



HAL
open science

Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire

Coralie Brumaud

► **To cite this version:**

Coralie Brumaud. Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : 2011PEST1069 . tel-00672323

HAL Id: tel-00672323

<https://theses.hal.science/tel-00672323>

Submitted on 21 Feb 2012

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

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

THÈSE

présentée à

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

par **Coralie BRUMAUD**

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité Structure et Matériaux

Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire

Date de soutenance : 14 octobre 2011

Après avis de :

M. Robert J. FLATT, Professeur – ETH Zürich

Rapporteurs

M. Jean-Baptiste d'ESPIROSE DE LACAILLERIE, Maître de
Conférences – ESPCI ParisTech

Devant la commission d'examen formée de :

M. Henri VAN DAMME, Professeur – IFSTTAR

Président du Jury

M. Robert J. FLATT, Professeur – ETH Zürich

Rapporteurs

M. Jean-Baptiste d'ESPIROSE DE LACAILLERIE, Maître de
Conférences – ESPCI ParisTech

M. Guillaume OVARLEZ, Chargé de Recherche CNRS – UMR Navier

Examineurs

M. Robert BAUMANN, Docteur – Dow

M. Nicolas ROUSSEL, Directeur de Recherche, IFSTTAR

Directeur de Thèse

Résumé

Dans ce travail, nous choisissons, dans l'optique de mieux comprendre le rôle joué par les éthers de cellulose dans les mortiers monocouches, d'utiliser la rhéométrie pour identifier les mécanismes d'action de ces molécules au sein d'une pâte de ciment. Nous développons ainsi les protocoles et l'analyse associée nous permettant, à partir de mesures macroscopiques, d'affiner notre compréhension de ces molécules à une échelle microscopique. Puis, nous extrapolons de nos résultats les conséquences d'une modification du dosage ou des paramètres moléculaires de l'éther dans le cas du mortier monocouche et de sa mise en œuvre.

Dans une première partie, nous étudions l'influence de l'ajout d'éthers sur la viscosité du fluide interstitiel d'une suspension cimentaire et le rôle de ce paramètre sur la rétention d'eau. Dans une deuxième partie, nous étudions l'effet des éthers de cellulose sur le seuil d'écoulement et la déformation critique de pâtes de ciment et le rôle de ces paramètres sur la capacité d'adhésion du mortier. Dans une troisième partie, nous étudions l'effet des éthers de cellulose sur la viscosité d'une pâte de ciment et le rôle de ce paramètre sur la facilité de lissage.

Mots clés : éthers de cellulose, rhéologie, suspension cimentaire, interactions

Abstract

We choose in this work to use rheology to understand the role of cellulose ethers in render mortars and identify their mechanisms of action in a cement paste. We develop some protocols and their analysis to improve, from macroscopic measurements, our understanding of these molecules at a microscopic scale. We then extrapolate from our results the consequences of a change in amount, nature or chemical structure of the ether on the render mortar fresh properties.

In a first part, we study the influence of ethers on the viscosity of a cement paste interstitial fluid and the effect of this viscosity on water retention. In a second part, we study the effect of cellulose ethers on the yield stress and critical deformation of cement pastes and the role of these rheological parameters on the properties of the render mortar. In a third part, we focus on the influence of cellulose ethers on the viscosity of cement pastes and the role of this parameter on the application easiness of the render mortar.

Keywords: cellulose ethers, rheology, cementitious suspension, interactions

Remerciements

Je tiens à exprimer en tout premier lieu mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Nicolas Roussel, pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordés tout au long de ces trois années et de m'avoir accueillie au sein de son équipe. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma gratitude pour avoir encadré cette thèse avec autant d'attention, de patience et d'encouragements. Je ne serai jamais assez reconnaissante pour tout ce qu'il m'a apporté, tant professionnellement qu'humainement, et qui fera de cette période une étape inoubliable de ma vie. Merci.

Je suis très reconnaissante envers Henri Van Damme d'avoir accepté de présider mon jury. Je remercie également Robert J. Flatt et Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaille qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je les remercie pour leurs remarques pertinentes et enrichissantes. Je tiens aussi à remercier Guillaume Ovarlez de l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de le juger et pour ces conseils avisés en rhéométrie. Je le remercie également pour sa grande sympathie manifestée tout au long de nos rencontres.

Je remercie Robert Baumann et Marc Schmitz, mes encadrants industriels, pour leur fructueuse collaboration et pour l'apport de leurs compétences dans ce projet de recherche.

Je remercie Jean-Luc Clément de ses conseils au cours des trois années que j'ai passées à l'IFSTTAR, et de m'avoir donné la possibilité de réaliser un doctorat-conseil. Je tiens aussi à remercier Agnès Vaihlé d'avoir facilité mon intégration à l'IFSTTAR.

Je souhaite également remercier Charlène Castella et Hugues Delahousse de m'avoir permis d'illustrer une partie de mon travail, chacun à leur échelle d'observation.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres, passés ou présents, de l'ancienne équipe BCC pour leur sympathie et pour leur accueil chaleureux.

Je tiens à remercier toute l'équipe FMO et plus particulièrement Jeanne, pour sa gentillesse, son sourire et sa patience, Aurélie pour ses compétences précieuses en chimie et pour la relecture de mon manuscrit, Jean-Daniel, Jérôme et Ingrid pour leur savoir-faire, leur disponibilité et leur énergie.

Je remercie Laetitia, Guillaume et Patrick qui ont su donner à cette thèse la dimension et l'importance qu'elle a à mes yeux. Je les remercie pour leur soutien, pour leurs conseils, pour tous les moments inoubliables passés ensemble, pour les discussions et les fous rires interminables. Merci pour tout ce qu'ils ont apporté à ma vie pendant et en dehors de cette thèse. Qu'ils soient assurés de ma sincère amitié.

Merci à Anaïs qui a toujours été présente en partageant mes doutes et mes joies et qui a su aux bons moments apporter le réconfort attendu.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une immense pensée pour mes parents, mes grands parents et pour mon frère. Je les remercie sincèrement et tendrement de leur soutien inconditionnel, de leur aide si précieuse, de leur présence et de leur amour. Merci.

Table des Notations

Abréviations

| | |
|---------------------|-------------------------------|
| AGU | Unité d'Anhydroglucose |
| C ₃ S | Silicate tricalcique |
| Ca(OH) ₂ | Hydroxyde de calcium |
| C-S-H | Silicates de Calcium Hydratés |
| DS | Degré de substitution |
| E/C | Rapport Eau / Ciment |
| EC | Ether de cellulose |
| HEC | Hydroxyéthylcellulose |
| HEMC | Hydroxyéthylméthylcellulose |
| HPMC | Hydroxypropylméthylcellulose |
| IC | Carbone inorganique |
| MC | Méthylcellulose |
| MS | Degré de substitution molaire |
| TC | Carbone total |
| TOC | Carbone organique total |

Symboles

| | |
|-------|---|
| A_H | Constante d'Hamaker |
| A_0 | Constante d'Hamaker non retardée |
| a | Constante de la relation de Mark-Houwink-Sakurada |
| a^* | Rayon de courbure des défauts de surface |
| B_n | Constante de la relation structure-propriétés |

| | |
|-----------------|---|
| c | Concentration |
| c^* | Concentration critique |
| C_{re} | Constante de la rétention d'eau |
| C | Couple |
| Ca | Nombre capillaire |
| d_b | Diamètre des bulles d'air |
| d | Diamètre moyen d'un grain de ciment |
| e | Epaisseur |
| $f_k(\phi)$ | Fonction de contact |
| F_{vdW} | Force attractive de van der Waals |
| $F_{déplétion}$ | Force de déplétion attractive inter-particulaire |
| g | Gravité |
| h_e | Hauteur de l'entrefer |
| H | Distance inter-particulaire |
| k | Angle de frottement entre les grains |
| K_{R_G} | Constante |
| K_H | Constante de Huggins |
| K_η | Constante de la relation de Mark-Houwink-Sakurada |
| K_p | Constante de solubilité |
| kT | Energie d'agitation thermique |
| l | Longueur de segment |
| M_e | Masse d'eau |
| M_i | Masse d'eau initiale |
| M_w | Masse molaire |
| M_0 | Masse molaire d'un monomère |
| m_i | Constantes |
| n | Constante de la relation structure-propriétés |
| N | Nombre de segments d'une chaîne |
| q | Exposant de Krieger-Dougherty |
| R_G | Rayon de giration |
| R_0 | Rayon extérieur |
| r | Rayon géométrie plateaux parallèles |
| R_i | Rayon intérieur |
| R_{moy} | Rayon moyen |
| R_e | Rétention d'eau |
| T | Température |

| | |
|--------------------------|--|
| x | Nombre de pâles de la géométrie Vane |
| ν | Constante |
| τ | Contrainte de cisaillement |
| τ_0 | Contrainte seuil |
| τ_{00} | Contrainte seuil du fluide interstitiel |
| τ_c | Contribution des forces de contacts à la viscosité macroscopique |
| τ_v | Contribution des forces visqueuses à la viscosité macroscopique |
| γ | Déformation |
| γ | Déformation critique |
| ρ_p | Densité des particules de ciment |
| ρ_N | Densité en nombre de polymère dans la solution |
| δ | Distance de séparation inter-surfacique |
| ϕ | Fraction volumique solide |
| ϕ_{air} | Fraction volumique de bulles d'air |
| ϕ_m | Fraction volumique maximale d'empilement de poudre |
| ϕ_{perc} | Fraction volumique solide de percolation |
| ϕ_{Sable} | Fraction volumique solide du sable |
| ΔG_{max} | Intensité de la barrière d'énergie |
| Ω | Vitesse de rotation |
| ρ | Masse volumique |
| ΔH | Mouvement relatif de deux grains |
| Γ | Tension de surface |
| $[\eta]$ | Viscosité intrinsèque |
| μ_0 | Viscosité du fluide interstitiel |
| μ_{0Ref} | Viscosité du fluide interstitiel de la pâte de ciment |
| μ_{0EC} | Viscosité du fluide interstitiel contenant de l'éther de cellulose |
| μ_{EC} | Viscosité du mélange avec éther de cellulose |
| μ_{Ref} | Viscosité du mélange sans éther de cellulose |
| μ | Viscosité macroscopique |
| μ_p | Viscosité plastique |
| μ_{rel} | Viscosité relative |
| $\dot{\gamma}$ | Vitesse de cisaillement |
| $\dot{\gamma}_{PC}$ | Vitesse de cisaillement de la pâte de ciment |
| $\dot{\gamma}_{Mortier}$ | Vitesse de cisaillement du mortier |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| | |
| Chapitre 1 : Traduction du problème industriel en problème scientifique | 5 |
| | |
| 1.1. Les mortiers monocouches : formulation, spécifications et mise en œuvre | 7 |
| 1.1.1. Description de l'application | 7 |
| 1.1.2. Formulation type d'un mortier monocouche..... | 8 |
| 1.1.3. Mise en œuvre | 8 |
| 1.1.4. Spécifications | 10 |
| 1.2. Rhéologie et rhéométrie | 13 |
| 1.2.1. Lois de comportement | 13 |
| 1.2.2. Rhéométrie | 15 |
| 1.2.2.1. Géométrie plan-plan (plateaux parallèles)..... | 16 |
| 1.2.2.2. Géométrie Couette | 16 |
| 1.2.2.3. Géométrie Vane | 18 |
| 1.3. Traduction des performances requises en paramètres rhéologiques | 18 |
| 1.3.1. Capacité d'adhésion..... | 19 |
| 1.3.2. Résistance à l'affaissement..... | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3.3. Caractère collant | 20 |
| 1.3.4. Facilité de lissage..... | 20 |
| 1.3.5. Rétention d'eau | 20 |
| 1.4. Origine du comportement rhéologique des matériaux cimentaires | 22 |
| 1.4.1. Mortier et pâte de ciment..... | 22 |
| 1.4.2. Comportement et interactions | 22 |
| 1.4.3. Composition d'une pâte de ciment | 23 |
| 1.4.4. Contribution des interactions colloïdales | 24 |
| 1.4.5. Contribution de la germination-croissance des C-S-H..... | 25 |
| 1.4.6. Contribution des effets hydrodynamiques..... | 27 |
| 1.4.6.1. Contribution visqueuse..... | 27 |
| 1.4.6.2. Contribution de l'énergie cinétique des particules | 28 |
| 1.4.7. Régimes d'écoulement..... | 29 |
| 1.4.8. Contribution des contacts..... | 30 |
| 1.5. Les éthers de cellulose | 30 |
| 1.5.1. Synthèse des éthers de cellulose..... | 30 |
| 1.5.2. Degrés de substitution | 31 |
| 1.5.3. Masses molaire(s) | 32 |
| 1.5.4. Rayon de giration, caractère hydrophobe et amphiphile..... | 33 |
| 1.5.5. Granulométrie et dissolution | 34 |
| 1.6. Effet des polymères sur la rhéologie des suspensions | 35 |
| 1.6.1. Polymères adsorbés..... | 35 |
| 1.6.1.1. Répulsion stérique | 35 |
| 1.6.1.2. Forces attractives de « bridging » | 36 |
| 1.6.2. Polymères non adsorbés : forces de déplétion | 36 |
| 1.7. Positionnement et démarche scientifique | 39 |
| 1.8. Références du chapitre | 41 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 2 : Les éthers de cellulose dans la solution interstitielle d'une suspension cimentaire | 51 |
| 2.1. Les éthers de cellulose en solution..... | 52 |
| 2.1.1. Les polymères en solution aqueuse. Généralités..... | 52 |
| 2.1.1.1. Conformations et régimes en solution | 52 |
| 2.1.1.2. Viscosité de solutions aqueuses de polymères..... | 54 |
| 2.1.2. Viscosité des éthers de cellulose en solution | 55 |
| 2.1.2.1. Paramètres structure-propriétés pour les éthers de cellulose | 55 |
| 2.1.2.2. Préparation des solutions | 56 |
| 2.1.2.3. Protocole rhéométrique | 56 |
| 2.1.2.4. Influence de la thixotropie..... | 57 |
| 2.1.2.5. Résultats expérimentaux | 58 |
| 2.1.2.6. Influence des paramètres moléculaires..... | 59 |
| 2.1.2.7. Concentration critique des éthers de cellulose en solution..... | 61 |
| 2.1.2.8. Application des lois structure-propriétés sur les solutions d'éthers | 61 |
| 2.1.2.9. Caractère associatif et viscosité pour de forts dosages..... | 64 |
| 2.1.2.10. Rayon de giration et longueur de chaîne | 64 |
| 2.2. Les éthers dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment | 66 |
| 2.2.1. Solution interstitielle d'une pâte de ciment | 66 |
| 2.2.2. Influence des ions calcium et du pH | 68 |
| 2.2.2.1. Préparation des échantillons | 68 |
| 2.2.2.2. Protocole rhéométrique | 68 |
| 2.2.2.3. Résultats expérimentaux | 68 |
| 2.3. Adsorption des éthers à la surface des grains de ciment..... | 70 |
| 2.3.1. Protocoles de mesure | 71 |
| 2.3.2. Résultats expérimentaux | 72 |
| 2.3.3. Paramètres moléculaires et adsorption | 74 |
| 2.3.4. Mécanisme d'adsorption | 76 |
| 2.4. Conclusions du chapitre | 77 |

| | | |
|-------------|--------------------------------------|-----------|
| 2.5. | Retour sur l'application..... | 78 |
| 2.6. | Références du chapitre | 81 |

Chapitre 3 : Éthers de cellulose et seuil d'écoulement des pâtes de ciment **87**

| | | |
|-------------|--|------------|
| 3.1. | Protocoles de mesure | 88 |
| 3.1.1. | Préparation des pâtes de ciment..... | 88 |
| 3.1.2. | Protocole rhéométrique..... | 88 |
| 3.1.3. | Résultats expérimentaux | 88 |
| 3.2. | Temps de solubilisation du polymère | 89 |
| 3.3. | Analyse générale des déformations critiques du système | 91 |
| 3.4. | Développement d'un protocole permettant le suivi des trois déformations critiques | 93 |
| 3.5. | Influence des éthers de cellulose sur le seuil et les déformations critiques..... | 95 |
| 3.5.1. | Exemple de l'effet du dosage en polymère sur la courbe contrainte-déformation | 95 |
| 3.5.2. | Effet des éthers de cellulose sur la nucléation des C-S-H..... | 97 |
| 3.5.3. | Effet des éthers de cellulose sur le réseau d'interactions colloïdales | 98 |
| 3.5.4. | Création d'un nouveau réseau de floculation | 100 |
| 3.6. | Conclusions du chapitre | 110 |
| 3.7. | Retour sur l'application..... | 111 |
| 3.8. | Références du chapitre | 113 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre 4 : Éthers de cellulose et viscosité des pâtes de ciment | 115 |
| 4.1. Mesures expérimentales | 116 |
| 4.1.1. Préparation des pâtes de ciment..... | 116 |
| 4.1.2. Protocole rhéométrique..... | 116 |
| 4.1.3. Influence de la thixotropie | 116 |
| 4.1.4. Détermination de la plage de vitesse de cisaillement à considérer | 117 |
| 4.1.5. Résultats expérimentaux | 118 |
| 4.2. Origines de la viscosité des pâtes de ciment dans le régime pseudo-Newtonien | 120 |
| 4.2.1. Forces de contacts et forces hydrodynamiques | 120 |
| 4.2.2. Forces hydrodynamiques et contribution visqueuse..... | 121 |
| 4.2.3. Viscosité macroscopique | 122 |
| 4.3. Comparaison avec les éthers en solution. Paradoxe | 124 |
| 4.4. Bulles d'air | 126 |
| 4.5. Effet de l'adsorption des éthers de cellulose sur la viscosité ... | 128 |
| 4.6. Forces de contacts | 132 |
| 4.7. Forces de déplétion et éthers de cellulose dans la pâte de ciment | 135 |
| 4.8. Conclusions du chapitre | 136 |
| 4.9. Retour sur l'application | 137 |
| 4.10. Références du chapitre | 138 |
| | |
| Conclusion générale | 141 |
| | |
| Bibliographie générale | 147 |
| Liste des figures | 157 |
| Liste des tableaux | 162 |

Introduction générale

Développé il y a près de trente ans, le **mortier monocouche** est désormais la technique d'enduisage d'une paroi verticale extérieure la plus courante. Plus de 80% des enduits minéraux sont des mortiers monocouches et près de 70 millions de mètres carrés ont été recouverts d'un enduit monocouche pendant l'année 2006.

Ce produit présente plusieurs avantages qui expliquent sa domination technique et commerciale : il intègre les fonctions standards d'un enduit extérieur en un seul produit, le mode de mise en œuvre par projection sur la paroi est rapide et le matériau est disponible sous la forme d'un mélange industriel dans lequel l'utilisateur ne rajoute que de l'eau.

Ce progrès est le résultat du transfert de la complexité d'enduire un mur extérieur de l'utilisateur vers le producteur de mortier. Le procédé complexe de fabrication et de mise en œuvre à partir de matériaux simples d'un enduit standard s'est ainsi transformé en un procédé simple utilisant un matériau complexe, à qui revient la charge d'atteindre les spécifications d'un enduit extérieur.

Cette complexité se traduit par le nombre de composants entrant dans la formulation d'un mortier monocouche qui est compris entre 10 et 15. Les sables et d'autres poudres inertes constituent, pour des raisons économiques, la majeure partie de la fraction solide minérale. Un liant hydraulique permet d'atteindre après quelques heures des résistances mécaniques de l'ordre de 1Mpa. Des agents organiques hydrofuges permettent d'améliorer l'étanchéité du produit à l'état durci. Des agents organiques entraîneurs d'air permettent de diminuer la densité du matériau.

D'un point de vue application, le comportement à l'état frais est contrôlé majoritairement par un de ces composants : **l'éther de cellulose**. Cet adjuvant, dérivé de la cellulose, est un polymère bio-sourcé fortement utilisé dans de nombreux matériaux cimentaires tels que les coulis d'injection, les mortiers, les enduits et les bétons. Son rôle est souvent décrit comme celui d'un additif permettant le piégeage de l'eau et la stabilisation des suspensions cimentaires obtenues. Il est aussi appelé dans certaines applications « agent viscosant ». Par rapport à d'autres polymères utilisés par l'industrie de la construction tels que les fluidifiants, le véritable mode d'action de cette famille de molécules reste peu étudié.

Dans ces conditions, le choix de la nature et du dosage de l'éther de cellulose dans le mortier monocouche est empirique. D'un point de vue pratique, la méthodologie de formulation est ainsi largement basée sur des essais de mise en œuvre en grandeurs réelles.

Dans ce cadre, le travail présenté ici se fixe pour objectif de :

- Quantifier, à partir des spécifications industrielles, les performances rhéologiques requises pour une mise en œuvre idéale du mortier monocouche,
- Comprendre les mécanismes d'action des éthers de cellulose dans un matériau cimentaire et l'influence de ces molécules sur les paramètres rhéologiques,
- Suggérer, à partir de ces connaissances, les modifications de structure et de dosage de l'éther de cellulose permettant d'atteindre le meilleur compromis sur les performances rhéologiques ciblées.

Dans un premier chapitre, nous présentons, à partir des essais à l'échelle industrielle que nous avons réalisés dans l'entreprise Dow®, les spécifications permettant une mise en œuvre adéquate du produit. Nous transformons ensuite ces spécifications en valeurs cibles de paramètres rhéologiques. Après un rappel de l'origine du comportement rhéologique des matériaux cimentaires et des mécanismes d'action des polymères dans les suspensions, nous définissons notre problématique scientifique et précisons notre démarche.

Dans le chapitre suivant, nous étudions spécifiquement, à partir de la littérature existante des polymères en solution, l'effet que les éthers peuvent avoir sur le comportement rhéologique du fluide interstitiel lorsqu'ils sont introduits dans une

pâte de ciment. Nous étudions par ailleurs l'adsorption potentielle des éthers à la surface des grains de ciment.

