi, F., Perreault, F., Jolicoeur, C., «Characterization of Poly(naphtalenesulfonate) salts by Ion-pair Chromatography and Ultrafiltration», Journal of Chromatography A, vol. 704, 1995, pp. 377-385.
- [95] O'Brien, R. W., «Electroacoustic Effects in a Dilute Suspension of Spherical Particles», Journal of Fluid Mechanics, vol. 190, 1988, pp. 71-86.
- [96] O'Brien, R. W., «The Electroacoustic Equations for a Colloidal Suspension», Journal of Fluid Mechanics, vol. 212, 1990, pp. 81-93.
- [97] O'Brien, R.W., Cannon, D.W., Rowlands, W.N., «Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential», Journal of Colloid and Interface Science, vol. 173, 1995, pp. 406-418.
- [98] O'Brien, R.W., «The Dynamic Mobility of a Porous Particle», Journal of Colloid and Interface Science, vol. 171, 1995, pp. 495-504.
- [99] O'Brien, R.W., Jones, A., Rowlands, W.N., «A New Formula for the Dynamic Mobility in a Concentrated Colloid», Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 218, 2003, pp.89-101.
- [100] Flatt, R.J., Ferraris, C.F., «Acoustophoretic Characterization of Cement Suspensions», Materials and Structures, vol. 35, No 253, 2002, pp. 541-549.
- [101] Hunter, R.J., «Measuring Zeta Potential in Concentrated Industrial Slurries», Colloids and Surfaces, vol. 195, 2001, pp. 205-214.
- [102] Lafuma, F., «Adsorption and Layer Thickness Informations of Superplasticizers», Superplast Report D8, Confidential Report.
- [103] Lafuma, F., «Physical and Chemical Characterisations of the Tailoring Admixtures», Superplast Report D13, Confidential Report.

-
- [104] Gay, C., Raphaël, E., «Comb-like Polymers Inside Nanoscale Pores», *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 94, 2001, pp. 229-236.
- [105] Kauppi, A., «Direct Force Measurements on Modified Lignosulfonates and Polycarboxylates», Superplast Report D10, Confidential Report, 2004.
- [106] Landolt, D., «Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux», *Traité des Matériaux* vol. 12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 1993.
- [107] Ducker, W.A., Sender, T.J., Pashley, R.M., «Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope», *Nature*, vol. 353, 1991, pp. 239-241.
- [108] Pedersen, H.G., «Aluminum Oxide Probes for AFM Force Measurements: Preparation, Characterization, and Measurements», *Langmuir*, vol.15, 1999, pp. 3015-3017.
- [109] Perche, F., Houst, Y. F., Schober, I., Pertersen, B.G., «Adsorption Behaviour of the Tailored Polymers», Superplast Report D14, Confidential Report.
- [110] Schober, I., Mäder, U., «Compatibility of Polycarboxylate Superplasticizers with Cement and Cementitious Blends», *Proceedings of the 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M, Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2003, SP-217, pp. 453-468.
- [111] Kirby, G. H., Harris, D.J., Li, Q., Lewis, J.A., «Poly(Acrylic Acid)-Poly(Ethylene Oxide) Comb Polymer Effects on BaTiO₃ Nanoparticle Suspension Stability», *Journal of American Ceramic Society*, vol. 87, 2004, pp. 181-186.
- [112] Degen, A., Kosec, M., «Influence of pH and Ionic Impurities on the Adsorption of Poly(acrylic) Dispersant onto Zinc Oxide Surface», *Journal of American Ceramic Society*, vol. 86, 2003, pp. 2001-2010.
- [113] Fleer, G.J., Cohen Stuart, M.A., Scheutjens, J.H.M.H., Cosgrove, T., Vincent, B., «Polymers at Interfaces», Ed. Chapman & Hall, London, 1993.
- [114] Yamada, K., Ogawa, S., Hanehara, S., «Controlling of the Adsorption and Dispersing Forces of Polycarboxylate-type Superplasticizer by Sulfate Ions Concentration in Aqueous Phase», *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, pp. 375-383.

- [115] Sun, J., Bergström, L., Gao, L., «Effect of Magnesium Ions on the Adsorption of Poly(Acrylic Acid) onto Alumina, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 84, 2001, pp. 2710-2712.
- [116] Axelos, M.A.V., Mestdagh, M.M., Francois, J., «Phase Diagrams of Aqueous Solutions of Polycarboxylates in the Presence of Divalent Cations», *Macromolecules*, vol. 27, 1994, pp. 6594-6602.
- [117] Dupont, L., Foissy, A., Mercier, R., Mottet, B., «Effect of Calcium Ions on the Adsorption of Polyacrylic Acid onto Alumina», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 162, 1993, pp. 455-464.
- [118] Foissy, A., Attar, A. EL., Lamarche, J.M., «Adsorption of Polyacrylic Acid on Titanium Dioxide», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 96, 1983, pp. 275-287.
- [119] Geffroy, C., Foissy, A., Persello, J., Cabane, B., «Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 211, 1999, pp. 45-53.
- [120] Iida S., «Interactions of Calcium Ions and Polyelectrolytes», *Biophysical Chemistry*, vol. 57, 1996, pp. 133-142.
- [121] Vermöhlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.-D., Schwuger, M.J., «Adsorption of Polyelectrolytes onto Oxides - The Influence of Ionic Strength, Molar Mass and Cations», *Colloids and Surface A*, vol. 163, 2000, pp. 45-53.
- [122] Guldberg-Petersen, H., Bergström, L., «Stabilising Ceramic Suspensions using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticles Forces», *Acta Materialia*, vol. 48, Issues 18-19, 2000, pp. 4563-4570.
- [123] Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M., Kitahara, A., «Role of the Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete», *Journal of American Society*, vol. 80, 1997, pp. 2667-2671.
- [124] Kauppi, A., «Conceptual Model», Superplast Report D11, Confidential Report, 2002.
- [125] Hidber, P., C., Graule, T., J., Gauckler, L., J., «Citric Acid - A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions», *Journal of American Ceramic Society*, vol. 79, 1996, pp. 1857-1867.

[126] Jiang S., Kim B.-G., Aïtcin P.-C., «Importance of Adequate Soluble Alkali Content to Insure Cement/superplasticizer Compatibility», *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, pp. 71-78.

[127] Kim, G.-G., Jiang, S., Jolicoeur, C., Aïtcin, P.-C., «The Adsorption Behaviour of PNS Superplasticizers and its Relation to Fluidity of Cement Paste», *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, pp. 887-893.

[128] Bürge, T.A., «Mode of Action of Superplasticizers», *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2000, SP-195, pp. 101-125.

[129] Kinoshita, M., Nawa, T., Lida, M., Ichiboji, H., « Effect of Chemical Structure on Fluidizing Mechanism of Concrete Superplasticizer Containing Polyethylene Oxide Graft Chains», *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2000, SP-195, pp. 163-179.

[130] Perche, F., Houst, Y. F., Bowen, P., Hofmann, H., «Adsorption of Lignosulfonates and Polycarboxylates - Depletion and Electroacoustic Methods», *Supplementary Papers, 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2003, pp. 1-15.

[131] Gustafsson, J., Reknes, K., «Adsorption and Dispersing Properties of Lignosulfonates in Model Suspension and Cement Paste», *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2000, SP-195, pp. 181-193.

[132] Yamada, K., Ogawa, S., Hanehara, S., «Working Mecanism of Poly-Beta-Naphtalene Sulfonate and Polycarboxylate Superplasticizer Types from Point of Cement Paste Characteristics», *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2000, SP-195, pp. 367-382.

- [133] Ström, G., Barla, P., Stenius, P., «The Formation of Lignin Sulphonate-Polyethyleneimine complexes and its Influence on Pulp Drainage», Svensk Papperstidning, vol.82, 1979, pp. 408-413.
- [134] Ström, G., Stenius, P., «Formation of Complexes, Colloids and Precipitates in Aqueous Mixtures of Lignin Sulphonate and Some Cationic Polymers», Colloids and surfaces, vol. 2, 1981, pp. 357-371.
- [135] Fredheim, G.E., Christensen, B.E., «Polyelectrolyte Complexes : Interactions between Lignosulfonate and Chitosan», Biomacromolecules, vol. 4, 2003, pp. 232-239.
- [136] Rezanowich, A., Goring, D.A.I., «Polyelectrolyte Expansion of a Lignin Sulfonate Microgel», Journal of Colloid Science, vol. 15, 1960, pp. 452-471.
- [137] Luner, P., Kempf, U., «Properties of Lignin Monolayers at the Air-Water Interphase», Tappi, vol. 53, 1970, pp. 2069-2076.
- [138] Roberts, K., Davidsson, L., «Precipitation of Sodium Caseinate with Dextran Sulfates, Sodium-Dodecyl Sulfate, Sodium Dodecyl Sulfonate and Lignin Sulfonate», Journal of Colloid and Interface Science, vol.5, 1976, pp. 295-305.
- [139] Kauppi, A., «Design and Function of Novel Polymeric Admixtures for More Durable High Performance Concrete», Superplast Final Technical Report, Confidential Report, 2004.
- [140] Hoogeveen, N.G., Stuart, M.A.C., Fler, G.J., «Polyelectrolyte Adsorption on Oxides. I. Kinetics and Adsorbed Amounts», Journal of Colloid and Interface Science, vol.182, 1996, pp.133-145.
- [141] Hoogeveen, N.G., Stuart, M.A.C., Fler, G.J., «Polyelectrolyte Adsorption on Oxides. II. Reversibility and Exchange», Journal of Colloid and Interface Science, vol. 182, 1996, pp. 146-157.
- [142] Reknes, K., Gustafsson, J., «Effect of Modifications of Lignosulfonate on Adsorption on Cement and Fresh Cement Properties», Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2000, SP-195, pp. 127-141.

-
- [143] Chu, Q., Bonnamy, S., Van Damme, H., «Surface and Colloidal Properties of Silica Fumes in Aqueous Medium», Proceedings of the 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, (Malhotra V.M., Ed.), American Concrete Institute, Detroit, SP-153, 1995, vol. 2, pp. 719-740.
- [144] Commissions Romandes de Mathématique, de Physique et de Chimie, «Formulaires et Tables: mathématiques, Physique, Chimie», Ed: Editions du Tricorne, Genève, Suisse.
- [145] Skoog, D., West, D., Holler, J., «Chimie Analytique», 7^{ème} Edition, Ed. De Boeck et Larcier, Paris, France, 1997.
- [146] Guide EURACHEM/CITA, «Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques», Seconde Edition, Ellison, S.L.R., Rosslein, M., Williams, A., Eds., 2000.
- [147] Gordon, A., J., Ford, R., A., «The Chemist's Companion :A Handbook of Practical Data, Techniques, and References», Wiley Interscience Publication, New York, U.S.A., 1972.

Annexe A: Symboles et constantes

Dans cette annexe, les valeurs des constantes sont issues de [144].

A.1 Symboles grecs

Notation	Signification	Valeurs	Unités SI
Γ	Taux de recouvrement de la particule		-
ε	Permittivité diélectrique relative		-
ε_0	Permittivité diélectrique du vide	$8,8542 \times 10^{-12}$	A.s.V ⁻¹ .m ⁻¹
ϕ	Fraction volumique		-
ϕ_F	Coefficient de Flory	$2,5 \times 10^{23}$	-
ϕ_p	Fraction volumique des particules		-
ϕ_i	Angle de rotation interne		°
η_s	Viscosité du solvant		N.m ⁻² .s
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i		kg.m ⁻³
ρ_p	Masse volumique des particules		kg.m ⁻³
ρ_s	Masse volumique du solvant		kg.m ⁻³
θ	Angle de liaison covalence		°
ψ	Potentiel électrostatique		V
ψ_s	Potentiel électrostatique de surface		V
ψ_H	Potentiel électrostatique au plan de Helmholtz extérieur		V
ζ	Potentiel zêta: potentiel au plan de cisaillement		V
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque		-

A.2 Symboles latins

Notation	Signification	Valeurs	Unités SI
a_i	Rayon des particules		m
c_i^b	Concentration de l'espèce i dans la solution		mol.l ⁻¹
d	Distance de séparation des surfaces de deux particules		m
D	Distance entre les points de contact entre le polymère et la surface		m

Notation	Signification	Valeurs	Unités SI
e	Charge d'un électron	1,6022 x 10 ⁻¹⁹	C
F	Force		N
F _{Debye}	Forces de Debye		N
F _{Keesom}	Forces de Keesom		N
F _{London}	Forces de London		N
F _{vdW}	Forces de van der Waals		N
g	Accélération due à la gravité	9,81	m.s ⁻²
h	Constante de Plank	6,6256	J.s
\hbar	$\hbar = h/(2\pi)$	1,0545	J.s
H _(a₁, a₂, h)	Terme géométrique dans les interactions de dispersions		-
I	Indice de polydispersité, force ionique		
k _B	Constante de Boltzmann	1,3807 x 10 ⁻²³	J.K ⁻¹
\vec{l}_i	Distance		m
l _p	Largeur de la chaîne principale d'un PCP		m
L	Epaisseur des couches de déplétion		m
L ₀	Longueur étirée de la chaîne adsorbée		m
L ₁	Longueur d'un monomère d'une chaîne de PMMA étirée		m
L ₂	Longueur d'un monomère d'une chaîne de PEO étirée		m
L _a	Longueur de la chaîne adsorbée		m
L _p	Longueur de la chaîne principale d'un PCP		m
L _{P_{EO}}	Longueur de la chaîne latérale d'un PCP		m
m _e	Masse d'un électron	9,1094 x 10 ⁻³¹	kg
m _i	Masse de l'espèce i		kg
M _i	Masse molaire de l'espèce i		kg.mol ⁻¹
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre		kg.mol ⁻¹
\overline{M}_v	Masse molaire moyenne obtenu par viscosimétrie		kg.mol ⁻¹
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse		kg.mol ⁻¹
\overline{M}_z	Masse molaire moyenne d'ordre z		kg.mol ⁻¹
n _i	Nombre de moles de l'espèce i		mol
N _a	Nombre d'Avogadro	6,02214 x 10 ²³	mol ⁻¹
N _A	Nombre d'électrons de la molécule A		-
N _{exp}	Nombre de molécules adsorbées calculé à partir des résultats d'adsorption		-
N _i	Nombre d'électron de la molécule i		-
N _{max}	Nombre de molécules nécessaire pour recouvrir tout la surface de la particule		-
r	Rayon d'une particule sphérique		m
P	Nombre d'unités d'oxyde d'éthylène par chaîne latérale.		-
R	Distance entre les centres de deux particules		m

Notation	Signification	Valeurs	Unités SI
s_i	Distance entre le centre de gravité et le $i^{\text{ème}}$ atome d'une chaîne de polymère		m
t	Temps		s
T	Température		K
u	Vitesse du flux		m.s^{-1}
$V_A(R)$	Potentiel d'interaction de van der Waals à longue distance de deux particules à une distance R		J
$V_{\text{int}}(R)$	Potentiel d'interaction de deux particules à une distance R		J
$V_R(R)$	Potentiel d'interaction électrostatique de deux particules à une distance R		J
X_i	Degré de polymérisation de la macromolécule i		-
z_i	Valence de l'espèce ionique i		-
$\langle r^2 \rangle^{1/2}$	Distance bout à bout d'un polymère		m
$\langle r_g^2 \rangle^{1/2}$	Rayon de giration		m
ΔG_a	Enthalpie libre d'adsorption		J.mol^{-1}
ΔG_F	Enthalpie de floculation		J.mol^{-1}
ΔH_a	Enthalpie d'adsorption		$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
ΔH_F	Enthalpie de floculation		J.mol^{-1}
ΔS_a	Entropie d'adsorption		J.mol^{-1}
ΔS_F	Entropie de floculation		$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Annexe B: Chromatographie Liquide à Haute Performance

B.1 Définition

La chromatographie est difficile à définir car elle s'applique à une grande diversité de systèmes et de techniques. Cependant toutes ces méthodes ont un point commun : l'utilisation d'une phase stationnaire et d'une phase mobile. Les constituants de l'échantillon sont entraînés à travers la phase stationnaire par le flux de la phase mobile (gazeuse ou liquide) et les séparations des constituants résultent de la différence entre leurs vitesses de progression dans la colonne.

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est un type de chromatographie qui utilise une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée maintenue dans une colonne. Pour obtenir un débit satisfaisant, il faut injecter l'éluant (phase liquide) sous des pressions élevées (plusieurs centaines de bars).

En chromatographie mode inversé, la phase stationnaire est non polaire (souvent un hydrocarbure, dans notre cas, un C₁₈ et la phase mobile est un solvant relativement polaire. Donc, le composé analysé le plus polaire est élué en premier et le plus apolaire en dernier.

B.2 Appareillage

La Figure B-1 représente un chromatographe liquide à haute pression classique.

B.2.1 Réservoirs de phase mobile

Les appareils modernes sont équipés d'un ou plusieurs réservoirs en verre, contenant chacun ou moins 500 ml de solvant. On y adjoint souvent des dispositifs qui permettent d'en éliminer les poussières et les gaz dissous. Ces derniers peuvent former des bulles au sein de la colonne, ce qui cause un élargissement des pics et perturbe le fonctionnement du détecteur. Le dégazage peut être effectué par mise sous vide, par distillation, par chauffage et agitation ou par

barbotage, procédé par lequel les gaz dissous sont chassés de la solution par l'action de fines bulles d'un gaz inerte, insoluble dans la phase mobile.

