

# Interaction organo-aluminates dans les ciments

## Intercalation de polyméthacrylate-g-PEO dans l'hydrocalumite

Claire Giraudeau

Directeur de thèse : Jean-Baptiste d'Espinose 

## Motivations de l'étude

---



Mais

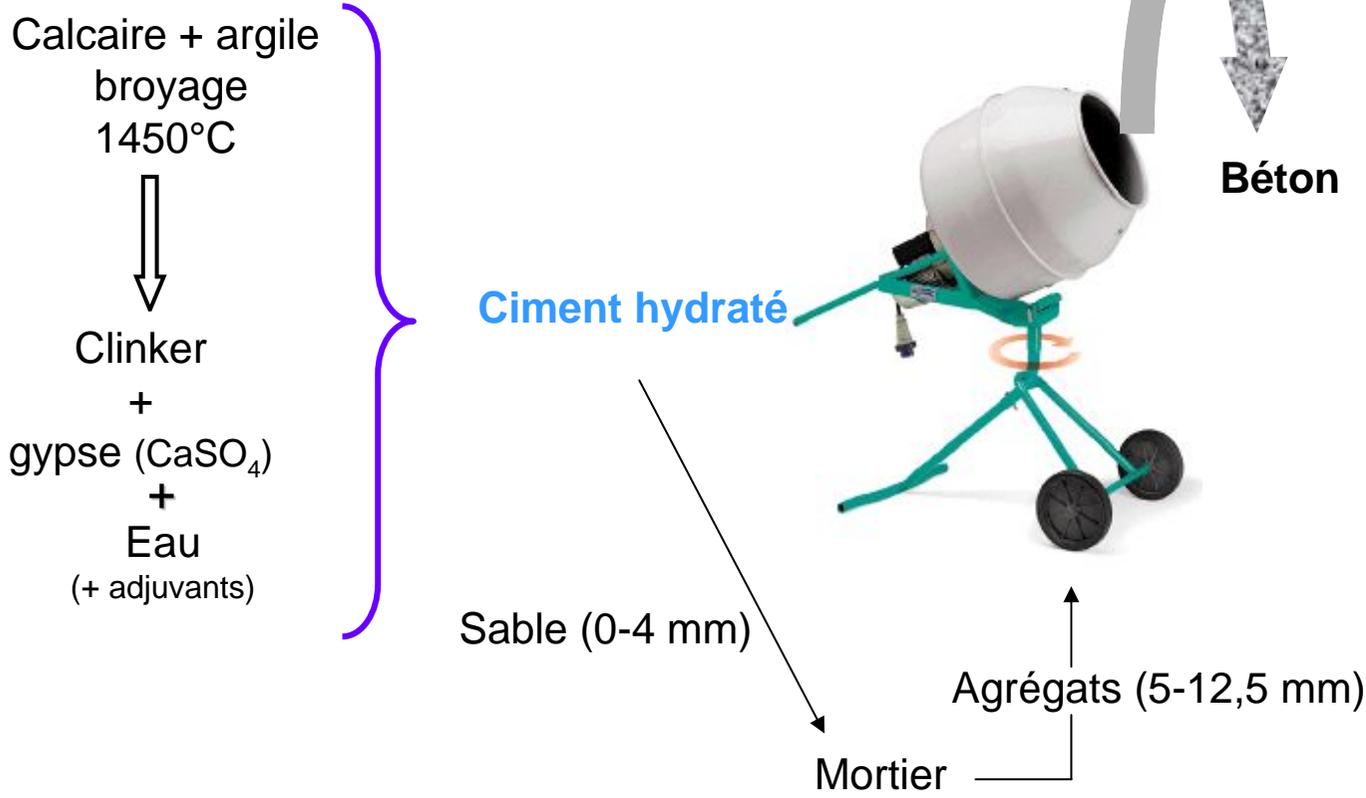
Abérations rhéologiques, surconsommation des superplastifiants



Interaction avec une des premières phases hydratées du ciment

Contexte  
Les matériaux cimentaires

Qu'est ce que le béton ?



# Contexte Du clinker au ciment

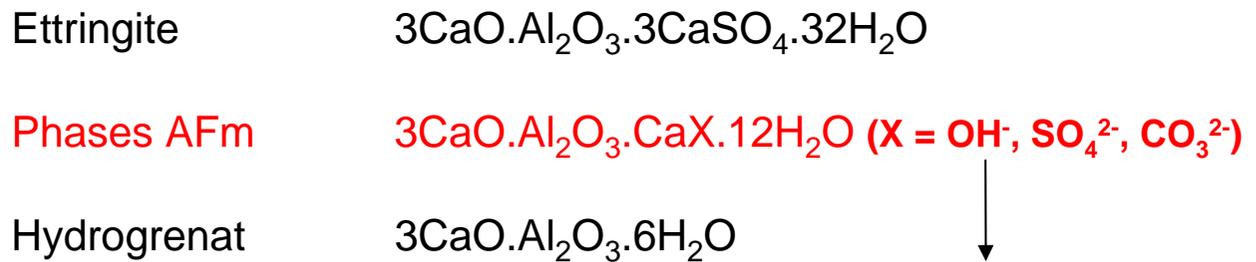
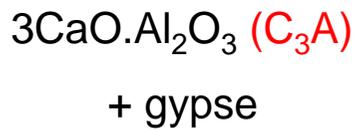
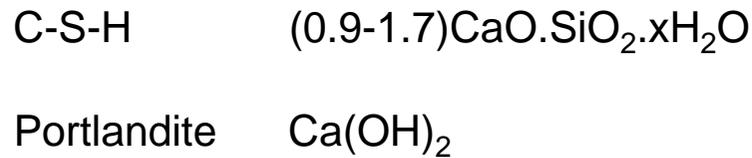
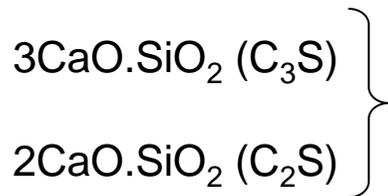
---

eau



clinker

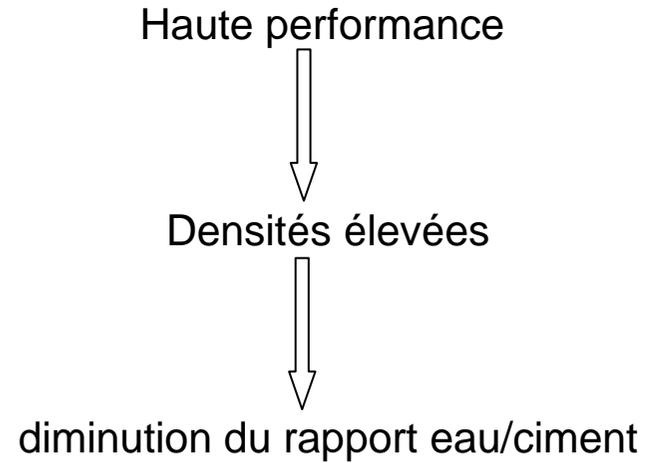
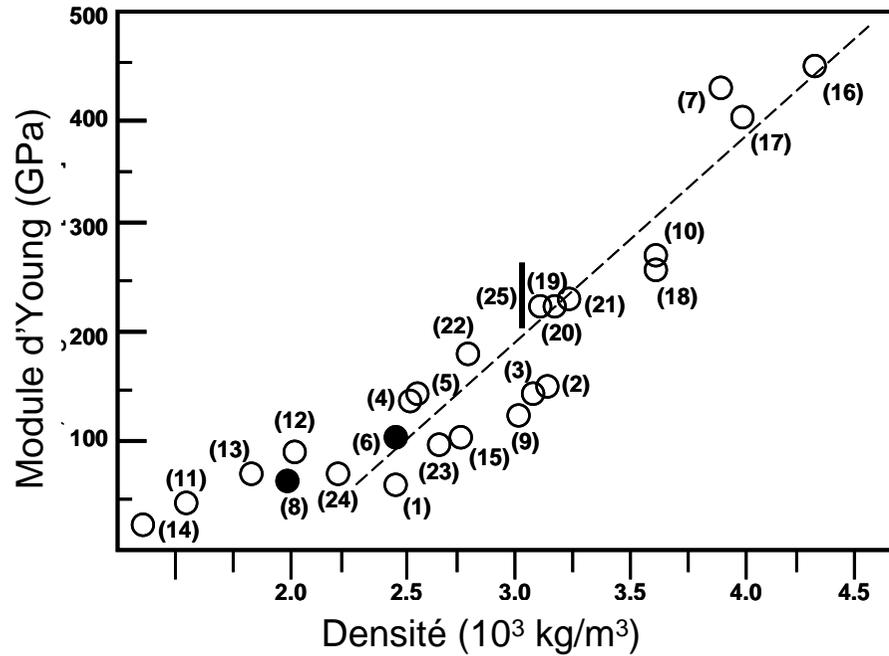
ciment



↓  
hydrocalumite

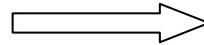
# Contexte

## Les bétons haute performance



**MAIS**

$$\eta = \eta_0 \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m}$$



Eau/ciment diminue

↓

η augmente ⇔ fluidification diminue

↓

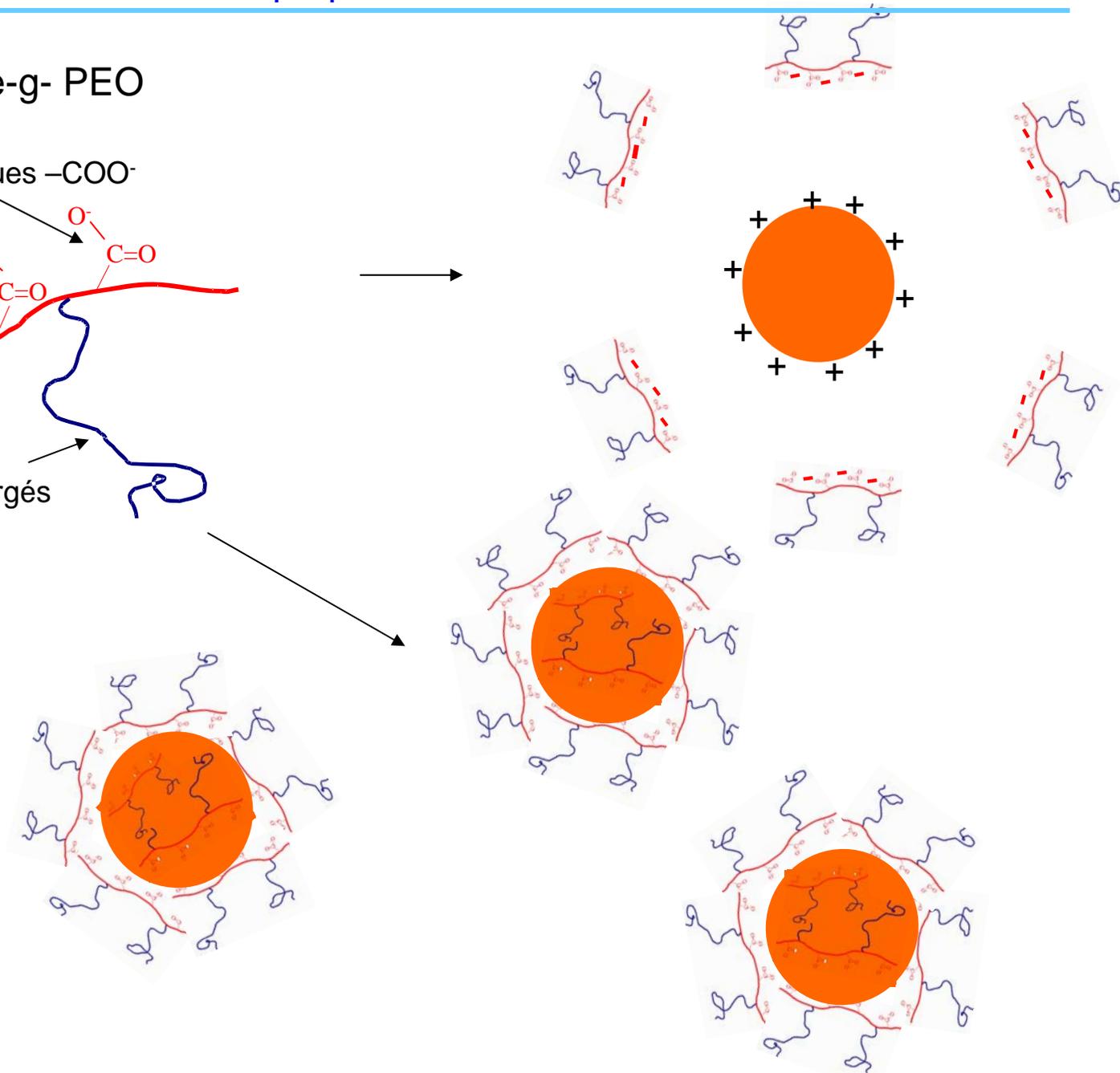
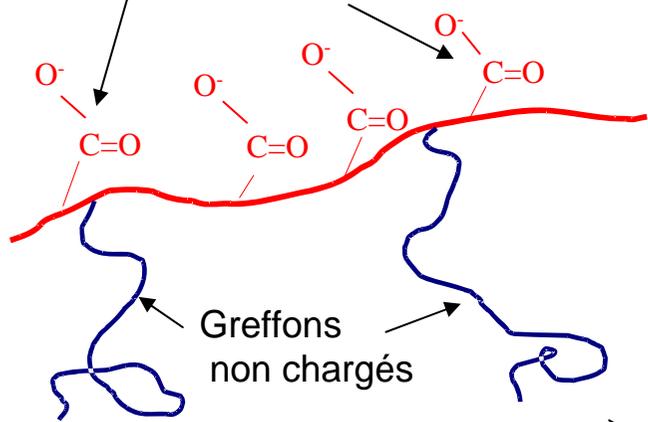
**Problème de mise en place**

# Contexte

## Les superplastifiants dans le ciment

### Polyméthacrylate-g- PEO

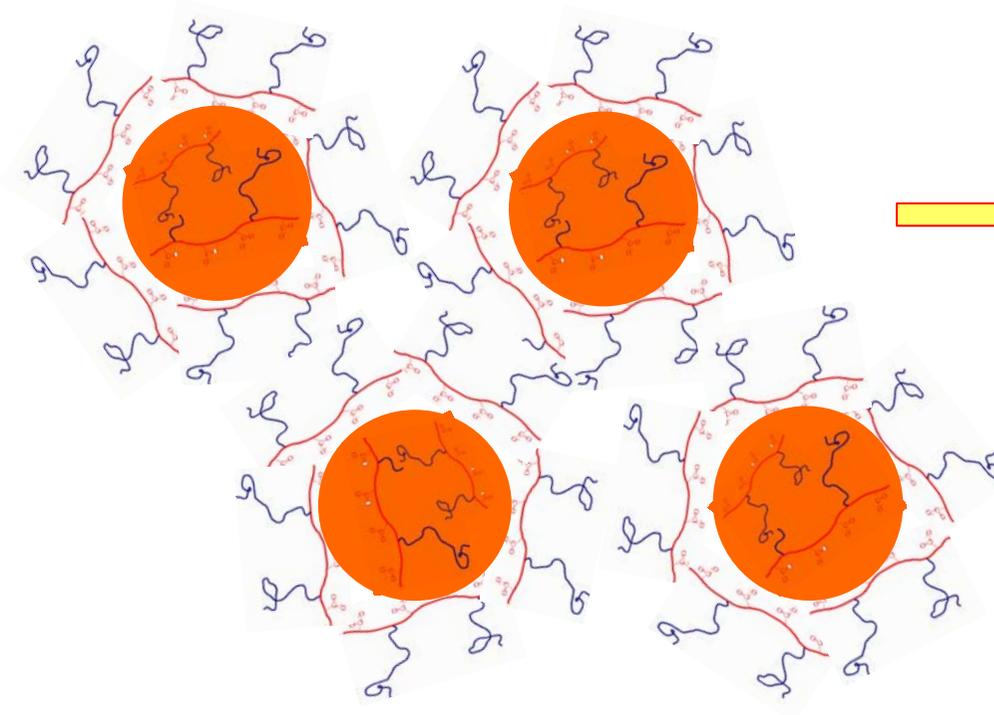
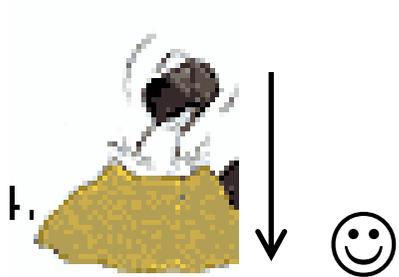
groupements anioniques  $-\text{COO}^-$



Contexte  
Les superplastifiants dans le ciment

---

$H_2O + (SiO_2 + CaO + Al_2O_3) + \text{polymère anionique}$   
Eau                      Ciment                      SP



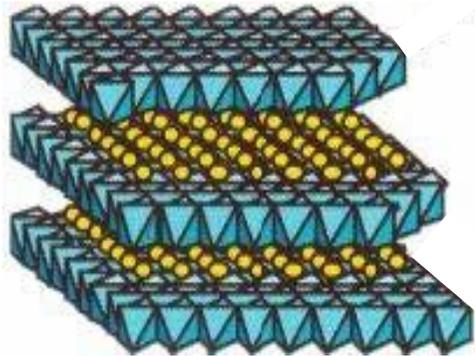
Dispersion des particules  
⇒ Fluidification  
⇒ Permet la mise en oeuvre