Dans le chapitre 3, nous étudions la façon dont les éthers de cellulose modifient la façon dont une pâte de ciment se met en écoulement. Nous développons des protocoles rhéométriques spécifiques et l'analyse associée dans le but d'identifier l'origine microscopique des évolutions macroscopiques mesurées.

Enfin, dans le chapitre 4, nous focalisons notre attention sur la façon dont les éthers de cellulose modifient la façon dont une pâte de ciment s'écoule à de fortes vitesses de cisaillement.

A la fin de chacun des ces trois derniers chapitres, nous faisons un retour sur l'application dans lequel nous appliquons les résultats obtenus à la formulation et à la mise en œuvre d'un mortier mono couche.

Chapitre 1

**Traduction du problème industriel en
problème scientifique**

Chapitre 1

Traduction du problème industriel en problème scientifique

1.1. Les mortiers monocouches : formulation, spécifications et mise en œuvre

1.1.1. Description de l'application

Un mortier d'enduit monocouche est un mortier appliqué en une ou deux passes pour ne former qu'une seule couche remplissant les mêmes fonctions qu'un système d'enduit multicouche extérieur.

Les enduits monocouches, introduits sur le marché il y a une trentaine d'années, représentent aujourd'hui plus de 80 % des enduits de façade réalisés en travaux neufs. Couverts par la norme NF EN 998-1, ils font désormais pleinement partie des techniques traditionnelles en intégrant la norme française NF DTU 26.1 "Travaux d'enduits de mortiers" [1].

À l'origine conçus pour imperméabiliser et décorer les murs en maçonnerie, ils offrent aujourd'hui une plus grande diversité de possibilités décoratives ainsi qu'une rapidité et une facilité de mise en œuvre améliorées.

1.1.2. Formulation type d'un mortier monocouche

Les constituants principaux des mortiers monocouches sont un liant hydraulique, un sable, un éventuel filler calcaire et l'eau. Leurs proportions volumiques et massiques typiques sont rapportées dans le Tab. 1.1.

Tableau 1.1. Constituants principaux d'un mortier monocouche et proportions.

| Constituants | Proportion volumique | Proportion massique |
|--------------|----------------------|---------------------|
| Sable | 40-50% | 50-70% |
| Ciment | 10-20% | 20-30% |
| Filler | 0-5% | 0-10% |
| Eau | 40-50% | 20-30% |

De nombreux polymères sont aussi ajoutés au système. Des agents hydrofuges permettent ainsi d'améliorer l'étanchéité du produit à l'état durci. Des agents entraîneurs d'air permettent de diminuer la densité du matériau. D'un point de vue propriétés à l'état frais, le plus important d'entre eux est l'éther de cellulose. Son dosage, exprimé en pourcentage massique de la quantité d'eau, peut atteindre 1%. Un dosage typique est de l'ordre de quelques dixièmes de % de la masse d'eau.

1.1.3. Mise en œuvre

La mise en œuvre d'un mortier monocouche peut être réalisée manuellement ou par projection. L'application industrielle qui nous intéresse ici est le mortier monocouche projeté.

Une machine à projeter équipée d'un compresseur d'air et d'une lance permet la projection du produit (Cf. Fig. 1.1). Le mortier à l'état « sec » (sous forme de poudre) est introduit à travers une trémie à maillage carré afin de disperser le matériau (Cf. Fig. 1.1). L'eau sous pression est ajoutée à la poudre au niveau de la lance où le mélange a lieu dans une pompe à vis. Une pression d'une dizaine de bar est appliquée et un débit de quelques centaines de litres par heure, ajustable selon la formulation, est couramment retenu. Par passages successifs, le mortier est appliqué sur l'ensemble de la surface du mur à recouvrir sur quelques cm d'épaisseurs, l'épaisseur étant variable selon la nature du support, l'environnement ou le type de finition recherchée.



(a)



(b)



(c)

Figure 1.1. Mise en œuvre du mortier monocouche. (a) Machine à projeter. (b) Introduction du mortier en poudre. (c) Projection par passes successives.

La seconde étape est une phase de finition. Une règle à araser de dimensions 200x10cm environ est passée sur la couche de mortier afin de rendre la surface homogène et plane. Selon la qualité du mortier qui a été appliqué, plusieurs passages sont nécessaires pour obtenir le rendu souhaité. Lors de cette phase, seule une couche supérieure d'une épaisseur de l'ordre d'un centimètre est travaillée.

1.1.4. Spécifications

Le mortier monocouche projeté doit répondre à des exigences, qu'elles soient à l'état durci ou à l'état frais. En général, les mortiers sont définis par les performances requises à l'état durci [1] telles que la résistance à la compression à 28 jours, l'absorption d'eau par capillarité ou la conductivité thermique.

Il existe cependant d'autres propriétés requises, souvent plus délicates à quantifier, qui concernent le mortier à l'état frais lors de la mise en œuvre. Ces performances ne font pas l'objet d'une norme mais sont garanties à la fois d'une application aisée et d'un produit fini de qualité. A travers différents entretiens avec le personnel technique de l'entreprise Dow® et plusieurs campagnes d'essais en conditions industrielles, il a été possible de dégager une liste de critères essentiels que le mortier doit remplir lors de l'application :

La **capacité d'adhésion au support**: lors de la projection, la couche de mortier projeté doit adhérer au support vertical malgré l'effet de la gravité (Cf. Fig. 1.2).

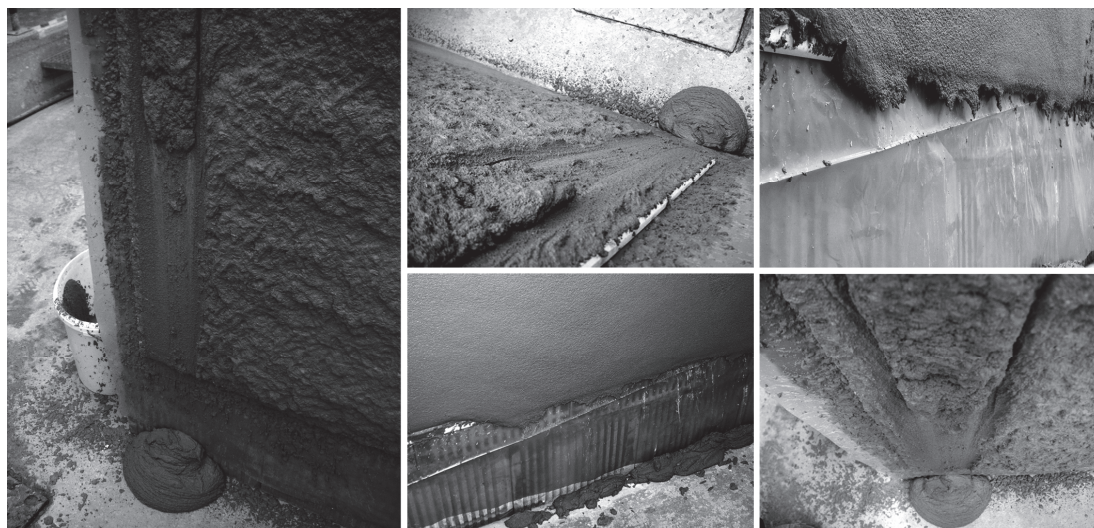


Figure 1.2. Exemples de problèmes d'adhésion du mortier au mur

La **résistance à l'affaissement** : une fois le mortier mis en place par passes successives par projection puis lissé à la règle, il peut se déformer sous l'effet de son propre poids. Même s'il adhère au mur, le mortier monocouche présente alors des irrégularités de surface, se manifestant sous la forme de « vagues », qui seront visibles une fois le mortier durci (Cf. Fig. 1.2). Il peut être important de noter que résistance à l'affaissement et capacité d'adhésion peuvent varier de façon indépendante même si ces deux propriétés semblent similaires.

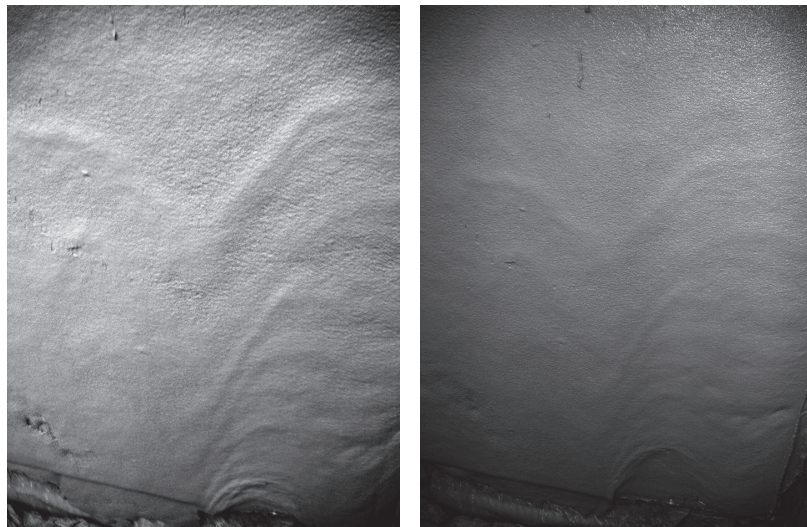


Figure 1.3. Exemples de problèmes d'affaissement du mortier.

Le **caractère collant** : lors du passage de la règle à araser, une quantité importante de matériau peut rester collée sur l'outil (Cf. Fig. 1.4). Cela affecte la qualité de surface en générant des défauts localisés et rend difficile la mise en œuvre. Le caractère collant peut par ailleurs générer des difficultés de finition lors de la séparation de l'outil de lissage du matériau sur le mur.



Figure 1.4. Exemple du caractère collant d'un mortier monocouche.

La **facilité de lissage** : une fois le mortier projeté sur le support, le passage de la règle à araser pour lisser le matériau peut se révéler difficile. Lorsqu'une résistance trop élevée est ressentie, cette tâche devient pénible à exécuter pour la personne en charge de l'application.



Figure 1.5. Lissage d'un mortier monocouche.

La **durée pratique d'utilisation** et le **temps de prise** caractérisent respectivement la durée pendant laquelle le mortier peut être retravaillé sans affecter les propriétés à l'état durci et la durée au bout de laquelle le matériau a développé une résistance mécanique normalisée suffisante. La durée pratique d'utilisation et le temps de prise typiques pour un mortier monocouche sont respectivement de l'ordre de une à deux heures et de cinq à sept heures. Ces valeurs peuvent être fortement affectées par les conditions de température lors de la mise en œuvre. L'utilisation d'éthers de cellulose améliore en général la durée pratique d'utilisation au détriment du temps de prise [2-7].

La **rétenction d'eau** caractérise l'aptitude du mortier frais, à conserver son eau de gâchage pour permettre l'hydratation des liants hydrauliques et obtenir une bonne adhérence et cohésion finale de l'enduit. L'emploi d'un mortier à forte rétenction d'eau est recommandé par temps chaud ou vent sec, en particulier sur les supports de maçonnerie poreux ou absorbants. Il peut être noté que l'usage des éthers de cellulose a un impact fort sur cette propriété.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la rétenction d'eau d'un mortier. La plus courante est l'essai sur papier filtre. Il consiste à déposer un échantillon cylindrique

de mortier sur un papier filtre normalisé. Une pesée comparative avant et après essai permet de quantifier la masse d'eau M_e qui a quitté l'échantillon. La rétention d'eau est alors calculée comme $R_e = (M_i - M_e)/M_i$, avec M_i la masse d'eau initiale dans l'échantillon. Un mortier typique ne contenant pas d'éthers a une rétention d'eau de l'ordre de 60 à 70% alors qu'elle peut dépasser 95% dans le cas de mortiers contenant des éthers de cellulose.



Figure 1.6. Essai de rétention d'eau sur mortier frais.

De façon à pouvoir traduire ces performances en paramètres physiques, nous allons maintenant rappeler les bases de la rhéologie et de la rhéométrie.

1.2. Rhéologie et rhéométrie

1.2.1. Lois de comportement

Par définition, la rhéologie étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées.

Différentes catégories de fluides peuvent être distinguées selon leur réponse macroscopique lorsqu'ils sont sollicités. Il existe ainsi plusieurs types de comportement en écoulement : les fluides Newtoniens comme l'eau ou l'huile, dont la viscosité (*i.e.* le ratio entre contrainte de cisaillement et vitesse de cisaillement) est

indépendante de la vitesse de cisaillement appliquée et les fluides non Newtoniens dont la viscosité dépend de la vitesse de cisaillement à laquelle on les fait s'écouler (Cf. Fig. 1.7).

Parmi les fluides non Newtoniens, deux types de comportement peuvent être distingués : le comportement rhéo-épaississant (la viscosité augmente lorsque la vitesse de cisaillement augmente) et le comportement rhéo-fluidifiant (la viscosité diminue lorsque la vitesse de déformation augmente).

Certains matériaux visco-plastiques présentent par ailleurs une contrainte seuil : ces matériaux ne s'écoulent que si la contrainte qui leur est appliquée est supérieure à cette valeur seuil. La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le modèle de Bingham qui relie contrainte de cisaillement τ et vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ par la relation suivante:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

où τ_0 est la contrainte seuil et μ_p est la viscosité plastique.

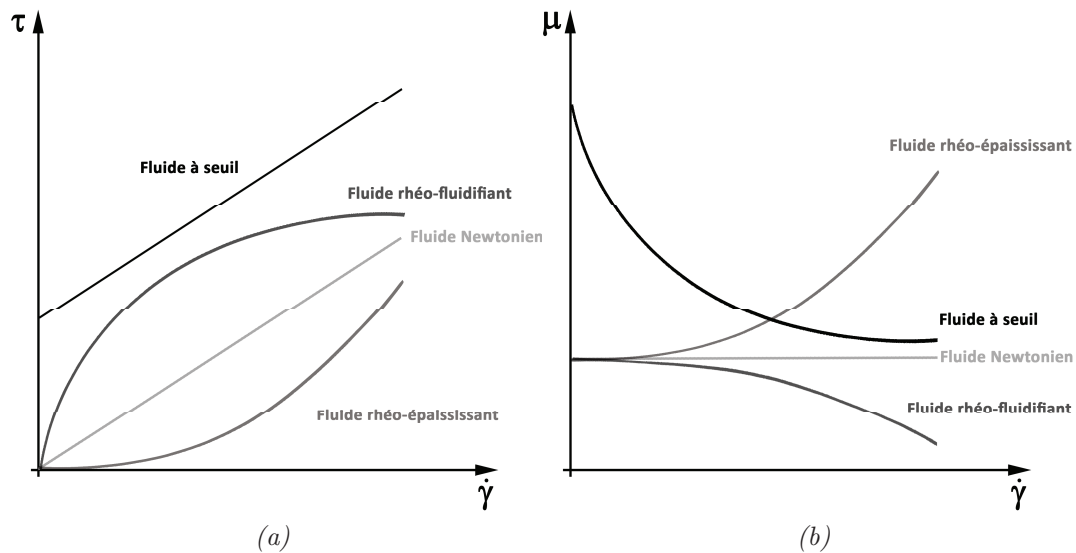


Figure 1.7. Rhéogrammes en contrainte (a) et en viscosité (b) pour différents types de fluides.

Dans le cas d'un fluide à seuil, il peut être intéressant de considérer la relation entre contrainte et déformation lorsque la contrainte est inférieure au seuil d'écoulement. La contrainte peut, cette fois, être tracée en fonction de la déformation du matériau (Cf. Fig. 1.8). Dans le cas d'un fluide élasto-plastique, la contrainte est proportionnelle à la déformation via un module d'élasticité. Lorsque la contrainte est

égale à la contrainte seuil et que la déformation est égale à la déformation critique γ_c [8], l'écoulement démarre.

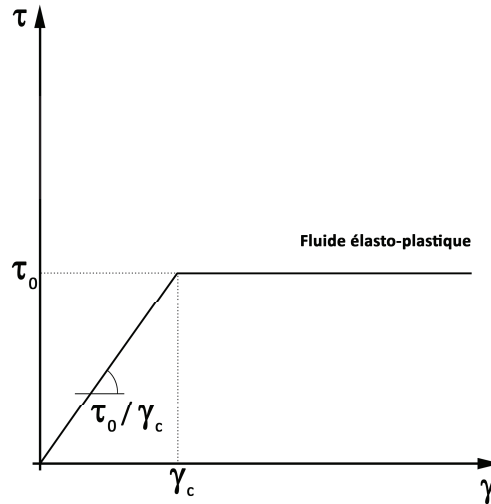


Figure 1.8. Contrainte en fonction de la déformation pour un fluide élasto-plastique

Enfin, nous noterons que certains fluides présentent un comportement thixotrope. Ces matériaux ont une capacité à se structurer dont l'origine physique peut être très variable. Soumis à un cisaillement, ils se déstructurent et leur viscosité diminue jusqu'à atteindre un régime permanent où structuration et déstructuration s'équilibrent [9-12]. Lorsqu'ils sont au repos, ils ne sont soumis qu'à leur structuration et leur viscosité ou élasticité augmente. Cette propriété peut générer des phases transitoires d'écoulement pendant lesquelles les propriétés du matériau évoluent que ce soit au cours d'un essai de rhéométrie ou au cours d'un procédé industriel.

1.2.2. Rhéométrie

Le comportement rhéologique des matériaux est mesuré à l'aide d'un rhéomètre, en imposant à un échantillon donné un couple, une vitesse ou un déplacement. Différents systèmes de mesure existent, tels que les plateaux parallèles, le système cône-plan, les cylindres coaxiaux ou la géométrie Vane. Nous ne présenterons ici que les systèmes utilisés dans ce travail. Les dimensions des systèmes de mesure fixent les relations de proportionnalité entre les grandeurs macroscopiques mesurées et les grandeurs rhéologiques intrinsèques des matériaux. La rhéométrie dans le cas de matériaux réels est souvent complexe et un grand nombre d'artéfacts peut perturber les mesures et leur analyse [9,13]. Dans cette section, nous ne rappelons que les principes de base.

1.2.2.1. Géométrie plan-plan (plateaux parallèles)

Dans une géométrie de type plan-plan, le matériau est déposé entre deux disques de même axe de symétrie et de même rayon r , séparé par une distance h_e (taille de l'entrefer). Le plateau inférieur est fixe et le cisaillement est imposé par rotation du plateau supérieur autour de l'axe de symétrie à une vitesse Ω . L'écoulement du matériau génère alors un couple C sur l'axe (Cf. Fig. 1.9).

Des équations standards peuvent être utilisées pour relier directement couple et vitesse mesurée à la loi de comportement du matériau par:

$$\dot{\gamma} = \frac{3}{4} \frac{\Omega r}{h_e} \quad (1.2)$$

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{C}{\pi r^3} \quad (1.3)$$

Les plateaux parallèles sont souvent utilisés pour mesurer les propriétés rhéologiques de solutions ou de suspensions présentant des éléments constitutifs de petite taille. En effet, pour pouvoir maintenir le matériau entre les plateaux, l'entrefer ne peut être fixé à des valeurs importantes. Or, la taille des éléments constitutifs doit rester faible devant la taille de l'entrefer. Les plateaux parallèles sont ainsi souvent utilisés pour mesurer les propriétés rhéologiques de solutions ou de suspensions présentant des éléments de taille inférieure à 200 μm .

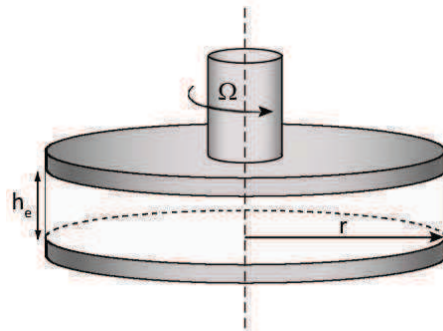


Figure 1.9. Géométrie plateaux parallèles.

1.2.2.2. Géométrie Couette

Dans une géométrie Couette, le matériau est placé entre deux cylindres coaxiaux (Cf. Fig. 1.10). Le cylindre extérieur de rayon R_0 , est fixe et le cisaillement est imposé par rotation du cylindre intérieur de rayon R_i et de hauteur h autour d'un axe de symétrie à une vitesse Ω . L'écoulement du matériau génère un couple C sur

le cylindre intérieur. Cette géométrie permet de disposer d'un entrefer plus large que la géométrie plateaux parallèles et ainsi d'étudier des systèmes contenant des particules plus grossières [13].

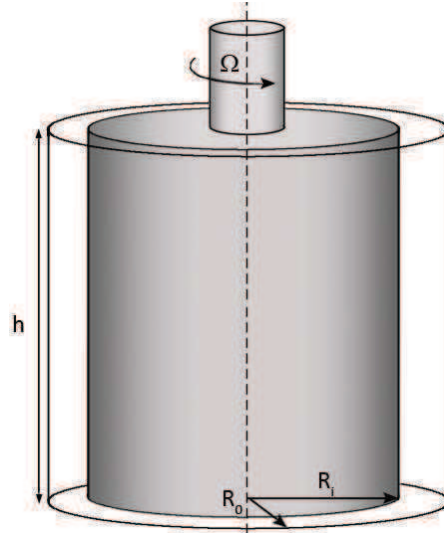


Figure 1.10. Géométrie Couette

La contrainte de cisaillement est connue dans la totalité de l'entrefer et peut être reliée au couple à partir des équations d'équilibre :

$$\tau_{(r)} = \frac{C}{2\pi h r^2} \quad (1.4)$$

En considérant que le fluide est cisailé dans tout l'entrefer, la vitesse de cisaillement est calculée en fonction du rayon moyen ($R_{moy} = (R_0 + R_i)/2$) et de la vitesse de rotation selon :

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{R_i^2 R_0^2}{R_{moy} (R_0 - R_i)} \quad (1.5)$$

La contrainte de cisaillement associée, à partir de l'Eq. (1.4), est :

$$\tau = \frac{C}{2\pi h R_{moy}^2} \quad (1.6)$$

Dans le cas de fluides à seuil, pour pouvoir utiliser les relations ci-dessus, il est nécessaire de cisailier le matériau à une vitesse suffisante pour éviter l'apparition de zones non cisillées dans l'entrefer [9].