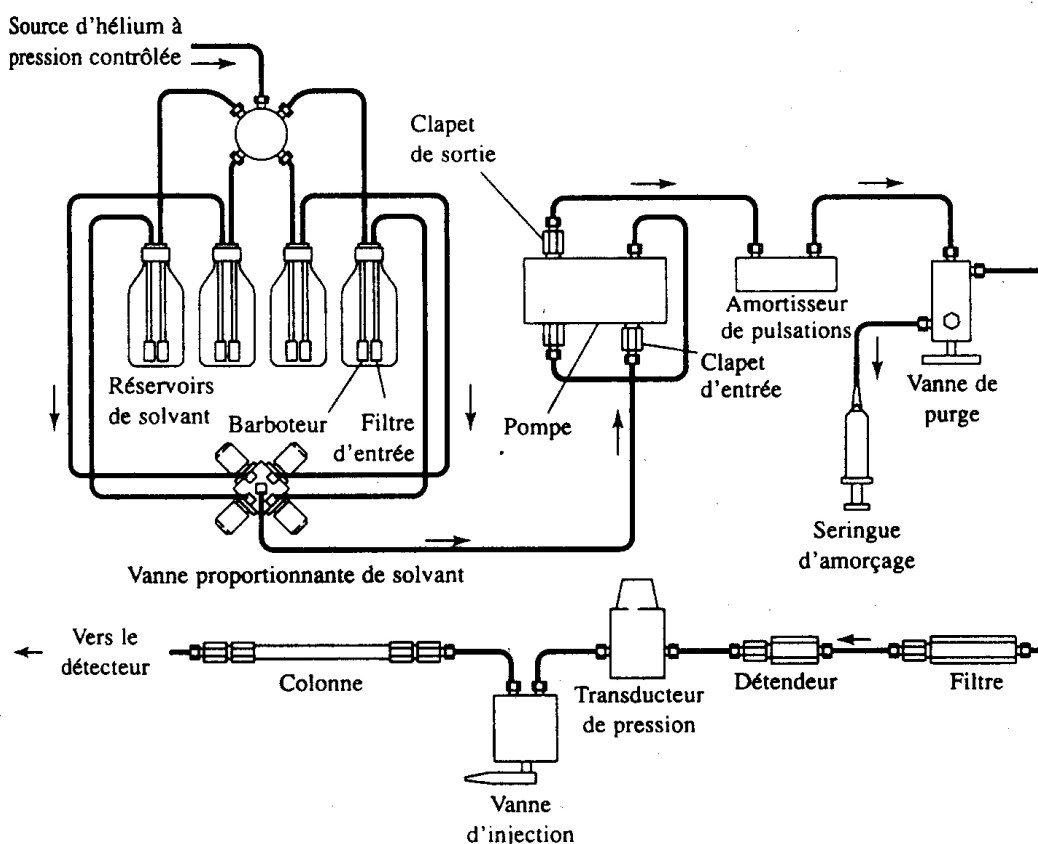


Figure B-1: Schéma d'un appareil de chromatographie liquide à haute performance [145].

B.2.2 Dispositifs de pompage

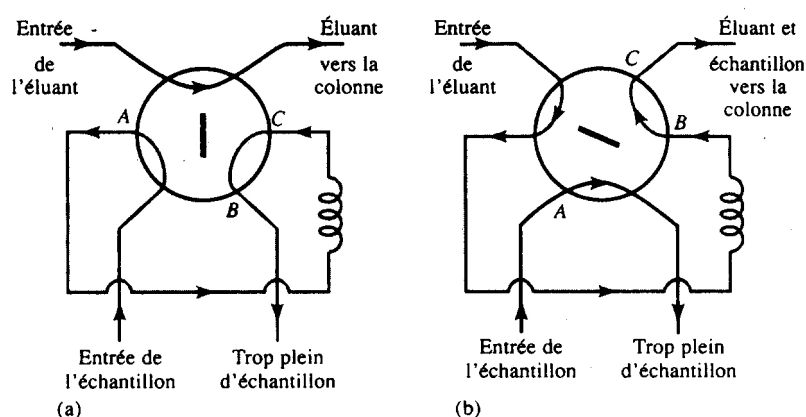
Les pompes requises doivent répondre à des exigences rigoureuses: obtention de hautes pressions (allant jusqu'à 420 bars), absence de pulsation, débit compris entre 0,1 et 10 ml/min, contrôle du débit meilleur que 0,5%, résistance à la corrosion quel que soit le solvant utilisé.

On utilise essentiellement les pompes alternatives. Ces dernières comprennent une petite chambre cylindrique qui se remplit et se vide en fonction du mouvement de va-et-vient d'un piston. Ce mouvement donne naissance à un écoulement pulsé qui doit être ensuite amorti (amortisseur de pulsation: Figure B-1) Les avantages des pompes alternatives résident principalement dans leur petit volume interne, leur pression de sortie élevée (jusqu'à 700 bars), leur adaptabilité à la technique du gradient d'élution et la constance de leur débit qui est pratiquement indépendante de la pression dans la colonne et de la viscosité du solvant.

Il est intéressant de noter que les pressions très élevées engendrées par de telles pompes ne représentent aucun danger d'explosion, car les liquides de la phase mobile sont peu compressibles. Dès lors, la rupture d'une pièce mécanique n'entraîne qu'une fuite de solvant, qui peut cependant engendrer un risque d'incendie.

B.2.3 Injection

En CLHP, on injecte souvent l'échantillon à l'aide d'une seringue à travers un septum en élastomère, toute cette procédure n'est pas très reproductible. La méthode d'introduction de l'échantillon la plus couramment utilisée emploie des boucles d'échantillonnage représentées en Figure B-2. Ces dispositifs font généralement partie intégrante de l'appareillage moderne qui possède des boucles interchangeables permettant de choisir des volumes d'échantillon compris entre 5 et 500 μl . Avec ce système, la reproductibilité des volumes injectés est de quelques dixièmes de pour-cent.



a) boucle ouverte
Charge de l'échantillon

b) boucle fermée
Entraînement de l'échantillon dans la colonne

Figure B-2: Boucle d'échantillonnage [145].

B.2.4 Colonnes

Les colonnes de CLHP sont usuellement en acier inoxydable. La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 30 cm et une diamètre intérieur de 4 à 10 mm, avec des tailles particulières de 5 à 10 μm . Ce type de colonne offre souvent de 40 000 à 60 000 plateaux théoriques par mètre. Il existe également des microcolonnes à haute performance qui ont un diamètre intérieur de 1 à 4,6 mm et une longueur de 3 à 7,5 cm. Ces colonnes qui sont remplies de particules de 3 à 5

μm , offrent jusqu'à 100 000 plateaux par mètre et présentent les avantages de la rapidité et d'une consommation minimale de solvant. Cette dernière propriété est d'une importance considérable car les solvants de haute pureté requis par la CLHP sont très coûteux.

Le matériau de remplissage le plus courant employé en CLHP est la silice, préparée en agglomérant des particules submicroniques de silice sous la forme d'agrégats plus gros, de diamètre extrêmement uniforme. Ces micrograins sont souvent recouverts d'un film organique qui est physiquement ou chimiquement lié à la surface. D'autres matériaux utilisés sont des particules constituées d'alumine, de polymères poreux ou de résines échangeuses d'ions.

B.2.5 Colonne de garde

On place souvent une courte colonne de protection en amont de la colonne analytique afin d'augmenter la durée de vie, en éliminant les poussières et les contaminants contenus dans les solvants. Elle sert également à saturer la phase mobile avec une portion de la phase stationnaire afin de minimiser les pertes en phase stationnaire de la colonne analytique. La composition de la colonne de garde doit être semblable à celle de la colonne analytique, toutefois les dimensions particulières sont usuellement plus grandes afin de minimiser la perte de charge.

B.2.6 Détecteurs

Il n'existe pas de détecteurs universels. Le dispositif utilisé dépend de la nature de l'échantillon. Le Tableau 1 présente quelques détecteurs disponibles sur le marché.

Détecteur CLHP	Limite de détection (détecteurs commerciaux)	Limite de détection à l'heure actuelle
Absorbance	100 pg - 1 ng	1 pg
Fluorescence	1 - 10 pg	10 fg
Electrochimique	10 pg - 1 ng	100 fg
Indice de réfraction	100 ng - 1 μg	10 ng
Conductivité	500 pg - 1 ng	500 ng
Spectrométrie de masse	100 pg - 1 ng	1 pg
IR à transformée de Fourier	1 μg	100 ng
Diffusion de la lumière	10 μg	500 ng

Tableau B-1: Principaux détecteurs utilisés en CLHP [145].

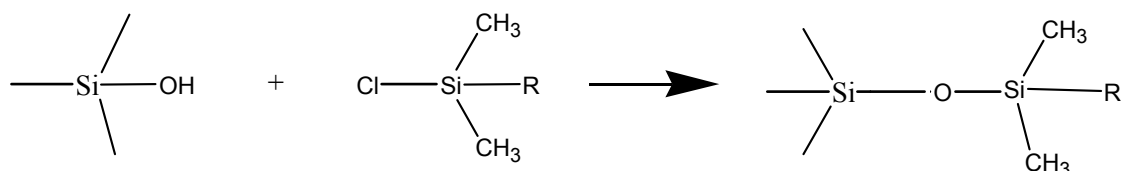
B.2.7 Phases mobile et stationnaire :

B.2.7.1 Phase mobile

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvant utilisé pour entraîner les constituant d'un mélange à travers la phase stationnaire. L'élution effectuée avec un solvant de composition constante est dite isocratique. Lors des éluions avec programmation de solvant (ou gradient d'élution), on emploie deux (ou parfois plusieurs) solvants de polarités différentes. Le rapport des volumes des deux solvants qu'on mélange est modifié de manière continue ou discontinue, selon un programme préétabli. La programmation de solvant est destinée à améliorer l'efficacité de la séparation.

B.2.7.2 Phase stationnaire

La phase stationnaire est fixée sur des particules support par liaisons covalentes, ce qui lui confère une grande stabilité. La plupart des supports à phase greffée sont préparées par la réaction d'un organochlorosilane avec des groupements hydroxyles (-OH) préalablement formés sur la surface de particules de silice par hydrolyse dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud. Le produit obtenu est un organosiloxane. La réaction peut alors s'écrire :



où R est usuellement un groupement n-octyle (C₈) ou n-octadécyle (C₁₈). D'autres groupements fonctionnels organiques ont été greffés sur des surfaces de silice, notamment des amines aliphatiques, des éthers, des nitriles ou des hydrocarbures aromatiques. On dispose alors de toute une gamme de polarités pour la phase stationnaires.

B.3 Principales grandeurs en chromatographie

B.3.1 Elution

L'élution est un processus au cours duquel des solutés sont entraînés à travers une phase stationnaire par le mouvement d'une phase mobile.

Un volume donné de l'échantillon dissous dans la phase mobile est introduit au sommet de la colonne (au temps t_0) et les constituants A + B (dans un mélange de deux constituants A et B) se distribuent entre les deux phases. L'injection de la phase mobile supplémentaire (l'éluant) entraîne la partie dissoute de l'échantillon le long de la colonne où de nouveaux équilibres se réalisent entre la phase mobile et de nouvelles zones de la phase stationnaire. L'avancée du solvant entraîne les molécules de solutés (A + B) vers le bas de la colonne en une série continue de transfert entre les deux phases. Puisque le déplacement du soluté ne peut se produire que dans la phase mobile, la vitesse moyenne de progression d'un soluté va dépendre du temps qu'il passe dans cette phase et donc de l'affinité préférentielle qu'il aura pour la phase mobile. Si un soluté a plus d'affinité pour la phase mobile, le temps qu'il passera dans la colonne sera court. S'il a plus d'affinité pour la phase stationnaire, le temps qu'il passera dans la colonne sera long.

Si un détecteur est placé à la sortie de la colonne et que son signal est enregistré en fonction du temps (ou du volume de la phase mobile écoulée) on obtient une série de pics. Ce graphique est appelé un chromatogramme (Figure B-3). Il peut être utilisé à la fois en analyse qualitative et quantitative. Les positions des pics sur l'axe du temps permettent d'identifier les composants, tandis que les aires des pics mesurent leurs quantité.

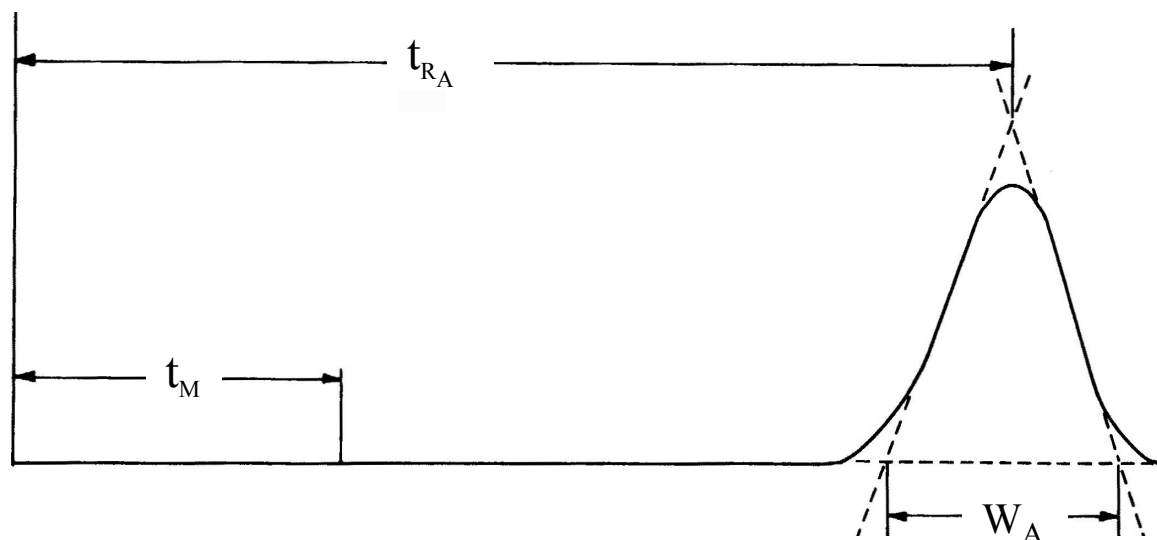


Figure B-3: Chromatogramme

B.3.2 Coefficient de distribution

Toutes les séparations chromatographiques sont basées sur les différences de répartition des solutés entre la phase mobile et la phase stationnaire. Pour un soluté A, cet équilibre est décrit par l'Equation B-1:



La constante d'équilibre de cette réaction est appelé coefficient de distribution et est défini par l'Equation B-2:

$$K = \frac{C_S}{C_M} \quad (\text{Equation B-2})$$

avec C_S : Concentration du soluté dans la phase stationnaire

C_M : Concentration du soluté dans la phase mobile

Idéalement K est indépendant de la concentration du soluté et donc C_S est toujours proportionnel à C_M .

B.3.3 Temps de rétention

A la Figure B-3, le premier pic (celui de gauche) est un pic d'une espèce non retenue par la phase stationnaire (comme l'éluant). L'intervalle de temps t_M requis avant que ce pic n'apparaisse est appelé temps mort. Le temps mort est une mesure inverse de la vitesse linéaire moyenne (u) de la phase mobile. Il est défini par l'équation B-3:

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (\text{Equation B-3})$$

avec L : longueur de la colonne

On appelle temps de rétention (t_R) le temps requis pour que le pic atteigne le détecteur. La vitesse linéaire moyenne v du soluté est donné par l'équation B-4 :

$$v = \frac{L}{t_R} \quad (\text{Equation B-4})$$

B.3.4 Facteur de capacité ou coefficient de distribution massique

Le facteur de capacité (k') est un paramètre expérimental important qui permet de décrire la vitesse de progression des solutés dans la colonne. Pour le soluté A, il est défini par la relation suivante:

$$k' = \frac{C_S V_S}{C_M V_M} = \frac{K_a V_S}{V_M} \quad (\text{Equation B-5})$$

Il peut être également obtenu à partir d'un chromatogramme par l'Equation B-6:

$$k' = \frac{t_{R_A} - t_M}{t_M} \quad (\text{Equation B-6})$$

On considère que les séparations sont optimales lorsque les valeurs de k'_A sont comprises entre 1 et 5. Si k'_A a des valeurs supérieures à 20, les durées d'élutions sont considérées comme exagérément longues.

B.3.5 Facteur de sélectivité

La facteur de sélectivité d'une colonne pour deux espèces A et B est définie par l'Equation B-7:

$$k' = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k'_B}{k'_A} \quad (\text{Equation B-7})$$

Où K_B est le coefficient de distribution de l'espèce qui est la plus retenue

K_A est le coefficient de distribution de l'espèce qui est la plus rapide éluee

Le facteur de sélectivité a toujours une valeur supérieure ou égale à 1.

B.3.6 Efficacité d'une colonne

L'efficacité d'une colonne chromatographique s'évalue généralement à partir de l'un de deux termes suivants :

- Hauteur équivalente à un plateau théorique (H)

- Nombre de plateau théorique (N)

Ces deux grandeurs sont reliées entre elle par la relation B-8:

$$N = \frac{L}{H} \quad \text{(Equation B-8)}$$

avec L : longueur de la colonne

N varie de quelques centaines à plusieurs centaines de milliers et H varie entre quelques dixièmes de centimètre et moins d'un millième de centimètre.