**MAIS**

$H_2O + (SiO_2 + CaO + Al_2O_3) + \text{polymère anionique}$

Eau + **C<sub>3</sub>A**

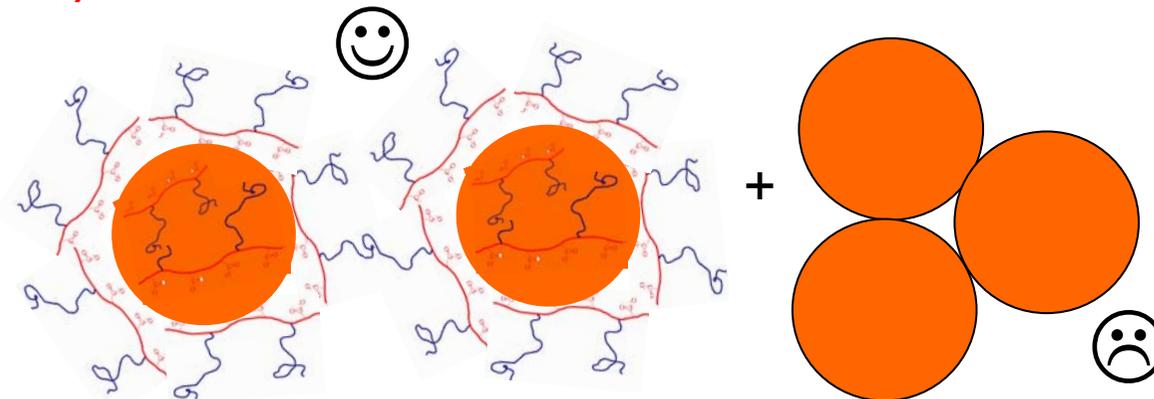
+ SP



**[Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, X<sup>-</sup>**  
**(OH-AFm)**

Séquestration du polymère  
*Thèse V. Fernon*

OH-AFm / poly-COO<sup>-</sup>



Etude de l'interaction polyméthadrylate-g-PEO

-

phase OH-AFm

## Interaction phase AFm / polymère

La phase OH-AFm et nos polymères

Objectifs

Méthodologie

Caractéristiques du composé polymère-AFm

Structure

Conformation du polymère

Du système modèle au système réel :

Stabilité vis à vis des sulfates

Hydratation de  $C_3A$

Conclusion et Perspectives

## Interaction phase AFm / polymère

### La phase OH-AFm et nos polymères

Objectifs

Méthodologie

### Caractéristiques du composé polymère-AFm

Structure

Conformation du polymère

### Du système modèle au système réel :

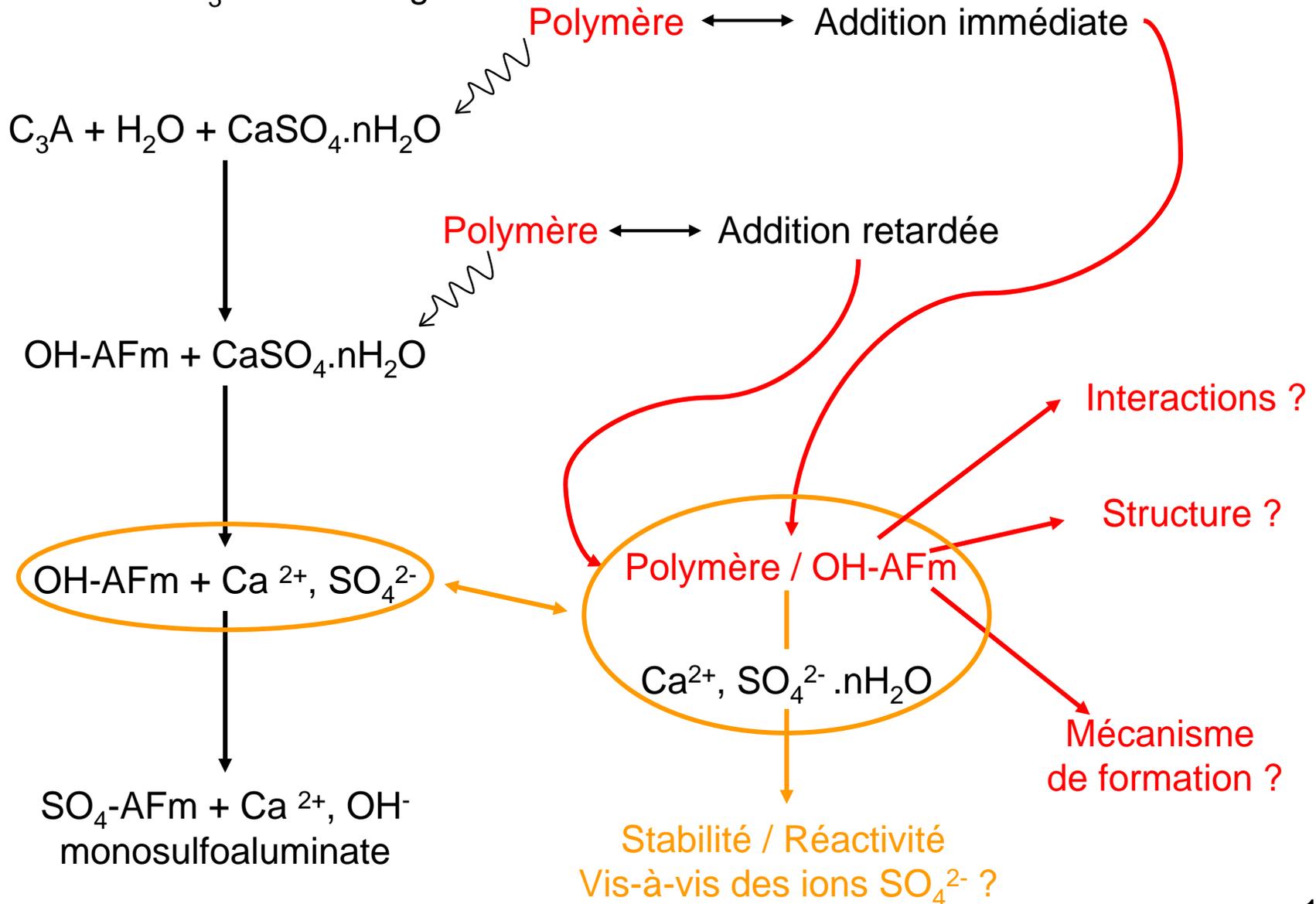
Stabilité vis à vis des sulfates

Hydratation de  $C_3A$

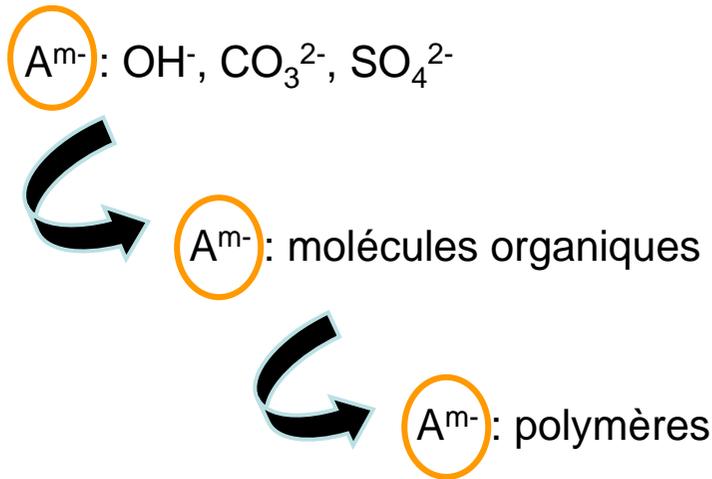
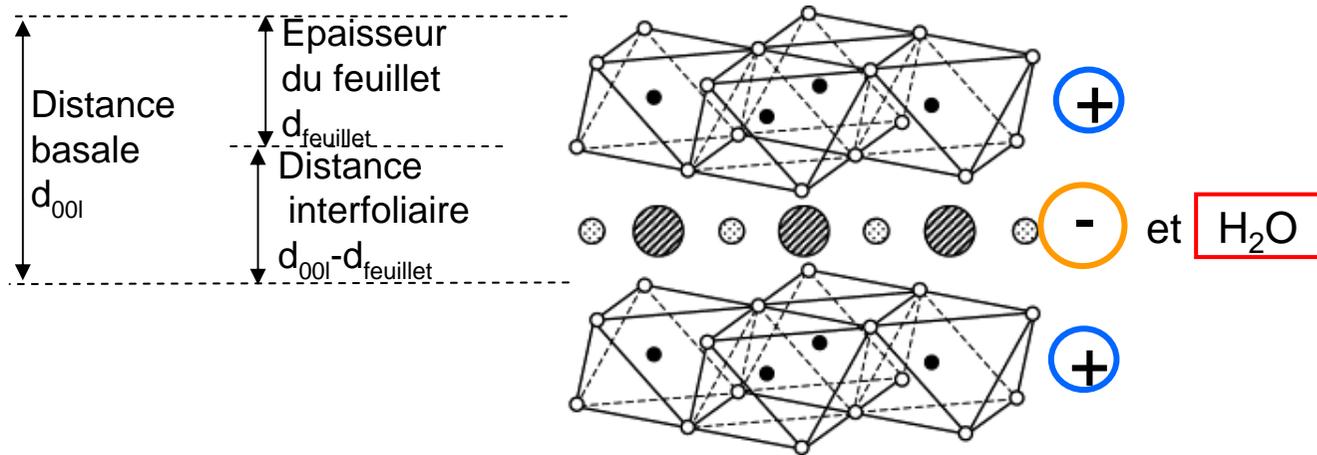
## Conclusion et Perspectives

## Définition des objectifs

Hydratation du C<sub>3</sub>A sans PC-g-PEO



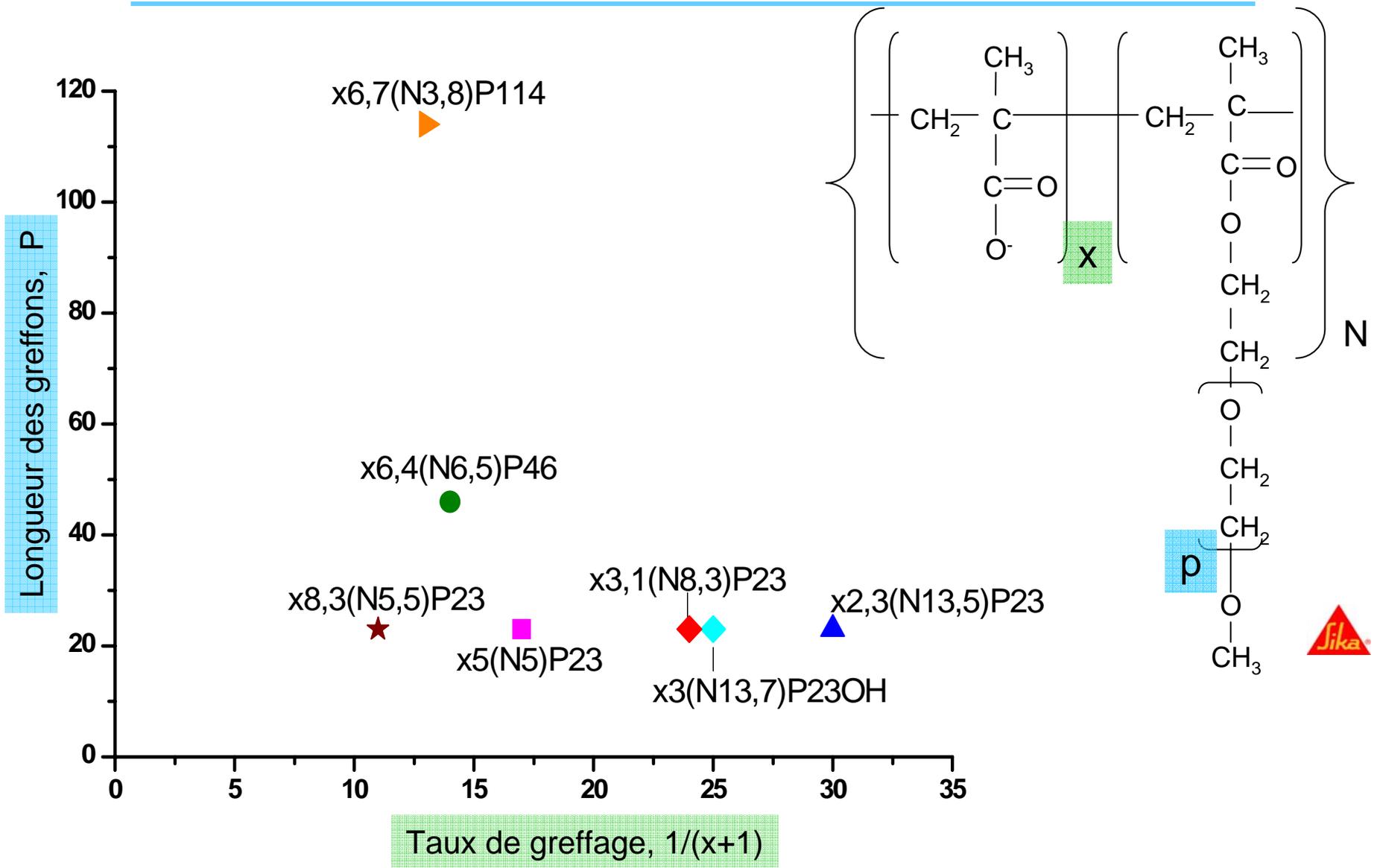
## Matériaux utilisés Phase OH-AFm



- Différents états d'hydratation
  - $\text{OH}^-$  ;  $\text{OH}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{OH}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{OH}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
  - => différentes distances basales
- mais **pas d'exfoliation dans  $\text{H}_2\text{O}$** 
  - Densité de charge élevée

# Matériaux utilisés

## Polymères



## Méthodologie

BUT : Caractéristiques du mélange polymère / OH-AFm

### Structure



Ettringite



Phases AFm



Hydrogrenat



Système simple



Synthèse par coprecipitation

### Formation de la phase polymère/AFm et réactivité

Situations d'équilibre



A partir de phase AFm préformée

## Méthodologie Protocole de synthèse

OH-AFm, métastable vis-à-vis de hydrogrenat

Ca/Al = 1,5

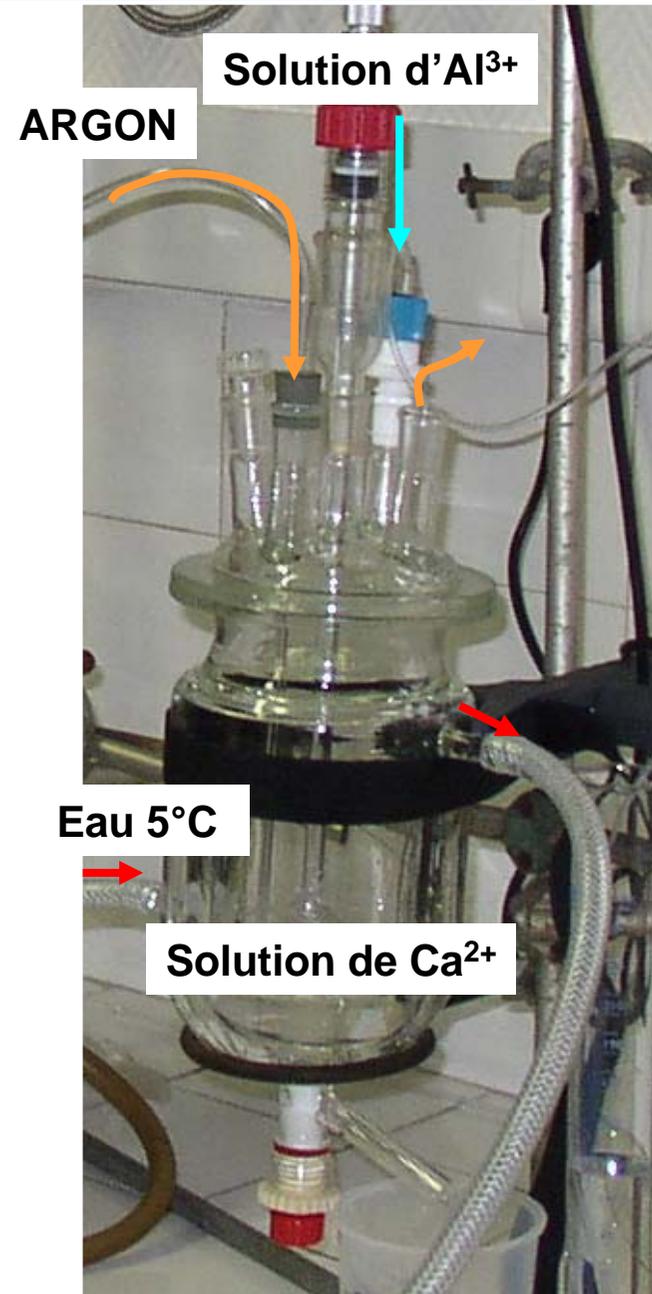
Dans OH-AFm : Ca/Al = 2

⇒ Excès de  $\text{Ca}^{2+}$

⇒ Basse température

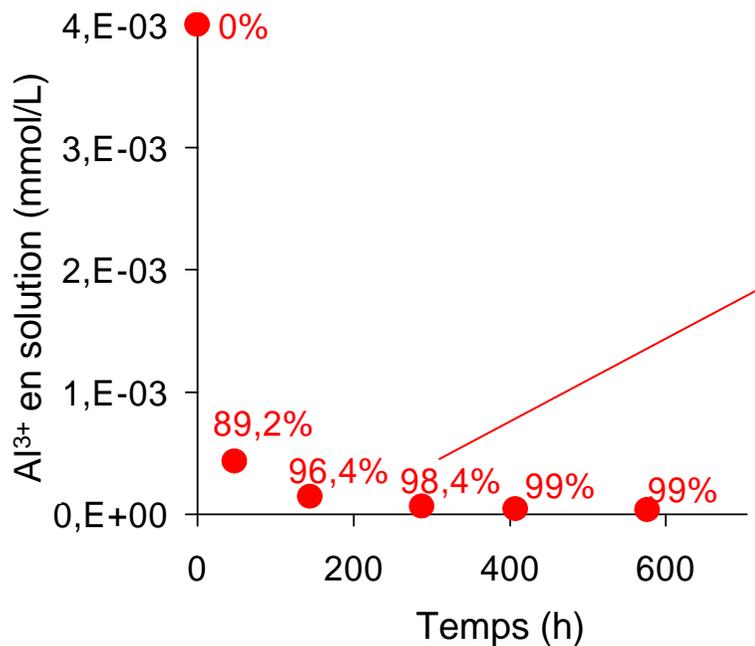
OH-AFm, instable vis-à-vis de  $\text{CO}_3$ -AFm