1.2.2.3. Géométrie Vane

Les suspensions concentrées sont souvent étudiées avec une géométrie Vane [14,15]. Dans cette géométrie, le cylindre intérieur de la géométrie Couette est remplacé par une géométrie Vane, qui consiste en une ailette de x pâles centrées sur une tige (cf. Fig. 1.11)

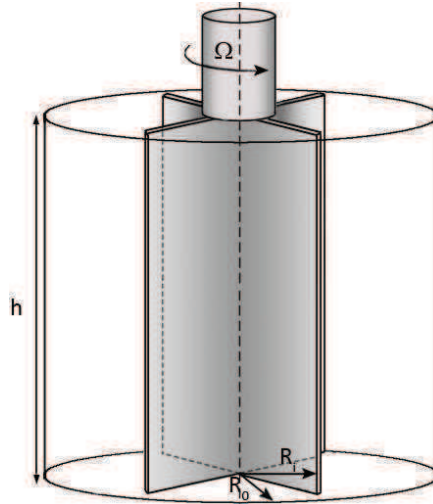


Figure 1.11. Géométrie Vane

Comparée aux cylindres coaxiaux de la géométrie Couette, cette géométrie offre deux avantages. Premièrement, elle permet d'étudier les propriétés des matériaux structurés avec un minimum de perturbations durant l'insertion de l'outil. Deuxièmement, elle est censée réduire l'influence du phénomène de glissement aux parois [16] car le matériau cisailé dans l'entrefer de la géométrie est cisailé par le même matériau qui est situé entre les pâles. Dans la pratique, la détermination des lois constitutives à partir des mesures en géométrie Vane est basée sur les équations définies pour la géométrie Couette par analogie [17-19].

1.3. Traduction des performances du mortier en paramètres rhéologiques.

Dans cette section, nous cherchons à traduire les performances requises du mortier à l'état frais en termes de propriétés rhéologiques. Nous considérons que le mortier, comme de nombreux matériaux cimentaires (Cf. 1.4), est un fluide visco-plastique. Son écoulement démarre lorsque la contrainte appliquée au matériau dépasse la valeur du seuil d'écoulement et que sa déformation atteint la déformation critique (Cf. section 1.2.1). Nous considérons par ailleurs que le matériau est diphasique. Il est

composé de grains solides (ciment et sable) et d'un fluide interstitiel (eau et éthers de cellulose). Lorsque cela est possible, nous estimons les valeurs que chaque paramètre rhéologique doit avoir pour garantir la performance associée. Les approches développées ici ne sont qu'approximatives et certains phénomènes complexes impliqués dans le procédé industriel sont ici négligés en première approche (fluage, thixotropie, glissement...).

1.3.1. Capacité d'adhésion au support

La capacité du mortier à adhérer au support peut être reliée à la contrainte seuil du matériau. En effet, la couche de matériau projeté est soumise à une contrainte de cisaillement qui augmente avec l'épaisseur et la densité du produit. Si cette contrainte est supérieure à la contrainte seuil du mortier, un écoulement a lieu.

La capacité d'adhésion peut alors être traduite par la contrainte seuil minimale que le matériau doit avoir pour rester en place. Elle peut être exprimée en fonction de l'épaisseur e du mortier sur le mur, de la masse volumique ρ du produit et de la gravité g selon la relation suivante :

$$\tau_0 = \rho g e \tag{1.7}$$

En considérant un mortier d'une densité de 1800 kg/m^3 appliqué sur 3 cm d'épaisseur, la contrainte seuil du matériau doit être supérieure à environ 500 Pa .

1.3.2. Résistance à l'affaissement

Le mortier monocouche, une fois appliqué sur le support peut se déformer fortement sous l'effet de son propre poids même s'il adhère à la paroi. La contrainte de cisaillement reste inférieure au seuil d'écoulement et la déformation du matériau reste inférieure à la déformation critique de mise en écoulement γ_c . Pour une contrainte seuil donnée, si la déformation critique est élevée, le mortier peut adhérer au mur mais se déformer fortement. Il est possible de tolérer des déplacements de la surface de quelques millimètres pour une épaisseur de 3 cm . La déformation critique maximale serait ainsi de l'ordre d'une dizaine de %.

1.3.3. Caractère collant

Le problème de l'adhésion d'un matériau à une surface est particulièrement complexe [20]. Dans le cas des mortiers monocouches, des résultats récents [21] montrent que la quantité de matériau adhérant à un cône en métal diminue avec le ratio entre contribution visqueuse et contribution élastique $\mu\gamma_c / \tau_0$. Cela signifie que pour un seuil permettant une bonne capacité d'adhésion, viscosité et déformation critique doivent être basses.

1.3.4. Facilité de lissage

Lors du passage de la règle à araser pour lisser la surface du mortier, une couche de matériau est cisailée. Lors des essais réalisés dans l'entreprise Dow®, nous avons pu estimer la vitesse de déplacement de la règle comme étant de l'ordre de 1 m/s. L'épaisseur de la zone cisailée étant de l'ordre de 1 cm (Cf. Section 1.1), la vitesse de cisaillement du matériau est de l'ordre de 100 s⁻¹. La largeur de la règle étant de 2m et la largeur de la partie en contact étant de l'ordre de 1 cm, il est possible de déterminer la viscosité maximale du produit permettant de ne pas dépasser un effort équivalent à quelques kilogrammes. Elle serait de l'ordre de quelques dizaines de Pa.s.

Il peut être noté que cet ordre de grandeur est le même que celui tiré du processus de pompage. Le débit étant de l'ordre de 400 l/heure dans un tube de diamètre 25 mm, la vitesse de cisaillement y est de l'ordre de quelques dizaines de s⁻¹. La pression de pompage étant de l'ordre d'une dizaine de bar pour une longueur de tube d'une dizaine de mètres, la contrainte de cisaillement dans le tube est de l'ordre du millier de pascals. La viscosité associée serait alors, là aussi, de quelques dizaines de Pa.s.

1.3.5. Rétention d'eau

La rétention d'eau étant associée au mouvement de l'eau interstitielle à travers du milieu poreux formé par les grains solides, il est nécessaire de l'aborder en considérant non pas les propriétés rhéologiques du mélange mais les propriétés rhéologiques du fluide interstitiel d'un système diphasique.

Que le mortier soit soumis à une succion sur papier filtre comme dans le cas de l'essai de rétention d'eau, à une succion exercée par le support sur lequel le matériau est appliqué ou à un séchage, un gradient de pression hydraulique se développe dans l'échantillon. Si nous supposons que la déformation de l'échantillon liée à la migration de l'eau est faible (*i.e.* haute capacité de rétention d'eau), la perméabilité du système

peut être considérée comme constante durant l'essai. La loi de Darcy décrivant la diffusion d'un liquide soumis à un gradient de pression dans un milieu poreux nous permet d'écrire que la vitesse d'écoulement du fluide est inversement proportionnelle à la viscosité du fluide interstitiel μ_0 . La quantité d'eau quittant l'échantillon étant proportionnelle à la durée de l'essai, il est possible d'écrire la rétention d'eau R_e sous la forme :

$$R_e(\%) \approx 100 \left(1 - \frac{C_{re}}{\mu_0} \right) \quad (1.8)$$

où C_{re} est une constante dépendante de la surface de l'échantillon, de la durée de l'essai, de la perméabilité du mortier et du gradient de pression. Pour un mortier monocouche typique, la rétention d'eau sans éthers de cellulose est de 60% à 70% (Cf. section 1.1). La viscosité du fluide interstitiel est alors celle de l'eau (*i.e.* 1 mPa.s). La valeur de C_{re} peut être identifiée comme étant de l'ordre de quelques 10^{-4} Pa.s. Dans ce cas, cependant, la perte d'eau est telle que la perméabilité du milieu poreux diminue probablement au cours de l'essai.

Nous utilisons cependant cette valeur pour déterminer l'ordre de grandeur de la viscosité du fluide interstitiel permettant d'atteindre une valeur de rétention d'eau supérieure à 90%. Elle se situerait autour de dix fois la viscosité de l'eau (*i.e.* 10 mPa.s).

Nous réunissons dans le Tab. 1.2 les valeurs cibles des quatre paramètres rhéologiques ayant une influence sur les performances requises du mortier.

Tableau 1.2. Propriétés rhéologiques du mortier et valeurs cibles.

| Propriétés rhéologiques | Cibles |
|----------------------------------|--|
| Seuil d'écoulement | Supérieur à quelques centaines de Pa |
| Déformation critique | Inférieure à une dizaine de % |
| Viscosité à $100s^{-1}$ | Inférieure à quelques dizaines de Pa.s |
| Viscosité du fluide interstitiel | Supérieure à 10mPa.s |

Pour comprendre l'influence potentielle des éthers de cellulose sur ces propriétés, nous allons maintenant rappeler les origines microscopiques du comportement macroscopique des matériaux cimentaires.

1.4. Origine du comportement rhéologique des matériaux cimentaires

1.4.1. Mortier et pâte de ciment

Lors de l'introduction de sable ou de manière générale d'inclusions rigides non colloïdales dans une pâte de ciment, deux régimes peuvent être identifiés [22-24] un régime dans lequel un réseau percolé de grains de sable domine la réponse du système qui dépend alors principalement des caractéristiques morphologiques du sable [25] et un régime dans lequel les contacts entre grains ne sont pas suffisamment nombreux pour permettre la percolation. Dans ce dernier régime, les inclusions ne font qu'amplifier le comportement de la pâte de ciment, dont les caractéristiques dominent alors le comportement du mélange [22,26].

Il a pu être montré que la transition entre ces deux régimes était déterminée par le ratio entre la fraction volumique en sable et la fraction volumique maximale d'empilement de ce sable [25]. La transition a lieu pour un ratio de l'ordre de 0,8 [22,23]. Dans le cas des mortiers monocouches, les sables utilisés sont majoritairement des sables naturels roulés. Leur forme quasiment sphérique et leur poly-dispersité leur confèrent une fraction volumique maximale d'empilement de l'ordre de 0,7 [25]. Tant que la fraction volumique en sable se situe en dessous de 55 à 60%, ces matériaux restent dans le second régime. C'est le cas dans la pratique puisque les concentrations en sable des mortiers monocouches restent majoritairement inférieures à 50% (Cf. Tab. 1.1.). Le sable présent dans le système ne fait donc qu'amplifier le comportement rhéologique de la pâte de ciment.

Dans la suite de ce travail, nous allons ainsi considérer que le comportement rhéologique d'un mortier monocouche est similaire à celui de sa pâte de ciment et nous focaliser sur cette échelle d'observation.

1.4.2. Comportement et interactions

Le comportement rhéologique d'une pâte de ciment trouve son origine à l'échelle des interactions entre les grains de ciment et le fluide. Les pâtes de ciment peuvent être considérées comme une suspension de particules dans une phase fluide continue. Lors de l'écoulement, les interactions entre particules génèrent différents comportements macroscopiques. Les interactions entre particules (et entre particules et fluide) dominantes sont les suivantes : les interactions colloïdales, la dissipation visqueuse, l'énergie cinétique des particules et les contacts directs entre particules [24,27,28]. Selon la concentration des particules dans le mélange et la sollicitation externe (*i.e.*

l'amplitude de la contrainte ou de la vitesse de déformation appliquée au matériau), une ou plusieurs de ces interactions peuvent dominer [24,27,28].

1.4.3. Composition d'une pâte de ciment

L'eau est le seul composant liquide dans le mélange. Sa viscosité Newtonienne à 20°C est $\mu_0 = 1$ mPa.s. Les particules de ciment, dont la densité ρ_p est de l'ordre de 3000kg/m³, sont en suspension dans ce liquide. Leur taille varie entre 1 et 100µm. Nous considérerons par la suite que leur taille caractéristique d est de l'ordre de 10µm. Les pâtes de ciment sont en général et historiquement caractérisées par leur rapport massique Eau sur Ciment E/C . La fraction volumique solide de telles suspensions est alors $\phi = (1 + \rho_p E/C)^{-1}$ et varie entre 0,35 et 0,55. La fraction volumique ϕ (*i.e.* le rapport entre le volume de l'espèce présent dans l'échantillon et le volume total de l'échantillon), contrairement à la fraction massique utilisée de manière traditionnelle dans la formulation des matériaux cimentaires, permet de décrire de façon directe le degré d'encombrement d'une suspension, paramètre fondamental du comportement rhéologique.

Les propriétés de surface du ciment sont complexes. Lors de la mise en contact des grains de ciment et de l'eau, une dissolution partielle du ciment a lieu et des produits d'hydratation sont formés durant les premières minutes. Notamment, dès que le C₃S est en contact avec l'eau, des C-S-H (silicates de calcium hydratés) apparaissent dans le système. La nucléation des C-S-H est un phénomène hétérogène qui a lieu à la surface des particules de ciment [29]. La croissance des C-S-H peut être vue comme un processus d'agglomérat de particules anisotropes. Ces agglomérats se développent jusqu'à ce que la surface du grain soit complètement recouverte d'une couche de C-S-H. Des observations au microscope à électron ont permis la visualisation de cette couche de C-S-H autour du grain anhydre [30-33].

La surface des C-S-H est caractérisée par une forte densité de charges électriques. Les C-S-H présentent une structure constituée d'un double plan d'ions calcium Ca^{2+} auquel sont greffées des chaînes de silicate désordonnées [29,34,35]. Le silicate est considéré comme un assemblage de tétraèdres, dont les centres sont occupés par des ions silicium et les sommets par des ions oxygène. Si ces oxygènes ne sont pas utilisés pour connecter deux tétraèdres ou pour lier un ion calcium, des groupes silanols Si-OH sont formés. Les groupes silanols de surface sont alors ionisés par :



A fort pH, comme c'est le cas au sein d'une pâte de ciment, la plupart des sites sont ionisés générant une charge de surface élevée. La surface des silicates de calcium et des particules de ciment dans l'eau devient alors positive en raison de la couche condensée d'ions calcium adsorbés [36-38]. Plusieurs auteurs [39-41] décrivent cette forte densité de charge de surface comme l'origine de la cohésion d'une pâte de ciment durcie.

1.4.4. Contribution des interactions colloïdales

Plusieurs types d'interactions à distance apparaissent au sein des matériaux cimentaires [27,28]. A courte distance, les particules de ciment interagissent via des forces attractives de van der Waals [42]. De même, des forces électrostatiques qui résultent de la présence des cations adsorbés à la surface des particules sont présentes [42]. L'intensité de chacune de ces interactions dépend principalement de la distance de séparation entre les particules.

Il a pu être démontré que les interactions de van der Waals dominaient les autres interactions colloïdales dans le cas de pâtes de ciment et ainsi dictaient la distance inter-particules [44,45]. Le mouvement Brownien n'est pas capable de séparer les particules soumises à ces interactions [24]. Cette force est alors donnée par :

$$F_{vdW} = \frac{A_0 a^*}{12H^2} \quad (1.10)$$

où a^* est le rayon de courbure aux points de contacts (*i.e.* la taille caractéristique des défauts de surface des grains de ciment), H est la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts et A_0 est la constante d'Hamaker non retardée [42]. La distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts dans une pâte de ciment est estimée être de l'ordre de quelques nanomètres [24,27]. Il est cependant important de garder à l'esprit que l'Eq. (1.10) pour les interactions de van der Waals est seulement valide pour des distances de séparation inter-surfacique de l'ordre de quelques nanomètres. Pour de plus larges distances, la constante d'Hamaker diminue à cause des effets de retardation. Une équation pour cette évolution est proposée dans [42]. La constante d'Hamaker A_H à une distance de séparation H peut être calculée à partir de la constante d'Hamaker non retardée telle que:

$$\frac{A_H}{A_0} = (m_1 H^2 + m_2 H + m_3) \exp(-m_4 H) + m_5 \exp(-m_6 H) \quad (1.11)$$

où m_i sont des constantes [42]. Nous pouvons noter que la constante d'Hamaker décroît radicalement lorsque la distance de séparation entre particules est de l'ordre de 10 nm (Cf. Fig. 1.12).

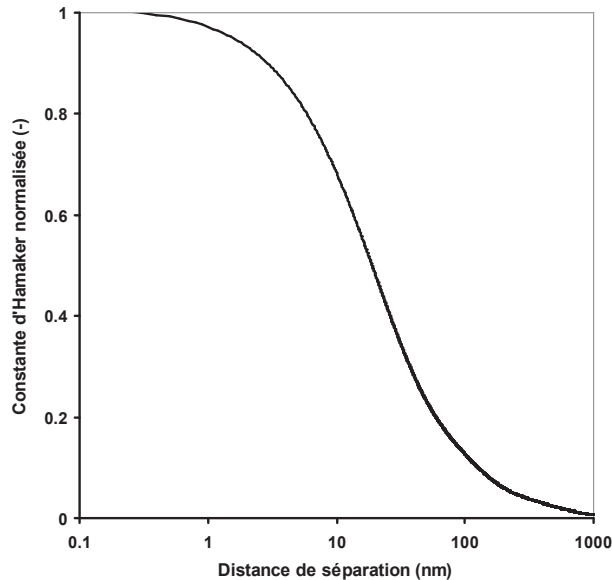


Figure 1.12. Constante d'Hamaker normalisée en fonction de la distance de séparation [42]

Des progrès récents dans le domaine de la prédiction du seuil d'une pâte de ciment prenant en compte la poly-dispersité des grains permettent désormais de calculer le seuil macroscopique de la suspension à partir de l'expression de la force attractive de van der Waals et la fraction volumique solide en particules [46].

$$\tau_0 \cong m \frac{A_0 a^*}{d^2 H^2} \frac{\phi^2 (\phi - \phi_{perc})}{\phi_m (\phi_m - \phi)} \quad (1.12)$$

m est un préfacteur dépendant de la distribution de taille des particules. ϕ_{perc} est la fraction volumique solide de percolation au-dessus de laquelle la suspension présente un seuil d'écoulement. ϕ_m est la fraction volumique maximale d'empilement. Pour une poudre de ciment, elle est de l'ordre de 60% [24, 25].

Enfin, la contribution à la viscosité macroscopique en écoulement de ces interactions colloïdales est $\tau_0/\dot{\gamma}$.

1.4.5. Contribution de la germination-croissance des C-S-H

Il existe au sein de la suspension d'autres interactions inter-particulaires liées à la germination-croissance de C-S-H entre les grains. Elles ne sont pas visibles en

écoulement rapide car perpétuellement détruites par le cisaillement (ou négligeables devant les autres sources de dissipation) mais elles peuvent être mesurées lors d'une mise en écoulement lente. Dans le cas d'un fluide à seuil comme la pâte de ciment, la contrainte appliquée au système doit être supérieure à la contrainte seuil du matériau pour que l'écoulement démarre (Cf. Fig. 1.13). La déformation critique associée à cette contrainte seuil est de l'ordre de quelques %. Elle trouve son origine dans le réseau des interactions colloïdales entre les particules de ciment décrit précédemment [47].

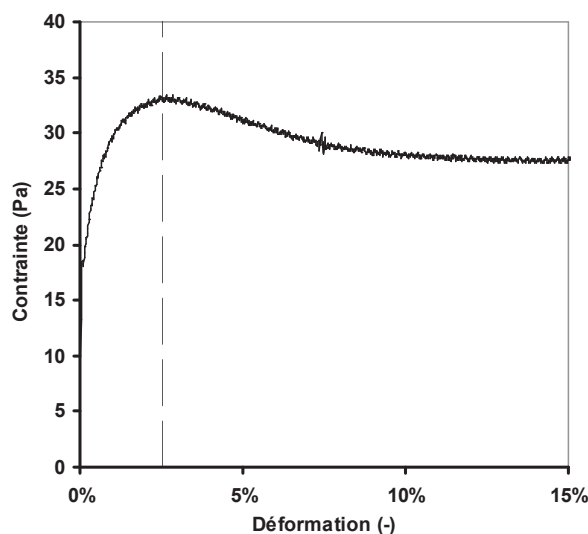


Figure 1.13. Contrainte en fonction de la déformation en échelle linéaire de déformation [47].

A faible déformation, il est cependant possible de détecter une déformation critique de l'ordre de 10^{-3} (Cf. Fig. 1.14). Elle a été associée à la rupture des hydrates qui se forment préférentiellement aux points de contacts entre les grains de ciment agrégés [47,48].

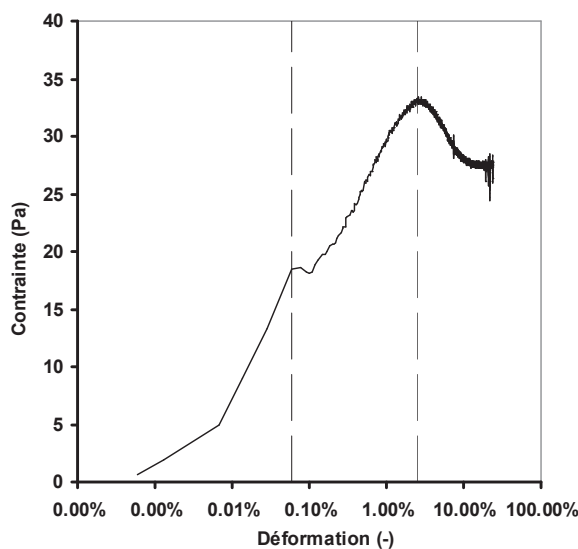


Figure 1.14. Contrainte en fonction de la déformation en échelle logarithmique de déformation [47].

A la fin du malaxage ou de façon plus générale à la fin d'un écoulement, les particules de ciment sont dispersées dans le fluide interstitiel. A cause des forces attractives colloïdales, les particules de ciment flocculent en quelques secondes et forment un réseau de particules en interactions capable de résister à une contrainte (Cf. Fig. 1.15). Aux points de contacts entre les particules au sein du réseau, la nucléation des C-S-H transforme localement les interactions colloïdales « molles » en ponts de C-S-H. Après quelques dizaines de secondes (*e.g.* 100 s dans [48] et 30 s dans [47]) un réseau percolé de particules interagissant par des ponts de C-S-H apparaît (Cf. Fig. 1.15). Après plusieurs centaines de secondes, la taille ou le nombre de ponts de C-S-H entre les particules de ciment percolées augmentent significativement et intensifient le réseau d'interactions des particules. Ce phénomène se poursuit jusqu'à la prise du matériau. La combinaison de la formation/destruction du réseau d'interactions colloïdales et de la formation/destruction du réseau d'interactions rigides a récemment été proposée comme l'origine de la dépendance du comportement rhéologique à l'histoire de cisaillement (*i.e.* thixotropie) [47,49-52].