L'efficacité d'une colonne est liée à la largeur des pics chromatographiques obtenus. Ces derniers ont généralement une allure gaussienne. La largeur d'une courbe de Gauss se définit par son écart-type σ et sa variance σ^2 . On utilise donc la variance par unité de longueur de la colonne (L) comme mesure de son efficacité. La valeur équivalente à un plateau théorique se définit par l'Equation B-9:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad \text{(Equation B-9)}$$

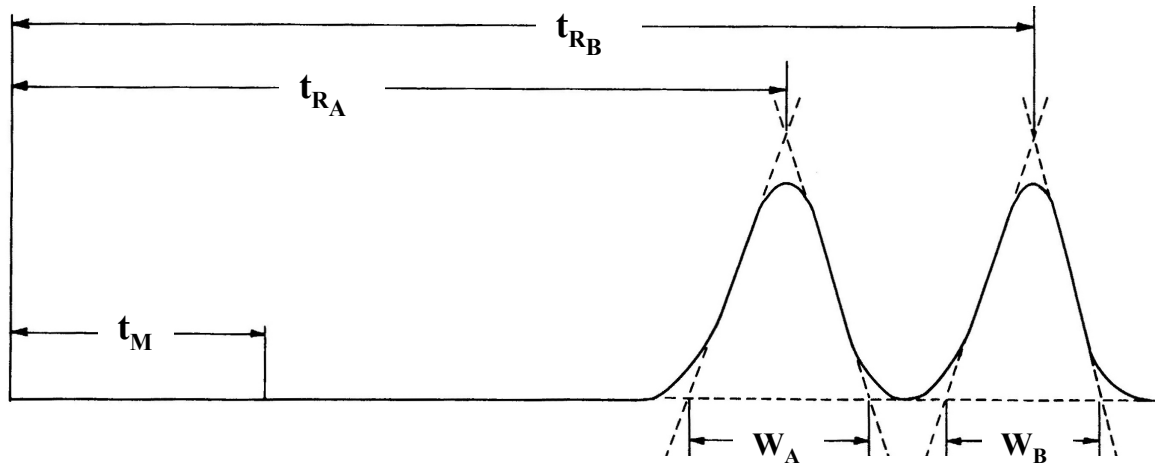


Figure B-4: Chromatogramme

A partir d'un chromatogramme (Figure B-4), on arrive à calculer l'écart-type d'un pic gaussien par la formule (B-10) :

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R} \quad \text{(Equation B-10)}$$

donc, la hauteur équivalente à un plateau théorique (H) peut se calculer selon l'équation suivante:

$$H = \frac{LW}{16t_R^2} \quad \text{(Equation B-11)}$$

donc, nous pouvons en déduire la valeur du nombre de plateau théorique :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad \text{(Equation B-12)}$$

B.3.7 Résolution de la colonne

La résolution R_S d'une colonne donne la mesure quantitative de son aptitude à séparer deux composés. Elle est définie par la relation (B-13):

$$R_S = \frac{2[t_{R_B} - t_{R_A}]}{W_A + W_B} \quad (\text{Equation B-13})$$

Une résolution de 1.5 permet la séparation pratiquement complète de A et de B.

A partir des équations précédentes, on peut lier la résolution d'une colonne avec le nombre de plateau théorique, ainsi que les facteur de sélectivité et de capacité de deux solutés A et B dans la colonne. La résolution est ainsi définie par la relation B-14:

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_B}{1 + k'_B} \right) \quad (\text{Equation B-14})$$

B.4 Analyses quantitatives en chromatographie

La chromatographie quantitative se base sur la comparaison de l'aire ou de la hauteur des pics de solutés analysés avec celle d'un ou plusieurs étalons. Si les conditions sont soigneusement contrôlées, ces paramètres varient linéairement avec la concentration.

B.4.1 Dosages basés sur la hauteur du pic

Cette méthode est valable uniquement pour les pics parfaitement gaussiens. Afin d'obtenir de tels pics, il faut bien contrôler la température de la colonne, la vitesse d'écoulement de l'éluant et la vitesse d'injection de l'échantillon.

B.4.2 Dosages basés sur l'aire du pic

L'aire du pic est indépendante des effets d'élargissement dus aux paramètres expérimentaux (température de la colonne, la vitesse d'écoulement de l'éluant, la vitesse d'injection de

l'échantillon). C'est pourquoi, de ce point de vue, l'aire du pic est un paramètre analytique plus satisfaisant que la hauteur du pic.

B.4.3 Etalonnage à l'aide de solutions connues

La méthode la plus directe d'analyse quantitative par chromatographie consiste à préparer une série de solutions étalons dont la composition est proche de la solution inconnue. A partir des chromatogrammes des solutions étalons, on établit un graphique des aires des pics en fonction de leur concentration. Il faut fréquemment renouveler l'étalonnage pour obtenir la meilleure précision possible (la source d'erreur la plus importante en chromatographie est essentiellement due à la vitesse d'injection et au volume d'injection. Ce dernier est souvent de l'ordre du microlitre et la reproductibilité est difficile et présente une grande incertitude : plusieurs pourcents dans certains cas.)

B.4.4 Etalonnage à l'aide d'un étalon interne

La meilleure précision en chromatographie quantitative s'obtient en utilisant des étalons internes, car on minimise ainsi les incertitudes introduites par l'injection de l'échantillon, la vitesse de l'écoulement et les variations d'état de la colonne. Dans cette méthode, une quantité soigneusement mesurée d'un étalon interne (constitué d'une substance non présente dans le mélange à analyser) est introduite dans chaque étalon et dans chaque échantillons ; le rapport de l'aire du pic du soluté analysé à l'aire de l'étalon interne constitue le paramètre analytique. Pour que cette méthode fournisse de bons résultats, il faut que le pic de l'étalon interne soit bien séparé des pics de tous les autres constituants présents dans l'échantillon, mais il doit être proche du pic du soluté analysé. L'utilisation d'un étalon interne bien adapté peut conduire à des précisions relatives de 0,5 % à 1 %.

B.5 Réglages de l'appareil utilisés dans cette étude

Le chromatographe Alliance nous permet de choisir onze profils de gradients. Ils sont décrits dans la Figure B-5.

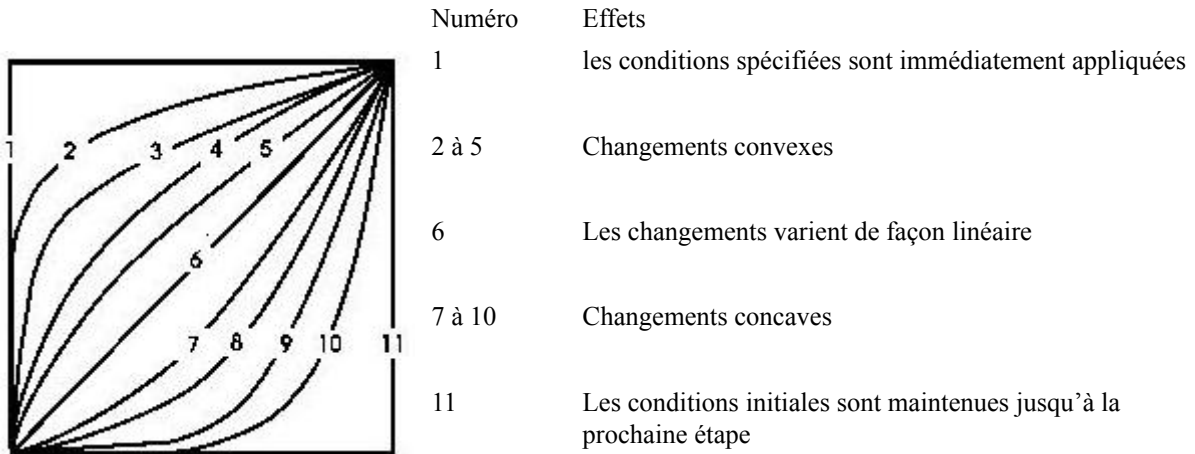


Figure B-5: Profils de gradient

Dans cette étude, les conditions d'élution utilisées sont présentées dans la Figure B-6. La vitesse d'élution (noté *Flow* dans la Figure B-6) est de 1,0 ml.min⁻¹. Les solvant B et C sont respectivement l'acide sulfurique et l'acétonitrile. Le mode de dégazage choisi est le mode normal. L'option *Curve* décrit le profil de gradient utilisé au cours de l'analyse.

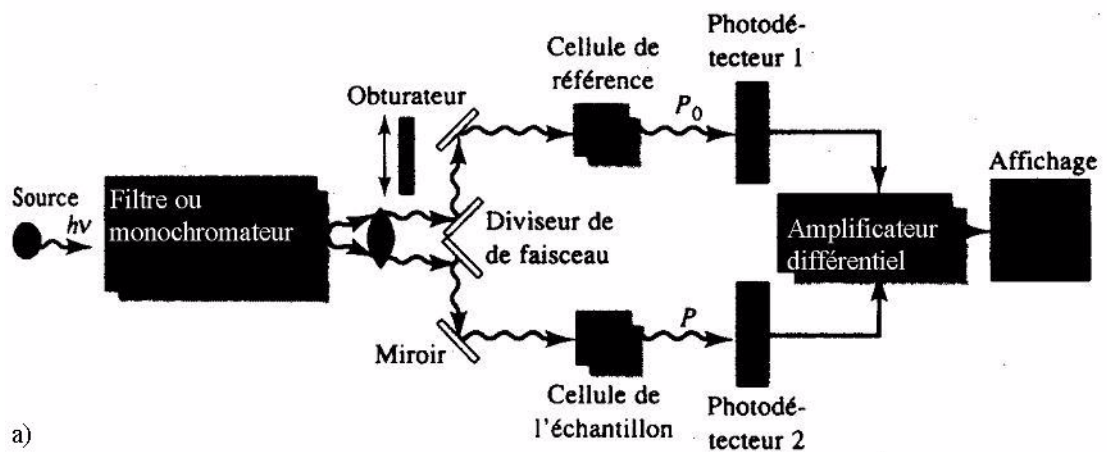
General	Degas	Events	Flow	Temperature	Solvents	Channel
Pressure Limits						
High Limit (psi)		3000,0		Low Limit (psi)		0,0
Programmed Flow						
Pump Mode				Accelerate to 10,0 mL/min in:		
Gradient				2,00 min (5,00 ml/min/min)		
Time	Flow	%A	%B	%C	%D	Curve
1	1,000	0,0	100,0	0,0	0,0	
2	10,00	0,0	60,0	40,0	0,0	6
3	25,00	0,0	30,0	70,0	0,0	6
4	30,00	0,0	0,0	100,0	0,0	6
5	60,00	0,0	0,0	100,0	0,0	1
6	61,00	100,0	0,0	0,0	0,0	1

Figure B-6: Conditions d'élution

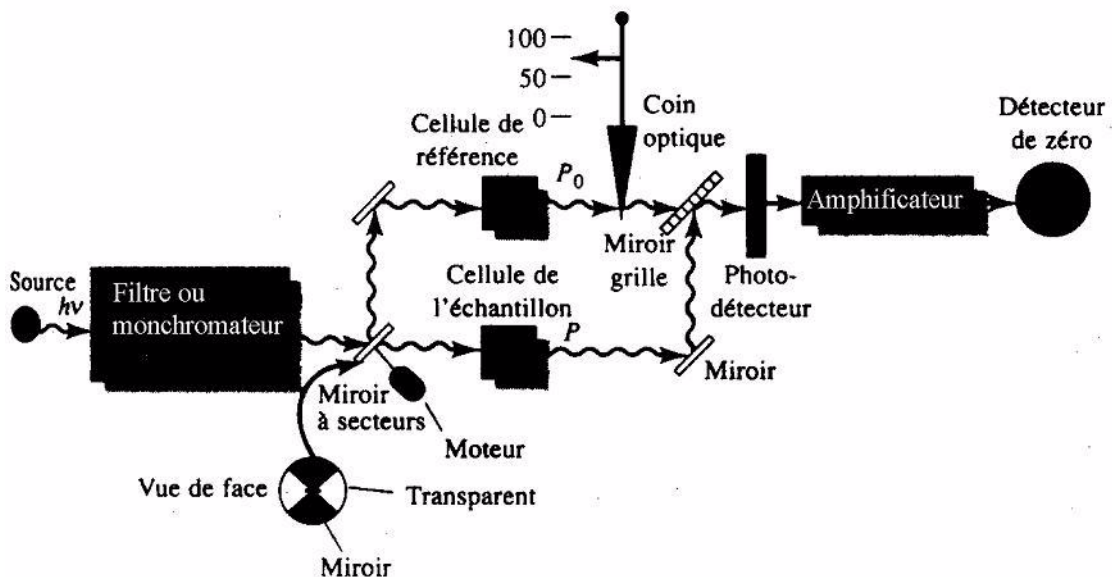
Annexe C: Spectrophotométrie

C.1 Appareillage

La Figure C-1 représente les modèles de photomètres et spectrophotomètres double faisceau.



a)



b)

a) modèle avec faisceaux séparés dans l'espace

a) modèle avec faisceaux séparés dans le temps

Figure C-1: Modèles de photomètres et spectrophotomètres à double faisceau [145].

De tels appareils existent pour la mesure d'absorption, d'émission et de fluorescence. Ces ils sont constitués d'une source de rayonnement, d'un filtre ou d'un monochromateur comme sélecteur de longueur d'onde, d'un dédoublement de faisceau, de cellules placées dans les trajets des faisceaux, d'un détecteur, d'un amplificateur de signal et d'un dispositif d'affichage.

La séparation du faisceau peut se faire de deux façon différente : dans l'espace (Figure C-1a) et dans le temps (Figure C-1b)

Appareil à double faisceau dans l'espace : les deux faisceaux sont formés dans l'espace par un miroir en forme de V (diédrique) appelé un diviseur de faisceau. Le faisceau traverse la solution de référence jusqu'à un photodétecteur tandis que le second traverse l'échantillon jusqu'à un second photodétecteur apparié au premier. Les deux signaux de sortie sont amplifiés et leur rapport (ou le log de leur rapport) est déterminé électroniquement et affiché par les dispositifs de lecture.

Appareil à double faisceau dans le temps : les deux faisceaux sont séparés dans le temps par un miroir à secteurs tournant qui dirige le faisceau entier alternativement à travers la cellule de l'échantillon de référence et la cellule de l'échantillon. Les impulsions de rayonnement sont recombinaées par un autre miroir à secteurs qui transmet une impulsion et réfléchit l'autre vers le détecteur. Comme le montre en vue de face la Figure C-1b, le miroir à secteurs entraînés par un moteur est divisé en quartiers alternativement réfléchissants et transparents. Les parties réfléchissantes sont maintenues à l'aide de cadres métalliques noircis qui interrompent périodiquement le faisceau et l'empêche d'atteindre le détecteur. Le circuit du détecteur est programmé pour utiliser les intervalles de non-exposition à ses réglages de courant d'obscurité.

Les appareils à double faisceau offrent l'avantage de compenser la plupart des fluctuations à court terme du signal rayonnant de la source ainsi que la dérive du détecteur et de l'amplificateur. Ils compensent également les importantes variations d'intensité de la source en fonction de la longueur d'onde. En outre, le modèle à double faisceau se prête bien à l'enregistrement en continu des spectres de transmittance ou d'absorbance.

C.2 Grandeurs mesurées

C.2.1 Transmittance et absorbance

Habituellement la transmittance et l'absorbance ne peuvent pas être directement mesurée parce que la solution étudiée doit être contenue dans un récipient transparent, ou cellule. Il se produit des réflexions aux deux interfaces air-paroi ainsi qu'aux deux interfaces paroi-solution. Il en résulte une atténuation appréciable du faisceau. Des atténuations supplémentaires du faisceau peuvent résulter de la diffusion de la lumière par de grosses molécules et parfois de l'adsorption par les parois du récipient (Figure C-2). Pour compenser ces effets, on compare généralement la puissance d'un faisceau émergent de la solution échantillon à celle d'un faisceau qui traverse une cellule identique remplie du solvant seul.

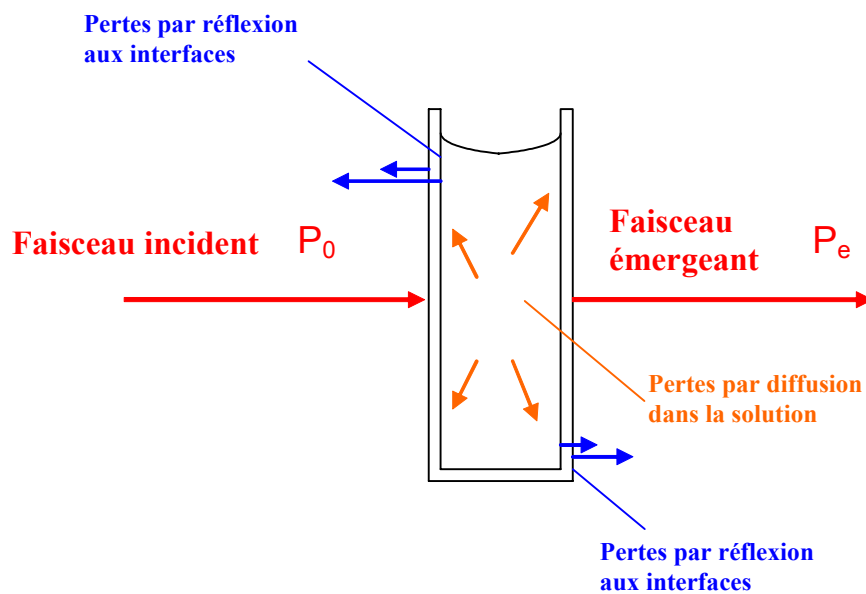


Figure C-2: Pertes par réflexion et par diffusion

On obtient ainsi des transmittance et des absorbances expérimentales très proches des valeurs réelles grâce à l'Equation C-1:

$$T = \frac{P_{\text{solution}}}{P_{\text{solvant}}} = \frac{P_e}{P_0} \quad (\text{Equation C-1})$$

L'absorbance du milieu est définie par l'Equation C-2:

$$A = -\log T = \log \left(\frac{P_{\text{solvant}}}{P_{\text{solution}}} \right) = \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Equation C-2})$$

C.2.2 Loi de Lambert-Beer

Elle est définie par l'Equation C-3.

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{Equation C-3})$$

avec l : longueur du trajet d'absorption dans le milieu

C : concentration de l'échantillon

ε : adsorptivité molaire

C.2.3 Limitation de la loi de Lambert-Beer

La loi de Beer ne décrit correctement les propriétés d'adsorption que pour des solutions dilués, et en ce sens, elle est une loi limite. Aux concentrations élevées (généralement $> 0.01\text{M}$), la distance moyenne entre les espèces responsables de l'adsorption est réduite au point que chaque particule perturbe la distribution de charge de ses voisines. Cette interaction peut modifier la capacité des particules à adsorber une longueur d'onde donnée au rayonnement. Comme l'interaction dépend de la concentration, l'existence de ce phénomène entraîne des écarts à la relation entre l'absorbance et la concentration.

C.3 Réglages du spectrophotomètre utilisés dans cette étude

Le spectrophotomètre utilisé lors de cette étude est fabriqué par Perkin Elmer (modèle Lambda 900; Norwalk, Connecticut, U.S.A.). Il est piloté par le logiciel UV Winlab (version 3.00.03, Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, U.S.A.).

Les solutions de lignosulfonates adsorbent entre 260 et 320 nm. Les réglages du spectrophotomètre UV utilisés lors de l'analyse des solutions de lignosulfonates sont décrits dans les Figures C-3 et C-4. Ils ont été choisis de façon à obtenir la meilleure résolution possible pour un temps d'analyse le plus court possible.