⇒ Protection vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  de l'air

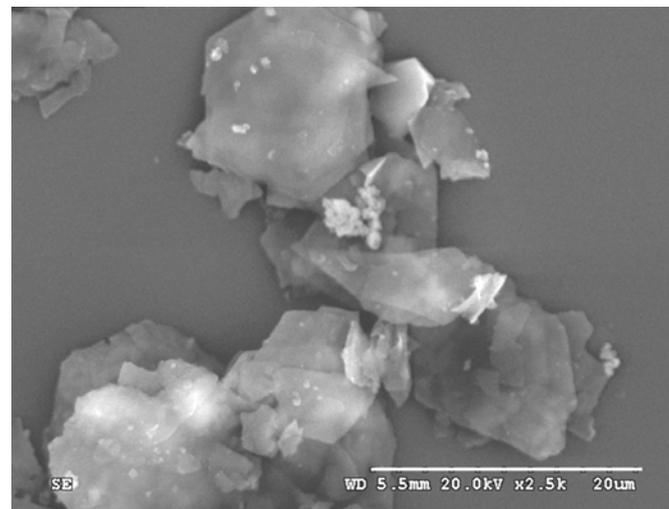


# Méthodologie

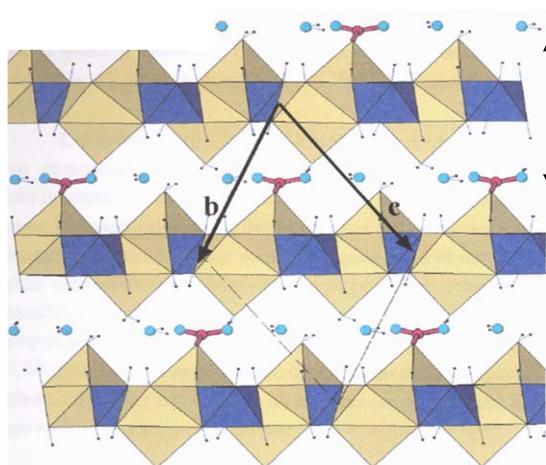
## Synthèse de la phase OH-AFm



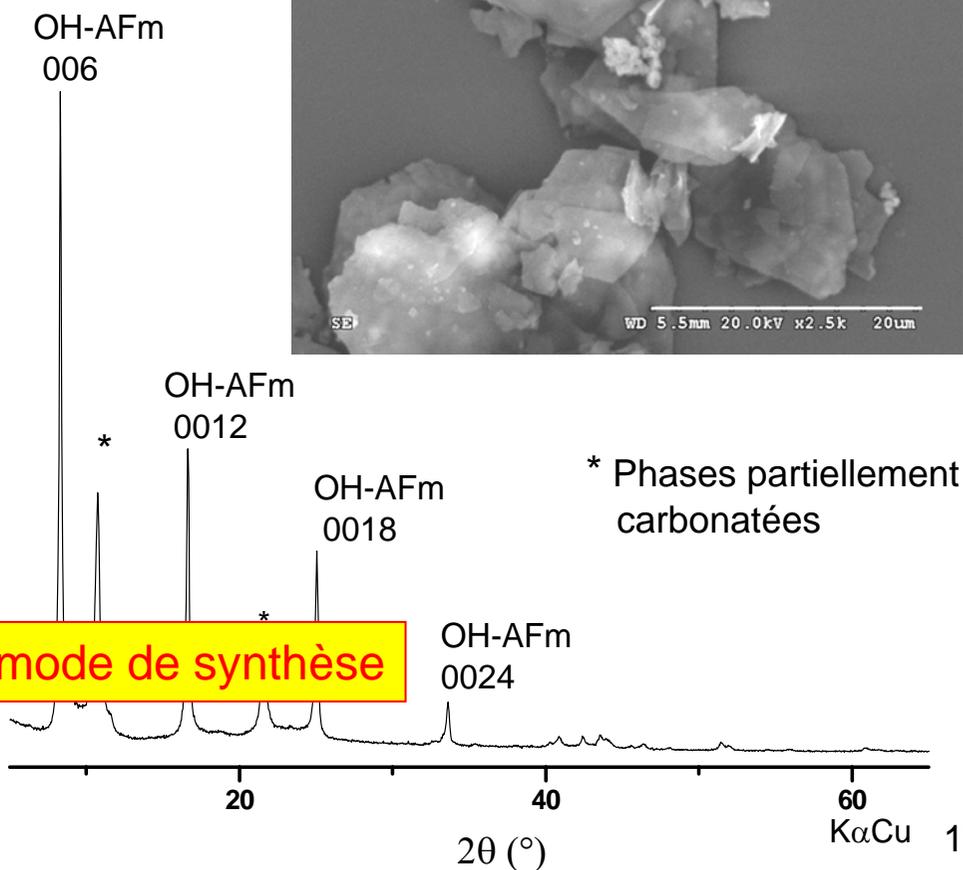
Phase OH-AFm formée au bout de 10 jours



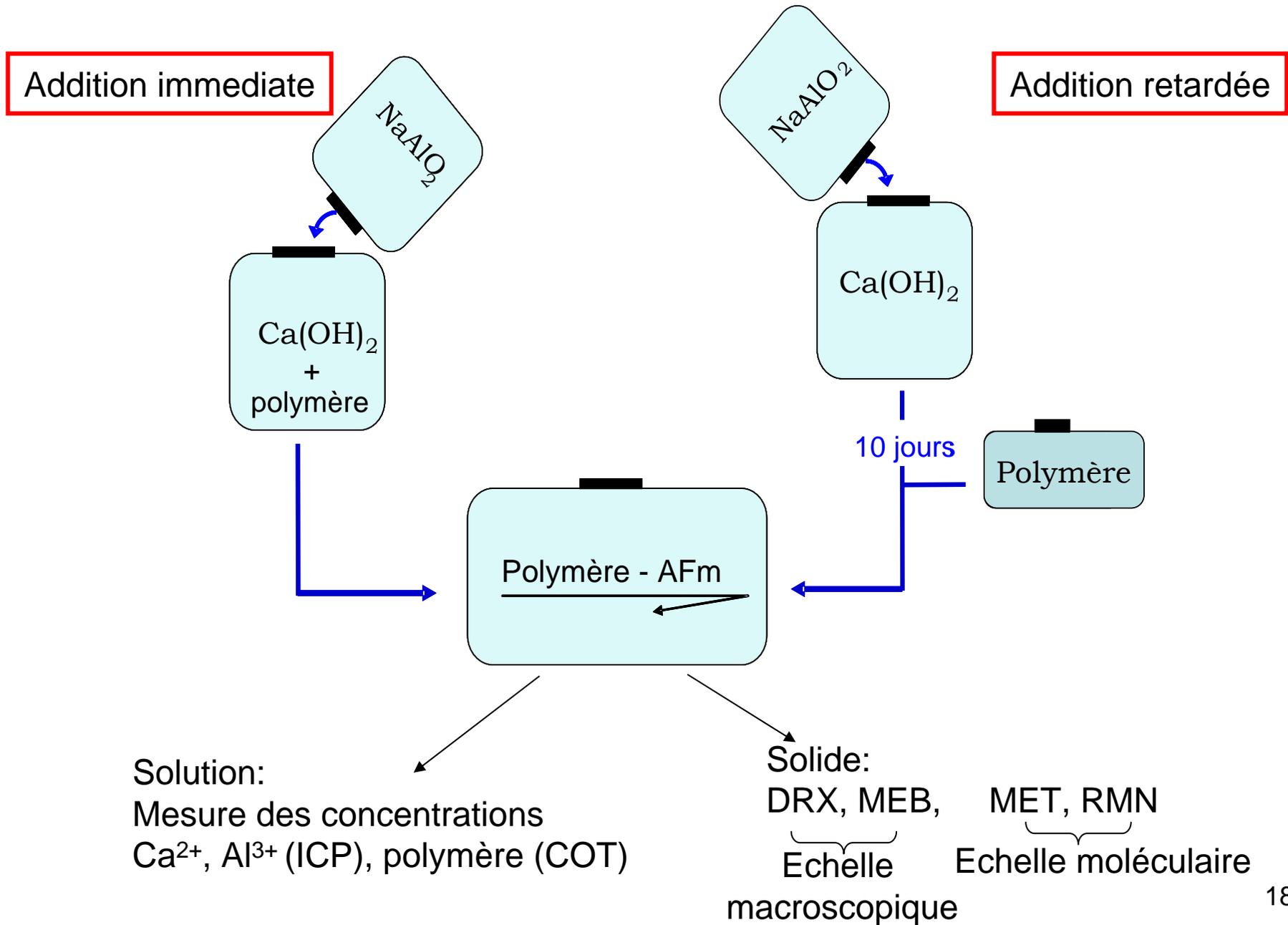
Phase OH-AFm



Validation du mode de synthèse



Méthodologie  
Synthèse des phases organo-minérales



## Interaction phase AFm / polymère

La phase OH-AFm et nos polymères

Objectif

Méthodologie

**Caractéristiques du composé polymère-AFm**

**Structure**

Conformation du polymère

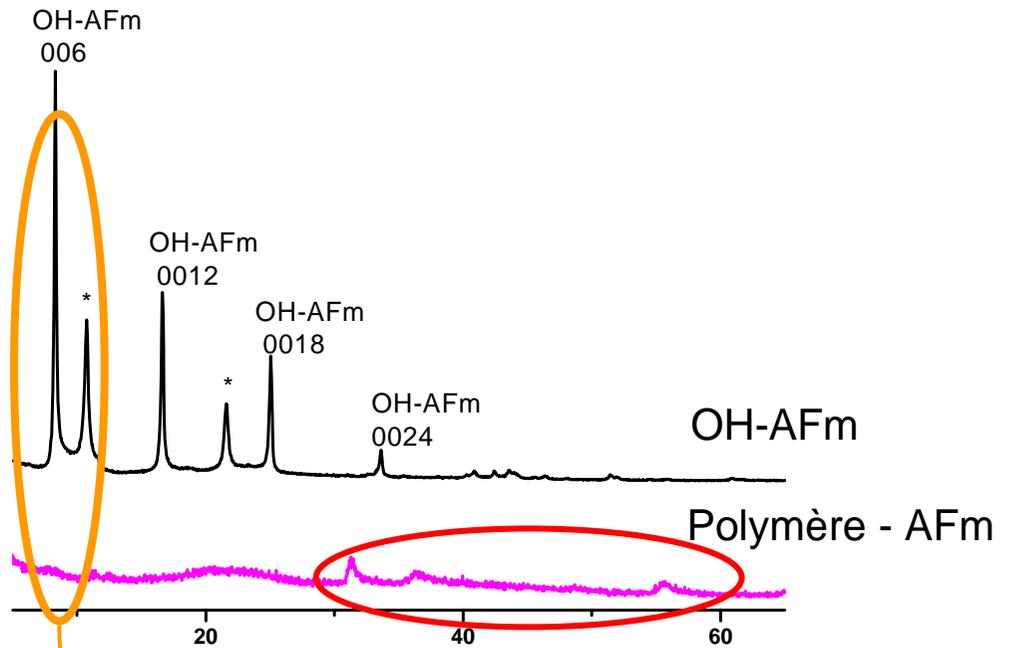
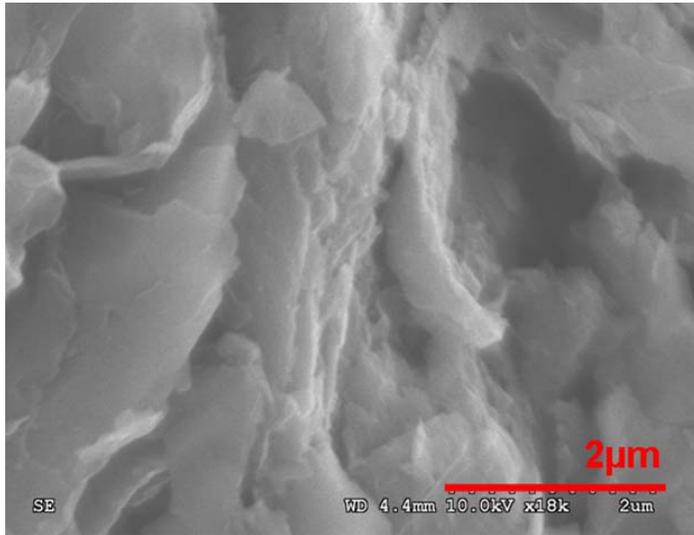
Du système modèle au système réel :

Stabilité vis à vis des sulfates

Hydratation de  $C_3A$

Conclusion et Perspectives

# Structure

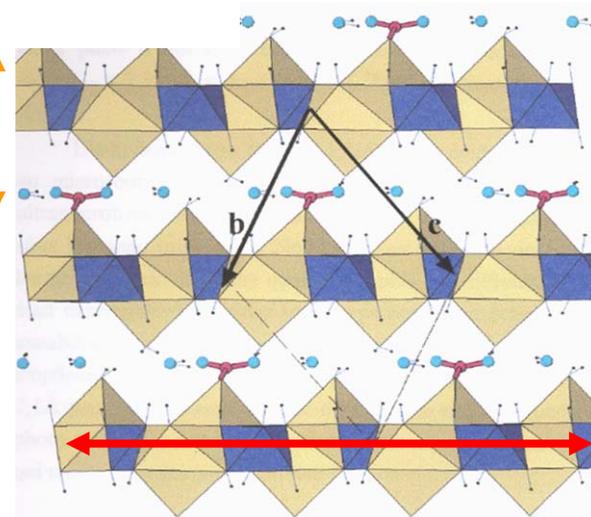


➤ Plus de distances basales caractéristiques de la phase AFm

➤ Reflexions dans le plan caractéristiques de la phase AFm

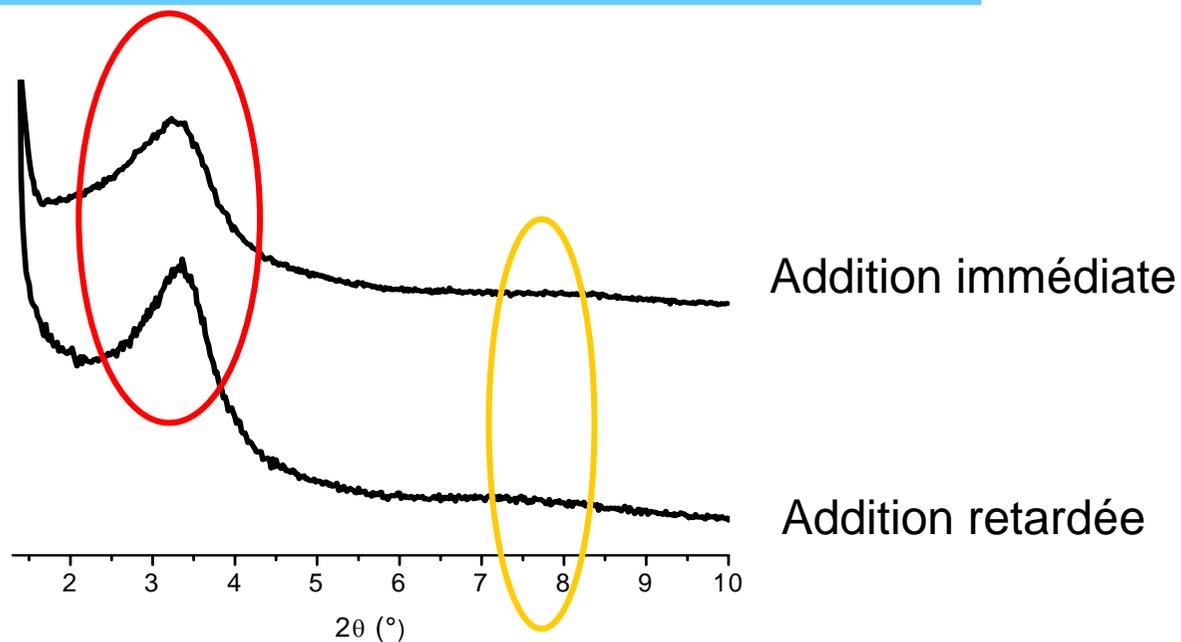
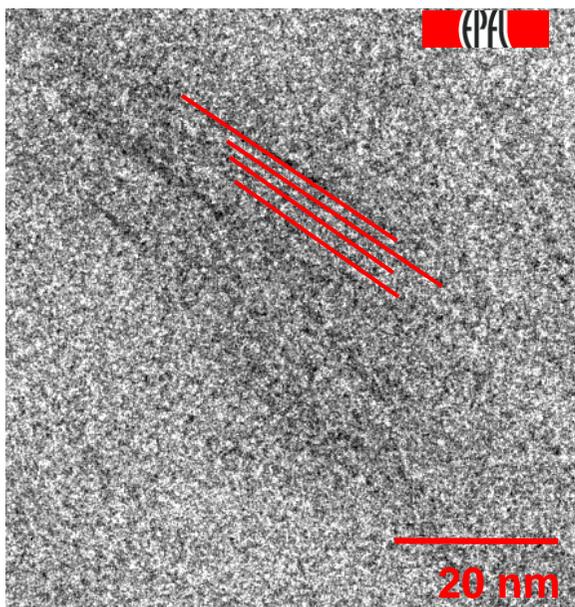
⇔ Composé de type AFm