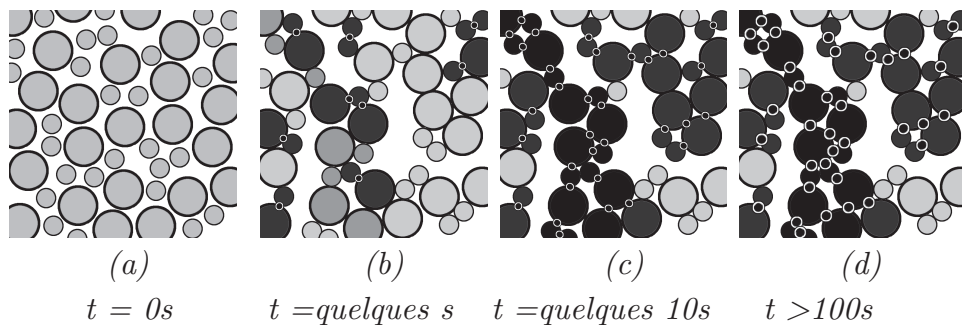


Figure 1.15. Réseaux de particules de ciment en interactions pendant la période dormante. Les temps indiqués ne constituent que des ordres de grandeur [47].

1.4.6. Contribution des effets hydrodynamiques

1.4.6.1. Contribution visqueuse

Le mouvement d'inclusions telles que des grains de ciment dans un fluide implique un cisaillement localisé du fluide entre les grains et une dissipation d'énergie. Cette dissipation augmente avec la vitesse de cisaillement du mélange et, dans le cas de particules non colloïdales, le comportement du mélange reste Newtonien. De manière générale, sa viscosité augmente avec la fraction volumique en inclusions ϕ . Pour des valeurs de ϕ inférieures à quelques % (E/C supérieur à 6 pour des suspensions de ciment), la relation analytique d'Einstein peut s'appliquer.

$$\mu = \mu_0(1 + 2.5\phi) \quad (1.13)$$

Dans la pratique, pour des valeurs de ϕ correspondant aux fractions volumiques des pâtes industrielles, il n'existe pas de solution analytique. Plusieurs expressions empiriques ont cependant été proposées. Elles prédisent toutes que la viscosité du mélange diverge lorsque $\phi \rightarrow \phi_m$. La relation la plus répandue est celle de Krieger-Dougherty [53]:

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2.5\phi_m} \quad (1.14)$$

La contribution de cette dissipation visqueuse à la viscosité macroscopique de la suspension cimentaire ne dépend pas de la vitesse de cisaillement et est représentée sur la Fig. 1.16.

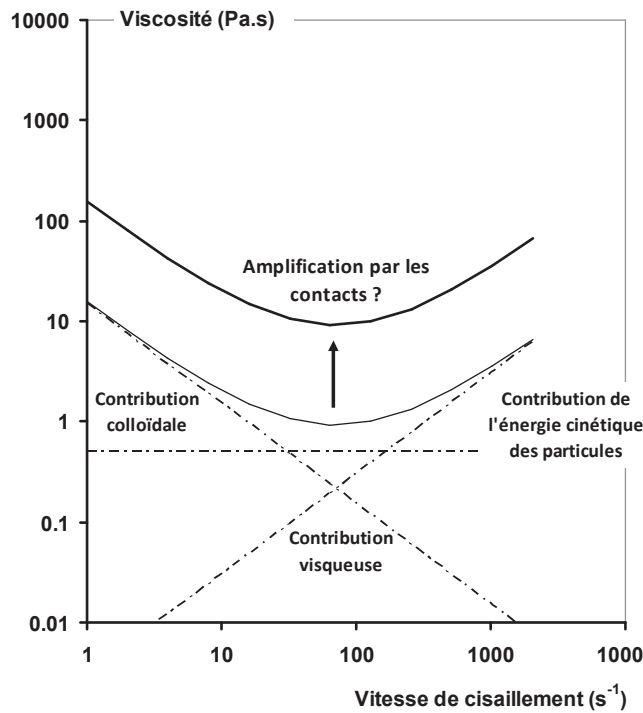


Figure 1.16. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment traditionnelle.

1.4.6.2. Contribution de l'énergie cinétique des particules

A fortes vitesses de cisaillement, la contribution de l'énergie cinétique de particules liée à leurs fluctuations de vitesses dans la suspension en écoulement n'est plus négligeable [24,54]. Dans cette situation particulière, les effets hydrodynamiques ne sont plus proportionnels à la vitesse d'écoulement du fluide porteur (et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$) mais à l'accélération des particules et à ses conséquences sur le fluide

porteur. La densité d'énergie devient alors progressivement proportionnelle à $\dot{\gamma}^2$. La contribution de cette énergie cinétique est donc proportionnelle à $\dot{\gamma}$. Elle augmente avec le nombre de particules dans le système (*i.e.* la concentration volumique solide) et est représentée sur la Fig. 1.16. Il peut être noté que, dans ce régime inertiel, le rhéo-épaississement peut devenir brutal et des amas de particules peuvent apparaître dans le système [11,55,56].

1.4.7. Régimes d'écoulement

Le comportement type d'un matériau cimentaire à l'état frais fait apparaître trois régimes d'écoulement en fonction de la vitesse à laquelle on le fait s'écouler (Cf. Fig. 1.17). Dans un premier régime rhéo-fluidifiant, la viscosité apparente (*i.e.* ratio entre contrainte et vitesse de cisaillement) diminue avec la vitesse de cisaillement. Ce comportement résulte d'une compétition entre interactions colloïdales et dissipation visqueuse. Dans un deuxième régime pseudo Newtonien, la viscosité ne dépend pas de la vitesse : ce régime est appelée plateau pseudo-newtonien. La dissipation visqueuse au sein du fluide interstitiel domine le comportement. Enfin, dans un troisième régime rhéo-épaississant, la viscosité apparente augmente avec la vitesse de cisaillement. Ce comportement résulte d'une compétition entre dissipation visqueuse et l'énergie cinétique croissante des particules [24].

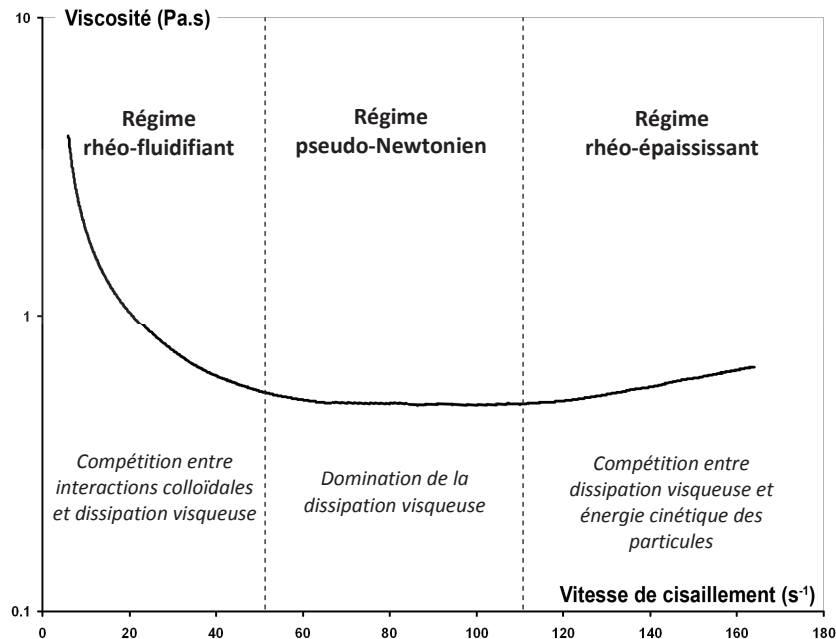


Figure 1.17. Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment traditionnelle.

1.4.8. Contribution des contacts

La contribution des contacts directs au comportement d'une suspension ne peut avoir lieu que s'il existe un nombre important de contacts au sein de la suspension. Ceci peut être associé au cas extrême de l'existence d'un réseau continu de contacts capable de transmettre un effort (processus de percolation) pour une fraction volumique solide supérieure à une valeur critique de percolation [57] (Cf. 1.4.1). De manière générale, des contacts semblent exister dans des cas moins extrêmes et des forces normales caractéristiques de leur existence ont été mesurées lors d'essais de rhéométrie en géométrie plateaux parallèles pour des pâtes de consistance crémeuse à liquide [57]. La littérature récente des milieux granulaires semblent montrer que ces contacts semblent à même d'amplifier les forces dominantes du système [54]. Il est alors possible d'anticiper que la courbe viscosité-vitesse de cisaillement puisse être décalée vers des valeurs supérieures par ce phénomène d'amplification par contacts frictionnels (Cf. Fig. 1.16).

De façon à pouvoir comprendre l'effet des éthers de cellulose sur les différents phénomènes physiques à l'origine du comportement macroscopique d'une pâte de ciment, nous allons maintenant rappeler ce qu'est un éther de cellulose et quelles sont les conséquences de l'ajout de polymère dans une suspension dans la littérature.

1.5. Les éthers de cellulose

Les éthers de cellulose sont largement employés dans divers domaines industriels tels que l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des cosmétiques ou l'industrie de la construction. Introduits en faible quantité, ils modifient considérablement les propriétés des matériaux. Ils sont utilisés en tant qu'agents de viscosité, d'épaississants, de gélifiants, de stabilisants ou d'émulsifiants selon le domaine d'application [58].

1.5.1. Synthèse des éthers de cellulose

Les éthers de cellulose sont des polymères dérivés de la cellulose, appartenant à la famille des polysaccharides [59]. La cellulose est un homopolymère linéaire (*i.e.* polymère issu d'une seule espèce de monomère, tous les motifs de répétition sont de même nature chimique) composé de très nombreuses unités d'anhydroglucose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. Chaque motif d'AGU porte trois groupements hydroxyles OH, en position 2, 3 et 6 [2] (Cf. Fig. 1.18).

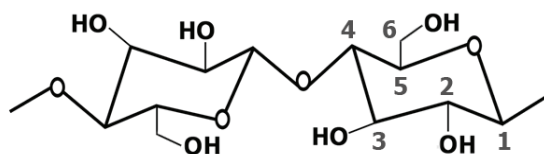


Figure 1.18. Unité d'anhydroglucose

La cellulose est insoluble dans l'eau en raison de la présence, via des liaisons hydrogènes, de fortes interactions intra-moléculaires. Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les éthers de cellulose. Les éthers de cellulose sont ainsi synthétisés par alcalisation et alkylation sur les groupes hydroxyles de la cellulose. Selon le type d'éther de cellulose recherché, les substituants les plus fréquemment utilisés sont des groupes méthoxyle (notés OCH_3), des groupes hydroxypropyle (notés POOH) ou des groupes hydroxyéthyle (notés EOOH) [60]. L'emploi d'un réactif approprié permet alors d'obtenir l'éther souhaité [61].

1.5.2. Degrés de substitution

Un adjuvant cellulosique présente soit un groupe méthoxyle, hydroxyéthyle ou hydroxypropyle [60]. Les molécules les plus utilisées dans le domaine de la construction sont les hydroxyéthylméthylcellulose (HEMC) et les hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). Les structures chimiques du HPMC et du HEMC sont déterminées par deux paramètres moléculaires : la teneur en groupe méthoxyle ($\% \text{OCH}_3$), hydroxypropyle (pour le HPMC, $\% \text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$ ou POOH) et hydroxyéthyle (pour le HEMC, $\% \text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ou EOOH).

Dans la pratique, le degré de substitution (DS) et le degré de substitution molaire (MS) sont utilisés pour caractériser les degrés de substitution des HEMC et HPMC [62]. Le DS décrit le nombre moyen de groupes hydroxyle substitué par motif d'AGU (pour la cellulose d'origine, $\text{DS}=0$ et pour un polymère entièrement substitué $\text{DS}=3$) [59]. Il correspond au nombre de carbones, par motif d'AGU, qui ont subi le greffage d'un groupement parmi les carbones C-2, C-3 et C-6. Le MS représente le nombre de substituants introduits au sein de l'AGU (Cf. Fig. 1.19 et 1.20). Si le substituant contient des groupements capables de réagir (*i.e.* groupements hydroxyles), de multiples substitutions peuvent apparaître, et le degré de substitution molaire MS diffèrera du DS. Le MS peut donc présenter des valeurs supérieures à 3 [59]. Il est par ailleurs important de conserver à l'esprit que les valeurs de ces paramètres sont des valeurs moyennes pour l'intégralité de la molécule et peuvent varier d'un motif d'AGU à un autre.

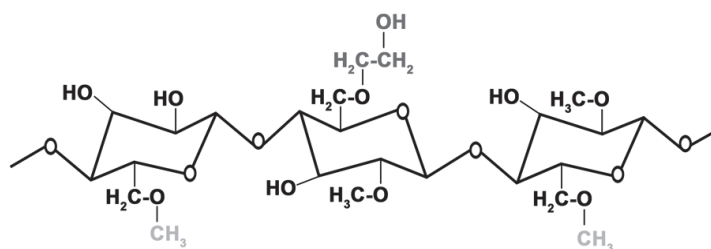


Figure 1.19. Structure moléculaire d'un HEMC [2,59]

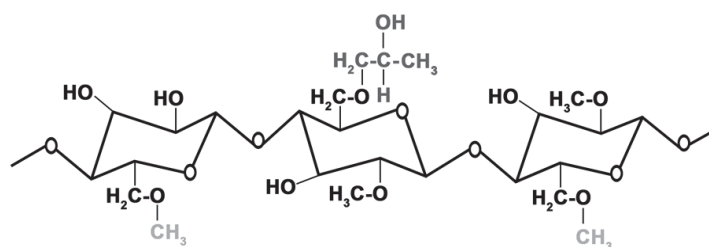


Figure 1.20. Structure moléculaire d'un HPMC [2,59]

La substitution du groupe OH au niveau des carbones C-2, C-3 ou C-6 d'une unité d'anhydroglucose peut rendre la cellulose soluble dans l'eau (Cf. Tab. 1.3).

Tableau 1.3. Substitution de la cellulose et solubilité [63]

| DS | Solubilité |
|------------------|--------------------------------------|
| 0 - 0,1 | Insoluble |
| 0,4 - 0,6 | Soluble dans NaOH |
| 1,2 - 2,2 | Soluble dans l'eau froide |
| 2,3 - 3 | Soluble dans les solvants organiques |

1.5.3. Masses molaire(s)

Outre le DS et le MS, la masse molaire est un paramètre moléculaire utilisé pour caractériser les éthers de cellulose. Elle est liée au nombre de motifs d'AGU présents dans le polymère. La masse molaire ne représente en général qu'une valeur moyenne, les éthers étant constitués de polymères présentant une distribution de taille et de masse [64,65]. Dans le cas d'un homopolymère synthétique linéaire comme l'éther de cellulose, cette distribution trouve son origine dans les différentes réactions chimiques nécessaires à sa synthèse. Exprimées en g/mol, les masses molaires communément utilisées sont la masse molaire moyenne en nombre M_n et la masse molaire moyenne en masse M_w .

L'allure de la courbe de distribution des masses molaires des différentes molécules constitutives de l'éther est représentée sur la Fig. 1.21. L'indice de polydispersité est

le rapport entre la masse molaire moyenne en masse et la masse molaire moyenne en nombre. Pour des HEMC et des HPMC, cet indice de polydispersité est de l'ordre de quelques unités [63]. La masse molaire M_w des HEMC et des HPMC utilisés dans la construction est comprise entre 10^5 et 10^6 g/mol.

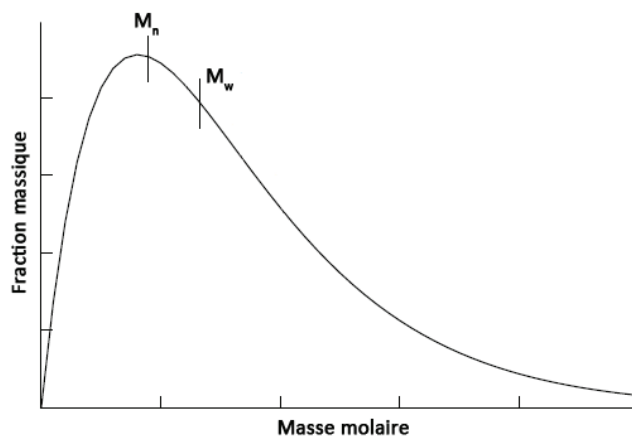


Figure 1.21. Distribution des masses molaires et masses molaires moyennes en nombre et en masse.

1.5.4. Rayon de giration, caractère hydrophobe et amphiphile

En solution aqueuse, les éthers de cellulose adoptent, comme tous les polymères solubles, une conformation qui change sans cesse du fait de l'agitation thermique. Cette conformation sous forme de pelote dépend du polymère, de sa concentration et des interactions entre les motifs d'AGU et le solvant. Le rayon de giration R_G est utilisé pour décrire la taille caractéristique d'une de ces pelotes (Cf. Chapitre 2). La présence de ces pelotes, comme pour tous polymères, augmentent la viscosité de la solution.

Les HEMC et HPMC sont par ailleurs des polymères associatifs. En milieu aqueux, les unités hydrophobes tendent à s'associer conduisant à des réticulations intermoléculaires [66]. Si leur concentration est suffisante, ces polymères, dans un solvant approprié, se rassemblent et peuvent former un réseau. Un tel réseau peut alors augmenter de façon significative la viscosité d'une solution et font de ces polymères associatifs des additifs très utilisés pour modifier le comportement rhéologique de produits industriels tels que les cosmétiques ou les peintures.

Enfin, les éthers de cellulose, par leur caractère amphiphile, sont des molécules tensio-actives. Ils modifient la tension superficielle de l'eau. Les ordres de grandeurs de tension de surface pour des solutions d'éthers de cellulose varient de 42 à

64 mN/m [66]. Dans un mélange ciment/air/eau, une partie des molécules d'éthers de cellulose se localisent alors à l'interface air / eau [67] (cf. Fig. 1.22).

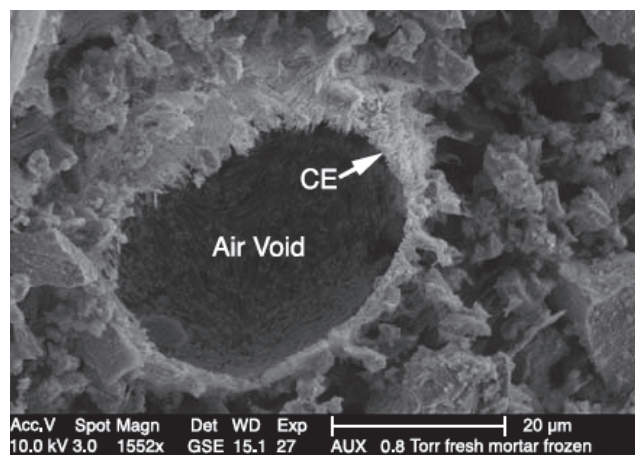


Figure 1.22. Molécules d'éthers de cellulose à l'interface air / eau [67]

1.5.5. Granulométrie et dissolution

Les éthers de cellulose sont majoritairement commercialisés sous forme de poudre. En contact avec des solvants polaires comme l'eau, les éthers de cellulose gonflent et s'épaississent, conséquences de l'adsorption de molécules d'eau sur les sites hydroxyles (Cf. Fig. 1.23). La taille caractéristique de la poudre conditionne le temps nécessaire à leur solubilisation.

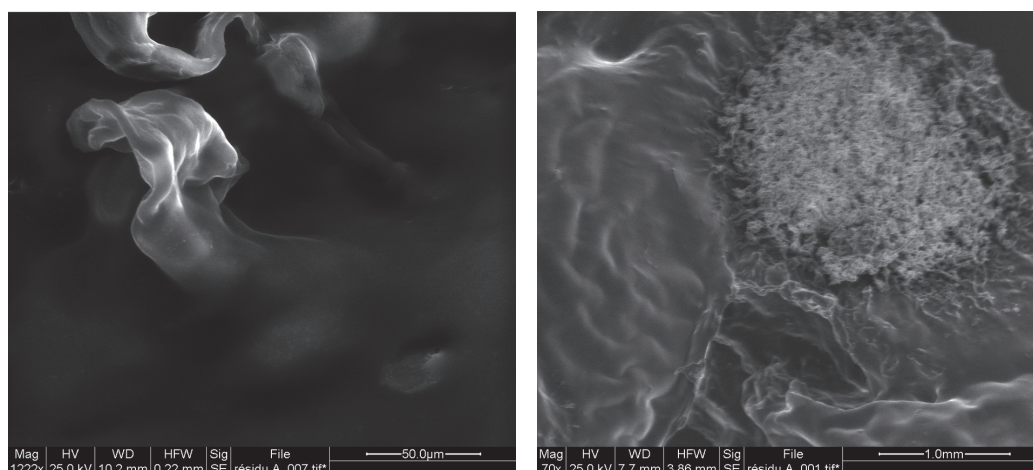


Figure 1.23. Images au MEB environnemental d'un HEMC partiellement solubilisé. La partie continue est constituée d'éthers hydrolysés. La poudre est cependant toujours visible.

1.6. Effet des polymères sur la rhéologie des suspensions

Nous avons vu dans la section 1.5 que les éthers de cellulose permettaient une augmentation de la viscosité du solvant dans lequel ils étaient ajoutés. Dans le cas d'une suspension, il peut être anticipé que cette modification de la viscosité du fluide interstitiel affecte la dissipation visqueuse et ainsi la viscosité macroscopique de la suspension (Cf. section 1.4). De manière plus générale, les polymères peuvent aussi influencer la rhéologie des suspensions en modifiant les interactions inter-particulaires au sein du système. Par différents mécanismes d'action, des forces attractives ou répulsives sont ainsi générées entre les particules de la suspension.