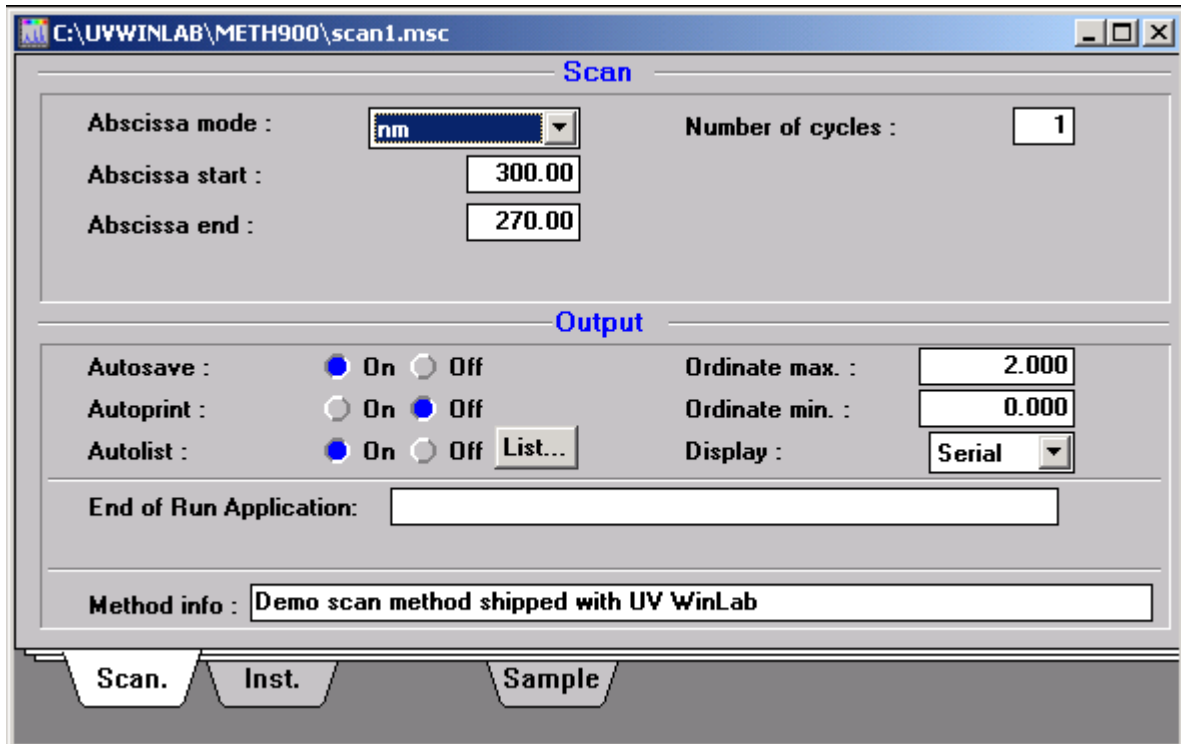


Figure C-3: Gamme de longueurs d'onde utilisé lors de l'analyse

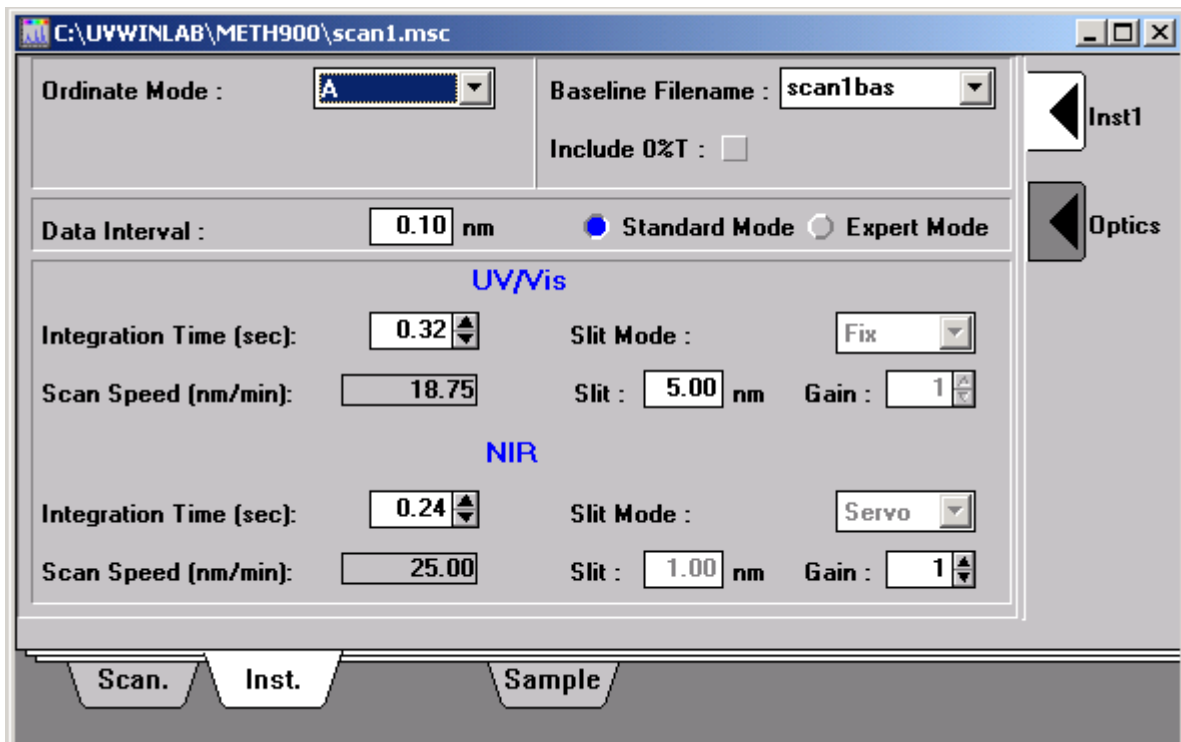
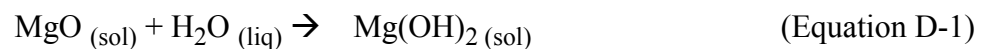


Figure C-4: Optimisation de la résolution du spectromètre UV

Annexe D: Hydratation du MgO

D.1 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium

Considérons une particule d'oxyde de magnésium. Au contact de NaOH (0,01M), l'oxyde de magnésium se transforme en hydroxyde de magnésium selon l'équation D-1 :



En supposant que la transformation se fasse de façon homogène sur toute la surface de la particule et que l'oxyde de magnésium ne se dissout pas dans la solution, il est possible de d'évaluer l'épaisseur de la couche d'hydroxyde formée.

En approximant la particule à une particule sphérique de rayon R et en supposant la réaction homogène en tout point de la particule, la particule peut se représenter selon la Figure D-1.

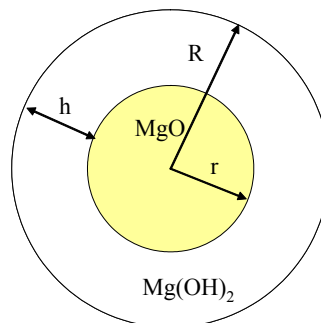


Figure D-1: Représentation d'un particule d'oxyde de magnésium après contact avec NaOH (0,01M): une couche d'hydroxyde de magnésium poreux se forme à la surface de la particule.

Par thermogravimétrie, il est possible d'évaluer la fraction massique d'hydroxyde de magnésium formé à la suite du traitement dans NaOH (0,01M). Les valeurs mesurées sont données dans la Table 4-7 du chapitre 4.

A l'aide de ces valeurs et en considérant que la la vitesse de formation de la couche d'hydratation est constante , il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'hydroxyde formé selon les hypothèses précédemment énoncées.

D.1.1 Estimation de la masse volumique de la particule.

Afin de calculer l'épaisseur de la couche, il est tout d'abord nécessaire d'estimer la masse volumique de la particule, ρ_p .

En considérant toutes les couches sphériques, le volume total de la particule peut s'écrire selon l'Equation D-2:

$$V_p = V_{MgO} + V_{Mg(OH)_2} + V_{pore} = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{m_{MgO}}{\rho_{MgO}} + \frac{m_{Mg(OH)_2}}{\rho_{Mg(OH)_2}} + V_{pore} \quad (\text{Equation D-2})$$

En divisant les deux membres de l'équation par la masse de la particule, on obtient:

$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{m_{MgO}}{m_p} \times \frac{1}{\rho_{MgO}} + \frac{m_{Mg(OH)_2}}{m_p} \times \frac{1}{\rho_{Mg(OH)_2}} + \frac{V_{pore}}{m_p} \quad (\text{Equation D-3})$$

En connaissant la fraction massique d'hydroxyde de magnésium, f_m , on peut calculer la fraction massique d'oxyde de magnésium, on obtient alors:

$$\frac{1}{\rho_p} = (1 - f_m) \times \frac{1}{\rho_{MgO}} + f_m \times \frac{1}{\rho_{Mg(OH)_2}} + \frac{V_{pore}}{m_p} \quad (\text{Equation D-4})$$

La masse volumique de la particule peut donc s'écrire:

$$\rho_p = \left[(1 - f_m) \times \frac{1}{\rho_{MgO}} + f_m \times \frac{1}{\rho_{Mg(OH)_2}} + \frac{V_{pore}}{m_p} \right]^{-1} \quad (\text{Equation D-5})$$

La porosité de la couche hydratée est mesurée par adsorption d'azote à l'aide de l'appareil ASAP 2010. Cet appareil mesure le volume des pores par masse de poudre. Le résultat donné correspond à $P_{ASAP} = V_{pore} / m_p$.

on obtient donc:

$$\rho_p = \left[(1 - f_m) \times \frac{1}{\rho_{\text{MgO}}} + f_m \times \frac{1}{\rho_{\text{Mg(OH)}_2}} + P_{\text{ASAP}} \right]^{-1} \quad (\text{Equation D-6})$$

D.1.2 Estimation de la masse volumique de la phase hydratée.

Afin de calculer l'épaisseur de la couche, il est également nécessaire d'estimer la masse volumique de la phase hydratée, ρ_{ph} . Nous considérerons que la masse de la phase hydratée correspond à la masse d'hydroxyde de magnésium formé. ρ_{ph} peut s'écrire selon l'Equation D-7.

$$\rho_{\text{ph}} = \frac{m_{\text{Mg(OH)}_2}}{V_{\text{Mg(OH)}_2} + V_{\text{pore}}} = \frac{m_{\text{Mg(OH)}_2}}{\frac{m_{\text{Mg(OH)}_2}}{\rho_{\text{Mg(OH)}_2}} + V_{\text{pore}}} \quad (\text{Equation D-7})$$

D.1.3 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium

La masse totale de la particule peut s'écrire selon l'équation D-8:

$$m_p = m_{\text{MgO}} + m_{\text{ph}} = \rho_{\text{MgO}} V_{\text{MgO}} + \rho_{\text{ph}} \quad (\text{Equation D-8})$$

En considérant que les différents couches ont une forme sphérique, on obtient:

$$\rho_p \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \rho_{\text{MgO}} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) + \rho_{\text{ph}} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 - \frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (\text{Equation D-9})$$

$$(\rho_{\text{MgO}} - \rho_{\text{ph}}) \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = (\rho_p - \rho_{\text{ph}}) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \quad (\text{Equation D-10})$$

donc le rayon de la couche d'oxyde de magnésium peut s'écrire selon l'équation D-11.

$$r = \sqrt[3]{\frac{(\rho_p - \rho_{\text{ph}})}{(\rho_{\text{MgO}} - \rho_{\text{ph}})} R^3} = R \sqrt[3]{\frac{(\rho_p - \rho_{\text{ph}})}{(\rho_{\text{MgO}} - \rho_{\text{ph}})}} \quad (\text{Equation D-11})$$

Donc, l'épaisseur de la couche d'hydroxyde peut s'écrire selon l'équation D-12.

$$h = R - r = R \left(1 - \sqrt[3]{\frac{(\rho_p - \rho_{\text{ph}})}{(\rho_{\text{MgO}} - \rho_{\text{ph}})}} \right) \quad (\text{Equation D-12})$$

A partir des résultats thermogravimétriques, des distributions de tailles des particules présentés au Chapitre 4, des résultats des distributions des pores données dans la section D.2 et de l'Equation D-12, nous avons évalué l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium, qui s'est formé dans NaOH (0.01M) après différents temps de contact.

D.1.4 Exemples de calculs

La couche de la phase hydratée est effectuée pour le MagChem P98, comme nous l'avons reçu. Cette poudre présente un pourcentage d'hydroxyde de magnésium de 0,55%, une porosité totale de 0,004523 cm³.g⁻¹. Il est donc possible d'évaluer l'épaisseur de la couche d'hydratation en fonction du rayon de la particule.

Pour les calculs ont été effectués pour un gramme de poudre. nous connaissons donc les données suivantes:

$$\rho_{\text{MgO}} = 3,59 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,36 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$m_{\text{MgO}} = 0,9945 \text{ g}$$

$$m_{\text{Mg(OH)}_2} = 0,0055 \text{ g}$$

$$V_{\text{pore}} = 0,004523 \text{ cm}^3$$

D.1.4.1 Calcul de la masse volumique de la particule

La masse volumique de la particule est évaluée à l'aide de l'Equation D-6.

$$\rho_p = \left[(1 - f_m) \times \frac{1}{\rho_{\text{MgO}}} + f_m \times \frac{1}{\rho_{\text{Mg(OH)}_2}} + P_{\text{ASAP}} \right]^{-1} \quad (\text{Equation D-6})$$

on obtient alors:

$$\rho_p = \left[(1 - 0,0055) \times \frac{1}{3,59} + 0,0055 \times \frac{1}{2,36} + 0,004523 \right]^{-1} = 3,52 \text{ g.cm}^{-3}$$

D.1.4.2 Calcul de la masse volumique de la phase hydratée

La masse volumique de la particule est évaluée à l'aide de l'Equation D-7.

$$\rho_{\text{ph}} = \frac{m_{\text{Mg(OH)}_2}}{\frac{m_{\text{Mg(OH)}_2}}{\rho_{\text{Mg(OH)}_2}} + V_{\text{pore}}} \quad (\text{Equation D-7})$$

on obtient alors:

$$\rho_{\text{ph}} = \frac{0,0055}{\frac{0,0055}{2,36} + 0,004523} = 0,80 \text{ g.cm}^{-3}$$

D.1.5 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de magnésium

A l'aide de deux résultats précédents, nous pouvons évaluer l'épaisseur de la couche d'hydratation en fonction du rayon de la particule à l'aide de l'équation D-12.

$$h = R - r = R \left(1 - \sqrt[3]{\frac{\rho_p - \rho_{ph}}{\rho_{MgO} - \rho_{ph}}} \right) \quad (\text{Equation D-12})$$

on obtient alors:

$$h = R \left(1 - \sqrt[3]{\frac{3,52 - 0,80}{3,59 - 0,80}} \right) = 0,0084 R \quad (\text{Equation D-12})$$

D.1.6 Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydratation

L'épaisseur de la couche d'hydratation a été calculée pour les deux MgO comme nous les avons reçus et après une heure d'hydratation. Les résultats sont donnés à la Figure D-2 et dans la Table D-1.

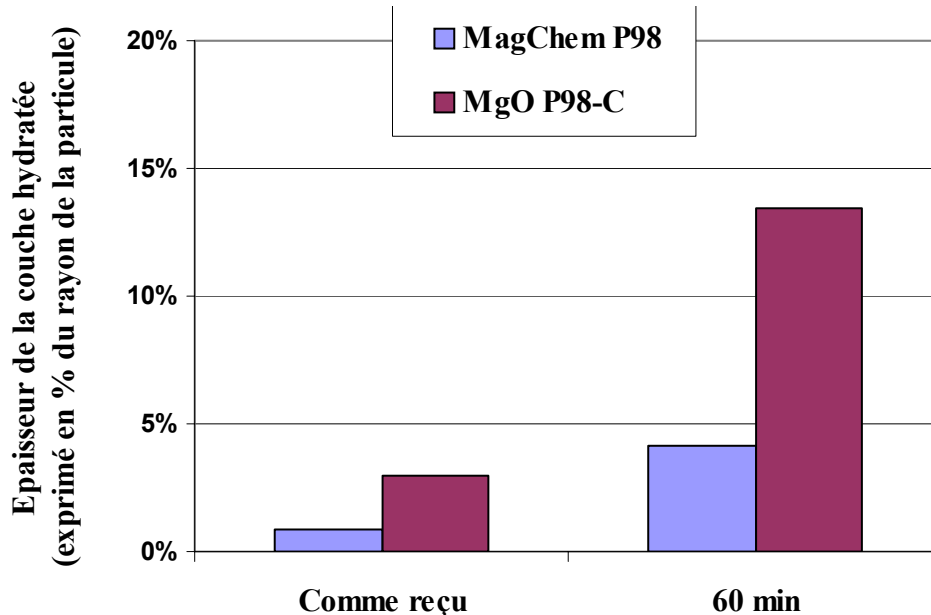


Figure D-2: Estimation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde en fonction du diamètre des particules pour le MagChem P98 et le MgO P98-C après différents temps de contact avec NaOH (0,01M) (exprimé en pourcentage par rapport au rayon de la particule).

Table D-1: Epaisseur de la couche d'hydroxyde au cours du traitement par NaOH (exprimé en pourcentage par rapport au rayon de la particule).

Temps de traitement	Comme reçu	60 min dans NaOH (0,01M)
MagChem P98	0,84	4,11
MgO P98-C	2,97	13,4

L'épaisseur de la couche d'hydroxyde est trois fois plus grande pour les petites particules (MgO P98-C) pour pour les plus grandes (MagChem P98), excepté après 24 h (seulement deux fois plus grande). Une certaine stabilité de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde est observée entre 30 et 60 min.

D.2 Mesure de la porosité de la couche d'hydroxyde

100 g de poudre ont été mis en contact avec 200 ml de NaOH (0,01M). Après une heure de temps contact, la poudre a été filtrée sur des filtres de 0,20 μm et séchée à 65°C.