~ 1 nm  
( $2\theta \sim 8^\circ$ )

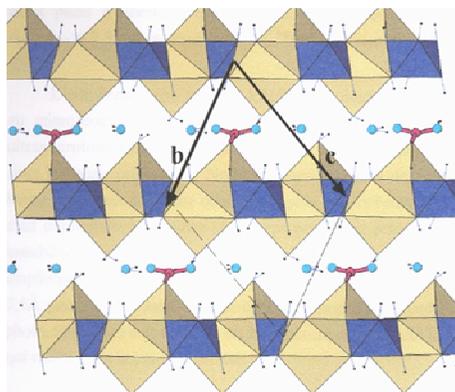


Phase OH-AFm

# Structure : à l'échelle nanométrique



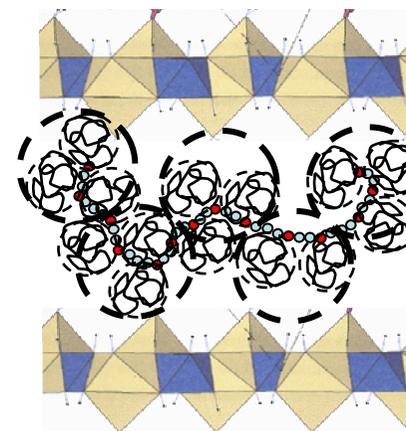
~ 1 nm  
( $2\theta \sim 8^\circ$ )



OH-AFM

polymère

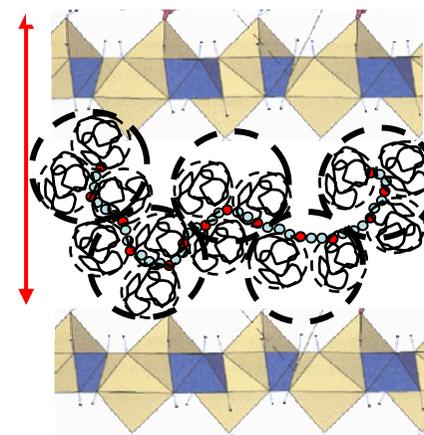
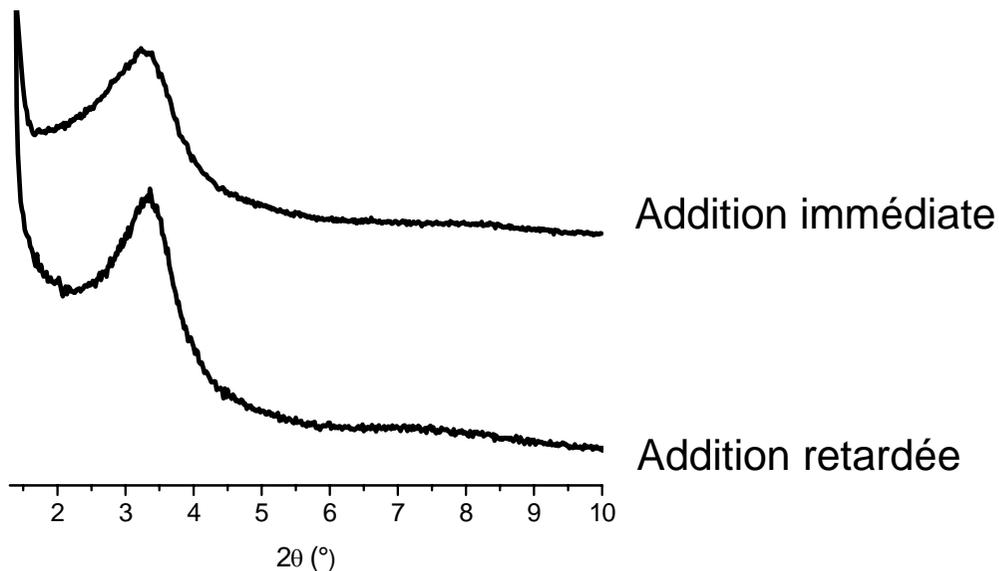
~ 3 nm



Polymère-AFM

Intercalation dans les 2 cas

## Structure Intercalation



Polymère-AFm

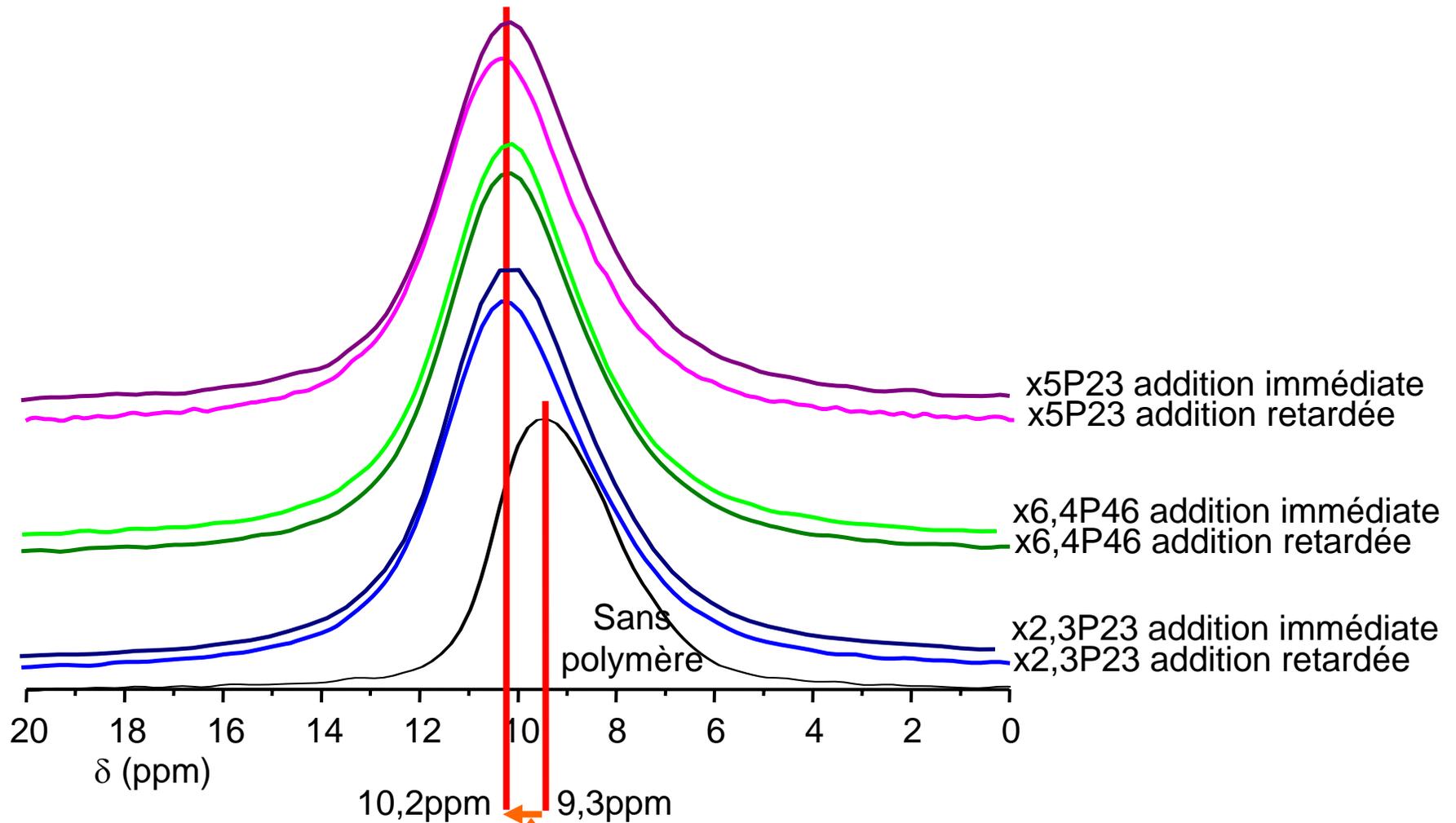
	Immédiate	Retardée
<b>x3,1P23</b>	3,2 nm	3,2 nm
<b>x2,3P23</b>	3,4 nm	3,2 nm
<b>x6,4P46</b>	3,2 nm	3,2 nm
<b>x5P23</b>	2,6 nm	2,6 nm
<b>x8,3P23</b>	2,4 nm	2,2 nm
<b>x6,7P114</b>	-	-
<b>x3P23OH</b>	Non synthétisé	3,1 nm

Mêmes distances,  
indépendamment du mode de synthèse

Longs greffons  
Pas d'intercalation

$d_{001}$  pour chacun des composés polymère-AFm

Structure à l'échelle moléculaire  
Résonance Magnétique Nucléaire de  $^{27}\text{Al}$

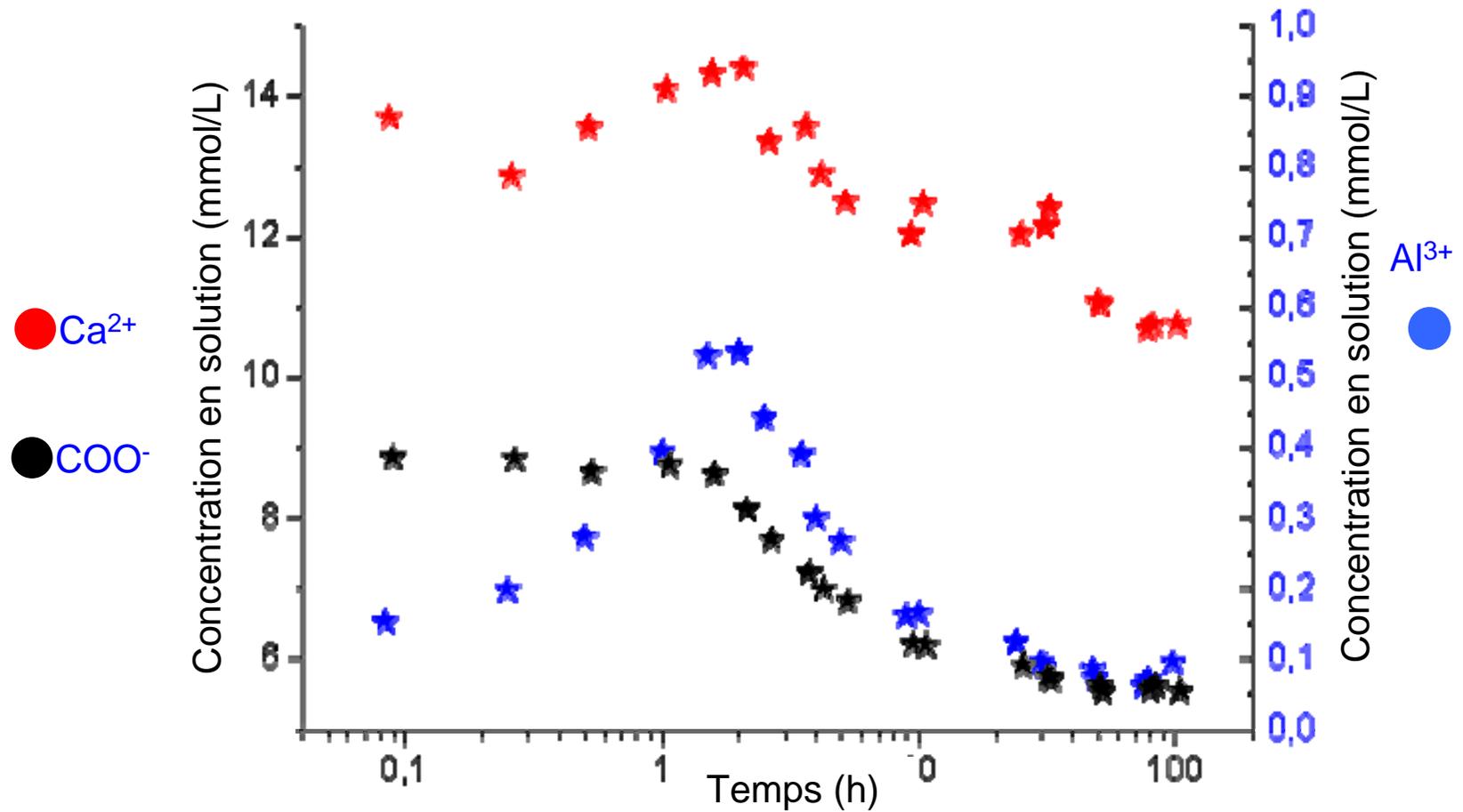


polymère

- Polymère => Modification de l'environnement chimique de l'aluminium
- Ne dépend pas du mode de synthèse
- => **Validation du phénomène d'intercalation**

## Addition retardée – Addition immédiate : Même structure

Polymère x8,3P23  
2g/L, addition retardée

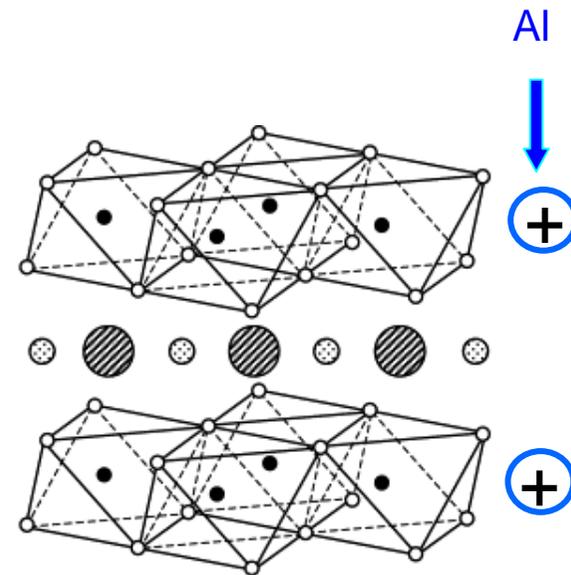
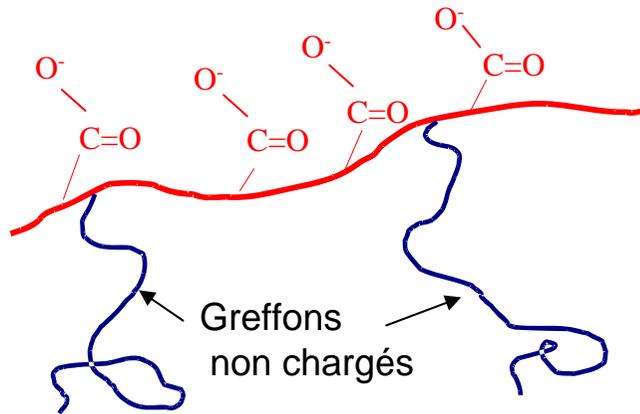


Dissolution puis re-precipitation de la phase minérale quand le polymère est introduit

Même structure indépendamment du mode de synthèse

## Compensation des charges du feuillet par le polymère

PEO seul : pas de fixation  $\longrightarrow$   $-\text{COO}^-$



Quantité de polymère dans le solide

Densité de charge massique du polymère

Quantité d'aluminium dans le solide



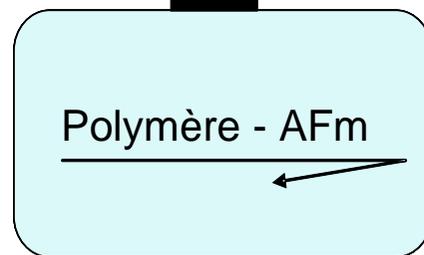
Taux de compensation  $c = n(\text{COO}^-)/n(\text{Al})$

# Compensation des charges du feuillet par le polymère Isothermes d'adsorption

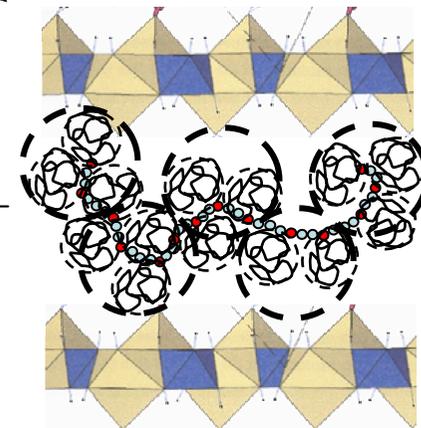
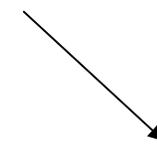
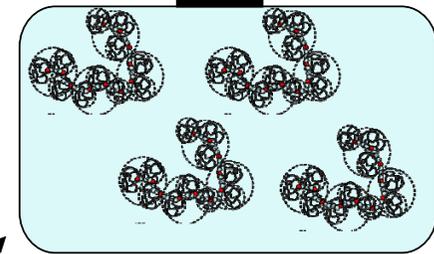
Polymère  
Différentes concentrations