1.6.1. Polymères adsorbés

1.6.1.1. Répulsion stérique

Les adjuvants polymères de types plastifiants ou superplastifiants présents dans la plupart des matériaux cimentaires modernes sont des polymères anioniques qui s'adsorbent à la surface des grains de ciment. Ils peuvent induire une répulsion stérique [45,69], estimée comme dominant la répulsion électrostatique liée à leur anionicité.

Ces polymères adsorbés forment une couche à la surface des grains de ciment dont la conformation évolue sans cesse sous l'effet de l'agitation thermique. Lorsque les couches de polymère adsorbé entrent en contact, cette proximité limite la liberté de mouvement des chaînes de polymères et une force répulsive est générée.

Ce résultat peut être obtenu à l'aide de polymères dont l'adsorption sur les grains de ciment est contrôlée par la densité de charge de la chaîne principale ; la répulsion stérique est alors renforcée par le greffage sur la chaîne principale de chaînes latérales se prolongeant dans la solution.

Lorsqu'un encombrement stérique dû à la présence de polymère existe à la surface d'un grain de ciment, la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts, H (Cf. section 1.3) est dictée par la conformation du polymère adsorbé [70]. Les ordres de grandeur pour des polymères traditionnels de la construction sont de 5 à 10 nm environ [71]. Il peut être noté que des travaux récents ont montré qu'il peut être possible de corrélérer la structure moléculaire du polymère à la surface à sa conformation de surface [70]. Il peut aussi être noté que la réalité industrielle est plus complexe puisque certaines combinaisons spécifiques de ciment et de superplastifiants ne sont pas compatibles [72-85] ou présentent des comportements faisant encore l'objet de recherches scientifiques.

1.6.1.2. Forces attractives de « bridging »

La floculation de suspensions par « bridging » [86-91] consiste à ajouter à une suspension un polymère à même de s'adsorber sur plusieurs particules simultanément créant ainsi un lien (« bridge ») entre les particules. Lorsque la distance interparticulaire augmente, l'extension du polymère et/ou sa désorption génèrent une force attractive. Cette interaction est à la base de nombreuses technologies de traitement des eaux.

1.6.2. Polymères non adsorbés : forces de déplétion

Décrites pour la première fois théoriquement par Asakura et Oosawa (AO) [92], les forces de déplétion permettent le contrôle de la stabilité de nombreuses solutions colloïdales. Ces forces résultent de l'appauvrissement ou de l'enrichissement en concentration de segments de polymère libres à proximité et entre les surfaces de particules. Le modèle des forces de déplétion AO permet alors de prédire qu'une force attractive peut être générée entre deux particules colloïdales en présence de polymères non-adsorbants.

Plusieurs auteurs ont montré que, bien que les forces de déplétion soient attractives à de faibles distances, elles peuvent être répulsives à de plus larges distances de séparation inter-surfaciques au dessus d'une concentration critique de polymères libres dans la solution interstitielle [93]. Cette concentration critique dépend de la masse molaire du polymère. La distribution des centres de masse des molécules de polymère de rayon de giration R_G , dans une solution contenant des interfaces, est déterminée par deux principes. Premièrement, aucun centre de masse ne peut s'approcher à plus d'une distance $R_G/2$ d'une interface. Deuxièmement, les centres de masse sont uniformément répartis dans toutes les zones de la solution qui leur sont accessibles, tel que requis pour la maximisation de leur entropie de configuration [90]. Dans ces zones, ils atteignent la concentration de référence définie par leur dosage.

A partir de cette considération, le profil de la distribution des segments de polymère peut être déterminé (en faisant l'hypothèse d'une distribution Gaussienne tronquée des segments contenus dans chaque molécule de polymère [93]). Chaque molécule de polymère possède des segments qui s'étendent sur une distance $R_G/2$ par rapport à son centre de masse. Par conséquent, dans un plan parallèle à l'interface, la densité de segment sera la somme des contributions en segments de toutes les molécules avec des centres de masse situés à moins de $R_G/2$ du plan considéré. La densité de segment augmente donc de zéro à l'interface jusqu'à la valeur de concentration de

référence à une distance égale à R_G . Sur ce plan, aucune zone de la solution dans un rayon de $R_G/2$ n'est dépourvue de centres de masse de polymère (Cf. Fig. 1.24).

Nous allons maintenant porter notre attention sur l'interstice existant entre deux particules. Pour illustrer ce propos, les plans parallèles sur les Fig. 1.24 et 1.25 représenteront les surfaces des particules. Trois régimes peuvent être identifiés en fonction de la distance de séparation inter-surfacique δ .

Premier régime: $\delta > 2R_G$

Lorsque la distance de séparation entre surfaces est plus importante que deux fois le rayon de giration du polymère, il y a suffisamment de distance entre deux surfaces pour que la concentration de segments de polymère puisse atteindre sa valeur de référence. En conséquence, la section centrale de la solution entre les surfaces présente une concentration de référence comme le montre la Fig. 1.23. Si les particules se rapprochent, la solution de concentration de référence est expulsée, de l'interstice existant entre les grains jusqu'à la solution située en dehors de l'interstice, qui est elle-même à la concentration de référence. Il n'y a pas de variation d'énergie libre qui accompagne ce processus et la force résultante est nulle.

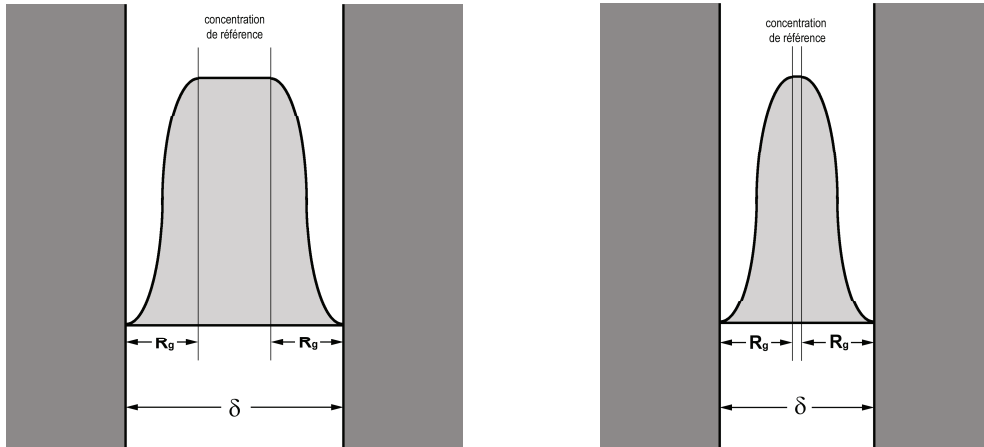


Figure 1.24. Distribution des segments de polymères dans l'espace séparant deux surfaces parallèles infinies lorsque $\delta > 2R_G$.

Deuxième régime: $R_G < \delta < 2R_G$

Lorsque la distance de séparation inter surfacique se situe entre la valeur du rayon de giration du polymère et le double de sa valeur, il n'y a maintenant plus suffisamment de distance entre les grains pour que la densité du segment puisse atteindre sa valeur de référence (Cf. Fig. 1.24).

A l'approche des particules dans ce régime, la densité de segment maximale diminue de sa valeur de référence à $\delta = 2R_G$ jusqu'à zéro pour $\delta = R_G$. Par conséquent, l'effet

de l'approche dans ce régime est d'expulser une partie de la solution de polymère dont la concentration en segments est plus faible que dans la solution située en dehors de l'interstice.

La solution expulsée migre alors vers la solution à concentration de référence alors que la concentration en segments dans l'interstice diminue. Les segments de polymère deviennent, dans ces conditions, inégalement répartis dans la solution, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'énergie libre du système. Dans ce régime, la force résultante est alors répulsive [93].

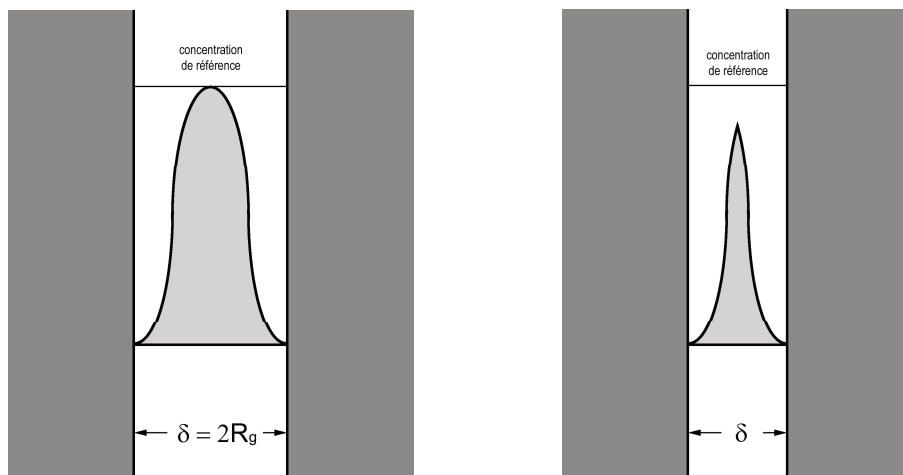


Figure 1.25. Distribution des segments de polymères dans l'espace séparant deux surfaces parallèles infinies lorsque $R_G < \delta < 2R_G$.

Les forces répulsives, générées par les polymères situés dans l'interstice entre les particules, sont à l'origine d'une barrière d'énergie répulsive comme montré sur la Fig. 1.26, dont l'intensité ΔG_{\max} est proportionnelle à $c^2 M_w$, avec c la concentration en polymère et M_w la masse molaire du polymère.

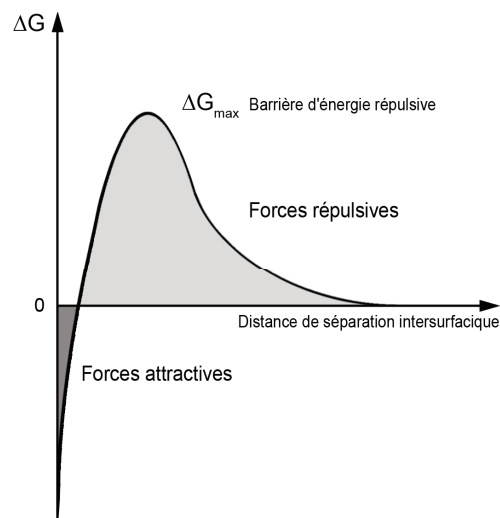


Figure 1.26. Barrière d'énergie répulsive associée aux forces de déplétion.

Troisième régime: $\delta < R_G$

Lorsque la distance de séparation inter surfacique est inférieure au rayon de giration, il n'y a plus de polymère entre les particules. Lorsqu'elles se rapprochent, l'énergie libre du système diminue car le volume de la zone ne contenant pas de polymère diminue. La force de déplétion dans ce domaine est alors attractive. Ce régime correspond aux forces de déplétions attractives généralement décrites dans la littérature.

Dans le cas extrêmement simplifié d'un mélange de petites sphères rigides (les polymères dans la solution interstitielle) entourant des grosses sphères (les particules) [92], les interactions entre petites et grosses sphères et entre petites sphères peuvent être négligées [94]. La force attractive inter-particulaire est estimée par la relation suivante :

$$F_{\text{déplétion}} = \pi k T \rho_N \left(\frac{d}{2} + \frac{R_G}{4} + \frac{H}{4} \right) (R_G - H) \quad (1.15)$$

Où d est le diamètre des grosses, R_G est le rayon de giration du polymère en solution, H est la distance inter-particulaire, ρ_N est la densité en nombre de polymère dans la solution et kT est l'énergie d'agitation thermique à une température T [92].

1.7. Positionnement et démarche scientifique

Les sections précédentes nous ont permis de définir le cahier des charges rhéologique d'un mortier monocouche. Nous avons pu ainsi montrer que, pour atteindre les spécifications permettant une mise en œuvre adéquate du produit, des critères portant sur le seuil d'écoulement, la déformation critique de mise en écoulement, la viscosité du produit et la viscosité du fluide interstitiel pouvaient être établis.

Nous avons ensuite montré que, dans le cas des mortiers monocouches, l'origine du comportement rhéologique se situait à l'échelle de la pâte de ciment. Nous avons ensuite rappelé les origines physiques microscopiques de ce comportement dans le cas de pâtes de ciment non adjuvantées, focalisant notre attention sur l'origine du seuil, de la déformation critique et de la viscosité de ce type de système. Nous avons ainsi mis en avant le rôle des interactions colloïdales, de la germination croissance des C-S-H, de la dissipation visqueuse, de l'énergie cinétique des grains de ciment et d'éventuels contacts directs frictionnels.

La littérature existante sur les éthers de cellulose nous a montré que ces polymères étaient à même d'augmenter la viscosité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment alors que la littérature traitant des effets des polymères sur les interactions interparticulaires dans une suspension nous a permis d'identifier des mécanismes additionnels d'action potentiels des éthers.

Dans ce cadre, nous choisissons dans ce travail d'utiliser la rhéométrie pour identifier l'influence que peuvent avoir les éthers de cellulose sur la viscosité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment, son seuil d'écoulement, sa déformation critique et sa viscosité. Nous chercherons à développer les protocoles et l'analyse associée nous permettant, à partir de mesures macroscopiques, d'affiner notre compréhension des mécanismes d'action de ces molécules à une échelle microscopique.

Dans le chapitre suivant, nous chercherons à expliciter, à partir de la littérature existante des polymères en solution, l'effet que les éthers peuvent avoir sur le comportement rhéologique du fluide interstitiel lorsqu'ils sont introduits dans une pâte de ciment. Nous utiliserons les résultats obtenus pour améliorer notre compréhension du lien entre paramètres moléculaires de l'éther et rétention d'eau des mortiers monocouche.

Dans le chapitre 3, nous étudierons la façon dont les éthers de cellulose modifient le seuil d'écoulement et la déformation critique de pâtes de ciment. Cette fois, nous utiliserons nos résultats pour comprendre la corrélation existante entre paramètres moléculaires de l'éther, capacité d'adhésion, résistance à l'affaissement et caractère collant.

Enfin, dans le chapitre 4, nous focaliserons notre attention sur la façon dont les éthers de cellulose modifient la viscosité d'une pâte de ciment à des vitesses de cisaillement élevées. Nos résultats nous permettront d'établir un lien entre paramètres moléculaires de l'éther et facilité de lissage.

1.8. Références du chapitre

- [1] NF P 15-201 (DTU 26.1), *Enduits aux mortiers de ciments, de chaux et de mélange plâtre et chaux*, Travaux d'enduits de mortiers, CSTB.
- [2] Su Z., Sujata K., Bijen J.M.J.M., Jennings H. M., Fraaij A.L.A. (1996), *The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration*, Advanced Cement Based Materials, vol. 3 (3-4), pp. 87-93.
- [3] Silva D., Roman H., Gleize P. (2002), *Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement*, Cement and Concrete Research, vol. 32 (9), pp. 1383-1390.
- [4] Peschard A., Govin A, Grosseau P., Guilhot B., Guyonnet R. (2004), *Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages*, Cement and Concrete Research, vol. 34 (11), pp. 2153-2158.
- [5] Pourchez J. (2006), *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne.
- [6] Pourchez J., Grosseau P., Guyonnet R. Ruot B., (2006), *HEC influence on cement hydration measured by conductometry*, Cement and Concrete Research, vol. 36 (9), pp. 1777-1780
- [7] Pourchez J., Grosseau P, Ruot B. (2010), *Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 179-188.
- [8] Zukoski C.F. (1995), *Particles and suspensions in chemical engineering: Accomplishments and prospects*, Chemical Engineering Science, vol. 50 (24), pp. 4073-4079,
- [9] Coussot P. (2005), *Rheometry of pastes, suspensions and granular materials*, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- [10] Barnes, H.A. (1997), *Thixotropy - a review*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 70, pp. 1-33.
- [11] Roussel N., Le Roy R., Coussot P. (2004), *Thixotropy modelling at local and macroscopic scales*, Journal of Non-newtonian Fluid mechanics, vol. 117, pp. 85-95.
- [12] Cheng D.C.-H., Evans F. (1965), *Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids*, British Journal of Applied Physics, vol. 16, pp. 1599-1617.
- [13] Ovarlez, G., Bertrand, F., Rodts, S. (2006). *Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging*, Journal of Rheology, vol. 50, pp. 259-292.
- [14] Barnes H.A., Nguyen Q.D. (2001), *Rotating vane rheometry - a review*, J Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol 18, pp. 1-14.

-
- [15] Nguyen Q.D., Boger D.V. (1985), *Direct yield stress measurement with the Vane method*, Journal of rheology, vol. 29 (3), pp. 335-347.
- [16] Saak A.W., Jennings H.M. Shah S.P. (2001), *The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste*, Cement and Concrete Research, vol. 3, pp. 205-212.
- [17] Bousmina M., Aït-Kadi A., Faisant J.B (1999), *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data*, Journal of Rheology, vol. 43, pp. 415-433.
- [18] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Amziane S. (2008), *Processing the vane shear flow data from Couette analogy*, Applied Rheology, vol. 18, pp. 34037-34481.
- [19] Baravian C., Lalante A., Parker A. (2002), *Vane rheometry with a large, finite gap*, Applied Rheology, vol. 12, pp. 81-87.
- [20] Barral Q., Ovarlez G., Chateau X., Boujlel J., Rabideau B., Coussot P. (2010), *Adhesion of yield stress fluids*, Soft Matter, vol. 6, pp. 1343-1351.
- [21] Baumann R., Scharlemann S., Neubaeur J. (2010), *Controlling the application performance of cement renders with cellulose ethers*, ZKG International, vol. 4, pp. 68-75.
- [22] Yammine J., Chaouche M., Guerin M., Moranville M., Roussel N. (2008), *From ordinary rheology concrete to self compacting concrete : a transition between frictional and hydrodynamic interactions*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 890-896.
- [23] Martinie L., Rossi P., Roussel R. (2010), *Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 226-234
- [24] Roussel N., Lemaître A., Flatt R.J., Coussot P. (2010), *Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art*, Cement and Concrete Research, vol. 40, pp. 77-84.
- [25] de Larrard, F. (1999), *Concrete mixture proportioning*, Ed. E & FN Spon, London.
- [26] Mahaut F., Mokeddem S., Chateau X., Roussel N., Ovarlez G. (2008), *Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 1276-1285.
- [27] Flatt, R.J. (2004), *Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*, Materials and Structures, vol. 27, pp. 289-300.
- [28] Coussot P., Ancey C. (1999), *Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes*, Physical Review E, pp. 4445-4457
- [29] Garrault S., Nonat A. (2001), *Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations*, Langmuir, vol. 17, pp. 8131-8138.

- [30] Famy C., Scrivener K., Crumbie A.K. (2002), *What causes differences of C-S-H grey level in backscattered electron images ?*, Cement and Concrete Research, vol. 32 (9), pp. 1465-1471
- [31] Richardson, I.G. (1999), *The nature of C-S-H in hardened cements*, Cement and Concrete Research, vol. 29 (8), pp. 1131-1147.
- [32] Vandamme M., Ulm F.-J., Fonollosa P. (2010), *Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (1), pp. 14-26.
- [33] Gallucci E, Mathur P., Scrivener K. (2008), *Microstructural studies of early age hydration of OPC using TEM*, 12th International Congress on the Chemistry of Cement.
- [34] Nonat, A. (2004), *The structure and stoichiometry of C-S-H*, Cement and Concrete Research, vol. 34 (9), pp. 1521-1528.
- [35] Garrault S., Nonat A. (1999), *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, Journal of Crystal Growth, vol. 200 (3-4), pp. 565-574.
- [36] Nachbaur L., Nkinamubanzi P.C., Nonat A., Mutin J.C. (1998), *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration* Journal of Colloid and Interface Science, vol. 202 (2), pp. 261-268.
- [37] Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M. (1997), *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions*, Advanced Cement Based Materials, vol. 5, pp. 1-7.
- [38] Terasse-Viallis H., Nonat A., Petit J.C. (2001), *Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 244, pp. 58-65.
- [39] Pellenq R.J.-M., Lequeux N, Van Damme H. (2008), *Engineering the bonding scheme in C-S-H: The iono-covalent framework*, Cement and Concrete Research, vol. 38 (2), pp. 159-174.
- [40] Labbez C., et al. (2007), *Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate*. Journal of Colloid and Interface Science, Elkin 06, International Electrokinetics Conference, Nancy, France, vol. 309 (2), pp. 303-307.
- [41] Jönsson B., Wennerström H., Nonat A., Cabanne B. (2004), *Onset of cohesion in cement paste*. Langmuir, vol 20, pp. 6702-6708.
- [42] Flatt R.J., (2004), *Dispersion forces in cement suspensions*, Cement and Concrete Research, vol. 34, pp. 399-408.
- [43] Flatt R.J., Bowen P. (2003), *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, pp. 781-791.