La surface spécifique et la porosité ouverte des particules ont été déterminée par adsorption d'azote à l'aide d'un système ASAP 2010 (Micromeritics, U.S.A.). Cet appareil mesure une isotherme d'adsorption et de désorption, puis calcule la distribution de taille des pores selon la méthode BJH. Les résultats de surface spécifique sont donnés dans la Table D-2. Excepté pour la MagChem P98 après 60 min de traitement, ces derniers sont similaires aux résultats obtenus à l'aide du système Gemini 2375 présentés à la section 4.1.4.5, page 96.

Table D-2: Surfaces spécifique [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$] des différentes poudres en fonction du traitement.

Poudre	MagChem P98		MgO P98-C	
	Comme reçu	60 min dans NaOH (0,01M)	Comme reçu	60 min dans NaOH (0,01M)
ASAP 2010	0,84	1,84	2,48	7,45
Gemini 2375	0,86	2,74	2,51	7,55

La distribution de taille des pores ouverts sont données aux Figures D-3 à D-6. La taille des pores mesurés varie de 1 à 200 nm (limite de l'appareil) pour les deux poudres.

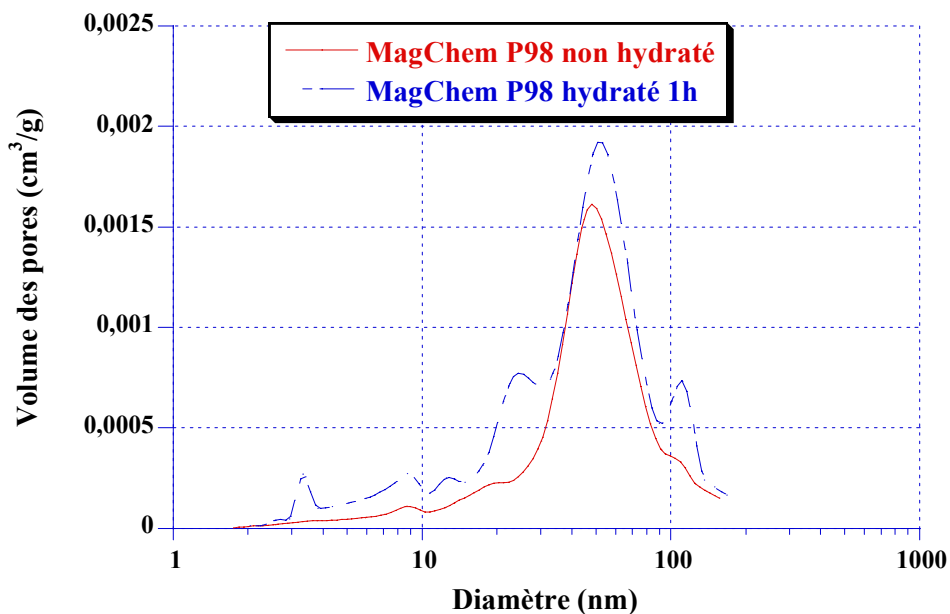


Figure D-3: Distribution de taille de pores du MagChem P98.

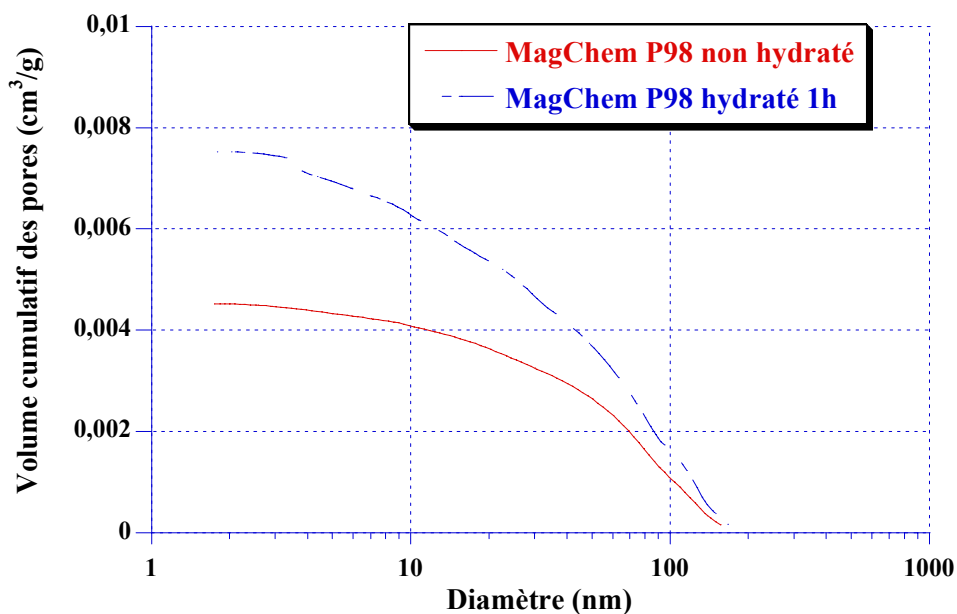


Figure D-4: Volume cumulé des pores du MagChem P98.

Les mesures ASAP montrent que le MgO a une certaine porosité, qui augmente lorsque la poudre est mis en contact avec NaOH (0,01M). Elles montrent également que les distributions de taille des pores du MagChem P98 et du MgO P98-C sont similaires.

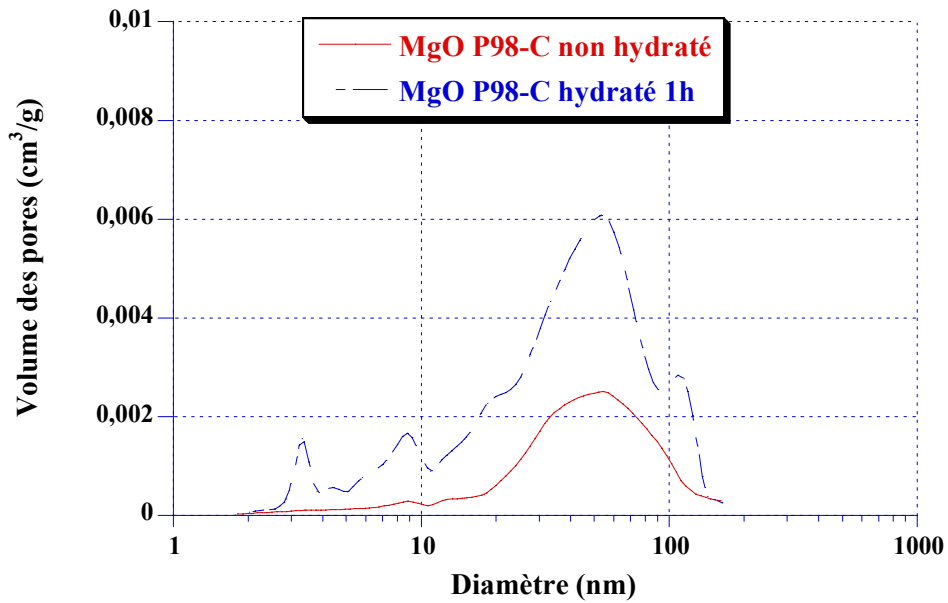


Figure D-5: Distribution de taille des pores du MgO P98-C

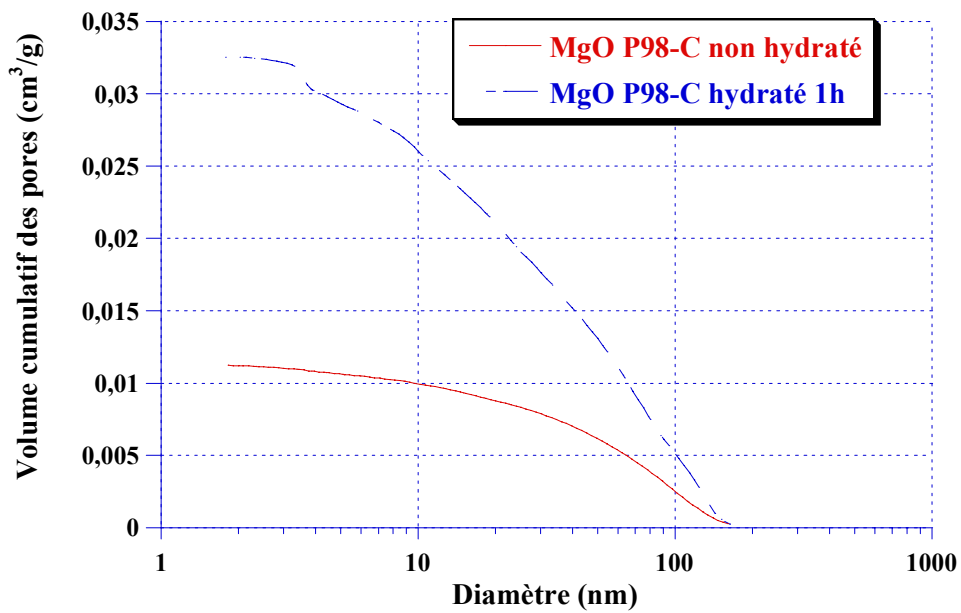


Figure D-6: Volume cumulé des pores du MgO P98-C

Le diamètre moyen des pores est d'environ 65 nm pour le MagChem P98 et d'environ 74 nm pour le MgO P98-C.

Après une heure d'hydratation le volume des pores a augmenté d'environ 66% pour le MagChem P98 et d'environ 189 % pour le MgO P98-C.

Annexe E: Isothermes d'adsorption

Cette annexe regroupe toutes les isothermes d'adsorption des polycarboxylates et des lignosulfonates sur les différentes poudres étudiées. Une isotherme d'adsorption représente la quantité de polymère adsorbé en fonction de la concentration de polymère restant en solution.

Le plateau d'adsorption n'est pas toujours facile à estimer visuellement. Afin de limiter l'erreur due à l'opérateur, les courbes ont été ajustées par la méthode des moindres carrés (à l'aide du logiciel Kaleidagraph v 3.5[®]). Les équations d'ajustement de toutes les isothermes ainsi que les valeurs des plateaux sont données au Chapitre 6, page 123.

Les incertitudes de mesures sont calculées selon le protocole décrit à l'Annexe F, page 305. Pour des raisons de lisibilité, seules les incertitudes d'une seule courbe d'adsorption sont données aux figures.

E.1 Adsorption des polycarboxylates

E.1.1 Adsorption sur le MagChem P98

Les isothermes d'adsorption des polycarboxylates obtenues sur les suspensions de MagChem P98 dans NaOH (0,01M) sont représentées à la Figure E-1.

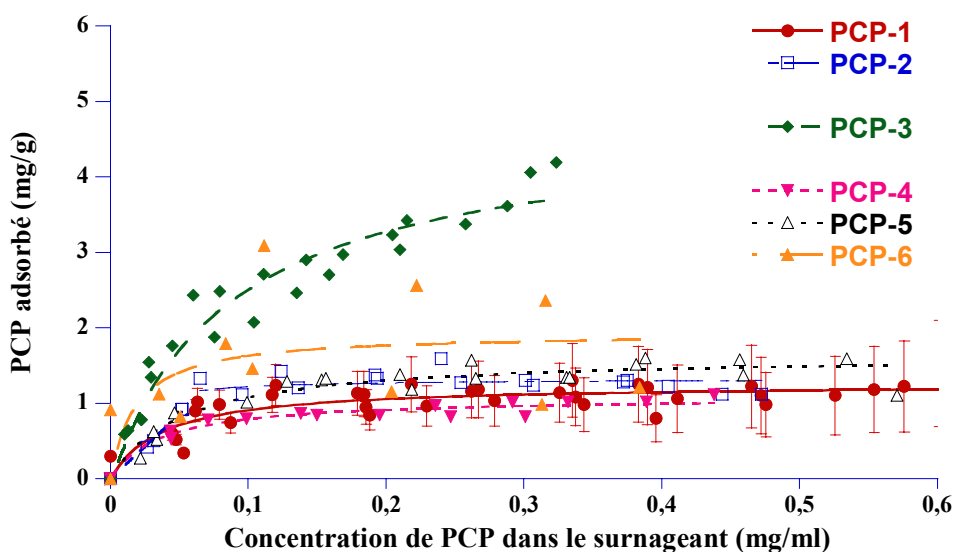


Figure E-1: Isothermes d'adsorption des polycarboxylates sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Pour tous les polycarboxylates, les isothermes d'adsorption ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère étudié.

E.1.2 Adsorption sur le MgO P98-C

Les principaux ions présents dans les suspensions de ciment sont les sulfates, les hydroxydes, les ions Ca^{2+} et Na^+ . Leur influence sur l'adsorption du PCP-5 a été simulée et étudiée sur des suspensions de poudre modèle en ajoutant les différents ions. La composition des différentes solutions étudiées est donnée dans la Table 6-2. Leur force ionique est calculée selon l'Equation 6-3. Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées à la Figure E-2.

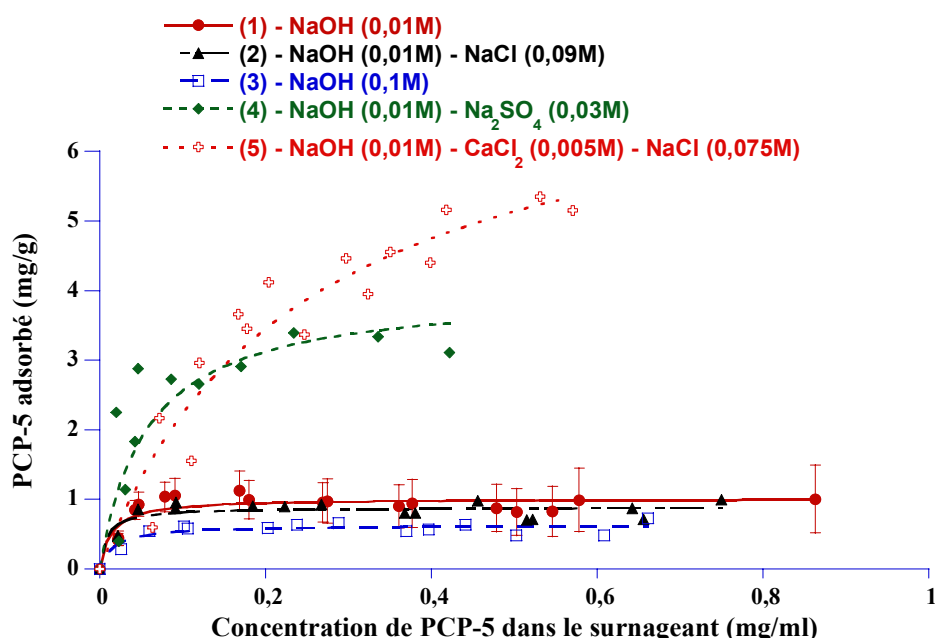


Figure E-2: Isothermes d'adsorption du PCP-5 sur le MgO P98-C dans différentes solutions ioniques de force ionique 0,1M.

Pour les solutions 1, 2, 3 et 4, les isothermes d'adsorption ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction de la composition des solutions étudiées.

Pour la solution 5 à une concentration supérieure à 7 mg/g, la quantité de PCP-5 adsorbé semble augmenter de façon linéaire avec la concentration en PCP-5 dans la solution surnageante.

E.2 Adsorption des lignosulfonates

E.2.1 Adsorption sur le MagChem P98

E.2.1.1 Adsorption dans NaOH (0,01M)

Les isothermes d'adsorption obtenues pour les lignosulfonates sur les suspensions de MagChem P98 dans NaOH (0,01M) sont données à la Figure E-3.

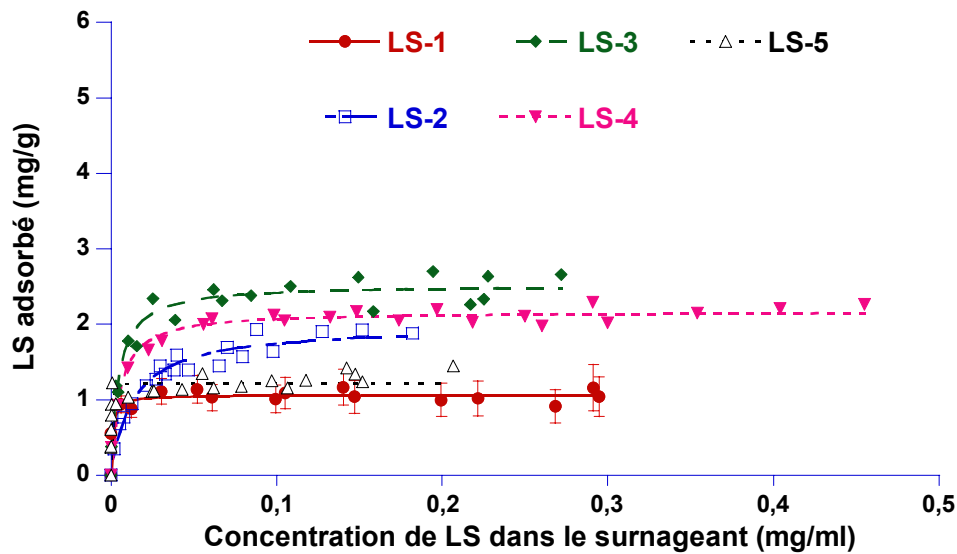


Figure E-3: Isothermes d'adsorption des lignosulfonates sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

Pour tous les lignosulfonates, les isothermes d'adsorption ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction du polymère étudié.

E.2.1.2 Adsorption dans la «Soupe».

Cette étude n'a été réalisée que pour deux lignosulfonates: le LS-3 et le LS-5. Les isothermes d'adsorption respectives des deux polymères sont données en Figures E-4 et E-5.

Pour les deux lignosulfonates, l'isotherme d'adsorption obtenue dans NaOH (0,01M) est donnée dans la figure comme référence. Elle permet de montrer plus facilement l'effet des ions présents dans la solution sur l'adsorption des polymères.

Pour les deux polymères, les deux isothermes d'adsorption présentent la même allure: la quantité de lignosulfonate adsorbé augmente jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Sa valeur varie en fonction de la solution étudiée.