Equilibre



Dosage du polymère  
en solution



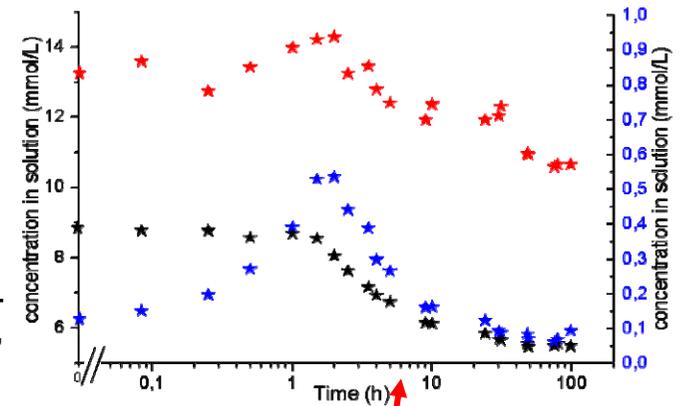
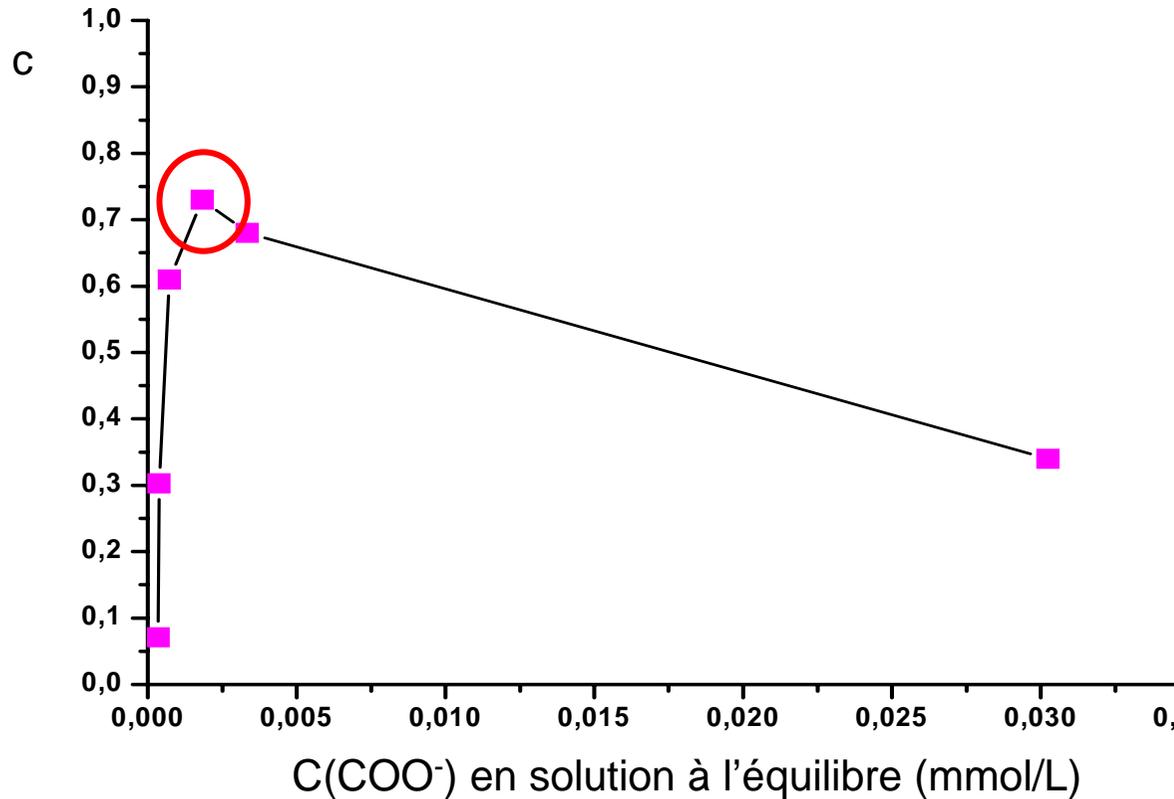
Taux de compensation  
 $C = n(\text{COO}^-)/n(\text{Al})$   
dans le solide



# Compensation des charges du feuillet par le polymère

## Isothermes d'adsorption

Compensation :  $c = n(\text{COO}^-)/n(\text{Al})$  dans le composé polymère AFm



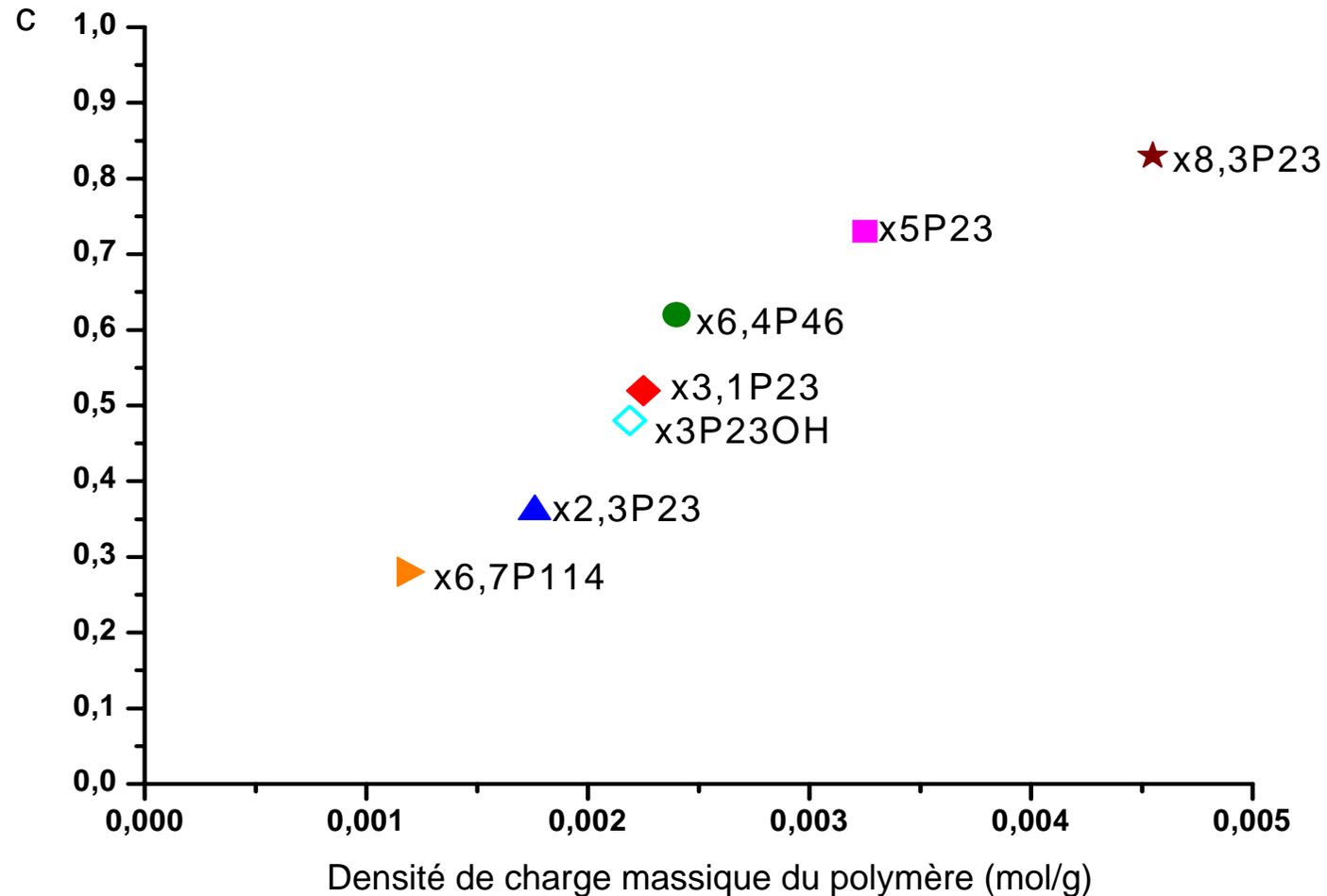
Pas de plateau :  
mécanisme plus compliqué qu'une simple adsorption

En bon accord avec un mécanisme de dissolution-reprécipitation

# Compensation des charges du feuillet par le polymère au maximum de l'isotherme

## Influence de la densité de charge

Compensation :  $c = n(\text{COO}^-)/n(\text{Al})$  dans le composé polymère AFm



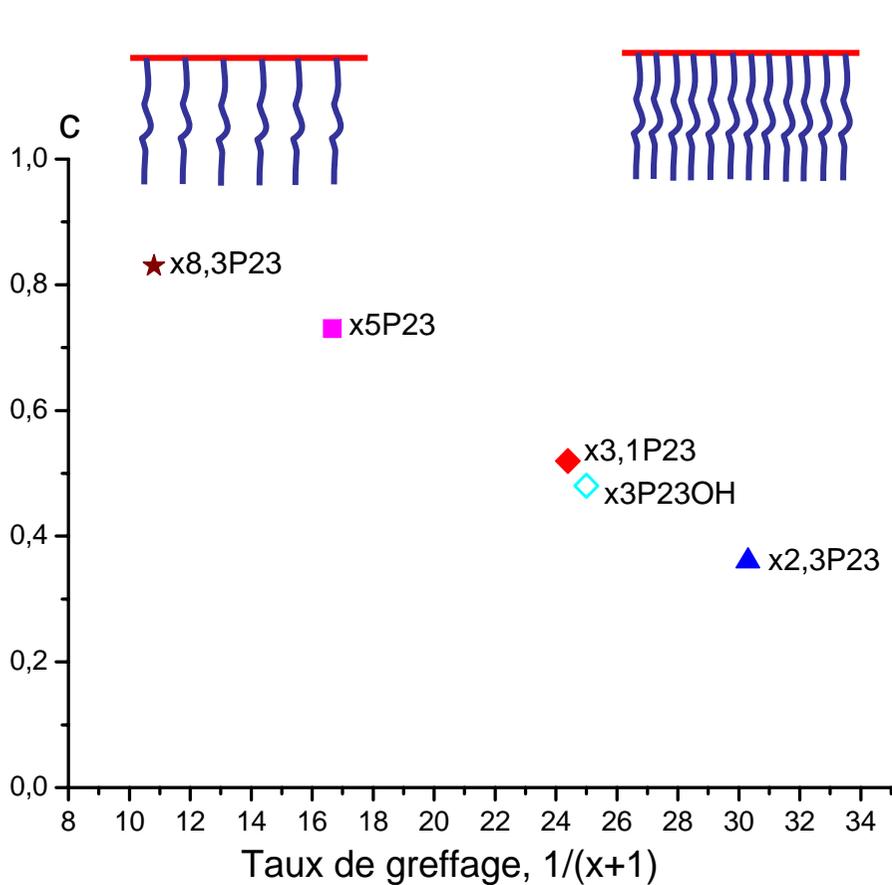
Compensation augmente quand la densité de charge augmente

Compensation menée par la densité de charge des polymères

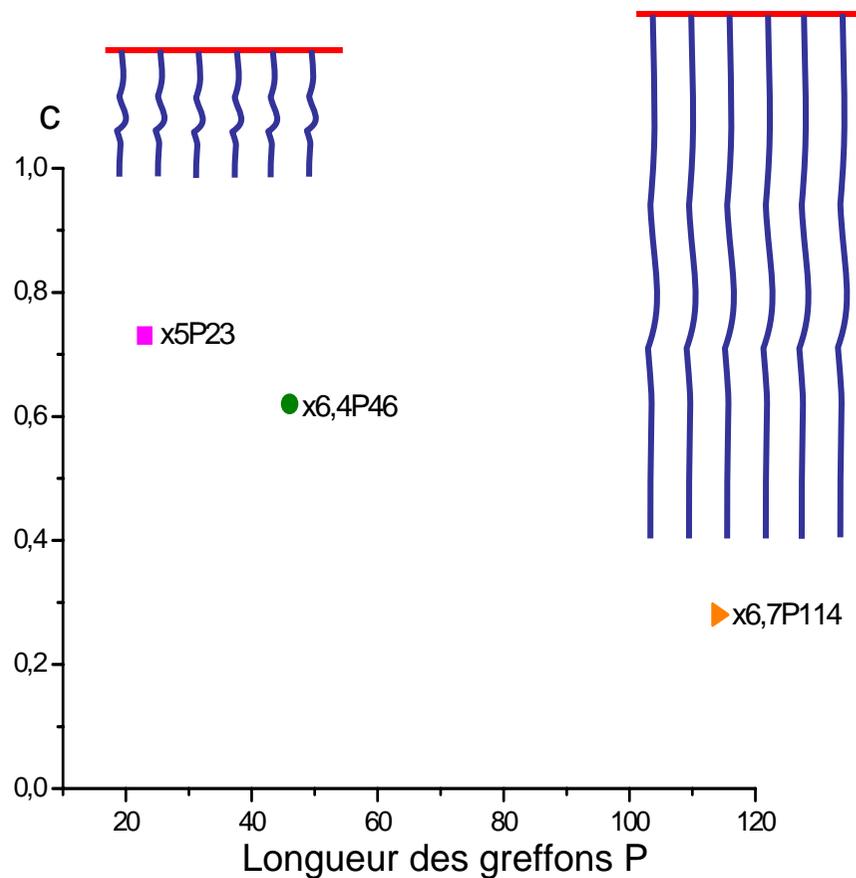
# Compensation des charges du feuillet par le polymère au maximum de l'isotherme

## Influence du taux de greffage et de la longueur des greffons

Compensation :  $c = n(\text{COO}^-)/n(\text{Al})$  dans le composé polymère AFm



Influence du taux de greffage  
**Considérations électrostatiques**



Influence de la longueur des greffons  
**Gène stérique**

Conformation du polymère dans l'espace interfoliaire

## Contexte

Qu'est ce que le ciment ?  
Rôle des superplastifiants

## Interaction phase AFm / polymère

La phase OH-AFm et nos polymères  
Objectif  
Méthodologie

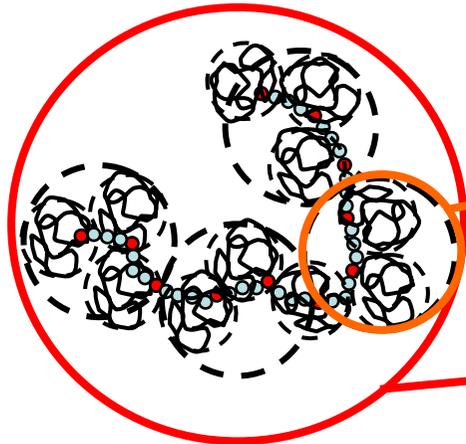
Caractéristiques du composé polymère-AFm  
Structure  
**Conformation du polymère**

Du système modèle au système réel :  
Stabilité vis à vis des sulfates  
Hydratation de  $C_3A$

## Conclusion et Perspectives

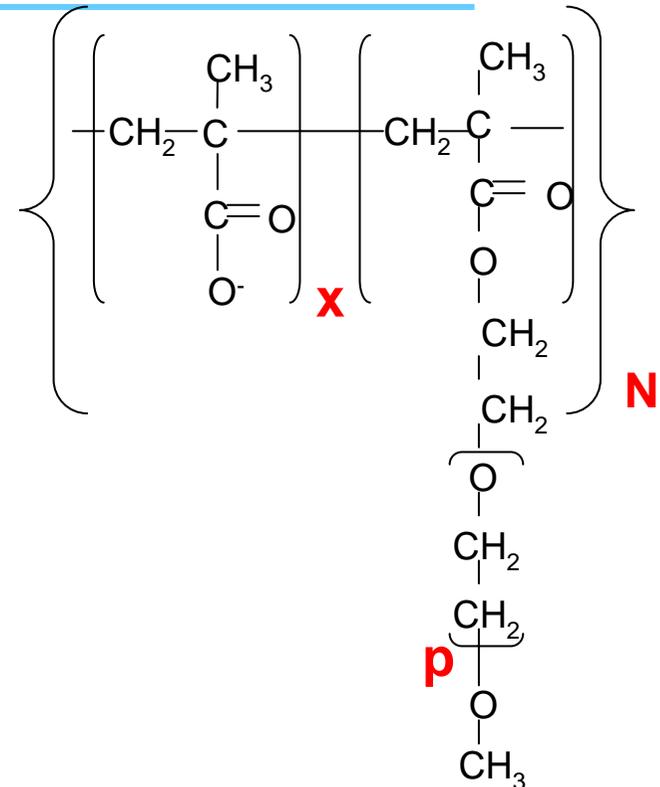
Conformation du polymère en solution  
Modèle des blobs *Gay et Raphaël*,

Loi d'échelle



$$R_B = a \frac{a_P}{a_N} P^{\frac{7}{10}} (x+1)^{-\frac{1}{10}}$$

$$R_g = a N^{\frac{3}{5}} P^{\frac{2}{5}} (x+1)^{\frac{1}{5}}$$



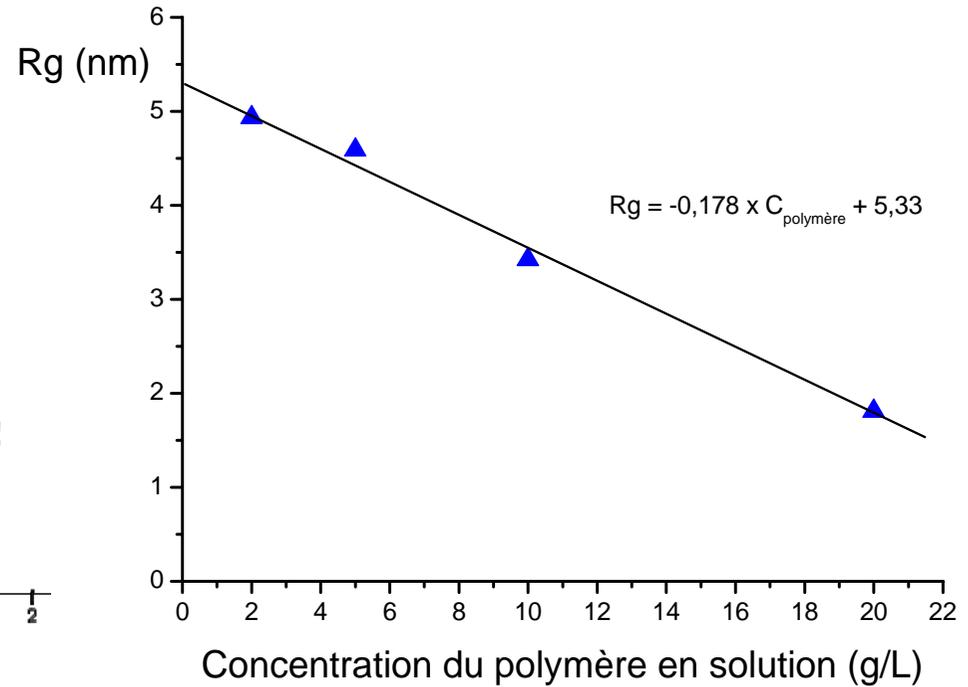
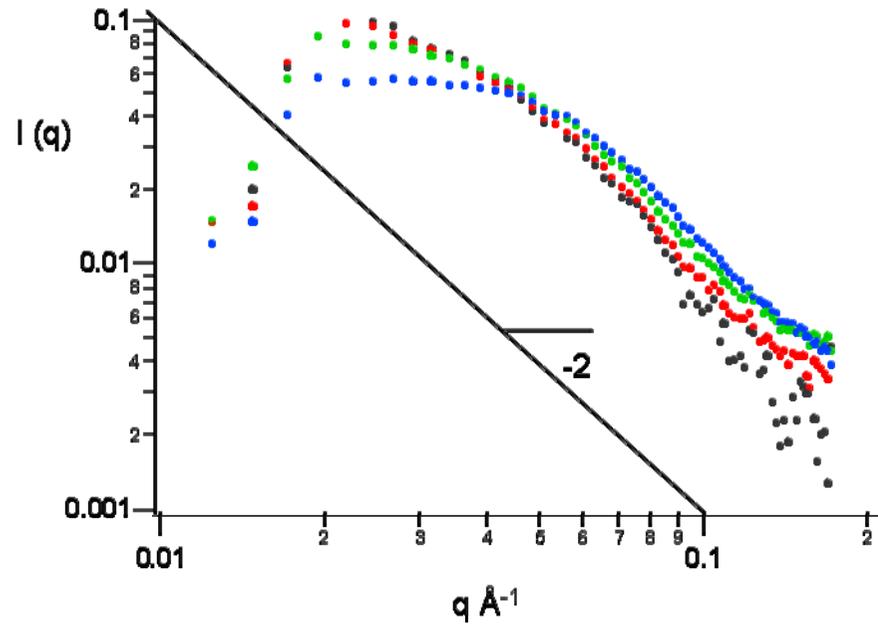
$R_g$  : mesurable par diffusion de neutrons aux petits angles  $\Rightarrow a = R_{g_{\text{neutrons}}} / R_{g_{\text{modèle}}}$