- [44] Neubauer C.M., Yang M., Jennings H.M. (1998), *Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions: effects of admixtures*, Advanced cement based materials, vol. 8, pp. 17– 27.
- [45] Yoshioka K., Sakai E., Daimon M., Kitahar A. (1997), *Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers in concrete*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 80 (10), pp. 2667–2671.
- [46] Flatt R.J., Bowen P. (2007), *Yield stress of multimodal powder suspensions : An extension of the YODEL (Yield stress mODEL)*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 90 (4), pp. 1038-1044.
- [47] Roussel N., Ovarlez G., Garrault S., Brumaud C. (2011), *The origins of thixotropy of fresh cement pastes*, soumis dans Cement and Concrete Research.
- [48] Nachbaur L., Mutin J.C., Nonat A., Choplin L. (2001), *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*, Cement and Concrete Research, vol. 31, pp. 183-192.
- [49] Roussel N. (2006), *A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications*, Cement and Concrete Research, vol. 36, pp. 1797-1806.
- [50] Jarny S., Roussel N., Rodts S., Bertrand F., Le Roy R., Coussot P. (2005), *Rheological behavior of cement pastes from MRI Velocimetry*, Cement and Concrete Research, vol. 35, pp. 1873-1881.
- [51] Jarny S., Roussel N., Le Roy R., Coussot P. (2008), *Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 16–623.
- [52] Roussel N. (2005), *Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 35 (9) pp. 1656-1664.
- [53] Krieger I.M., Dougherty T.J. (1959), *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, Transaction of the Society of Rheology, vol. 3, pp. 137-152.
- [54] Lemaître A., Roux J.N., Chevoir F. (2010), *What do dry granular flows tell us about rheology of dense suspensions ?*, Rheologica Acta, vol. 48, pp. 925-942.
- [55] Lootens D., Van Damme H., Hébraud P. (2003), *Giant stress fluctuations at the jamming transition*, Physical Review Letters, vol. 90, 178301.
- [56] Fall A., Lemaître A., Bertrand F., Bonn D. Ovarlez G. (2011), *Continuous and discontinuous shear thickening in granular suspension*, soumis dans Physical Review Letters.
- [57] Mansoutre S., Colombet P., Van Damme H. (1999), *Water retention and granular rheological behavior of fresh C_3S paste as a function of concentration*, Cement and Concrete Research, vol. 29 (9), pp. 1441-1453.

- [58] Khayat K.H. (1998), *Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials*, Cement and Concrete Research, vol. 20, pp. 171-188.
- [59] Clasen C., Kulicke W.-M., (2001), *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*, Progress in Polymer Science, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- [60] Richardson S., Gorton L., (2003). *Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives*, Analytica Chimica Acta, vol. 497, pp. 27–65.
- [61] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. (1998), *Etherification of cellulose*, In: Comprehensive Cellulose Chemistry, vol. 2, pp. 207-248, Ed. Wiley-VCH.
- [62] Crössmann F., Klaus W. (1974), *Wasserlösliche Celluloseäther im Spiegel der Anwendungstechnik*, HOECHST, vol. 8, pp. 875–878.
- [63] Données Dow[®]
- [64] Kulicke W.-M, Clasen C. (2004), *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*, Springer, Berlin, Germany.
- [65] Jones R.A.L., Richards R.W. (1999), *Polymers at surfaces and interfaces*, Ed. Cambridge University press.
- [65] Esquenet C., (2003), *Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble
- [66] Données Dow[®]: fiches produits
- [67] Jenni A., Zurbriggen, Holzer L., Herwegh M. (2006), *Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage*, Cement and Concrete Research, vol. 36 (1), pp. 79-90.
- [68] Banfill P.F.G. (1979), *A discussion of the paper “Rheological properties of cement mixes” by M. Daimon and D.M. Roy*, Cement and Concrete Research, vol. 9, pp. 795-798.
- [69] Flatt R.J., Schober I., Raphael E., Plassard C., Lesniewska E. (2009), *Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants*, Langmuir, vol. 25 (2), pp. 845-855.
- [70] Kjeldsen A.M., Flatt R.J., Bergström L. (2006), *Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions*, Cement and Concrete Research, vol. 36, pp. 1231–1239.
- [71] Dodson V.H., Farkas E. (1964), *Delayed additions of set retarding admixtures to Portland cement concrete*, In: ASTM Proceedings, pp. 816-829.
- [72] Chiochio G., Paolini A.E., (1985), *Optimum time for adding superplasticizers to Portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 15, pp. 901-908.

- [73] Fernon V. (1994), *Etude de nouveaux solides lamellaires obtenus par coprécipitation d'hydrate aluminocalcique et de sulfonates aromatiques*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [74] Bonen D., Sarkar S. L. (1995), *The superplasticizer adsorption capacity of cement paste, pore solution composition, and parameters affecting flow loss*, Cement and Concrete Research, vol. 25, pp. 1423-1434.
- [75] Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S. (1995), *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*, Cement and Concrete Research, vol. 25, pp. 353-364.
- [76] Fernon V., Vichot A., Goanvic N., Colombet P., Corazza F., Costa U. (1997), *Interaction between portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates*, In: Malhotra V.M., Ed. 5th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Roma, Italy.
- [77] Flatt R.J., Houst Y.F. (2001), *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*, Cement and Concrete Research, vol. 31, pp. 1169-1176.
- [78] Yamada K., Hanehara S. (2001), *Interaction mechanism of cement and superplasticizers – The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase*, Concrete Science and Engineering, vol. 3, pp. 135-145
- [79] Plank J., Dai Z., Andres P.R. (2006), *Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides*, Materials Letters, vol. 60, pp. 3614-3617.
- [80] Plank J., Keller H., Andres P.R., Zhimin D. (2006), *Novel organo-mineral phases obtained by intercalation of maleic anhydride-allyl ether copolymers into layered calcium aluminates hydrates*, Inorganic Chimica Acta, vol. 359, pp. 4901-4908.
- [81] Winnefeld F., (2008), *Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers*, ZKG International, vol. 61, pp. 68-77.
- [82] Zimmermann J., Hampel C., Kurz C., Frunz L., Flatt R.J. (2009), *Effect of polymer structure on the sulphate-polycarboxylate competition*, In: Holland T.C., Gupta P.R., Malhotra V. M., Ed. 9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 2009 Seville, Spain.
- [83] Flatt R.J., Zimmermann J., Hampel C., Kurz C., Schober I., Plassard C., Lesniewska E. (2009), *The role of adsorption energy in the sulphate-polycarboxylate competition*, In: Holland T.C., Gupta P.R., Malhotra V. M., Ed. 9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville, Spain.
- [84] Giraudeau-Lenain C. (2009), *Interactions organo-aluminates dans les ciments. Interaction de polyméthacrylates-g-PEO dans l'hydrocalumite*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.

- [85] Giraudeau C., D'Espinasse de Lacaillerie J.-B., Souguir Z., Nonat A., Flatt R.J. (2009), *Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, pp. 2471-2488.
- [86] Butt H.J., Graf K., Kappl M. (2006), *Physics and Chemistry of Interfaces*, Ed. Wiley.
- [87] Mühle K. (1987), *The effect of mechanical forces on adhesive strength in bridging flocculation*, Colloids and Surfaces, vol. 22 (2), pp. 237-248.
- [88] Dickinson E., Eriksson L. (1991), *Particle flocculation by adsorbing polymers*, Advances in Colloid Interface Science, vol. 34, pp. 1-29.
- [89] Swenson J., Smalley M.V., Hatharasinghe H.L.M. (1998), *Mechanism and strength of polymer bridging flocculation*, Physical Review Letters, vol. 81 (26), pp. 5840-5843
- [90] Swenson J., Smalley M.V., Hatharasinghe H.L.M. (1999), *Structure of bridging polymers*, Journal of Chemical Physics, vol. 110 (19), pp. 9750-9756.
- [91] Biggs S., Habgood M., Jameson G.J, Yan Y.D. (2000), *Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism*, Chemical Engineering Journal, vol. 80 (1-3), pp. 13-22.
- [92] Asakura, S., Oosawa F. (1954), *On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules*, Journal of Chemical Physics, vol. 22, pp. 1255-1256.
- [93] Feigin R.I., Napper D.H. (1980), *Depletion stabilization and depletion flocculation*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 75, pp. 525-541.
- [94] Louis A.A., Allahyarov E., Löwen H., Roth R. (2002), *Effective forces in colloidal mixtures: From depletion attraction to accumulation repulsion*, Physical Review E, vol. 65 (6), 061407.

Chapitre 2

**Les éthers de cellulose dans la
solution interstitielle d'une suspension
cimentaire**

Chapitre 2

Les éthers de cellulose dans la solution interstitielle d'une suspension cimentaire

Avant d'introduire les éthers de cellulose dans des systèmes complexes tels que les matériaux cimentaires, une meilleure compréhension du comportement des éthers de cellulose en solution est nécessaire.

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de l'ajout d'éthers sur la viscosité du fluide interstitiel d'une suspension cimentaire. Nous séparons le problème en deux aspects en étudiant, d'une part, l'influence du dosage et des paramètres moléculaires de l'éther sur la viscosité d'une solution de polymère et, d'autre part, l'influence de l'adsorption de l'éther de cellulose à la surface des grains de ciment sur le dosage réel résiduel d'éther dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment.

De façon à traiter le premier aspect, nous tirons de la littérature traitant de la conformation et de la rhéologie des polymères en solutions des lois structure - propriétés nous permettant de prédire la viscosité d'une solution d'éthers de cellulose en fonction du dosage. La comparaison de ces modèles et de nos mesures nous permet d'affiner notre compréhension des modes d'action des éthers en solution. Dans un second temps, nous considérons l'impact que peut avoir la composition de la solution interstitielle d'une pâte de ciment (ions, pH) sur ces modes d'action.

Pour traiter le deuxième aspect, nous mesurons à l'aide d'un analyseur de carbone organique l'adsorption de nos polymères à la surface des grains de ciment. Nous analysons les paramètres moléculaires influençant cette adsorption et discutons de son origine physique.

Nous terminons ce chapitre par un retour sur l'application nous permettant de tirer les conséquences des résultats de ce chapitre sur les performances d'un mortier monocouche décrites au chapitre 1.

2.1. Les éthers de cellulose en solution

2.1.1. Les polymères en solution aqueuse. Généralités

D'un point de vue industriel, les éthers de cellulose sont souvent définis par leur viscosité en solution aqueuse à un dosage de 2%. Le fait que l'industrie utilise cette valeur pour caractériser leurs produits permet d'anticiper l'importance du rôle joué par les éthers sur la viscosité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment. Les conséquences rhéologiques des polymères lors de leur introduction dans des systèmes plus complexes pourraient en effet être étroitement liées à la façon dont ils se comportent en solution.

Dans cette section, certaines notions spécifiques aux polymères en solution et nécessaires dans la suite de ce travail sont rappelées.

2.1.1.1. Conformations et régimes en solution

En solution aqueuse, un polymère linéaire adopte dans l'espace une conformation qui change sans cesse du fait de l'agitation thermique. Cette conformation sous forme de pelote dépend du polymère, de sa concentration et des interactions entre les monomères et le solvant ou entre monomères [1,2].

Dans le cas d'un solvant dit « idéal » (*i.e.* pas d'interactions entre monomères et entre monomères et solvant), le **rayon de giration** R_G utilisé pour décrire la conformation d'un polymère en solution (*i.e.* la taille caractéristique d'une pelote) peut être exprimé en fonction du nombre de segments de la chaîne N qui constituent la pelote et la longueur l de ces segments.

$$R_G = \frac{l\sqrt{N}}{\sqrt{6}} \quad (2.1)$$

Le nombre de segments de la chaîne N est déterminé à partir de M_w la masse molaire de la molécule et M_0 la masse molaire d'un monomère constitutif de la chaîne :

$$N = \frac{M_w}{M_0} \quad (2.2)$$

Dans le cas des éthers de cellulose en solution aqueuse, il est possible de calculer le rayon de giration d'un éther en se basant sur des études expérimentales menées spécifiquement sur différents dérivés cellulosiques par diffraction de la lumière. Clasen et Kulicke [3] suggèrent ainsi une relation empirique entre masse molaire M_w et des paramètres spécifiques liés à la nature de la molécule afin de déterminer le rayon de giration. Cette relation entre la conformation et la masse molaire d'un éther de cellulose est la suivante (Eq. (2.3)):

$$R_G = K_{R_G} M_w^\nu \quad (2.3)$$

où K_{R_G} et ν sont des constantes qui dépendent de la nature du dérivé cellulosique [4]. Les valeurs de ces constantes sont rassemblées dans le Tab. 2.1.

La **viscosité intrinsèque** $[\eta]$ correspond à la viscosité réduite d'une molécule individuelle (*i.e.* sans interactions avec d'autres molécules) pour un taux de cisaillement et une concentration tendant vers zéro. Elle représente, tout comme le rayon de giration, une indication du volume requis pour une pelote de polymère en solution [1-3,5].

La viscosité intrinsèque peut être déterminée par viscosimétrie sur solution diluée. Ce paramètre capturant l'effet du polymère en solution sur la viscosité de la solution aqueuse dépend de la masse molaire M_w suivant la relation empirique de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K_\eta M_w^a \quad (2.4)$$

Où K_η et a sont des constantes relatives à un couple solvant / polymère donné [3,4]. Le paramètre a fournit une indication sur la conformation du polymère en solution. Les paramètres sont fournis dans le Tab. 2.1.

La masse molaire utilisée dans l'Eq. (2.4) n'est pas la masse molaire moyenne en masse (Cf. Chapitre 1) mais la masse molaire moyenne viscosimétrique. Toutefois, la poly-dispersité des éthers de cellulose étant relativement faible, la masse molaire moyenne en masse, plus simple à mesurer, remplace en général la masse molaire

viscosimétrique dans la littérature [3]. La conséquence de cette simplification sur la viscosité intrinsèque est estimée être de l'ordre d'une dizaine de % [5].

L'expansion de la pelote de polymère détermine le volume hydrodynamique d'une molécule individuelle qui, à son tour, affecte le comportement en écoulement de la solution de polymère. Rayon de giration et viscosité intrinsèque sont donc liés pour un couple solvant/polymère. Le coefficient a est ainsi relié à ν par $a = 3\nu - 1$ [3,5] et une corrélation existe entre K_η et K_{Rg} pour un type de polymère et un solvant donné. Dans le cas des HEMC et des HPMC dans l'eau, $K_{Rg} = 0,075K_\eta^{\frac{1}{3}}$ [3,5].

Il existe différents **régimes en solution** en fonction de la concentration et de la masse molaire du polymère. Graessley [6] montre que pour une description complète des solutions de polymères, cinq régimes de solution peuvent être considérés : la solution diluée de particules, la solution semi-diluée de particules, la solution semi-diluée de particules en interaction, la solution concentrée de particules et la solution concentrée de particules en interaction. Les transitions entre ces régimes de solutions sont déterminées par la concentration, la masse molaire du polymère et l'intensité de leurs interactions.

Une concentration critique c^* sépare le domaine des solutions diluées de celui des solutions semi-diluées [6,7]. Lors de leur introduction dans un solvant, les chaînes de polymère forment des pelotes. Lorsque la concentration augmente au dessus d'une certaine valeur, des interactions inter-moléculaires peuvent jouer un rôle. La concentration critique de transition est reliée à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du polymère [1,5]:

$$c^* \cong \frac{2,5}{[\eta]} \quad (2.5)$$

2.1.1.2. Viscosité de solutions aqueuses de polymères

Des relations, généralement semi-empiriques, issues de la littérature des polymères en solution permettent, à partir de la viscosité intrinsèque de la molécule, de prédire la viscosité d'un polymère en solution quel que soit son dosage.

Relation « structure-propriétés »

Plusieurs relations corrélant la structure moléculaire aux propriétés existent. Elles sont applicables au régime dilué seul ou aux deux régimes dilué et semi-dilué [3].

Pour des solutions semi-diluées de dérivés cellulosiques, la viscosité de la solution μ_0 peut ainsi être décrite grâce à une relation de type « structure-propriétés » [3,5]. Cette relation semi-empirique établit un lien entre μ_0 , la concentration c et la masse molaire M_w selon:

$$\mu_0 = 1 + c[\eta] + c^2[\eta]^2 K_H + c^n[\eta]^n B_n \quad (2.6)$$

où K_H est la constante de Huggins. Pour des éthers de cellulose, une valeur couramment retenue dans la littérature est de 1/3 [5]. B_n et n sont des constantes. B_n est estimée par régression linéaire à partir de données expérimentales [3]. n dépend de la nature du solvant et est relié au paramètre a par $n = 3.4/a$ [8].

2.1.2. Viscosité des éthers de cellulose en solution

Dans cette section, nous vérifions que les relations présentées dans la section précédente s'appliquent aux éthers de cellulose étudiés ici.

2.1.2.1. Paramètres structure-propriétés pour les éthers de cellulose

Les paramètres moléculaires des éthers de cellulose diffèrent d'un éther à un autre. Durant la production, il est possible de modifier ces paramètres moléculaires afin d'aboutir, pour un éther de cellulose donné, à des propriétés finales différentes en fonction de la future utilisation du produit. Malgré ces différences, la littérature fournit des coefficients pour les dérivés cellulosiques qui ne dépendent que de la nature de l'éther (HEMC ou HPMC) et non des paramètres moléculaires tels que DS et MS. Les coefficients intervenant dans les différentes relations de la section précédente sont répertoriés dans le Tab. 2.1.

Tableau 2.1. Coefficients des relations empiriques 2.3 et 2.4 pour des HEMC et des HPMC en solution aqueuse [3-5].

| | K_{R_q} (nm) | V | K_η (ml/g) | a |
|-------------|---------------------|------|---------------------|------|
| HEMC | $2,6 \cdot 10^{-2}$ | 0,59 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,83 |
| HPMC | $4,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,51 | $3,6 \cdot 10^{-1}$ | 0,53 |

2.1.2.2. Préparation des solutions

Trois HEMC et cinq HPMC sont étudiés ici. Ces éthers de cellulose présentent des caractéristiques variées telles que leur viscosité à 2% en solution (donnée commerciale) ou leurs paramètres moléculaires (DS, MS et masse molaire). Ces caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant (Tab. 2.2):

Tableau 2.2. Récapitulatif des différentes caractéristiques des éthers de cellulose étudiés.

| Appellation | DS | MS | Viscosité à 2% en solution (mPa.s) | M _w (g/mol) |
|-------------|------|------|---------------------------------------|---------------------------|
| HEMC A | 1,5 | 0,20 | 10 000 | 370 000 |
| HEMC C | 1,55 | 0,27 | 62 000 | 950 000 |
| HEMC E | 1,76 | 0,17 | 11 490 | 400 000 |
| HPMC AL001 | 1,59 | 0,19 | 13 780 | 492 000 |
| HPMC AL002 | 1,57 | 0,39 | 12 310 | 559 000 |
| HPMC AL003 | 1,71 | 0,29 | 14 050 | 553 000 |
| HPMC AL004 | 1,84 | 0,18 | 16 940 | 570 000 |
| HPMC AL005 | 1,84 | 0,37 | 13 790 | 576 000 |

Les éthers de cellulose utilisés se présentent sous forme de poudre. Les solutions d'éthers de cellulose, de 0,05% à 2% d'éthers de cellulose par masse d'eau, sont préparées avec de l'eau distillée à 20°C. Le polymère, une fois introduit dans l'eau, est solubilisé par agitation dans un mixeur, à haute vitesse durant 2 minutes. Il peut être noté que, durant cette phase, une importante quantité de bulles d'air est entraînée. Les solutions sont laissées au repos durant 24 heures à température ambiante avant leur utilisation. Ce temps de repos permet aux éthers de finir de se solubiliser et de se stabiliser. Il est par ailleurs nécessaire pour obtenir une solution homogène ne contenant plus de bulles d'air.

2.1.2.3. Protocole rhéométrique

Le comportement rhéologique des solutions d'éthers de cellulose est mesuré à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée C-VOR Bohlin[®]. Une géométrie de type plan / plan strié est utilisée (Cf. Chapitre 1). Un échantillon de la solution est prélevé et déposé sur le plateau inférieur du rhéomètre. L'entrefer est fixé à 0,5mm. Les mesures ont lieu dans une salle conditionnée à 20°C. Une rampe de cisaillement

croissante de 1 s^{-1} à 1000 s^{-1} et décroissante de 1000 s^{-1} à 1 s^{-1} est appliquée pendant 10 000 s. La viscosité est alors mesurée en fonction de la vitesse de cisaillement.

2.1.2.4. Influence de la thixotropie

Après un pré-cisaillement pendant 60 s, le matériau est soumis à une rampe de cisaillement croissante de 1 s^{-1} à 1000 s^{-1} pendant 5000 s puis à une rampe décroissante de 1000 s^{-1} à 1 s^{-1} pendant 5000 s. La durée longue de l'essai est nécessaire pour se débarrasser des effets de l'inertie du rhéomètre présents lors de mesures sur des fluides de très faibles viscosités (*i.e.* proches de celle de l'eau distillée). Cette durée a été fixée par des essais sur eau distillée à 20°C . Les essais ont lieu sous cloche pour réduire les conséquences d'un éventuel phénomène d'évaporation.

Sur la Fig. 2.1, où la viscosité est tracée en fonction de la vitesse de cisaillement pour une solution d'éther de cellulose contenant 0,5% de HEMC A, nous pouvons voir que les rampes croissantes et décroissantes se superposent sur l'intégralité de la plage de vitesse de cisaillement considérée. Cette observation permet de conclure que l'influence de la thixotropie du système étudié sur la réponse rhéologique est négligeable. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons uniquement une courbe décroissante en vitesse de cisaillement, de 100 s^{-1} à 1 s^{-1} .

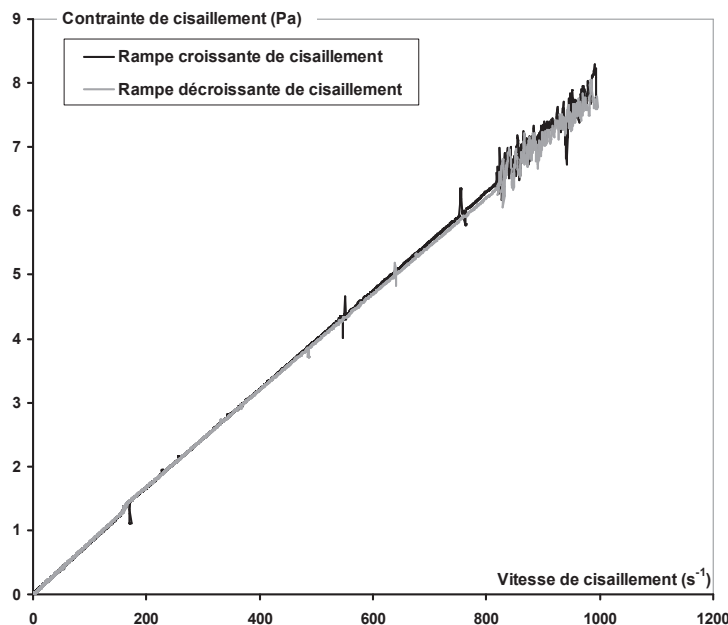


Figure 2.1. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour une solution d'éther de cellulose contenant 0,5% de HEMC A.