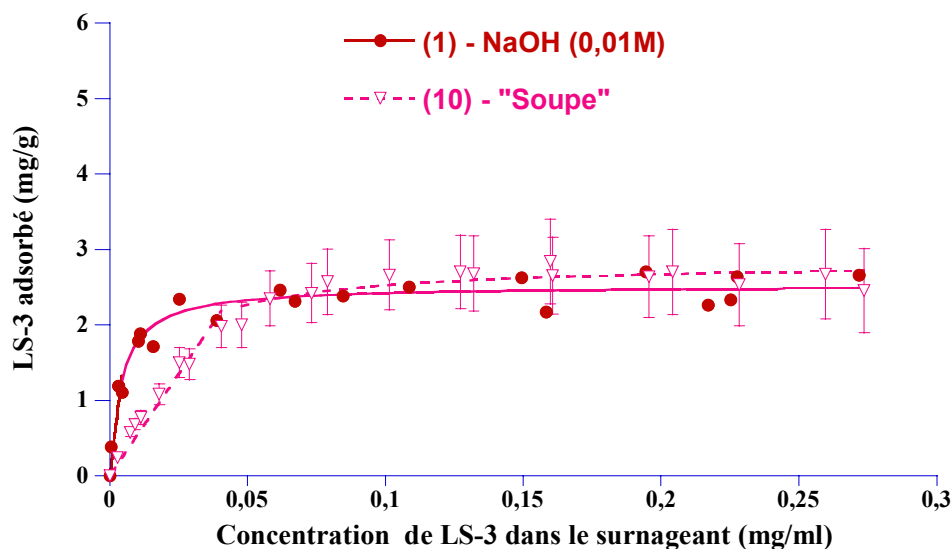


Figure E-4: Isothermes d'adsorption du LS-3 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

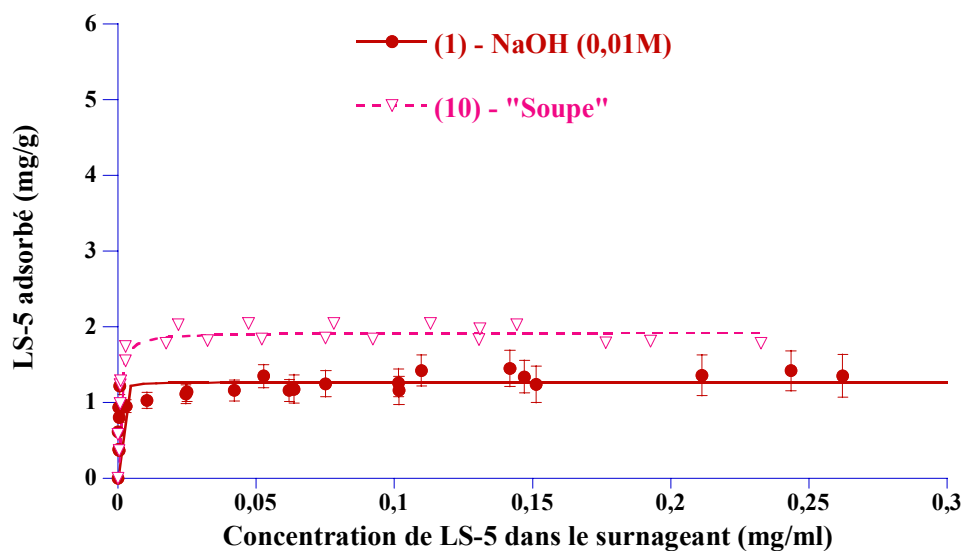


Figure E-5: Isothermes d'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

E.2.1.3 Influence de la température

Les isothermes d'adsorption du LS-5 ont été mesurées sur des suspensions de MagChem P98 dans NaOH (0,01M) pour trois températures différentes: 13,5, 25 et 40°C. Les résultats sont donnés à la Figure E-6. Les trois isothermes ont la même allure: la quantité adsorbée augmente jusqu'à un plateau, dont la valeur varie en fonction de la température étudiée.

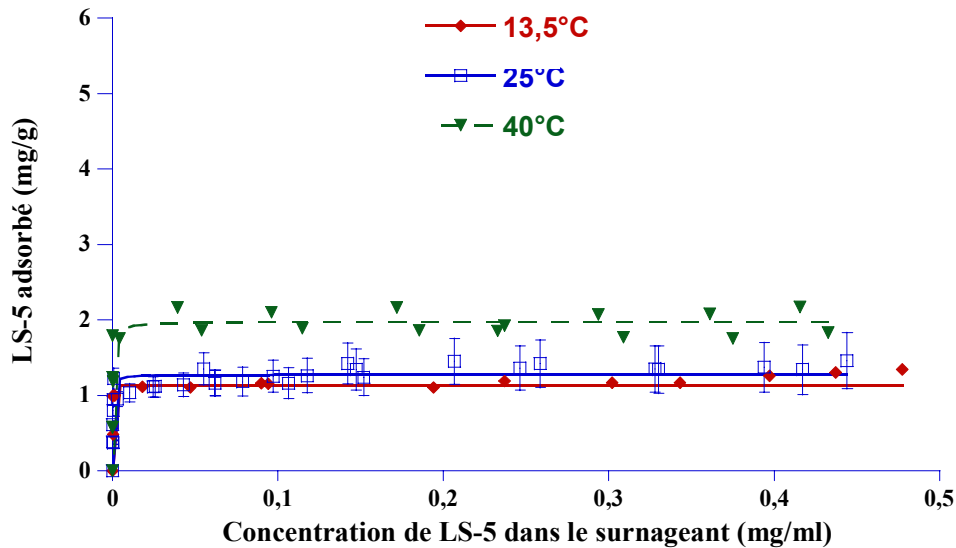


Figure E-6: Influence de la température sur l'adsorption du LS-5 sur le MagChem P98 dans NaOH (0,01M).

E.2.2 Adsorption sur le MgO P98-C

Comme pour les polycarboxylates, l'influence des principaux ions présents dans les suspensions de ciment a été étudiée sur des suspensions de poudre modèle en ajoutant différents ions. La composition des différentes solutions étudiées est donnée dans la Table 6-7. Leur force ionique est calculée selon l'Equation 6-3.

E.2.2.1 Adsorption dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe»

L'adsorption du LS-3 et du LS-5 dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe» a également été étudiée sur le MgO P98-C. Les isothermes d'adsorption de ces deux polymères dans ces solutions sont données respectivement aux Figures E-7 et E-8.

Pour les deux polymères, l'isotherme d'adsorption se décompose en deux parties linéaires et ne présente pas de plateau d'adsorption.

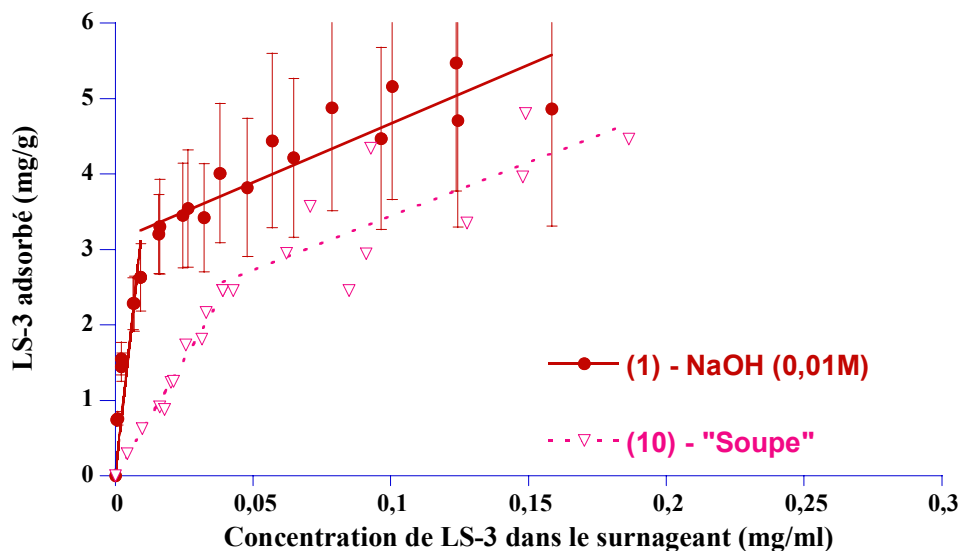


Figure E-7: Isothermes d'adsorption du LS-3 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) et dans la «Soupe».

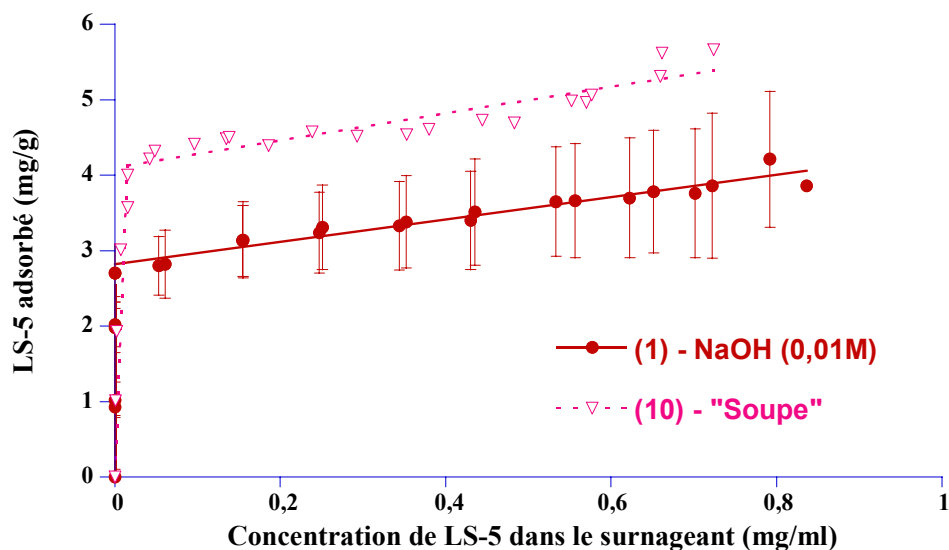


Figure E-8: Isothermes d'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C dans NaOH (0,01M) et dans la «soupe».

E.2.2.2 Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée à l'aide des solutions (1), (2) et (3). Les solutions (1) et (2) ont un pH identique ($\text{pH} = 12$) mais une force ionique différente respectivement de 0,01 et de 0,1 mol.l^{-1} . Les solutions (2) et (3) ont une force ionique similaire (0,1 mol.l^{-1}) mais un pH différent (respectivement de 12 et de 13).

Les isothermes d'adsorption du LS-5 dans ces solutions sont données à la Figure E-9. Elles se décomposent en deux parties linéaires et ne présente pas de plateau d'adsorption.

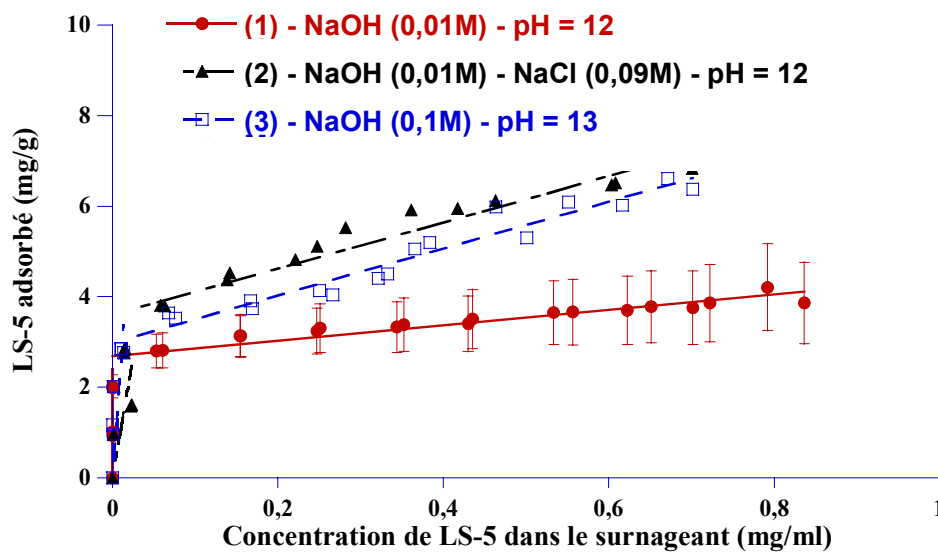


Figure E-9: Influence du pH sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C.

E.2.2.3 Influence des ions calcium

L'influence du calcium a été étudiée à l'aide des solutions ioniques (6) et (8). Ces deux solutions ont une teneur en ions calcium similaires mais une force ionique différente (celle de (6) est de $0,102 \text{ mol.l}^{-1}$ et celle de (8) de $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$).

Les isothermes d'adsorption du LS-5 sont données à la Figure E-10. Les deux isothermes obtenues se décomposent en deux parties linéaires et ne présentent pas de plateau d'adsorption.

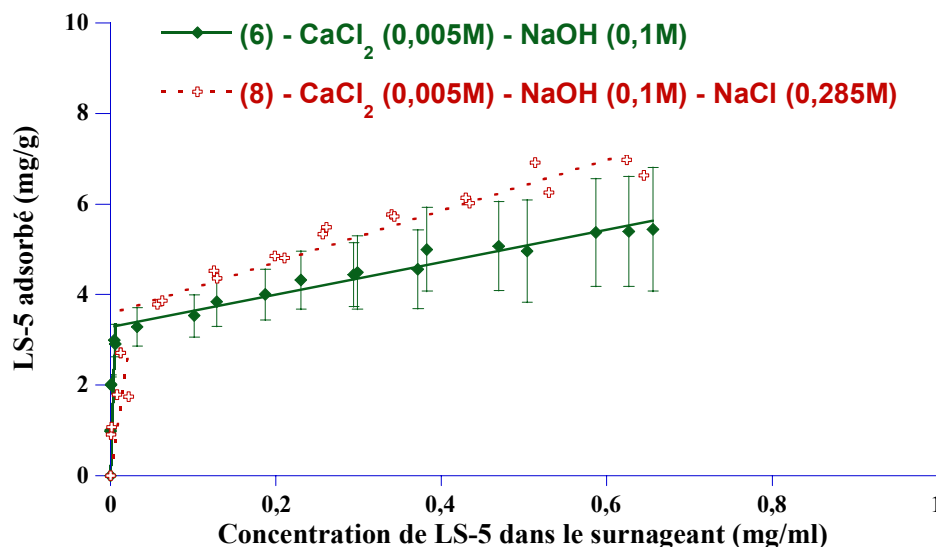


Figure E-10: Influence des ions calcium sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C

E.2.2.4 Influence des ions sulfates et des ions calcium.

L'influence des ions sulfates et calcium sur l'adsorption du LS-5 a été étudiée à l'aide des solutions ioniques (7), (8) et (9). Chacune de ces solutions a une composition différente: une solution contient des ions sulfates, une autre des ions calcium et la dernière ne contient ni ions sulfates ni ions calcium. Cependant ces trois solutions ont un point commun: elles ont la même force ionique ($0,4 \text{ mol.l}^{-1}$).

Les courbes d'adsorption obtenues sont données à la Figure E-11. Les isothermes obtenues se décomposent en deux parties linéaires et ne présentent pas de plateau d'adsorption.

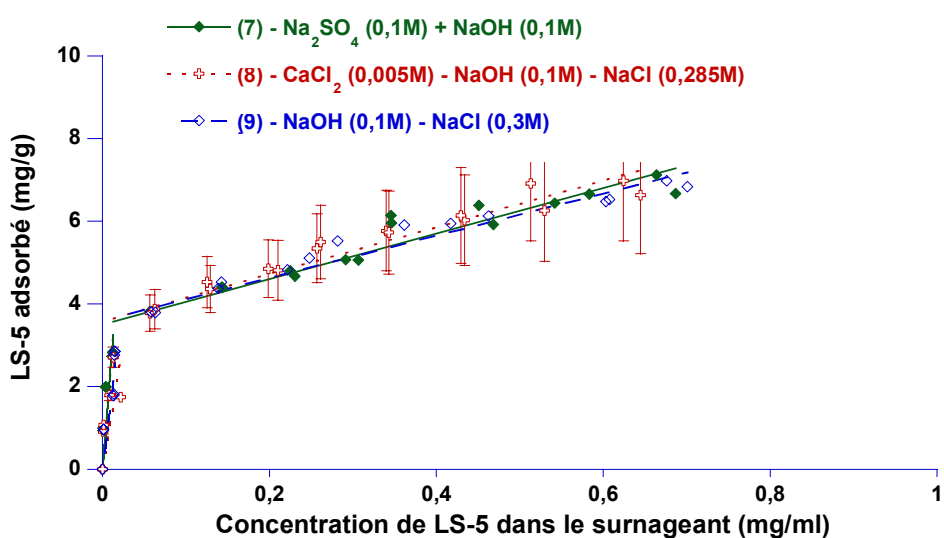


Figure E-11: Influence des ions calcium et sulfates sur l'adsorption du LS-5 sur le MgO P98-C

E.2.3 Adsorption sur les ciments et les sous-produits industriels

L'adsorption des lignosulfonates sur les ciments et les sous-produits industriels n'a été étudiée que pour le LS-5.

E.2.3.1 Ciments

L'adsorption du LS-5 a été étudié sur deux ciment différents: le PC Cauldon, ciment Portland de composition moyenne, et le PC Dunbar, ciment portland à faible teneur en alcalis.

Les courbes d'adsorption sont données à la Figure E-12. Les deux isothermes obtenues se décomposent en deux parties linéaires et ne présentent pas de plateau d'adsorption.