Neutrons  $\Rightarrow$  tailles caractéristiques des polymères calculées par le modèle

## Conformation du polymère en solution Modèle des blobs

DNPA



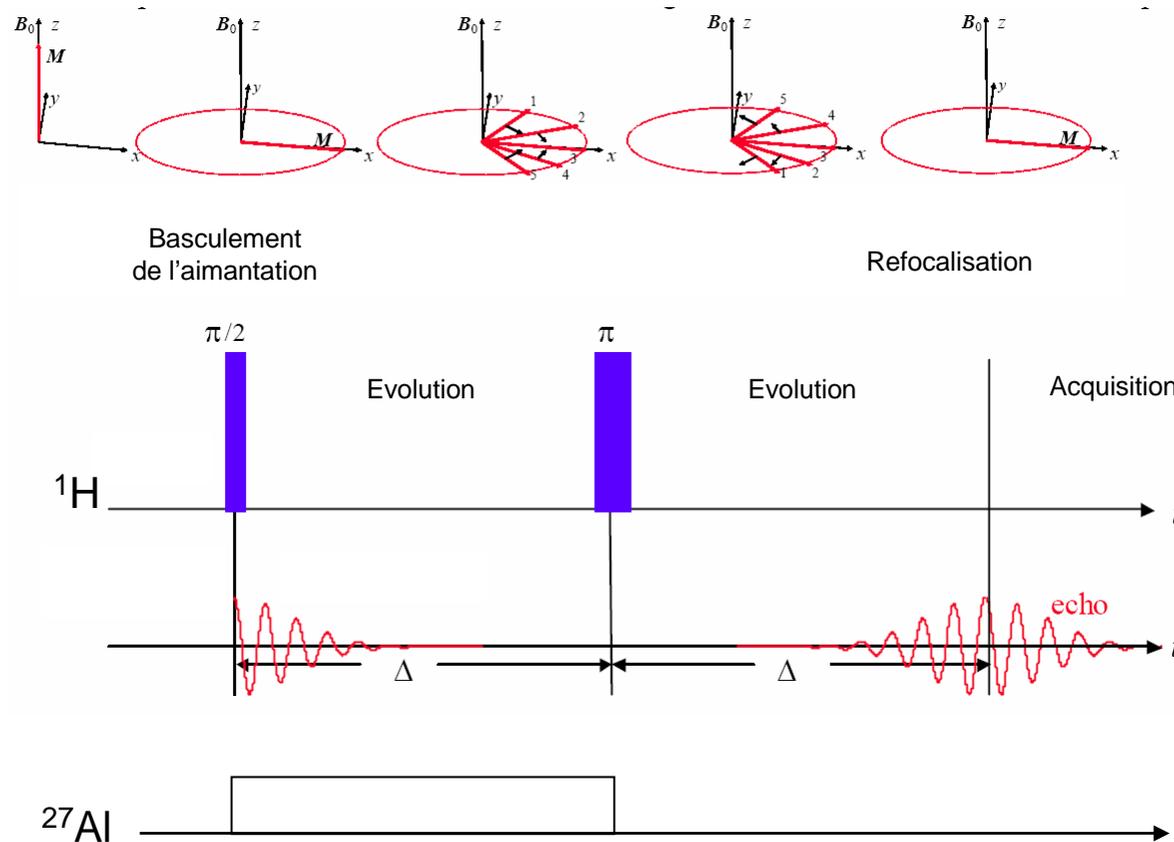
→ a

Polymère	x2,3P23	x3P23OH	x3,1P23	x5P23	x8,3P23	x6,4P46	x6,7P114
$R_B$ (nm)	2,6	2,5	2,5	2,4	2,3	3,9	7,3
$R_g$ (nm)	5,6	6,0	4,4	3,6	4,2	5,7	5,9

Taux de greffage,  $1/(x+1)$

Conformation du polymère dans l'espace interfoliaire  
Expérience TRAPDOR (TRAnsfers de Populations par DOuble Resonance)

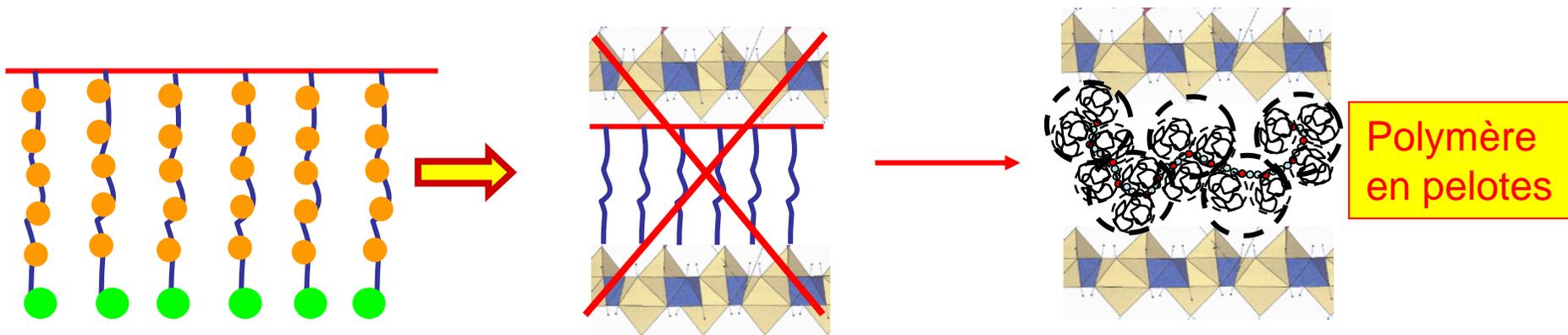
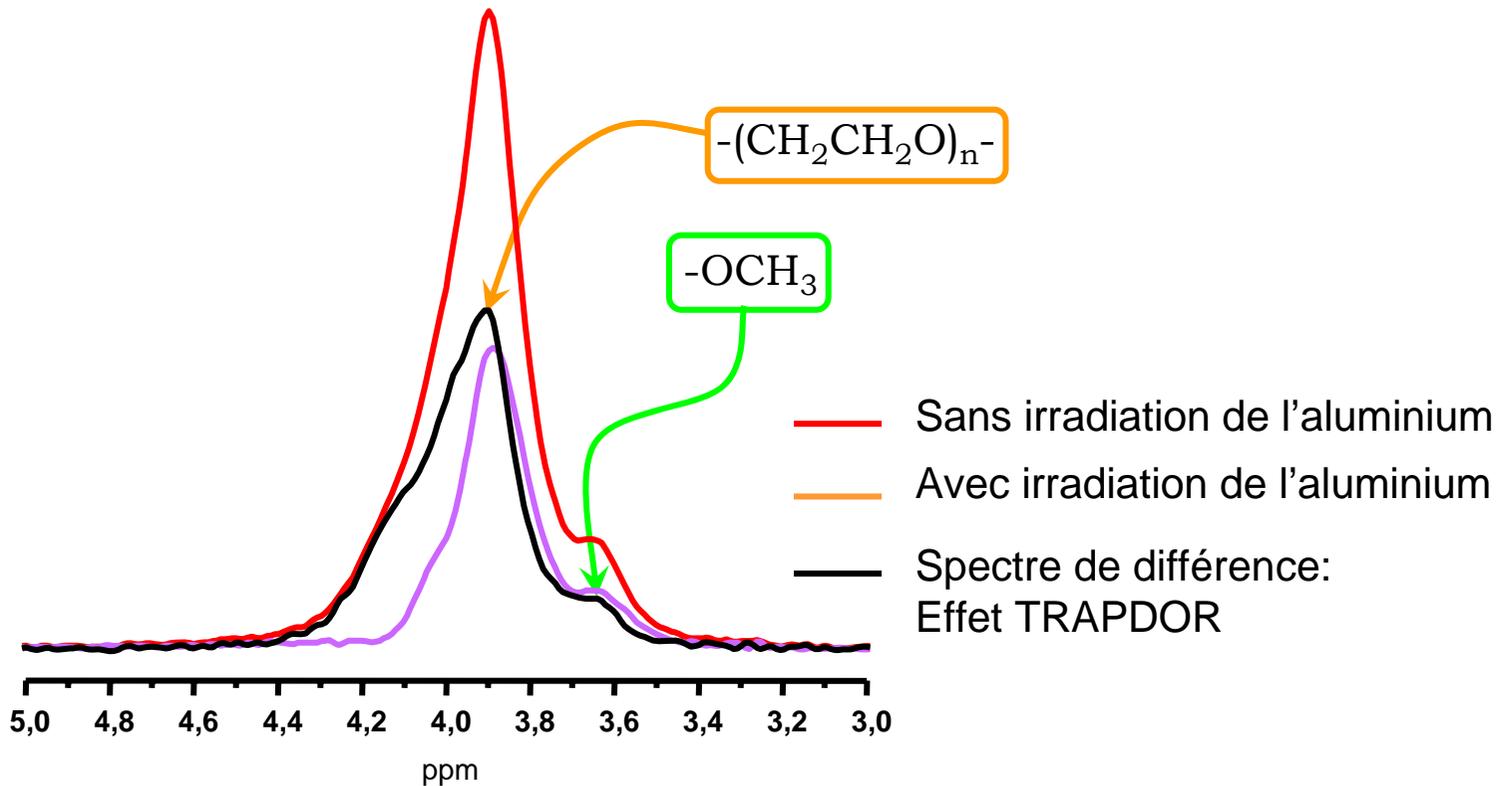
BUT : voir la proximité entre les protons du polymère et l'aluminium des feuillets



Séquence spin écho (influence de  $T_2$ ) :  
Irradiation de  $^{27}\text{Al}$  pendant le temps d'évolution du proton  
 $\Rightarrow$  couplage entre  $^{27}\text{Al}$  et  $^1\text{H}$

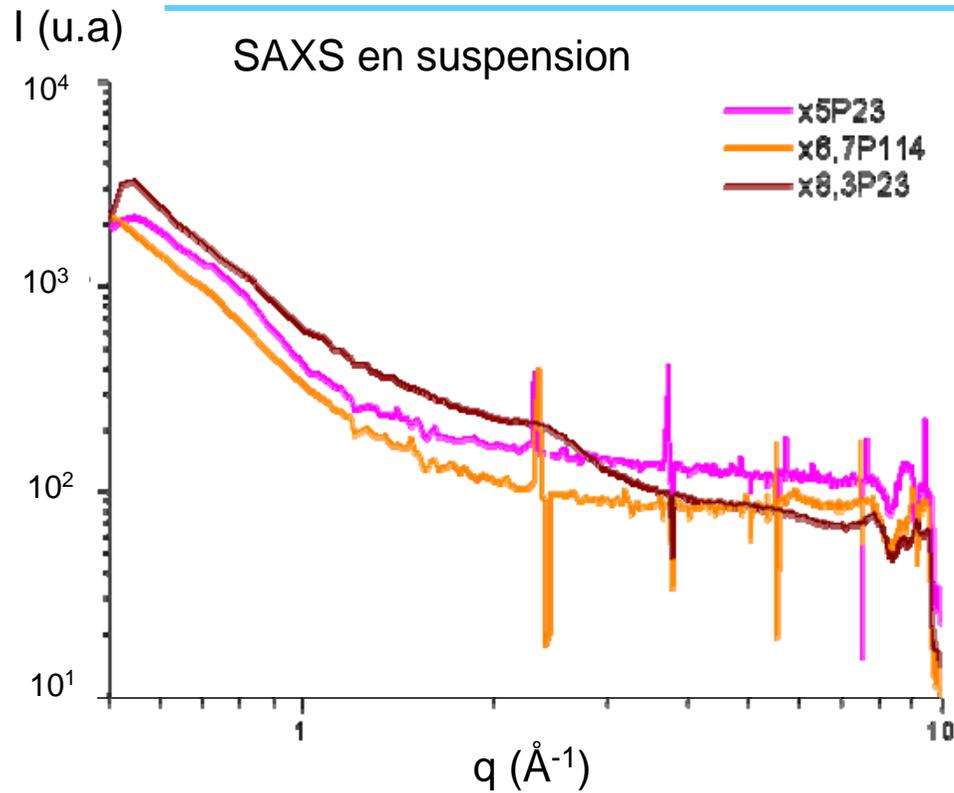
# Conformation du polymère dans l'espace interfoliaire

## Expérience TRAPDOR (TRAnsfer de Populations par DOuble Resonance)

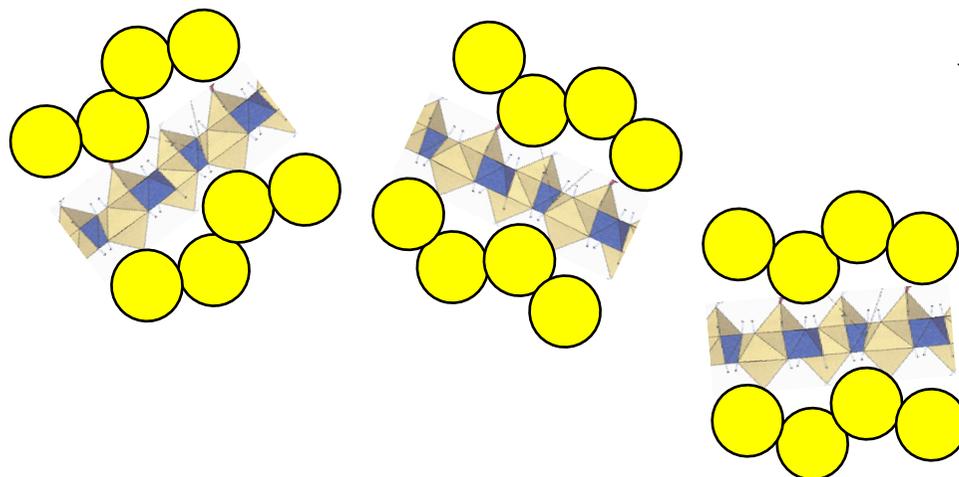


# Conformation du polymère dans l'espace interfoliaire

## Intercalation

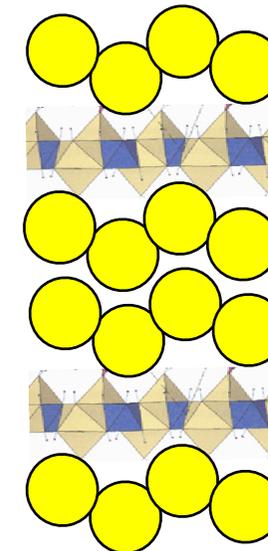


⇒ Pas d'ordre en suspension



Séparation

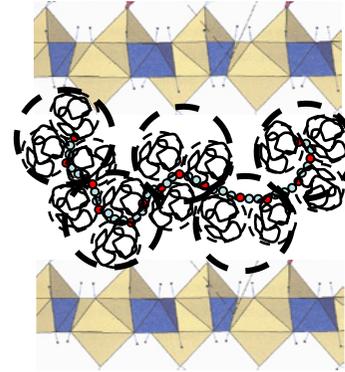
→  
Séchage



Double couche de polymère  
entre les feuillets

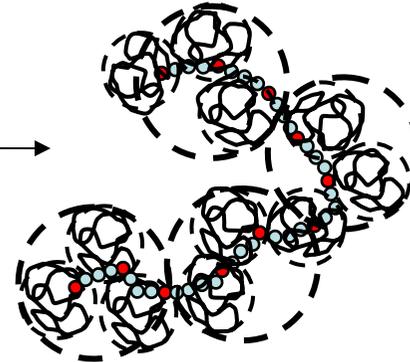
# Conformation du polymère dans la phase minérale

MET, DRX, RMN <sup>27</sup>Al



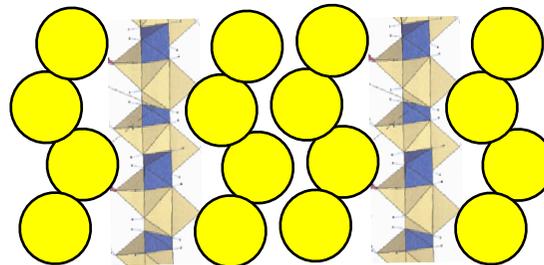
Intercalation des polymères dans l'espace interfoliaire