2.1.2.5. Résultats expérimentaux

Le comportement de l'ensemble des éthers de cellulose du Tab. 2.2 en solution a été mesuré. Nous focalisons ici notre attention sur l'étude du HEMC A, du HEMC C, du HEMC E et du HPMC AL003 en solution. Les résultats obtenus sur ces quatre polymères sont représentatifs de ceux obtenus pour l'ensemble des polymères étudiés ici.

Sur la Fig. 2.2, la viscosité de la solution d'éther de cellulose est tracée en fonction de la vitesse de cisaillement pour des dosages en HEMC A de 0,1% à 1% par masse d'eau. La viscosité de l'eau distillée à 20°C est également reportée sur cette figure. Les perturbations à faibles vitesses de cisaillement et pour des dosages faibles en éther sont à relier à la sensibilité en contrainte de notre rhéomètre.

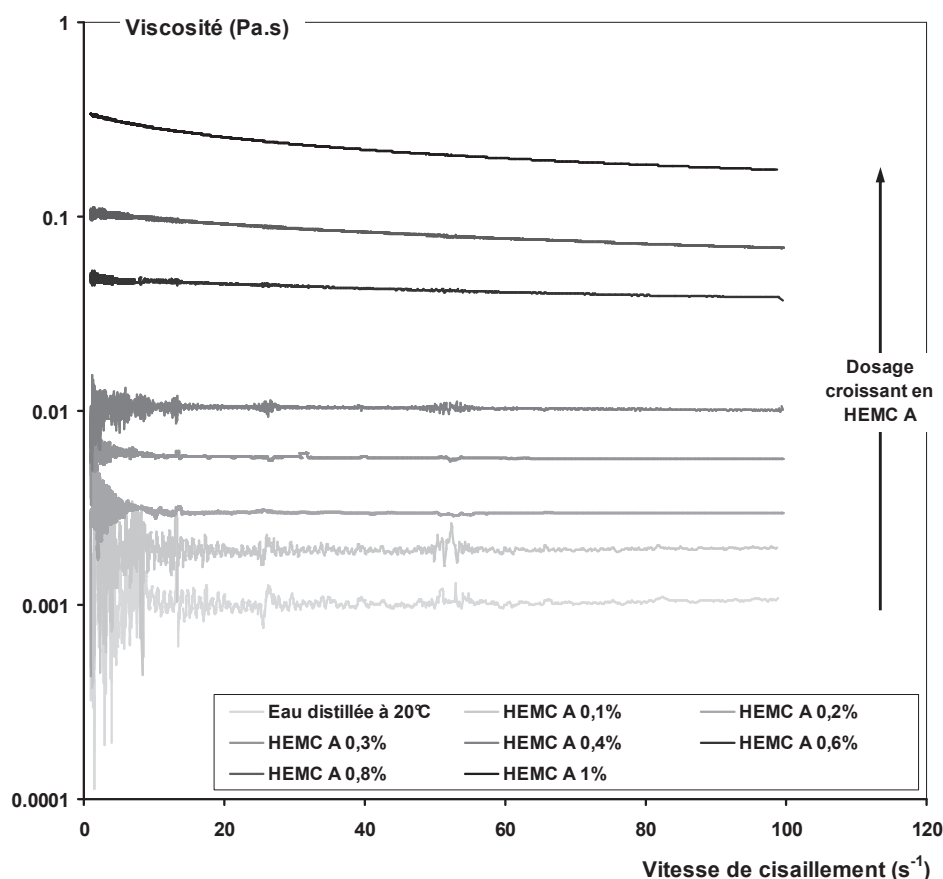


Figure 2.2. Viscosité du HEMC A en solution pour différents dosages en éthers en fonction de la vitesse de cisaillement.

En première observation, nous pouvons noter que le HEMC A augmente de façon significative la viscosité de l'eau distillée quel que soit le dosage. Pour exemple, l'ajout de 0,4% de HEMC A augmente la viscosité de l'eau distillée d'un facteur 10.

Par ailleurs, le comportement de la solution reste majoritairement Newtonien. Nous notons cependant l'apparition d'un comportement légèrement rhéo-fluidifiant au dessus d'un dosage de 0,4% d'éther. Ce phénomène semble s'accroître lorsque le dosage en polymère augmente.

Enfin, bien qu'elle soit du même ordre de grandeur que la donnée commerciale, la viscosité mesurée pour un dosage à 2% (non représentée sur la Fig. 2.2) est systématiquement inférieure aux données du fabricant. Cette différence pourrait être imputée au mode de préparation de nos solutions qui diffère de celui utilisé par le fabricant.

2.1.2.6. Influence des paramètres moléculaires

Dans cette section, nous considérons la viscosité de la solution de polymère pour un taux de cisaillement de $2,5 \text{ s}^{-1}$. Le choix de ce taux de cisaillement réside dans le fait que les viscosités à 2% des produits commerciaux utilisés dans l'industrie sont déterminées à cette valeur. Il peut être gardé à l'esprit que ce choix n'a pas de conséquences tant que la réponse de la solution est Newtonienne.

Sur la Fig. 2.3, la viscosité à $2,5 \text{ s}^{-1}$ est tracée en fonction du dosage en polymère pour le HEMC A, le HEMC E et le HEMC C en solution. Pour rappel, le HEMC C possède une masse molaire 2,5 fois supérieure à celles du HEMC E et du HEMC A. Les HEMC A et HEMC E ont un MS équivalent mais un DS très différent alors que les HEMC A et HEMC C ont un DS équivalent mais diffèrent par la valeur du paramètre MS.

Nous constatons que les solutions d'HEMC C présentent des viscosités très largement supérieures à celles des solutions de HEMC A et de HEMC E. Ceci confirme la forte influence de la masse molaire sur l'augmentation de la viscosité de la solution. Le HEMC A et le HEMC E, malgré leurs DS et MS différents, présentent, pour cette plage de dosages, des viscosités équivalentes. Ceci suggère, en première approche, que seule la masse molaire joue un rôle sur la viscosité des solutions pour les dosages testés. Cela confirme le fait qu'il n'existe qu'un seul jeu de valeurs dans la littérature pour l'ensemble des HEMC quelles que soient les valeurs de leurs paramètres DS et MS. Pour un type d'éther de cellulose donné, à des dosages inférieurs à 1%, la masse molaire et le dosage sont les seuls paramètres influençant la viscosité de la solution.

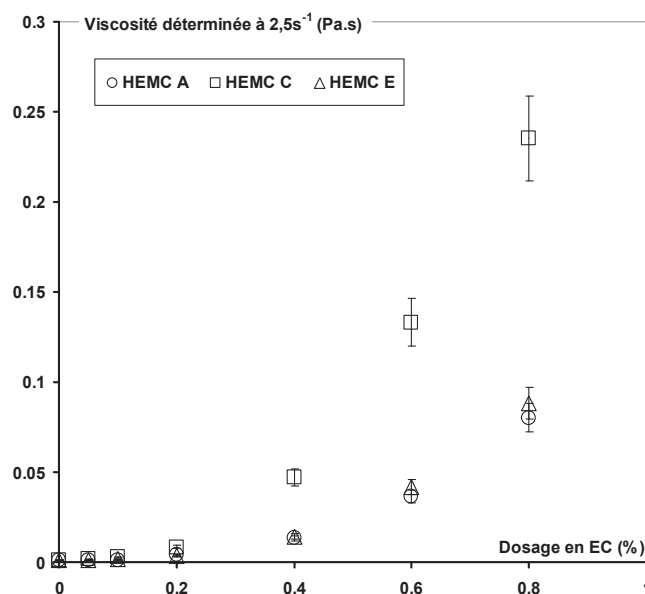


Figure 2.3. Viscosité à $2,5s^{-1}$, pour différents dosages en HEMC A, HEMC E et HEMC C dans de l'eau distillée en fonction du dosage.

Nous traçons la même figure pour les différents HPMC testés ici et obtenons des résultats similaires (Cf. Fig. 2.4). Ces polymères, ayant la même masse molaire, ont le même effet sur la viscosité de la solution pour des dosages inférieurs à 0,4% même s'ils ont des valeurs de MS et de DS différentes. Pour un dosage de 0,6%, une distinction semble pouvoir être faite entre les polymères.

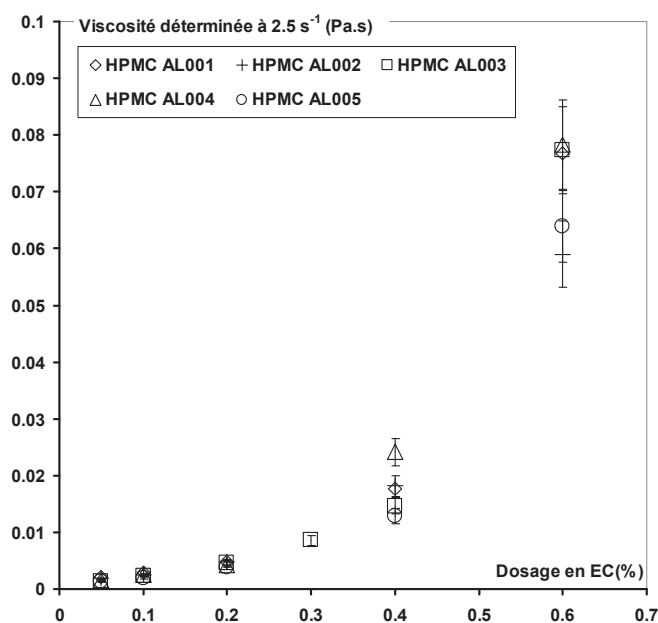


Figure 2.4. Viscosité à $2,5s^{-1}$, pour différents dosages en HPMC AL001, HPMC AL002, HPMC AL003, HPMC AL004 et HPMC AL005 dans de l'eau distillée en fonction du dosage.

2.1.2.7. Concentration critique des éthers de cellulose en solution

Nous avons observé, sur la Fig. 2.2 que les solutions d'éthers de cellulose testées conservaient un comportement visqueux Newtonien jusqu'à un certain dosage en polymère. A partir d'environ 0,4% de HEMC A et à faibles vitesses de cisaillement, un comportement rhéo-fluidifiant est observé. Ce comportement non-Newtonien s'amplifie lorsque le dosage en éther de cellulose augmente.

Nous suggérons que cette transition correspond à la concentration critique c^* (*i.e.* la concentration à laquelle les pelotes de polymères commencent à interagir). La concentration critique pour le HEMC A est estimée à partir des relations (2.4), (2.5) et le Tab. 2.1 comme étant de l'ordre de 0.3 g/ml soit 0,3% d'éther de cellulose par masse d'eau. Cette valeur correspond à la concentration à partir de laquelle un comportement rhéo-fluidifiant peut être mesuré.

2.1.2.8. Application des lois structure-propriétés sur les solutions d'éthers

Nous comparons dans cette section les prédictions de la loi « structure-propriétés » (Cf. Eq. (2.6)) et nos mesures expérimentales dans le cas des HEMC et HPMC. Sur la Fig. 2.5, la viscosité relative mesurée (*i.e.* ratio entre la viscosité des solutions de HEMC A déterminée à $2,5 \text{ s}^{-1}$ et la viscosité de l'eau distillée à 20°C) est tracée pour le HEMC A en fonction du dosage en éther. Sur le même graphe, la viscosité prédite par la relation structure-propriété (2.6) est tracée en utilisant les coefficients K_η et a issus du tableau 2.1. Nous ajustons la valeur du coefficient B_n de l'Eq. (2.6) à nos mesures ($B_n = 0,03$).

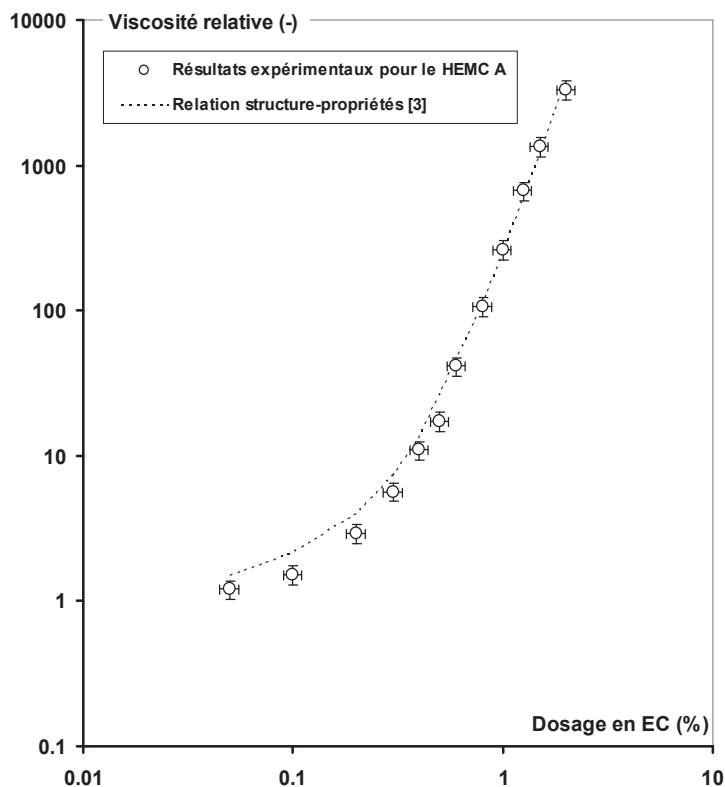


Figure 2.5. Viscosité relative expérimentale et théorique (relation structure-propriétés) pour le HEMC A en fonction du dosage en éthers.

La Fig. 2.5 confirme la capacité de l'Eq. (2.6) à prédire la viscosité des solutions de HEMC sur une large gamme de dosages. Les valeurs des coefficients K_η et a pour le couple HEMC / eau distillée tirées de la littérature s'appliquent à nos mesures.

La même démarche est adoptée pour le HPMC AL003. La Fig. 2.6 représente la viscosité relative mesurée (*i.e.* ratio entre la viscosité des solutions de HPMC AL003 déterminée à $2,5 \text{ s}^{-1}$ et la viscosité de l'eau distillée à 20°C) et théorique (Eq. (2.6)) pour le HPMC AL003 en fonction du dosage en éther. Pour cette famille de polymère, malgré l'ajustage du coefficient B_n , le modèle ne permet pas de décrire nos résultats expérimentaux en utilisant les coefficients K_η et a issus de la littérature et rapportés dans le tableau 2.1.

Nous déterminons les valeurs des paramètres correspondants à nos HPMC. Plusieurs étapes sont nécessaires :

- Nous ajustons tout d'abord la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ sur les viscosités des solutions de faibles concentrations.
- Nous ajustons ensuite les valeurs du paramètre B_n et l'exposant n de l'équation 2.6 sur les viscosités des solutions de fortes concentrations.

- Le coefficient a est alors calculé à partir de la valeur de n ($n = 3.4/a$)
- Le coefficient ν est calculé à partir de la valeur de a ($a = 3\nu - 1$)
- K_η est calculé à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, du coefficient a et de la masse molaire M_w ($[\eta] = K_\eta M_w^a$)
- Enfin, K_{Rg} est calculé à partir de K_η ($K_{Rg} = 0,075 K_\eta^{\frac{1}{3}}$).

A partir de ces nouveaux coefficients, la relation structure-propriétés modifiée peut alors être tracée (Fig. 2.6). Ces coefficients, valables pour les HPMC, sont intégrés dans le Tab. 2.3. Il peut être noté que, à l'opposé des valeurs de la littérature, les valeurs que nous obtenons pour les HPMC sont très proches de celles des HEMC.

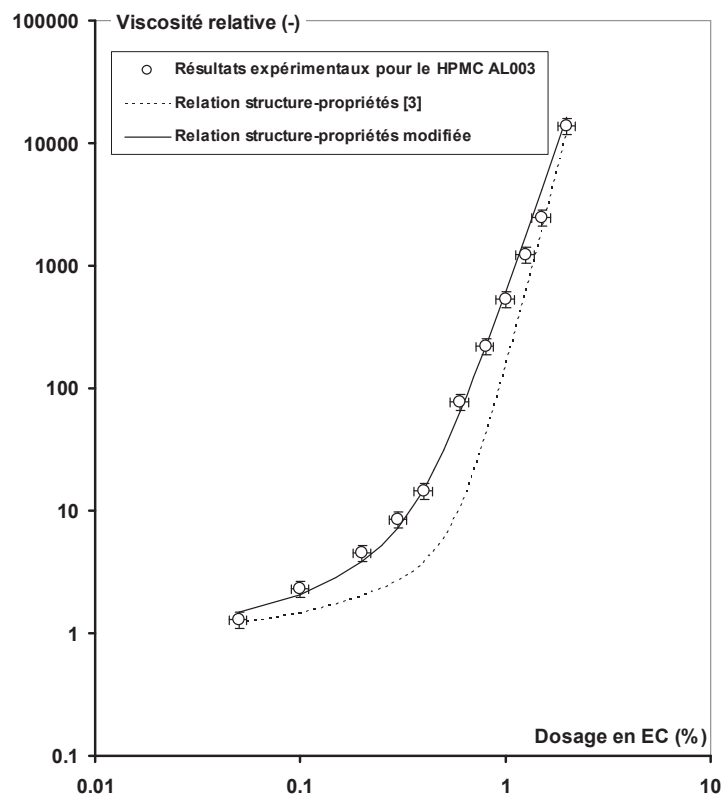


Figure 2.6. Viscosité relative du HPMC AL003 en fonction du dosage en éthers, déterminée expérimentalement et théoriquement (relation structure-propriétés « originale » et modifiée).

Tableau 2.3. Coefficients modifiés des relations empiriques utilisées pour le calcul de la viscosité des HPMC en solution aqueuse.

| | K_{Rg} (nm) | ν | K_η (ml/g) | a |
|---------------------|---------------------|-------|---------------------|------|
| HEMC | $2,6 \cdot 10^{-2}$ | 0,59 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,83 |
| HPMC | $4,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,51 | $3,6 \cdot 10^{-1}$ | 0,53 |
| HPMC corrigé | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,57 | $7,3 \cdot 10^{-2}$ | 0,70 |

2.1.2.9. Caractère associatif et viscosité pour de forts dosages

Nous avons pu voir dans les sections précédentes que la viscosité des solutions pour des dosages en polymère de quelques dixièmes de % ne dépendait pas des paramètres moléculaires DS et MS. Par ailleurs, les coefficients permettant de prédire viscosité intrinsèque et rayon de giration obtenus dans la littérature ou à partir de nos essais sont eux aussi indépendant des degrés de substitution.

Cependant, les valeurs des paramètres B_n ajustées sur nos résultats aux dosages les plus élevés (Cf. Tab. 2.4) ainsi que les valeurs de viscosités à 2% fournies par le fabricant montrent une dépendance complexe aux paramètres MS, DS et masse molaire.

Nous suggérons que le caractère associatif plus ou moins marqué d'un éther n'a que peu d'influence sur sa conformation en régime dilué ou semi dilué. Les interactions associatives intra-moléculaires ne jouent donc que peu sur sa conformation. Par contre, lorsque le dosage augmente, les interactions associatives inter-moléculaires commencent à jouer un rôle et à influencer la viscosité de la solution.

Tableau 2.4. Paramètres B_n déterminés pour le calcul de la viscosité des HPMC en solution aqueuse.

| Appellation | DS | MS | Viscosité à 2% en solution (mPa.s) | B_n | M_w (g/mol) |
|-------------|------|------|---------------------------------------|--------|---------------|
| HEMC A | 1,5 | 0,20 | 10 000 | 0,03 | 370 000 |
| HEMC C | 1,55 | 0,27 | 62 000 | 0,5 | 950 000 |
| HEMC E | 1,76 | 0,17 | 11 490 | 0,09 | 400 000 |
| HPMC AL001 | 1,59 | 0,19 | 13 780 | 0,017 | 492 000 |
| HPMC AL002 | 1,57 | 0,39 | 12 310 | 0,015 | 559 000 |
| HPMC AL003 | 1,71 | 0,29 | 14 050 | 0,0175 | 553 000 |
| HPMC AL004 | 1,84 | 0,18 | 16 940 | 0,021 | 570 000 |
| HPMC AL005 | 1,84 | 0,37 | 13 790 | 0,017 | 576 000 |

2.1.2.10. Rayon de giration et longueur de chaîne

Nous estimons ensuite les longueurs de chaîne de nos polymères. La connaissance de la structure moléculaire des éthers de cellulose étudiés nous donne accès à la masse molaire moyenne d'un monomère. A partir de la masse molaire du polymère, nous calculons le nombre de segments N qui constituent la chaîne polymère. A titre d'illustration, nous représentons ici (Fig. 2.7) la structure moléculaire d'un HEMC

qui possède un DS et un MS équivalents aux éthers de cellulose étudiés dans ce travail. La masse molaire du monomère est alors de 586 g/mol.

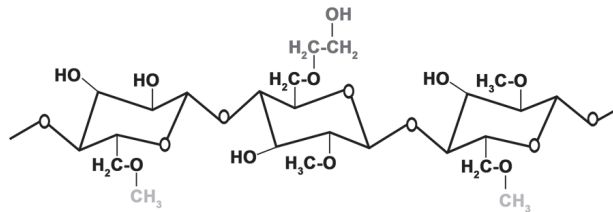


Figure 2.7. Structure moléculaire d'un polymère HEMC.

La longueur de chaque liaison covalente étant connue, il est possible de déterminer la longueur d'un monomère. Le nombre de monomères dans une molécule nous donne alors accès à la longueur de chaîne de chacun des éthers de cellulose. Les longueurs de chaque molécule d'éthers de cellulose ont également été validées à l'aide du logiciel de représentation moléculaire ChemSketch®.