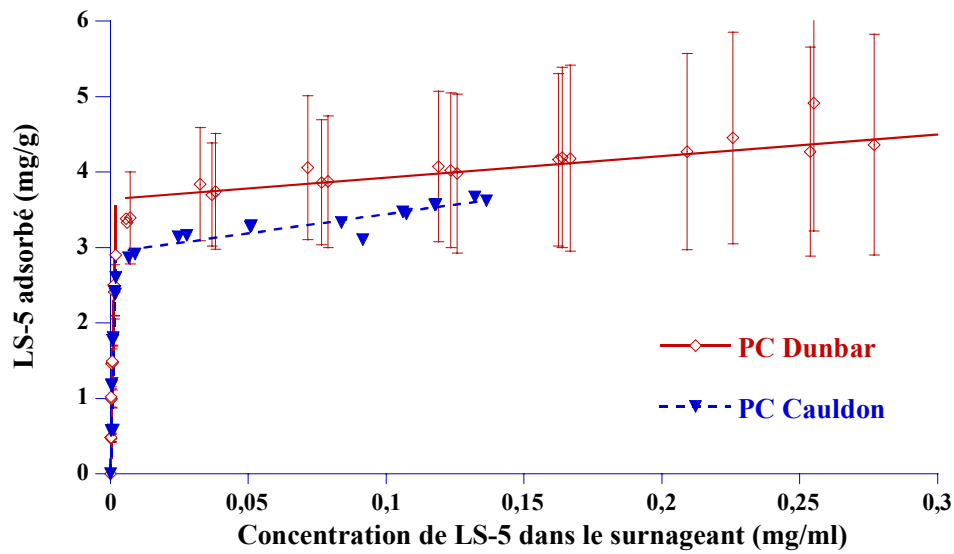


Figure E-12: Isothermes d'adsorption du LS-5 sur les ciments Caudon et Dunbar dans l'eau ultrapure.

E.2.3.2 Adsorption sur la cendre volante (FA)

L'adsorption du LS-5 a été mesurée sur la cendre volante dans NaOH (0,01M). L'isotherme d'adsorption obtenue est donnée à la Figure E-13. Elle se décompose en deux parties linéaires et ne présente pas de plateau d'adsorption.

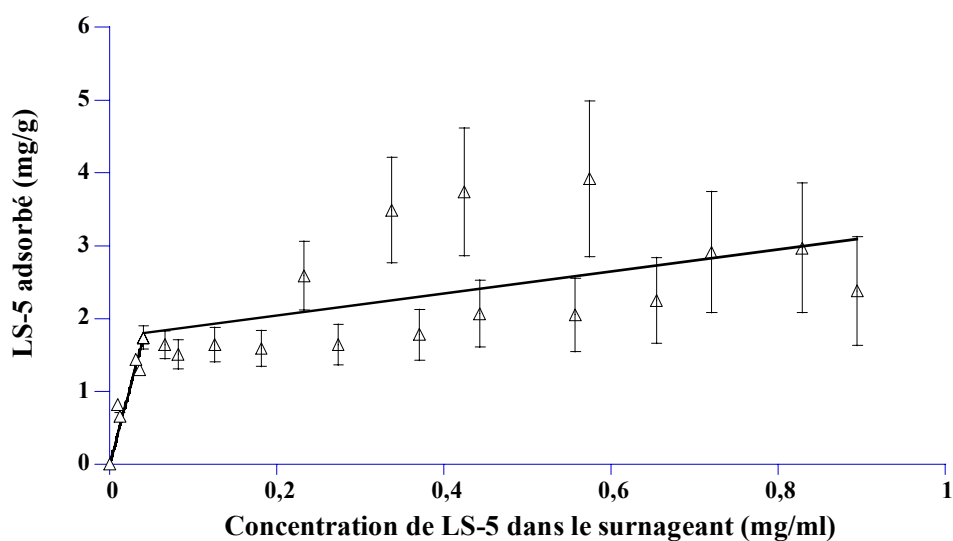


Figure E-13: Isotherme d'adsorption du LS-5 sur la cendre volante (FA) dans NaOH (0,01M)

E.2.3.3 Adsorption sur la fumée de silice (SF)

L'adsorption du LS-5 a finalement été étudiée sur la fumée de silice dans NaOH (0,01M). L'isotherme d'adsorption est donnée à la Figure E-14. Elle se décompose en deux parties linéaires et ne présente pas de plateau d'adsorption.

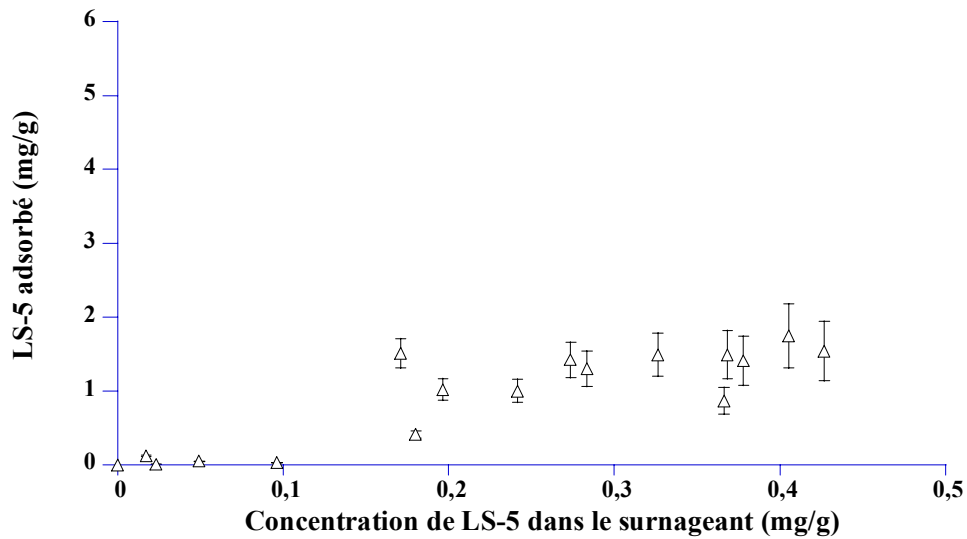


Figure E-14: Isotherme d'adsorption du LS-5 sur la fumée de silice dans NaOH (0,01M).

Annexe F: Calcul des incertitudes

Toutes les incertitudes ont été calculées selon le Guide Eurachem/CITAC [146]. Ce guide peut être téléchargé à l'adresse : http://www.lne.fr/fr/services_ligne/publications.shtml

F.1 Préparation des solutions

La concentration des composés dans une solution se calcule selon l'Equation F-1.

$$C_x = \frac{n_x}{V} = \frac{n_x p_x}{VM_x} \quad \text{(Equation F-1)}$$

Avec: C_x : concentration du composé x.

n_x : nombre de mole du composé x.

m_x : masse du composé x.

M_x : masse molaire du composé x.

p_x : pureté du composé x.

V: volume de la solution.

L'incertitude sur la concentration de x va dépendre des incertitudes sur la masse pesée, de la pureté du composé et du volume mesuré de solution. On considérera qu'il n'y a pas d'incertitude sur la masse molaire du composé, M_x .

F.1.1 Incertitudes sur la pureté du composé, p_x

Dans les solutions préparées pour cette étude, nous utilisons les produits suivants, dont la pureté est donnée par les fabricants:

NaOH: 99% minimum

NaCl: 99,5% minimum

Na₂SO₄: 99,5% minimum

CaSO₄, 2 H₂O: 99% minimum

N'ayant pas d'information sur l'incertitude, on supposera que la pureté des produits varie au maximum de $\pm 0,5\%$. On obtient alors:

NaOH: $0,990 \pm 0,005$

NaCl: $0,995 \pm 0,005$

Na₂SO₄: $0,990 \pm 0,005$

CaSO₄, 2 H₂O: $0,990 \pm 0,005$

On suppose que sa distribution est rectangulaire donc on obtient pour la pureté une incertitude de type $u(p)$. Elle peut s'écrire selon l'Equation F-2.

$$u(p) = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,0029 \quad (\text{Equation F-2})$$

F.1.2 Incertitudes sur la masse pesée de composé x, m_x

Au cours de la préparation des solutions, les différents composés sont pesés sur une balance d'une précision à 0,0001 près. L'erreur maximale sera considérée comme égale à 0,001 g.

F.1.3 Incertitude sur la masse molaire, M_x .

Les incertitudes sur les mesures de volume sont influencées par trois composantes: l'étalonnage, la répétabilité et l'effet de température.

F.1.3.1 Etalonnage

L'incertitude sur l'étalonnage du volume d'une fiole jaugée est indiquée par le constructeur. Par exemple, l'incertitude est de $\pm 0,3$ ml pour une fiole d'une litre de classe A.

N'ayant pas d'autre information sur cette incertitude, on calcule l'incertitude type en supposant que la distribution est triangulaire. L'incertitude ainsi obtenue est calculée selon l'Equation F-3.

$$\frac{0,6}{\sqrt{6}} = 0,12 \text{ ml} \quad (\text{Equation F-3})$$

F.1.3.2 Incertitude sur la répétabilité

Une série de 10 remplissages d'une fiole d'un litre a donnée un écart-type de 0.13 ml. On peut utiliser cette valeur comme incertitude type.

F.1.3.3 Incertitude sur la température

D'après le fabricant, la fiole a été étalonnée à une température de 20°C. La température du laboratoire est de 22°C et varie d'au maximum de 5°C. La variation de température est donc d'au maximum de 7°C.

L'incertitude est donc calculée à l'aide du coefficient de dilatation de l'eau ($2,1 \times 10^{-4}$) et est déterminée selon l'Equation F-4.

$$\pm (1000 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 7) = 1,47 \text{ ml} \quad (\text{Equation F-4})$$

L'incertitude type est calculée en supposant que la distribution pour la variation de température est rectangulaire. Dans notre cas, elle présente la valeur obtenue à l'aide de l'Equation F-5.

$$\frac{1,47}{\sqrt{3}} = 0,85 \quad (\text{Equation F-5})$$

F.1.3.4 Incertitude totale sur le volume

La contribution des trois composantes représente l'incertitude totale sur le volume. Dans le cas d'une mesure effectuée à l'aide d'une fiole jaugée d'un litre à 22°C, l'incertitude du volume est donnée par l'Equation F-6.

$$u(V) = \sqrt{(0,12)^2 + (0,13)^2 + (0,85)^2} = 0,87 \text{ ml} \quad (\text{Equation F-6})$$

F.1.4 Incertitude de la concentration

F.1.4.1 Incertitude d'une solution préparée au cours du projet «*Superplast*»

L'incertitude de la concentration de la solution est une fonction des incertitudes sur la pesée, sur la mesure du volume et sur la pureté du composé. Elle s'écrit selon l'Equation F-7.

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (\text{Equation F-7})$$

F.1.4.2 Calcul de l'incertitude pour la préparation d'un litre de NaOH (0,01M)

Pour préparer une litre de solution de soude de concentration 0,01M, 0,404 g de pastille de soude d'une pureté de 99% sont dissous dans un litre d'eau ultrapure. L'incertitude de la concentration est calculée selon l'Equation F-8.

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{0,005}{0,99}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,404}\right)^2 + \left(\frac{0,87}{1000}\right)^2} = 0,006 \text{ soit } 0,6\% \quad (\text{Equation F-8})$$

La solution de soude ainsi préparée aura une concentration de $0,01 \pm 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

F.1.4.3 Calcul de l'incertitude pour la préparation d'un litre de «*Soupe*»

Dans cette étude, une solution, appelée «*Soupe*» a été préparée afin de simuler le plus possible la solution présente dans les suspensions de ciment. Sa composition est la suivante:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,012 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = 0,276 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Pour préparer une litre de «*Soupe*», il faut peser les composés listés dans la Table F-1.

Table F-1: Composés à partir desquels la «Soupe» est fabriquée

Composé	Formule chimique	Pureté (%)	Masse pesée (g)
Hydroxyde de sodium	NaOH	99	4,04
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	99,5	12,5
Sulfate de calcium dihydraté	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	99	1,07

Nous pouvons ainsi calculer l'incertitude de chacune des concentrations en ions de la «Soupe» selon le modèle énoncé dans F.1.4.1.

- Ions calcium: Ils sont apportés uniquement par le sulfate de calcium dihydraté, l'incertitude peut donc s'écrire selon l'Equation F-9.

$$\frac{u(C_{Ca^{2+}})}{C_{Ca^{2+}}} = \sqrt{\left(\frac{u(p_{CaSO_4})}{p_{CaSO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{CaSO_4})}{m_{CaSO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{solution})}{V_{solution}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-9})$$

On obtient alors une incertitude de 0,5% soit $[Ca^{2+}] = 0,012 \pm 6 \cdot 10^{-5}$.

- Ions hydroxydes: ils sont apportés uniquement par l'hydroxyde de sodium, l'incertitude peut donc s'écrire selon l'Equation F-10.

$$\frac{u(C_{OH^-})}{C_{OH^-}} = \sqrt{\left(\frac{u(p_{NaOH})}{p_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{NaOH})}{m_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{solution})}{V_{solution}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-10})$$

On obtient alors une incertitude de 0,5% soit $[OH^-] = 0,1 \pm 5 \cdot 10^{-4}$.

- Pour les ions sulfates: Ils sont apportés par le sulfate de calcium dihydraté et le sulfate de sodium, l'incertitude peut donc s'écrire selon l'Equation F-11.

$$\frac{u(C_{SO_4^{2-}})}{C_{SO_4^{2-}}} = \sqrt{\left(\frac{u(p_{CaSO_4})}{p_{CaSO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{CaSO_4})}{m_{CaSO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{Na_2SO_4})}{p_{Na_2SO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Na_2SO_4})}{m_{Na_2SO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{solution})}{V_{solution}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-11})$$

On obtient alors une incertitude de 0,7% soit $[SO_4^{2-}] = 0,1 \pm 7 \cdot 10^{-4}$.

- Pour les ions sodium: Ils sont apportés par l'hydroxyde de sodium et le sulfate de sodium, l'incertitude peut donc s'écrire selon l'Equation F-12.

$$\frac{u(C_{SO_4^{2-}})}{C_{SO_4^{2-}}} = \sqrt{\left(\frac{u(p_{NaOH})}{p_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{NaOH})}{m_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{Na_2SO_4})}{p_{Na_2SO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Na_2SO_4})}{m_{Na_2SO_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{solution})}{V_{solution}}\right)^2}$$

(Equation F-12)

On obtient alors une incertitude de 0,7% soit $[Na^+] = 0,276 \pm 2.10^{-3}$.

Pour des raisons pratiques, nous considérerons, que pour chacune des solutions préparées l'incertitude de la concentration des différentes espèces en solution correspondra à l'incertitude calculée la plus élevée. Dans le cas de la «Soupe», l'incertitude sur les concentrations sera donc de 0,7%.

F.2 Etalonnage

F.2.1 Préparation des étalons

Tous les étalons sont préparés par trois pesées successives:

- Pesée de la tare, m_{tare} , correspondant au flacon en polyéthylène et au bouchon.
- Pesée de la quantité de solution de superplastifiant introduite, m_{sp} , de concentration, p_{sp} .
- Pesée totale de l'étalon, m_{total} , correspondant à la masse de la tare, du superplastifiant et du solvant ajouté.

En considérant que la densité de la solution étudiée est identique à celle de l'eau, la concentration des solutions étalons, C_{sp} , est calculée de la manière suivante selon l'Equation F-23.

$$C_{sp} = \frac{m_{sp} \times C_{sp}}{m_{total} - m_{tare}} \quad \text{(Equation F-13)}$$

L'incertitude sur la concentration des solutions des polymères peut être calculée selon l'Equation F-14.

$$\frac{u(C_{sp})}{C_{sp}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{tare})}{m_{tare}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{sp})}{m_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{sp})}{p_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{total})}{m_{total}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-14})$$

F.2.2 Polycarboxylates

F.2.2.1 Incertitude lors de la préparation de l'étalon.

Les étalons de polycarboxylates sont préparés selon la méthode décrite dans F.2.1. Ils ne nécessitent aucune manipulation supplémentaire. Leur incertitude peut donc s'écrire selon l'Equation F-15.

$$\frac{u(C_{PCP})}{C_{PCP}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{tare})}{m_{tare}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{PCP})}{m_{PCP}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{PCP})}{p_{PCP}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{total})}{m_{total}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-15})$$

F.2.2.2 Incertitude sur la mesure d'analyse.

Les polycarboxylates ont été analysés par chromatographie liquide à haute performance. Afin de vérifier la répétabilité de la mesure, une solution de polycarboxylate de concentration connue a été analysée plusieurs fois. Après chaque analyse, la concentration de l'échantillon est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage correspondante. L'incertitude due à la mesure peut ainsi être évaluée.

Prenons l'exemple du PCP-2 ultrafiltré. Un échantillon d'une concentration de 2,20 mg.ml⁻¹ a été préparé et analysé par chromatographie. L'aire du pic obtenu a été ensuite mesurée. A l'aide de la courbe d'étalonnage, la concentration de l'échantillon a été calculée. Elle varie de 2,24 à 2,68 mg.ml⁻¹. Les résultats sont donnés à la Figure F-1. L'écart-type calculé lors de ces essais sera considéré comme l'incertitude de la mesure.

Dans le cas du PCP-2 ultrafiltré, l'incertitude sur la mesure est de 20%.

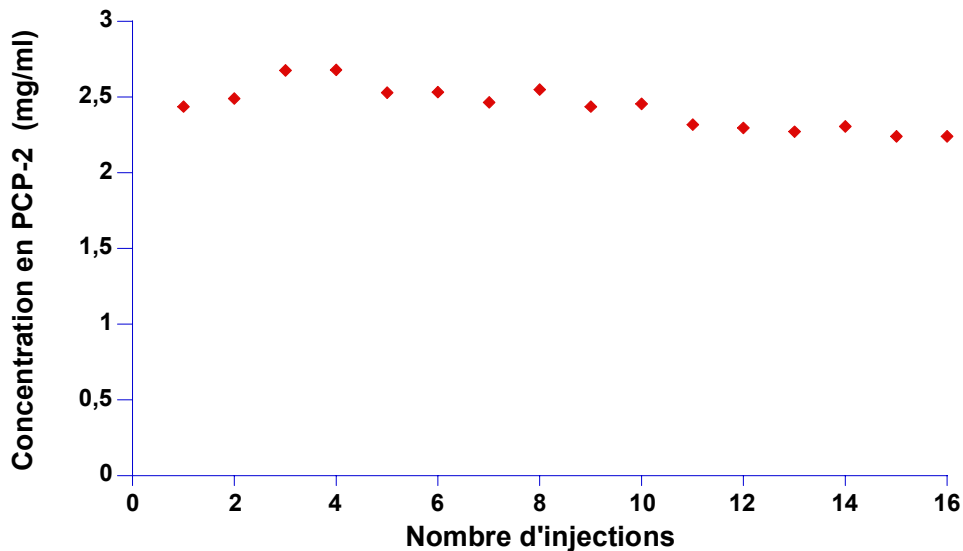


Figure F-1: Variation de concentration d'une solution de PCP-2 ultrafiltré.