Influence de la **longueur des greffons**  
Considérations de volume exclu



Modèle de blobs

TRAPDOR, SAXS

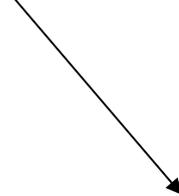


Double couche de polymère entre les feuillets

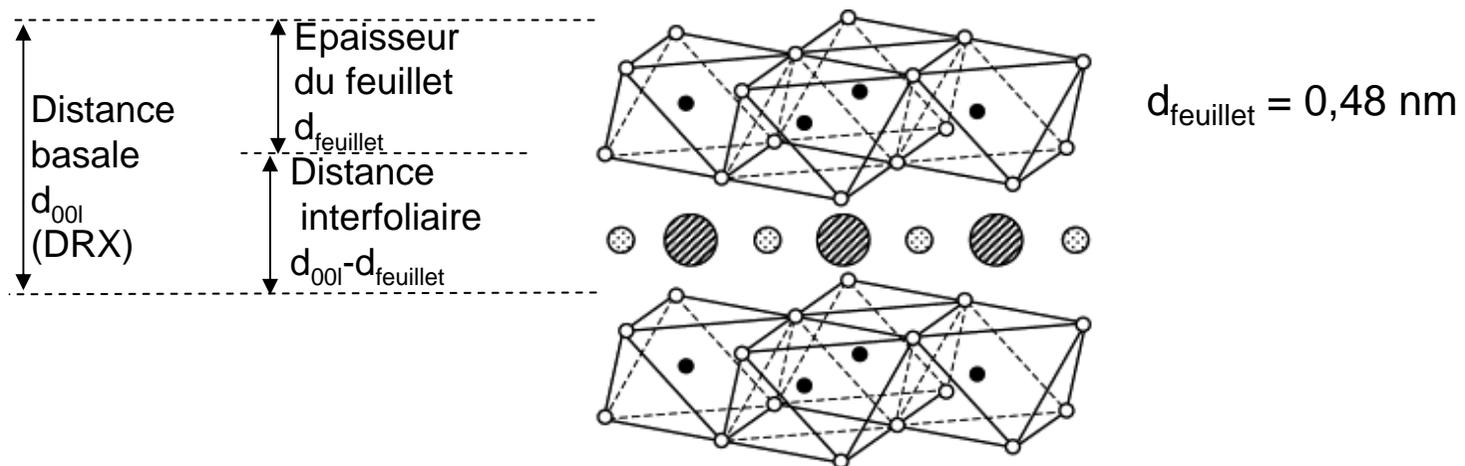
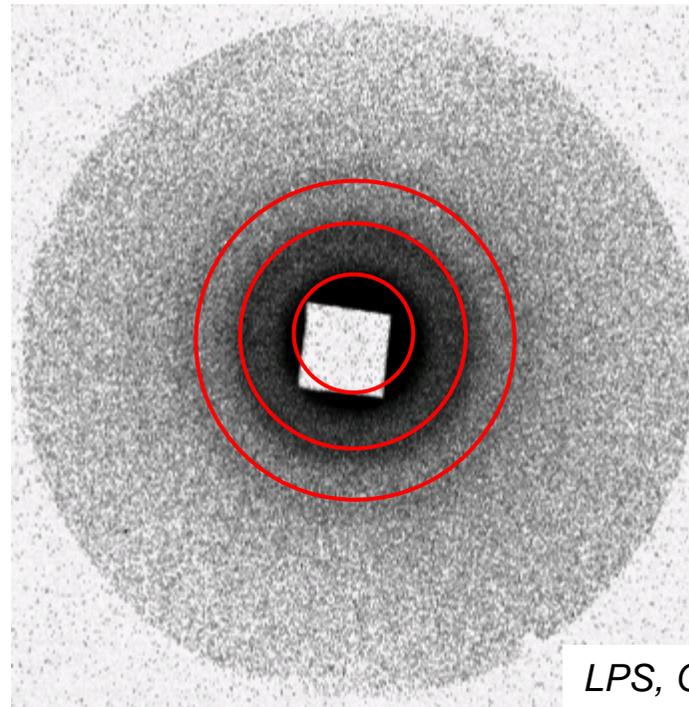
Polymère en pelote



Pas d'ordre avant la séparation et le séchage

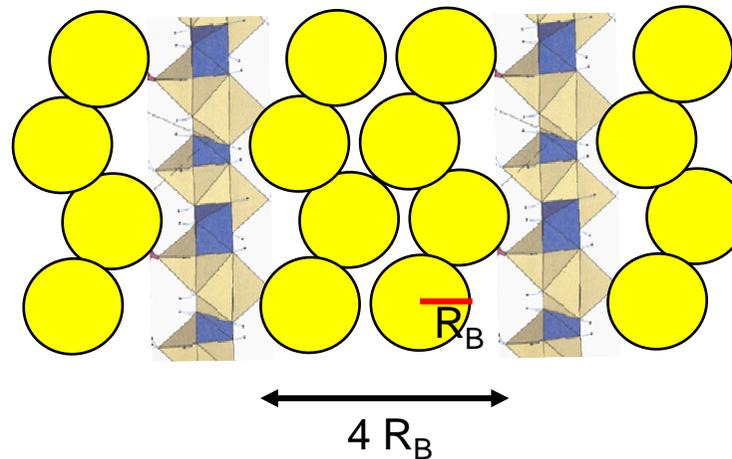


Conformation du polymère dans la phase minérale:  
Confrontation modèle / expérience DRX à 100 % d'humidité

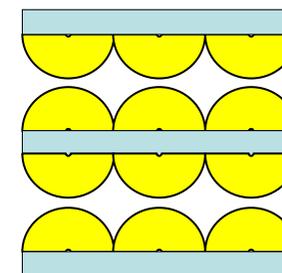


Conformation du polymère dans la phase minérale:  
 Confrontation modèle / expérience DRX à 100 % d'humidité

Polymère	Distance interfoliaire $d_{i_{humide}}$ (nm)	$R_B$ (nm)
x8,3P23	7,4	2,3
x5P23	8,0	2,4
x3P23	8,4	2,5
x6,4P46	12,3	3,9



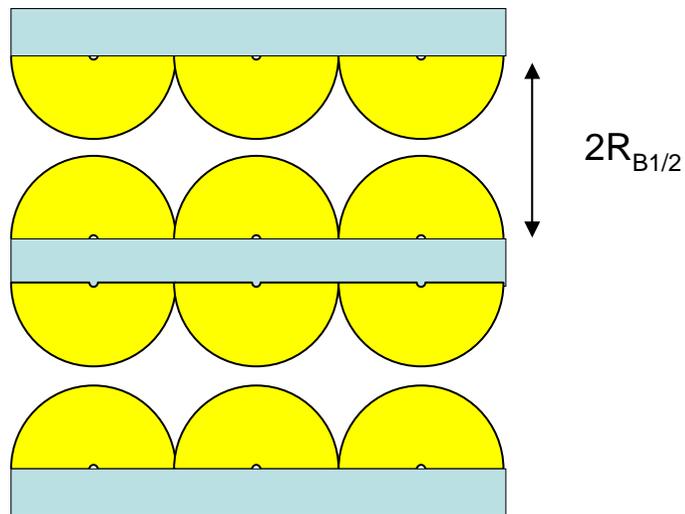
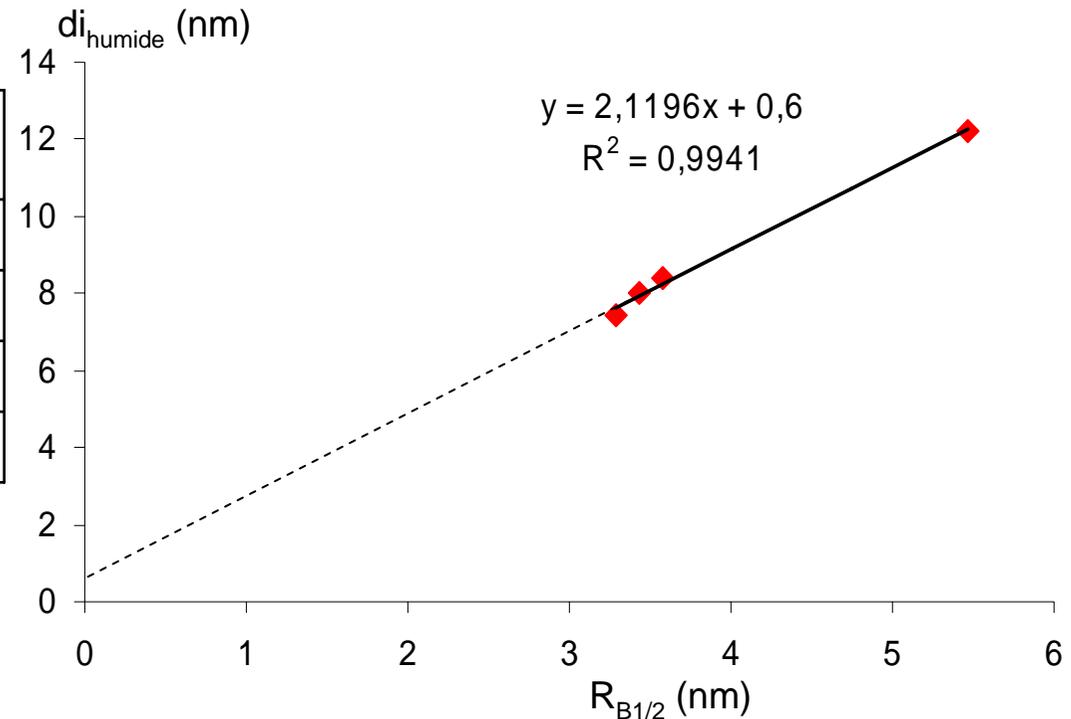
$d_{i_{humide}} < 4R_B + \text{chaîne principale chargée}$   
 $\Rightarrow$  blobs hémisphériques



observé pour de tels polymères sur des surfaces de CSH (Flatt, Langmuir 2009)

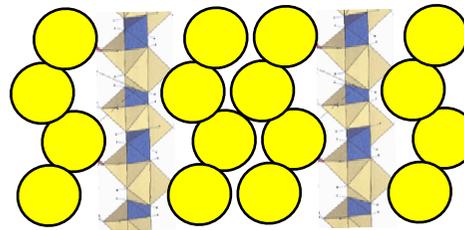
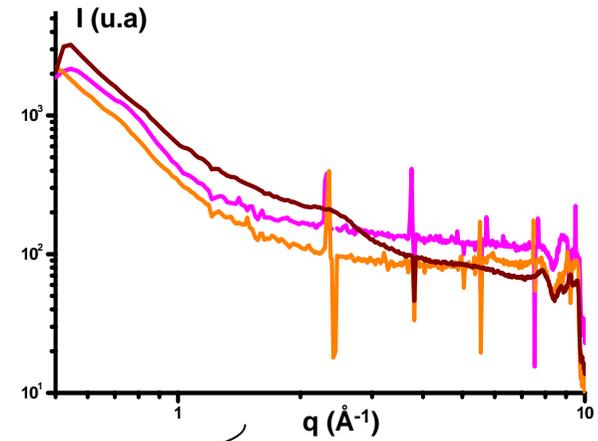
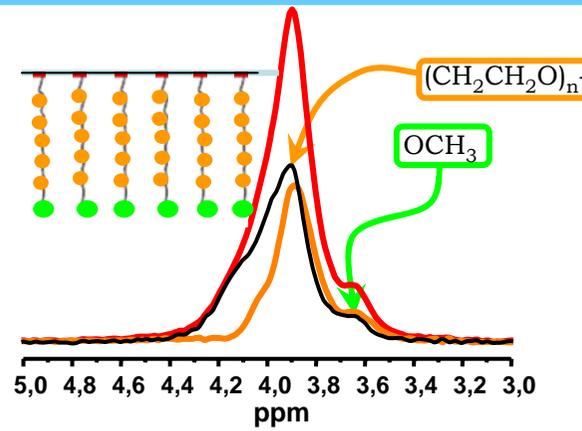
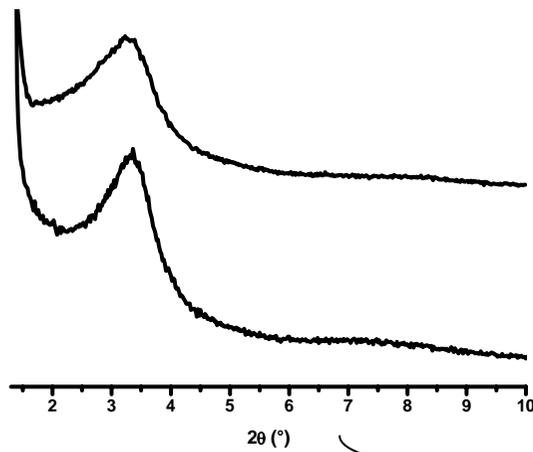
Conformation du polymère dans la phase minérale:  
 Confrontation modèle / expérience DRX à 100 % d'humidité

Polymère	Distance interfoliaire $d_{i_{humide}}$ (nm)	$R_{B1/2}$ (nm)
x8,3P23	7,4	3,3
x5P23	8,0	3,4
x3P23	8,4	3,6
x6,4P46	12,3	5,5

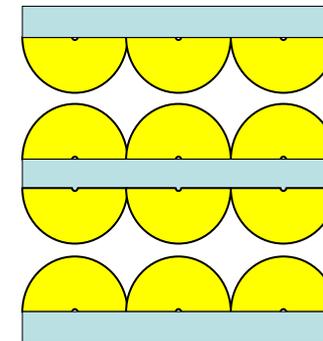
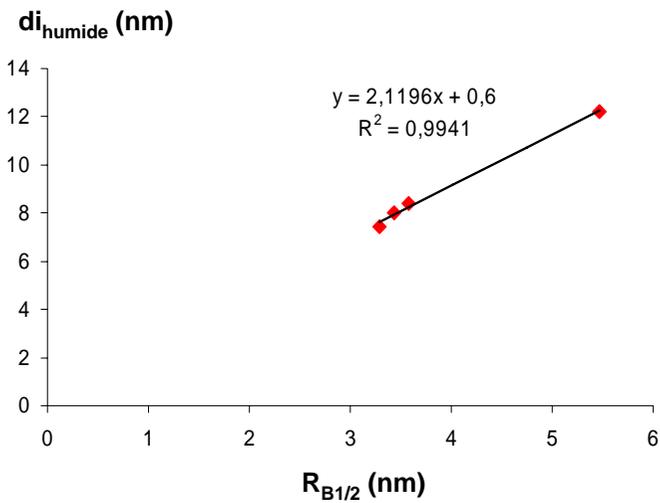


Modèle de blobs hémisphériques  
raisonnable

# STRUCTURE : CONCLUSIONS



Mais  $d_{i_{humide}} < 4R_B$



Modèle de blobs + neutrons + SAXS : Polymère en **blobs hémisphériques**

## Interaction phase AFm / polymère

La phase OH-AFm et nos polymères

Objectif

Méthodologie

Caractéristiques du composé polymère-AFm

Structure

Conformation du polymère

**Du système modèle au système réel :**

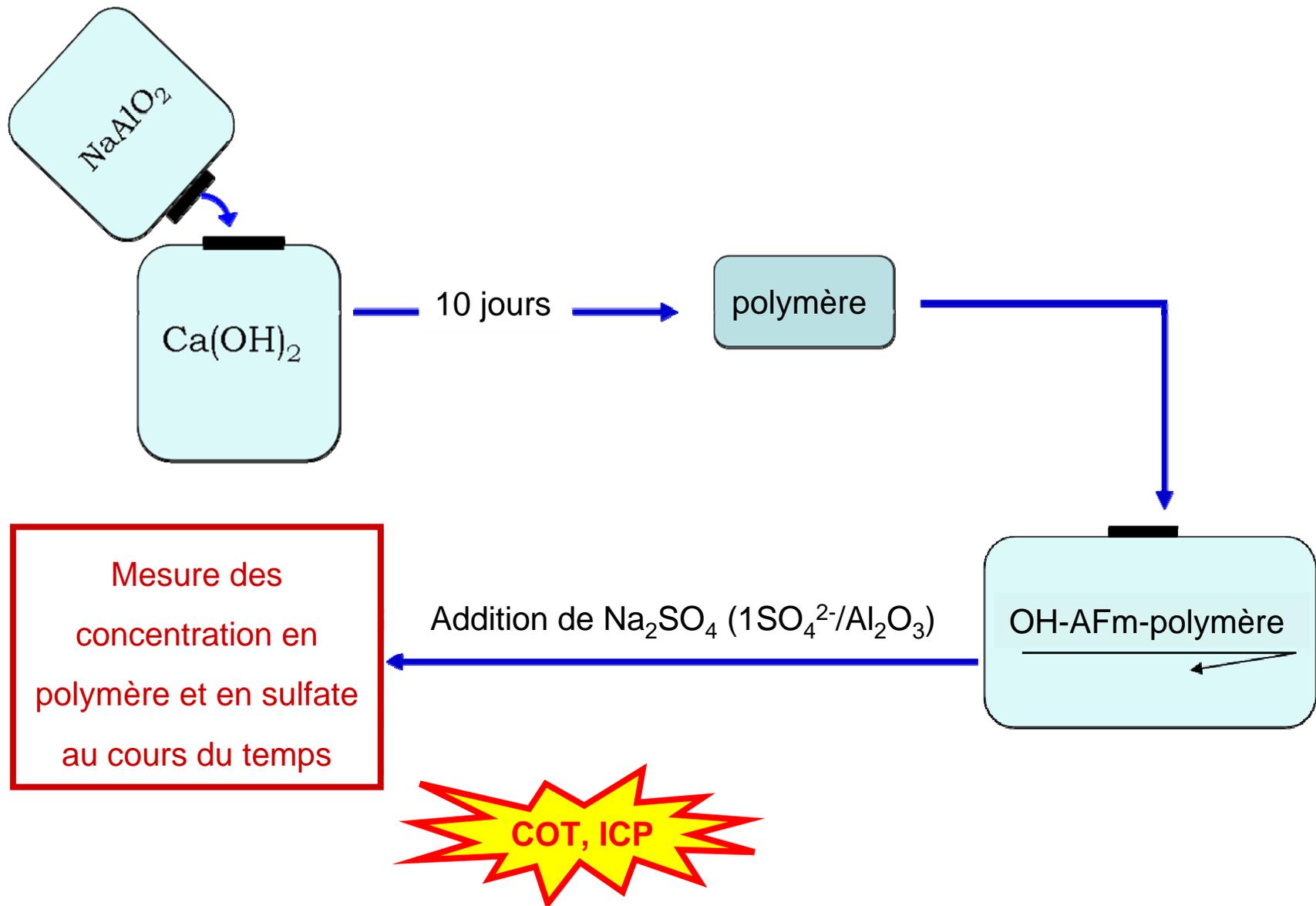
**Stabilité vis à vis des sulfates**

Hydratation de  $C_3A$

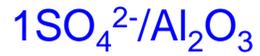
Conclusion et Perspectives

# Réactivité vis à vis des sulfates

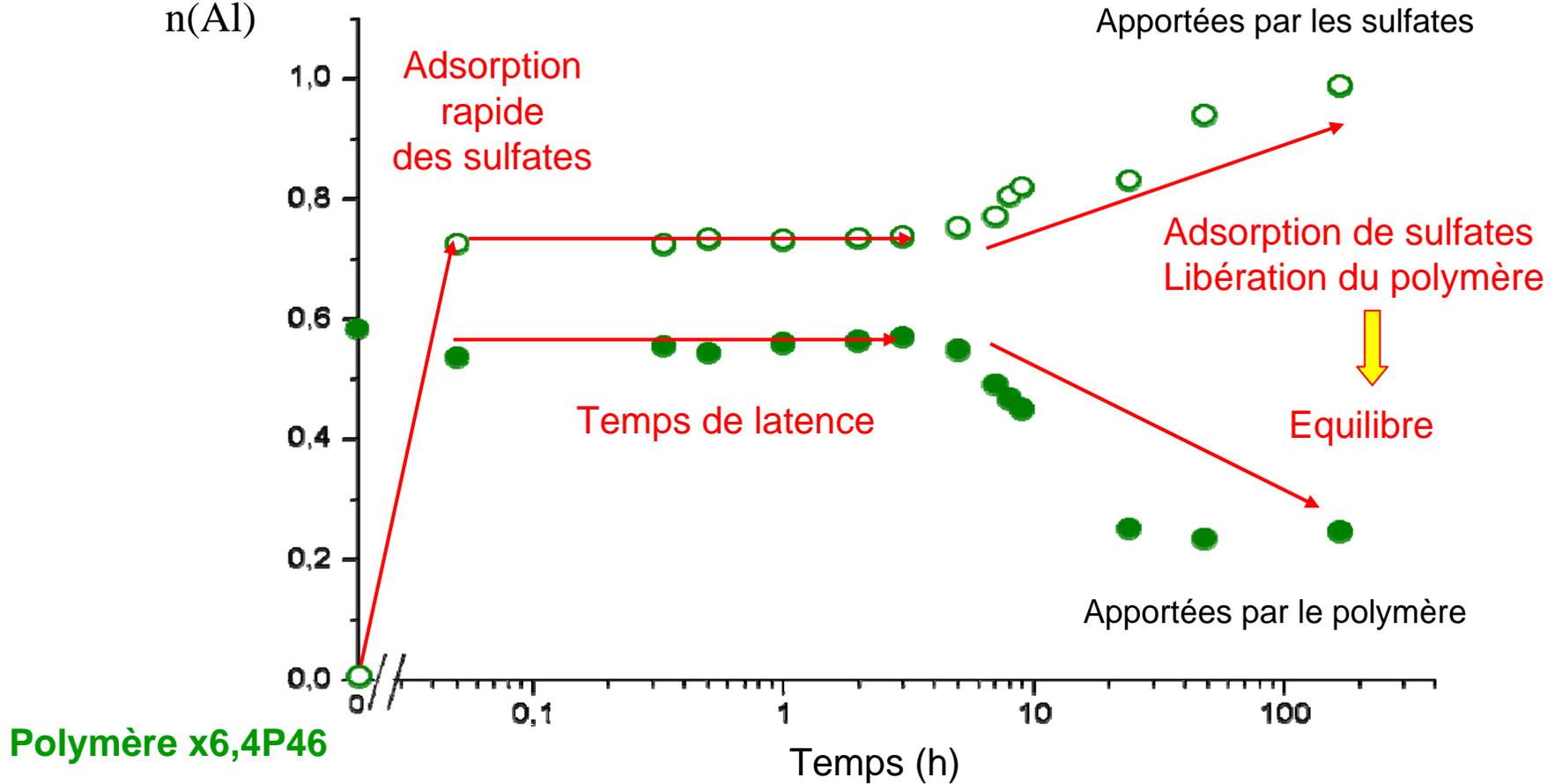
## Procédure



# Réactivité vis à vis des sulfates



$$c = \frac{n(\text{charges négatives})}{n(\text{Al})}$$

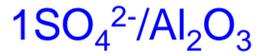


Polymère x6,4P46

Libération du polymère : pas immédiate / pas totale

# Réactivité vis à vis des sulfates

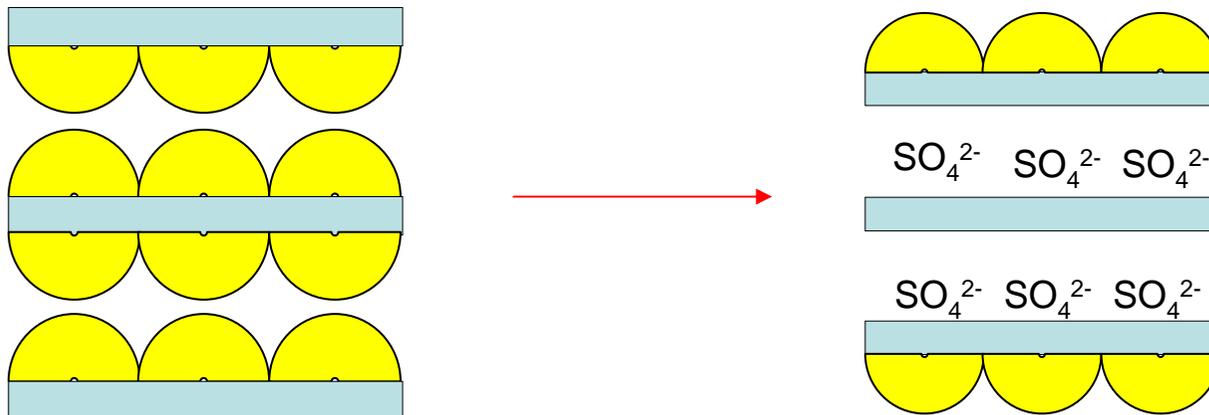
## Influence du taux de compensation initial sur l'état d'équilibre



Surcompensation augmente avec la capacité du polymère à compenser les charges positives avant l'addition des sulfates

Polymère	C avant addition de sulfates	C après addition des sulfates
x2,3P23	0,2	1,02
x6,4P46	0,6	1,2
x5P23	0,7	1,4

DRX : monosulfoaluminate + plus de réflexions caractéristiques de l'intercalation du polymère  
Polymère à la surface des particules



## Contexte

Qu'est ce que le ciment ?  
Rôle des superplastifiants

## Interaction phase AFm / polymère

La phase OH-AFm et nos polymères  
Objectif  
Méthodologie

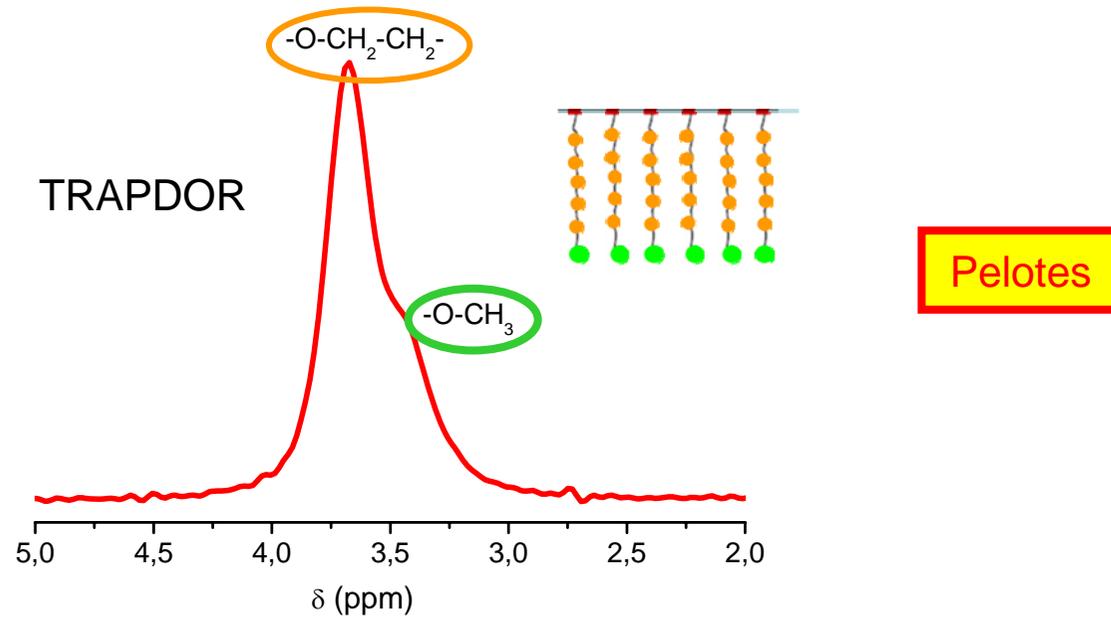
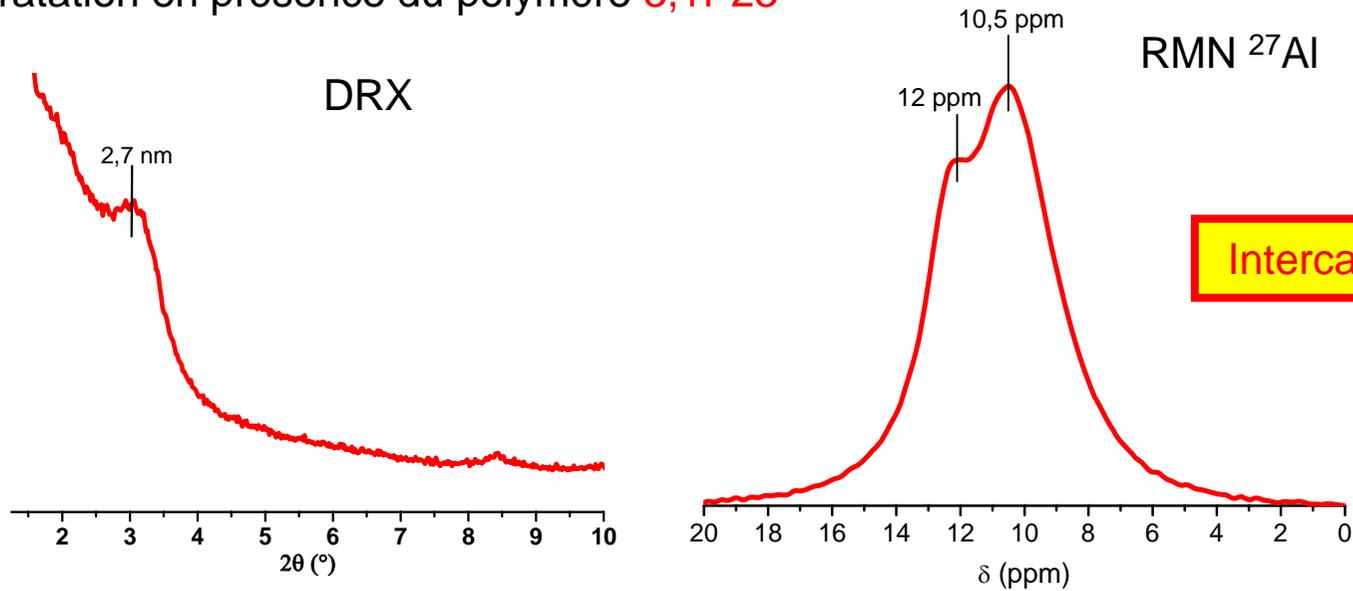
Caractéristiques du composé polymère-AFm  
Structure  
Conformation du polymère

Du système modèle au système réel :  
Stabilité vis à vis des sulfates  
**Hydratation de  $C_3A$**

## Conclusion et Perspectives

# Comparaison avec le C<sub>3</sub>A Intercalation

Hydratation en présence du polymère 3,1P23



## DU MODELE AU SYSTEME REEL : CONCLUSIONS

---

Hydratation de  $C_3A$  en présence de polymère



Mêmes caractéristiques structurales que pour les composés obtenus par coprécipitation



Même type d'interactions polymère / AFm

Réactivité vis-à-vis des sulfates



Désorption non immédiate / non totale



Fluctuation de la viscosité du matériau au cours du temps

## Interaction phase AFm / polymère

La phase OH-AFm et nos polymères

Objectif

Méthodologie

Structure du composé polymère-AFm

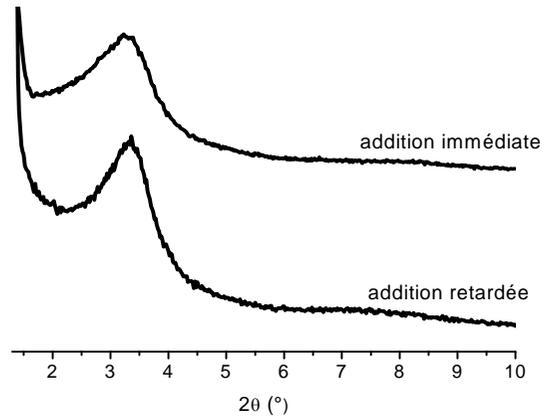
Réactivité / Stabilité du composé

Du système modèle au système réel :

Hydratation de  $C_3A$

**Conclusion/ Perspectives**

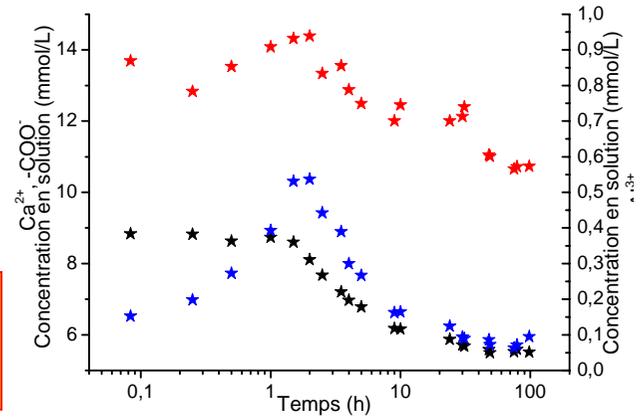
## Conclusions et perspectives Système modèle



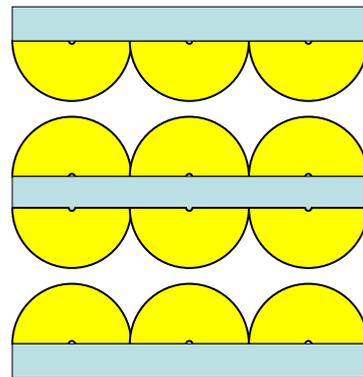
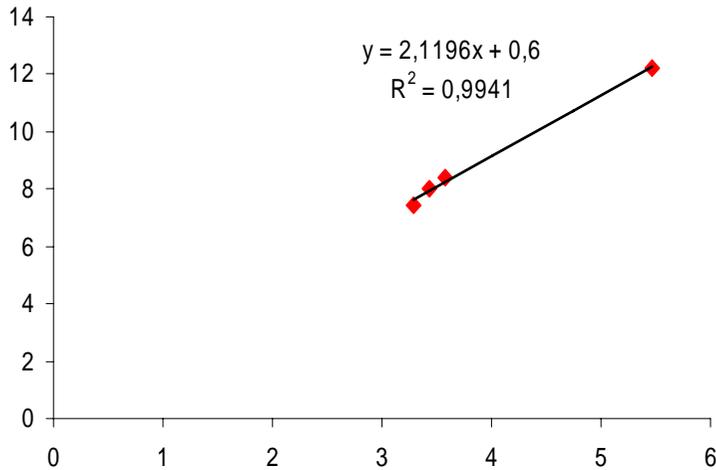
**Intercalation**  
indépendamment  
du mode de synthèse



**Dissolution**  
puis **reprécipitation**



Modèle de **double couche de blobs hémisphériques** raisonnable



**Conformation du polymère :**  
modèle de volume exclu



**Etude expérimentale de la**  
conformation du polymère  
dans l'espace interfoliaire  
(DNPA)

Conclusions et perspectives  
Du modèle au système réel

---

Intercalation par  
coprécipitation



Séquestration du polymère  
par la phase OH-AFm

Ajout de sulfates  
au composite polymère-AFm coprécipité



Libération du polymère  
non immédiate / non totale

Hydratation du  $C_3A$  en présence de polymère  
Mêmes caractéristiques structurales que pour les  
composés obtenus par coprécipitation



Même type d'interactions polymère / AFm :  
Peut expliquer les fluctuations de la viscosité du ciment au cours du temps

Rhéologie

Merci !!