F.2.2.3 Incertitude d'un étalon.

L'incertitude totale d'un étalon est calculée selon l'Equation F-16.

$$\frac{u(\text{Etalon})}{\text{Etalon}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{PCP}})}{C_{\text{PCP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-16})$$

Cette équation peut donc encore s'écrire selon l'Equation F-17.

$$\frac{u(\text{Etalon})}{C_{\text{Etalon}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{tare}})}{m_{\text{tare}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{PCP}})}{m_{\text{PCP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{\text{PCP}})}{p_{\text{PCP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{total}})}{m_{\text{total}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-17})$$

F.2.3 Lignosulfonates

F.2.3.1 Incertitude lors de la préparation de l'étalon.

La préparation des étalons de lignosulfonates nécessite également la préparation de 100 ml de solution mère d'une concentration de 1% en masse, p_{LS} . L'incertitude sur la concentration de la solution mère est calculée selon l'Equation F-18.

$$\frac{u(p_{\text{LS}})}{p_{\text{LS}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_i)}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{u(p_i)}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (\text{Equation F-18})$$

avec: p_i : pureté du lignosulfonate, indiqué sur l'échantillon fourni par Borregaard. N'ayant aucune indication sur l'incertitude de la pureté du produit reçu, on supposera que la pureté des produits varie au maximum de $\pm 1,0\%$.

m_i : masse de poudre de lignosulfonate pesée pour la préparation de la solution mère.

L'incertitude sur la concentration de l'étalon, C_{LS} , peut donc s'écrire selon l'Equation F-19.

$$\frac{u(C_{LS})}{C_{LS}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{tare})}{m_{tare}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{sp})}{m_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_i)}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{u(p_i)}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{total})}{m_{total}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-19})$$

F.2.3.2 Incertitude sur la mesure d'analyse.

Les lignosulfonates sont analysés par spectrométrie UV. Afin de vérifier la répétabilité de la mesure, une solution de lignosulfonate de concentration connue a été analysée plusieurs fois. Après chaque analyse, la concentration de l'échantillon est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage correspondante. L'incertitude due à la mesure pourra ainsi être évaluée.

Prenons l'exemple du LS-2. Un échantillon d'une concentration de $0,07 \text{ mg.ml}^{-1}$ a été préparé. L'adsorption de cette solution a été ensuite mesurée. La hauteur du pic obtenu varie de 1,1723 à 1,1757. A l'aide de la courbe d'étalonnage, la concentration de l'échantillon a été calculée. Elle varie de $7,00 \times 10^{-2}$ à $7,02 \times 10^{-2} \text{ mg.ml}^{-1}$. Les résultats sont donnés à la Figure F-2. L'écart-type enregistré lors de ces essais sera considéré comme l'incertitude de la mesure.

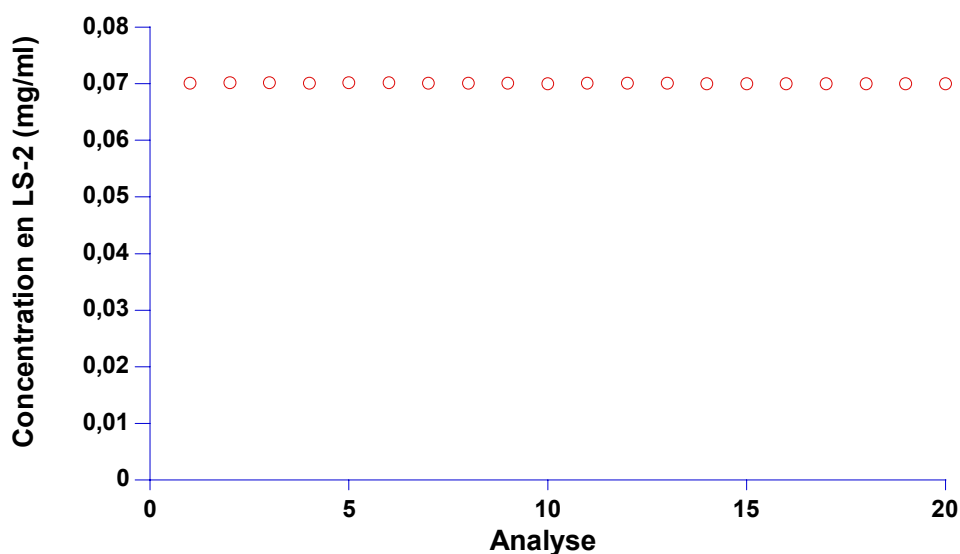


Figure F-2: Variation de concentration d'une solution de LS-5.

Dans le cas du LS-2, l'incertitude sur la mesure est de 0,3%.

F.2.3.3 Incertitude d'un étalon.

L'incertitude totale d'un étalon est calculée selon l'Equation F-20.

$$\frac{u(\text{étalon})}{\text{étalon}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{LS})}{C_{LS}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-20})$$

Cette équation peut donc encore s'écrire selon l'Equation F-21.

$$\frac{u(C_{\text{étalon}})}{C_{\text{étalon}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{tare}})}{m_{\text{tare}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{sp}})}{m_{\text{sp}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_i)}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{u(p_i)}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{total}})}{m_{\text{total}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-21})$$

F.2.4 Incertitude de l'étalonnage.

L'incertitude totale de l'étalonnage se calcule selon l'Equation F-22.

$$\frac{u(\text{étalonnage})}{\text{étalonnage}} = \sqrt{\sum \left(\frac{u(\text{étalon})}{\text{étalon}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-22})$$

F.3 Echantillons

F.3.1 Préparation des échantillons

Tous les échantillons sont préparés par quatre pesées successives:

- Pesée de la tare, m_{tare} , correspondant au flacon en polyéthylène et au bouchon.
- Pesée de la quantité d'oxyde de magnésium introduit, m_{MgO} .
- Pesée de la quantité de solution de superplastifiant introduite, m_{sp} , de concentration, p_{sp} .
- Pesée totale de l'étalon, m_{total} , correspondant à la masse de la tare, de la poudre, du superplastifiant et du solvant ajouté.

En considérant que la densité des solutions est identique à celle de l'eau, la concentration initiale des solutions étalons, $C_{i\ sp}$, est calculée de la manière suivante selon l'Equation F-23.

$$C_{i\ sp} = \frac{m_{sp} \times p_{sp}}{m_{total} - m_{MgO} - m_{tare}} \quad (\text{Equation F-23})$$

L'incertitude sur la concentration initiale des solutions des polymères peut être calculée selon l'Equation F-24.

$$\frac{u(C_{i\ sp})}{C_{i\ sp}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{tare})}{m_{tare}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{MgO})}{m_{MgO}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{sp})}{m_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{sp})}{p_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{total})}{m_{total}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-24})$$

Pour des raisons pratiques, une solution mère est préparée et utilisée pour la préparation des échantillons de lignosulfonates. Son incertitude peut s'écrire selon l'Equation F-18.

Pour les lignosulfonates, l'incertitude sur la teneur initiale en superplastifiant s'écrit selon l'Equation F-25.

$$\frac{u(C_{i\ LS})}{C_{i\ LS}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{tare})}{m_{tare}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{MgO})}{m_{MgO}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{sp})}{m_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_i)}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{u(p_i)}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{total})}{m_{total}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-25})$$

F.3.2 Détermination de la quantité de superplastifiant restant en solution

La concentration en polymère restant en solution, $C_{r\ sp}$, est déterminée en analysant la solution surnageante après contact avec la poudre. Sa valeur exacte est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage précédemment établie. Son incertitude est donc calculée selon l'Equation F-26.

$$\frac{u(C_{r\ sp})}{C_{r\ sp}} = \sqrt{\left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{étalonnage})}{\text{étalonnage}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-26})$$

F.3.3 Détermination de la quantité de superplastifiant adsorbé

La quantité de superplastifiant adsorbé, $m_{a\ sp}$, est calculée à partir de l'Equation F-27.

$$m_{a\ sp} = m_{sp} - m_{r\ sp} \quad (\text{Equation F-27})$$

Avec: m_{sp} : masse initiale de superplastifiant ajouté.

$m_{r\ sp}$: masse de superplastifiant restant en solution.

L'incertitude sur la quantité de superplastifiant est fonction de l'incertitude sur la quantité initiale et la quantité de polymère restant en solution. Elle peut être calculée selon l'Equation F-28.

$$\frac{u(m_{a\ sp})}{m_{a\ sp}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{i\ sp})}{m_{i\ sp}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{r\ sp})}{m_{r\ sp}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-28})$$

F.3.3.1 Incertitude sur la masse initiale de polymère

L'incertitude sur la masse introduite de superplastifiant est uniquement fonction de la masse pesée de solution de polymère et de sa pureté.

Pour les polycarboxylates, elle s'écrit selon l'Equation F-29.

$$\frac{u(m_{i\ PCP})}{m_{i\ PCP}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{PCP})}{m_{PCP}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{PCP})}{p_{PCP}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-29})$$

Pour les lignosulfonates, l'incertitude doit également tenir compte de l'incertitude de la solution mère. Elle s'écrit alors selon l'Equation F-30.

$$\frac{u(m_{i\ LS})}{m_{i\ LS}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{LS})}{m_{LS}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_i)}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{u(p_i)}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (\text{Equation F-30})$$

F.3.3.2 Incertitude sur la masse de polymère restant en solution

L'incertitude sur la masse de superplastifiant restant en solution, $m_{r\ sp}$ est déterminée selon l'Equation F-31.

$$m_{r\ sp} = C_{r\ sp} \times V_{\text{solution}} \quad (\text{Equation F-31})$$

En considérant que le volume de solution ne varie pas au cours de la manipulation et que sa masse volumique soit égale à la masse volumique de l'eau, $m_{r\ sp}$ peut s'écrire selon l'Equation F-32.

$$m_{r\ sp} = C_{r\ sp} \times (m_{\text{total}} - m_{\text{MgO}} - m_{\text{tare}}) \quad (\text{Equation F-32})$$

L'incertitude de la masse de polymère restant en solution peut donc s'écrire selon l'Equation F-33.

$$\frac{u(m_{r\ sp})}{m_{r\ sp}} = \sqrt{\left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{étalonnage})}{\text{étalonnage}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{tare}})}{m_{\text{tare}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{MgO}})}{m_{\text{MgO}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{total}})}{m_{\text{total}}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-33})$$

F.3.3.3 Incertitude sur la masse de polymère restant en solution

Polycarboxylates

L'incertitude sur la quantité de polycarboxylate adsorbé, $m_{a\ PCP}$ peut s'écrire selon l'Equation F-34.

$$\frac{u(m_{a\ PCP})}{m_{a\ PCP}} = \sqrt{\left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{étalonnage})}{\text{étalonnage}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{tare}})}{m_{\text{tare}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{MgO}})}{m_{\text{MgO}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{total}})}{m_{\text{total}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{PCP}})}{m_{\text{PCP}}}\right)^2 + \left(\frac{u(p_{\text{PCP}})}{p_{\text{PCP}}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-34})$$

Lignosulfonates

L'incertitude sur la quantité de lignosulfonate adsorbé, $m_{a\text{LS}}$, peut s'écrire selon l'Equation F-35.

$$\frac{u(m_{a\text{LS}})}{m_{a\text{LS}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{i\text{LS}})}{m_{i\text{LS}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{r\text{LS}})}{m_{r\text{LS}}}\right)^2} \quad (\text{Equation F-35})$$

Avec:

$$\frac{u(m_{i\text{LS}})}{m_{i\text{LS}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{LS}})}{m_{\text{LS}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_i)}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{u(p_i)}{p_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

et

$$\frac{u(m_{r\text{LS}})}{m_{r\text{LS}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\text{mesure})}{\text{mesure}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{étalonnage})}{\text{étalonnage}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{tare}})}{m_{\text{tare}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{MgO}})}{m_{\text{MgO}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{total}})}{m_{\text{total}}}\right)^2}$$

F.4 Incertitudes sur l'affinité et sur le plateau d'adsorption

F.4.1 Affinité des polymères

L'affinité des différents superplastifiants pour les poudres étudiées peut être évaluée par la pente de la partie linéaire de la courbe d'adsorption.

La pente d'une droite peut être calculée en utilisant la méthode des moindres carrés selon l'Equation F-36:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Equation F-36})$$

avec \bar{x} , \bar{y} sont les moyennes de x et de y

L’incertitude sur la pente, Δa , est alors calculée selon l’Equation F-37:

$$\Delta a = \frac{1}{n-2} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

(Equation F-37)

Cette valeur est alors multipliée par un facteur de Student, pour obtenir l’intervalle de confiance souhaité. Quelques valeurs des facteurs de Student sont donnés dans la Table F-2. Dans cette étude, nous avons choisi un intervalle de confiance de 95 %.

Degrees of Freedom (N-1)	Level of Confidence		
	90%	95%	99%
1	6.314	12.706	63.657
2	2.920	4.303	9.925
3	2.353	3.182	5.841
4	2.132	2.776	4.604
5	2.015	2.571	4.032
6	1.943	2.447	3.707
7	1.895	2.365	3.499
8	1.860	2.306	3.355
9	1.833	2.262	3.250
10	1.812	2.228	3.169
11	1.796	2.201	3.106
12	1.782	2.179	3.055
13	1.771	2.160	3.012
14	1.761	2.145	2.977
15	1.753	2.131	2.947
20	1.725	2.086	2.845
25	1.708	2.060	2.787
30	1.697	2.042	2.750
50	1.678	2.009	2.678
100	1.660	1.984	2.626
∞^a	1.645	1.960	2.576

^aValues same as for normal distribution.

Table F-2: Facteurs de student en fonction du nombres de valeurs et de l’intervalle de confiance [147].

F.4.2 Valeurs des plateaux d’adsorption.

Les valeurs des plateaux d’adsorption sont calculées à l’aide de l’Equation F-38 dans la gamme de concentrations dans laquelle les mesures ont été effectuées.

$$y = \frac{bcx}{1 + cx} \quad (\text{Equation F-38})$$

b et c sont des constantes dont les valeurs sont obtenues par ajustement de l'Equation F-38.

Nous considérerons que l'incertitude sur la valeur du plateau calculée est similaire à celle calculée lorsque x tend vers l'infini.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{bcx}{1 + cx} = b \quad (\text{Equation F-39})$$

L'incertitude du plateau d'adsorption, Δb , correspond donc à l'incertitude du paramètre b. Cette dernière est calculée automatiquement par le logiciel Kaleidagraph v 3.5[®]. Elle est calculée à partir de l'écart type selon l'Equation F-40.

$$\Delta b = \frac{\text{Ecart-type}}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equation F-40})$$

avec n: nombre de données.

L'écart-type est calculé selon l'Equation .

$$\text{Ecart-type} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Equation F-41})$$

Cette valeur est alors multipliée par le facteur de Student approprié, pour obtenir un intervalle de confiance de 95%.

Curriculum Vitae

PERCHE François
«L'Ecrin» - Bâtiment C
21, Chemin des marmottés
74200 Thonon les Bains
Célibataire

10 Février 1976
Nationalité française
tel: +33 04.50.71.66.48
e-mail: fr.perche@wanadoo.fr

Formation

- 2004 Doctorat ès Sciences à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.
2000 Diplôme d'Etudes Approfondies «Polymères fonctionnels: Elaboration et Propriétés» à l'Université Paris XII, France.
1999 Maîtrise de Chimie obtenue à l'Université de Rouen.
1997 D.U.T. de chimie obtenu à l' I.U.T. de Mont Saint Aignan (26^{ème} place).
1995 Bac scientifique (Spécialité Sciences de la Vie et de la Terre).
94/95 Participations aux Olympiades de la Chimie (place: 24^{ème} régional).

Expériences professionnelles

- 2001-2004 **EPFL** à Lausanne, Suisse
(39 mois) Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments
- 2000 **Mobil** à notre Dame de Gravenchon (76)
(2 mois) Etudes et Optimisations de lubrifiants pétroliers
- 1999-2000 **UMR 6522-CNRS** à l'Université de Rouen (76)
(10 mois) Elaboration et caractérisations physico-chimiques de membranes asymétriques de polyimides sulfonés
- 1999-2000 **Exxon Chemical** à notre Dame de Gravenchon (76)
(2 mois) Traduction de protocoles opératoires
- 1999 **Bayer Elastomères** à Lillebonne (76)
(2 mois) Mise au point d'une méthode de dosage des anti-oxydants par chromatographie en phase gazeuse
- 1997 **Centre de Recherches Shell** à Grand Couronne (76)
(3 mois) Formulation et caractérisation de lubrifiants industriels

Langues

Français	Langue maternelle
Anglais	Lu, parlé, écrit (anglais technique compris)
Allemand	Quelques notions (lu, écrit)

Publications

- 2003 Perche, F., Houst, Y. F., Bowen, P., Hofmann, H.
«Adsorption of Lignosulfonates and Polycarboxylates - Depletion and Electroacoustic Methods»
Supplementary Papers, 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ed. Malhotra V.M., American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A., 2003, pp. 1-15
- 2003 Kauppi, A., Banfill, P. F. G., Bowen, P., Galmiche, L., Houst, Y. F., Lafuma, F., Mäder, U., Perche, F., Petersen, B., G., Reknes, K., Schober, I., Siebold, A., Swift, D.
«Improved Superplasticizers for High Performance Concrete»
Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, 2003, pp. 528-536.

Présentations orales

- 2003 «Adsorption of Lignosulfonates and Polycarboxylates - Depletion and Electroacoustic Methods»
7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, Allemagne.

Informations Diverses

Permis	Permis B (Possession d'un véhicule personnel)
Informatique	Microsoft Windows, Microsoft Office, Adobe Photoshop, Adobe Framemaker, Adobe Illustrator, Adobe Pagemaker, Filemaker
Hobbies	Informatique, musique, cinéma, randonnées, littérature fantastique