Nous déterminons les rayons de giration de nos polymères à partir de l'Eq. (2.1). R_G est obtenu en nanomètres. Il peut être noté que les valeurs déterminées sont légèrement inférieures à celles obtenues en utilisant l'Eq. 2.3, issue des travaux de Clasen et Kulicke [3]. Les valeurs obtenues sont récapitulées, avec les longueurs de chaînes, dans le tableau ci-dessous (Tab. 2.5):

Tableau 2.5. Rayons de giration et longueurs de chaîne pour les HEMC et les HPMC étudiés.

| | M (g/mol) | R_g (nm) | L (μm) |
|-------------------|-----------|------------|-----------------------|
| HEMC A | 370 000 | 18 | 1,7 |
| HEMC C | 950 000 | 73 | 4,4 |
| HEMC E | 400 000 | 20 | 1,9 |
| HPMC AL001 | 492 000 | 29 | 2,5 |
| HPMC AL002 | 559 000 | 35 | 2,8 |
| HPMC AL003 | 553 000 | 34 | 2,8 |
| HPMC AL004 | 570 000 | 36 | 2,8 |
| HPMC AL005 | 576 000 | 37 | 2,9 |

augmente et la précipitation de $Ca(OH)_2$ a lieu lorsque la saturation est atteinte. La concentration en calcium en solution atteint alors une valeur maximale pour laquelle la portlandite précipite.

La dissolution et la précipitation de $Ca(OH)_2$ dans l'eau pure à 20°C suivent l'Eq. (2.8) et fixent les concentrations et le pH du fluide interstitiel si nous négligeons les autres espèces en solution.



La constante de solubilité associée à cette réaction est:

$$K_p = [OH^-]^2 [Ca^{2+}] \quad (2.9)$$

Il est alors possible d'exprimer cette constante de solubilité en fonction de la concentration en ions calcium Ca^{2+} :

$$(2 [Ca^{2+}])^2 [Ca^{2+}] = K_p = 5,5 \cdot 10^{-6} \quad (2.10)$$

Et de déterminer la concentration en ion calcium Ca^{2+} dans la solution interstitielle :

$$[Ca^{2+}] = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (2.11)$$

avec $M_{Ca(OH)_2} = 74,093$ g/mol et $m_{Ca(OH)_2}$ la masse d'hydroxyde de calcium par unité de volume.

La relation (2.11) permet d'obtenir la concentration de $Ca(OH)_2$ à atteindre dans de l'eau distillée afin d'obtenir un pH et une concentration en ions calcium proches de ceux de la solution interstitielle des systèmes cimentaires à l'état frais [14].

Cette concentration sera celle utilisée comme référence pour la préparation des solutions d'hydroxyde de calcium lors de l'étude de l'influence des ions calcium et du pH sur les éthers de cellulose. Elle correspond à 0,85 g/l.

2.2.2. Influence des ions calcium et du pH

2.2.2.1. Préparation des échantillons

Les mesures de viscosité sont réalisées sur des solutions d'éthers de cellulose avec $Ca(OH)_2$. Nous réalisons aussi des essais sur des solutions contenant de la poudre de ciment extrêmement diluée de façon à identifier un effet potentiel des espèces ioniques autres que le calcium. Les solutions d'éther de cellulose avec $Ca(OH)_2$ sont préparées de la façon suivante : une solution d'hydroxyde de calcium est préalablement réalisée en faisant dissoudre 0,85 g de $Ca(OH)_2$ sous forme de cristaux dans 1 l d'eau distillée à 20°C. Ce mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique afin de permettre une dissolution complète des cristaux de $Ca(OH)_2$. Une fois celle-ci obtenue et dans un délai court afin de ne pas carbonater ces solutions, les solutions d'éthers de cellulose et de $Ca(OH)_2$ sont préparées selon le même protocole qu'à la section 2.1.2.2, en utilisant la solution de $Ca(OH)_2$ comme solvant. Les solutions d'éthers de cellulose avec de la poudre de ciment extrêmement diluée sont préparées selon le même protocole mais en utilisant une solution dosée à 10 g/l de poudre de ciment comme solvant.

2.2.2.2. Protocole rhéométrique

Le protocole de mesure de la viscosité des solutions d'éthers de cellulose et d'hydroxyde de calcium est identique à celui réalisé sur les solutions d'éthers de cellulose dans l'eau distillée (Cf. 2.1.2.3).

2.2.2.3. Résultats expérimentaux

La viscosité de ces différentes solutions d'éthers est reportée sur la Fig. 2.8 en fonction du taux de cisaillement pour le HEMC A.

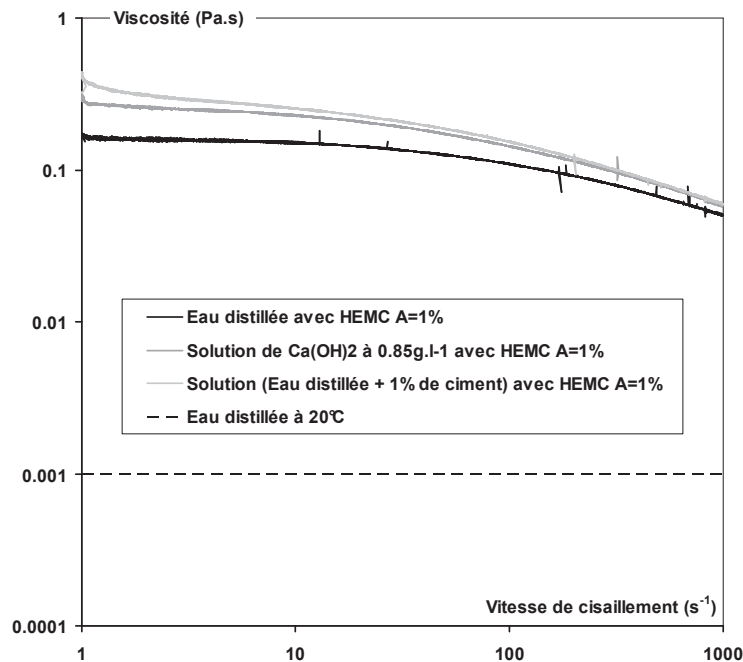


Figure 2.8. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de HEMC A préparées à base d'eau distillée, de solution d'hydroxyde de calcium à 0,85g/l et de solution de ciment dilué.

En premier lieu, nous pouvons conclure que l'amplification de la viscosité de l'eau par l'ajout d'éther n'est pas fondamentalement modifiée par le changement de composition du solvant. Par ailleurs, le comportement rhéologique étant similaire, nous ne détectons pas de réaction de complexation.

Ensuite, nous pouvons voir que, à faibles vitesses de cisaillement (inférieures à 100s^{-1}), la viscosité de la solution de HEMC A avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est supérieure à la viscosité de la solution de HEMC A avec de l'eau distillée. La présence d'ions calcium semble amplifier le comportement rhéo-fluidifiant de la solution. Il est possible que ces ions modifient la structure du polymère en solution (*i.e.* ils augmenteraient le rayon de giration) ou augmentent les interactions inter-moléculaires.

En considérant la viscosité de la solution d'éthers de cellulose avec du ciment extrêmement diluée, nous pouvons aussi constater que la viscosité semble augmenter à de faibles taux de cisaillement. Nous traçons sur la Fig. 2.9 la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement en échelles linéaires. Nous suggérons que l'introduction de calcium et des autres cations dans le système est à l'origine d'interactions entre pelotes par intercalation. Une valeur de seuil, très faible par rapport à la composante visqueuse du comportement, peut être approximativement extrapolée de la Fig. 2.9. Elle serait de l'ordre de 0,1 Pa.

Il peut être noté que, pour des dosages faibles en éthers (*i.e.* en dessous de la concentration critique de transition entre régime dilué et régime semi-dilué), le changement de solvant n'a quasiment aucun effet sur la viscosité du système.

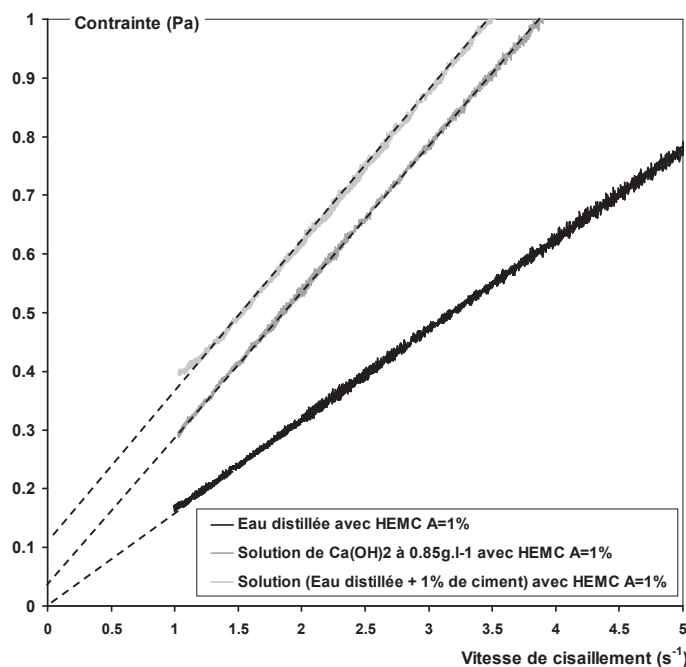


Figure 2.9. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour de faibles vitesses.

2.3. Adsorption des éthers à la surface des grains de ciment

Nous avons vu que l'introduction d'un éther dans le fluide interstitiel d'une pâte de ciment était à l'origine d'une augmentation de la viscosité. Cette augmentation n'était que peu affectée par la présence des cations liée à la dissolution partielle de la poudre de ciment.

Nous avons, par ailleurs, vu au chapitre 1 que les grains de ciment au contact du fluide interstitiel étaient recouverts d'une couche d'ions calcium. Même si, contrairement aux polymères anioniques de type plastifiants et superplastifiants (Cf. chapitre 1), les éthers de cellulose sont des molécules non ioniques, deux études dans la littérature, à notre connaissance, rapportent une adsorption des éthers sur les grains de ciment ou les hydrates [12, 14].

Dans cette section, de façon à connaître la quantité d'éthers réellement présents dans le fluide interstitiel et participant à l'augmentation de sa viscosité, nous mesurons l'adsorption de nos polymères.

2.3.1. Protocoles de mesure

Un analyseur de Carbone Organique Total (TOC) a été utilisé dans ce travail. La technique d'analyse implique une méthode en deux étapes habituellement appelée procédure TC-IC. Cette procédure permet à la fois de mesurer la quantité de carbone inorganique (IC) par acidification de l'échantillon et la quantité de carbone total (TC) contenue dans l'échantillon.

Le TOC est calculé par soustraction de la quantité d'IC à la quantité de TC d'un échantillon donné. L'analyseur de TOC doit être au préalable étalonné avec une pâte de ciment ne contenant pas d'éthers de cellulose afin de prendre en compte la quantité de carbone organique apportée par les agents de mouture présents dans la poudre de ciment. Il est important de noter que cette quantité de carbone organique n'est pas négligeable et peut fortement affecter les mesures si elle n'est pas considérée.

Plusieurs pâtes de ciment, variant par leur formulation, sont préparées. Toutes les pâtes de ciment sont formulées avec un rapport Eau sur Ciment (E/C) de 0,4. Le ciment utilisé est de type CEM I. Sa surface spécifique Blaine est de 3500 cm²/g. Seuls le dosage et la nature de l'éther de cellulose introduit diffèrent d'une formulation à une autre. La quantité de polymères introduite dans le mélange est exprimée en pourcentage de la masse d'eau, de 0,05% à 0,8% selon l'essai. Chaque pâte de ciment est préparée selon le protocole de mélange suivant : les matériaux « secs » sous forme de poudre (ciment et HEMC ou HPMC) sont tout d'abord mélangés à faible vitesse à l'aide d'un malaxeur pendant 30 secondes. La quantité d'eau requise est alors ajoutée. Dans un premier temps, la pâte de ciment est homogénéisée manuellement puis, dans un second temps, mélangée pendant 2 minutes à forte vitesse (840 t/min). La séquence complète de malaxage a une durée approximative de 3 minutes. Ce protocole est, dans cette première phase, identique à celui destiné aux mesures rhéologiques (Cf. Chapitre 3). Il est suivi d'une phase de repos de 20 minutes.

Cependant, avant les mesures de TOC, les pâtes de ciment doivent être centrifugées pour extraire le fluide interstitiel. Les éthers de cellulose augmentant la viscosité du fluide interstitiel, il est nécessaire d'effectuer une pré-dilution avec de l'eau distillée. Cette pré-dilution, qui sera prise en compte lors de l'analyse des résultats, permet à la fois une introduction facilitée du mélange dans les tubes à centrifuger et une séparation efficace des phases lors de la centrifugation.

Une centrifugation à 459 t/min pendant 10 minutes est alors effectuée afin de séparer la phase liquide de la phase solide. Le surnageant est prélevé et analysé à l'aide de l'analyseur de TOC. En parallèle, une analyse des solutions d'éthers de cellulose de référence est menée pour déterminer les quantités de carbone organique contenues dans ces solutions de référence.

Il peut être noté que nous avons vérifié, pour de faibles dosages en éther qui permettent une extraction du fluide interstitiel sans dilution, que notre protocole de dilution n'affectait pas nos mesures.

Par comparaison entre la valeur TOC de référence (quantité de TOC relative aux éthers de cellulose, contenue dans la solution d'éthers de cellulose de référence) et la valeur de TOC « finale » (quantité de TOC relative aux éthers de cellulose, contenue dans l'eau extraite de la pâte de ciment), la quantité d'éthers de cellulose adsorbés sur les phases minérales de la pâte de ciment est calculée. Il peut être noté que, pour chaque éther de cellulose, il existe un dosage au-dessus duquel la méthode de centrifugation, malgré la dilution, n'est pas capable de séparer les phases liquides et solides, dans une durée de centrifugation acceptable. C'est pour cette raison technique que les essais d'adsorption sont menés de 0,05% à un dosage maximal en éther de cellulose de 0,8% dans le mélange.

Chaque point sur les figures de cette section est le résultat de 10 mesures. Malgré cela, les valeurs d'incertitude relative restent fortes. L'analyse des résultats implique en effet la sommation d'une incertitude relative à la mesure de la quantité de carbone organique dans le ciment, d'une incertitude relative à la mesure de la quantité de carbone organique dans la solution de référence et d'une incertitude relative à la mesure de la quantité de carbone organique dans la solution extraite.

2.3.2. Résultats expérimentaux

A partir des mesures de TOC, il est possible de déterminer la quantité d'éthers de cellulose adsorbés à la surface des grains de ciment. Les résultats expérimentaux d'adsorption pour le HEMC A, le HEMC C et le HEMC E sont tracés sur la Fig. 2.10.

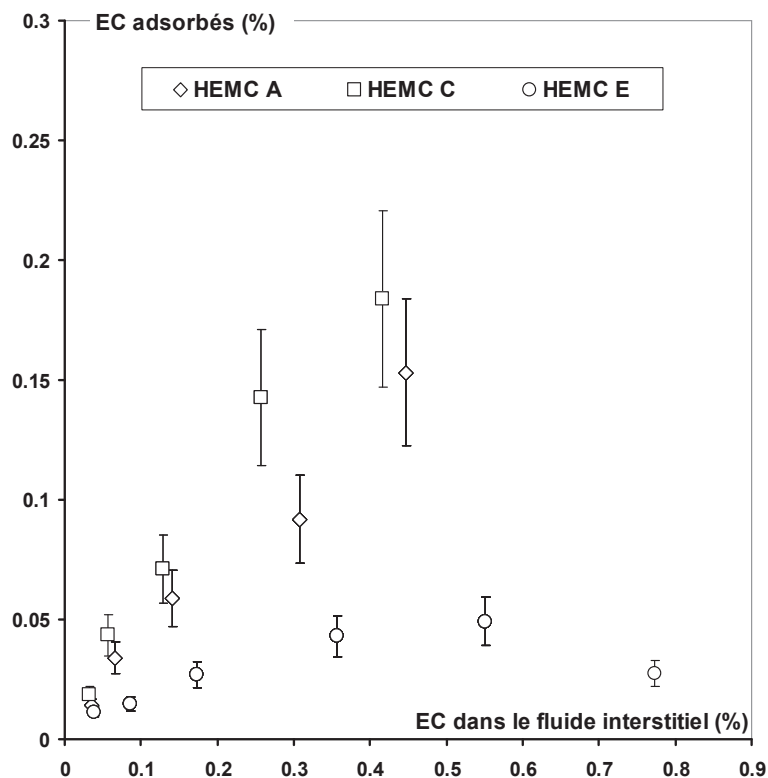


Figure 2.10. Isothermes d'adsorption pour le HEMC A, le HEMC C et le HEMC E mesurées à l'aide de l'analyseur de TOC.

La quantité d'éthers de cellulose adsorbés est tracée en fonction de la quantité d'éthers de cellulose dans le fluide interstitiel. Nous pouvons voir que, pour le HEMC A et le HEMC C, l'adsorption est quasiment proportionnelle à la quantité de polymère ajoutée au mélange. Cette isotherme d'adsorption est de type A ou de type B (*i.e.* adsorption linéaire ou de Freundlich) [2]. Concernant le HEMC C, environ 20% du polymère est adsorbé à la surface des grains de ciment. Dans le cas du HEMC E, cependant, la quantité d'éthers de cellulose adsorbés augmente jusqu'à un dosage de 0,2%, puis, à de plus forts dosages, atteint un plateau. Cette isotherme se rapproche de l'isotherme d'adsorption de type C (*i.e.* adsorption de Langmuir [15]).

Nous effectuons aussi des mesures d'adsorption sur des systèmes contenant des HPMC. Pour rappel, le HPMC AL001, le HPMC AL002, le HPMC AL003, le HPMC AL004 et le HPMC AL005 possèdent des masses molaires similaires. Ils se différencient uniquement par leur DS et/ou par leur MS. L'isotherme d'adsorption pour les cinq HPMC est représentée sur la Fig. 2.11.

Nous pouvons voir que les différents HPMC présentent plus ou moins d'affinités avec la surface des grains de ciment et s'adsorbent donc différemment. Les adsorptions de

ces HPMC sont là encore quasiment proportionnelles à la quantité de polymère restant en solution. Comme le HEMC A ou le HEMC C, ils présentent une isotherme d'adsorption de type A ou de type B (*i.e.* adsorption linéaire ou de Freundlich) [2] de pente variable. Alors que, pour le HPMC AL002, environ 20% du polymère est adsorbé à la surface des grains, pour le HPMC AL005, seulement 2% de polymère est adsorbé, pour une même quantité initialement introduite. Au vu de nos incertitudes, cependant, nous pourrions aussi considérer que ce dernier polymère ne s'adsorbe pas.

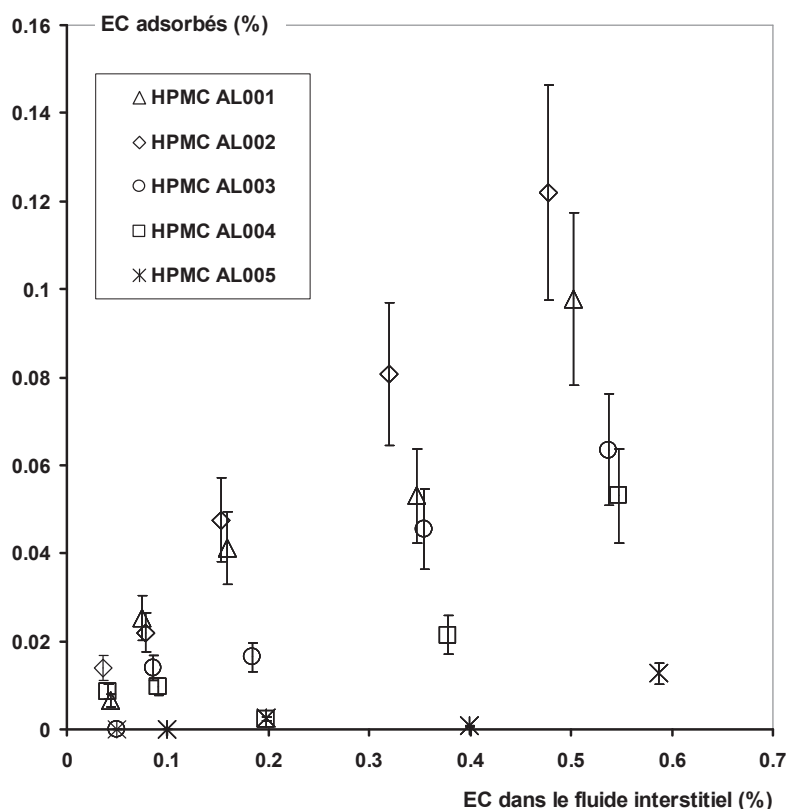


Figure 2.11. Isothermes d'adsorption pour le HPMC AL001, le HPMC AL002, le HPMC AL003, le HPMC AL004 et le HPMC AL005 mesurées à l'aide de l'analyseur de TOC.

2.3.3. Paramètres moléculaires et adsorption

Nos résultats permettent de mettre en évidence l'influence des paramètres moléculaires sur le taux d'adsorption des molécules de HEMC et de HPMC.

Nous pouvons tout d'abord conclure de la Fig. 2.10 et de la Fig. 2.11 que la capacité des éthers de cellulose à s'adsorber sur les grains de ciment dépend fortement du paramètre moléculaire DS de l'éther de cellulose. Cette observation est en accord avec des précédentes études [12,16,17].

Bien que le peu d'études portant sur l'adsorption des éthers de cellulose dans les suspensions de ciment dans la littérature fait une distinction entre les différentes phases minérales du ciment (soit initialement présentes dans le système, soit formées suite aux premières réactions d'hydratation), les valeurs mesurées d'adsorption ici et leur dépendance à la valeur de DS sont similaires aux autres valeurs trouvées dans la littérature pour le C₃S [12, 16] comme illustré sur la Fig. 2.12. Sur cette figure, la quantité d'éthers adsorbés est exprimée en masse par unité de surface spécifique Blaine de la poudre.

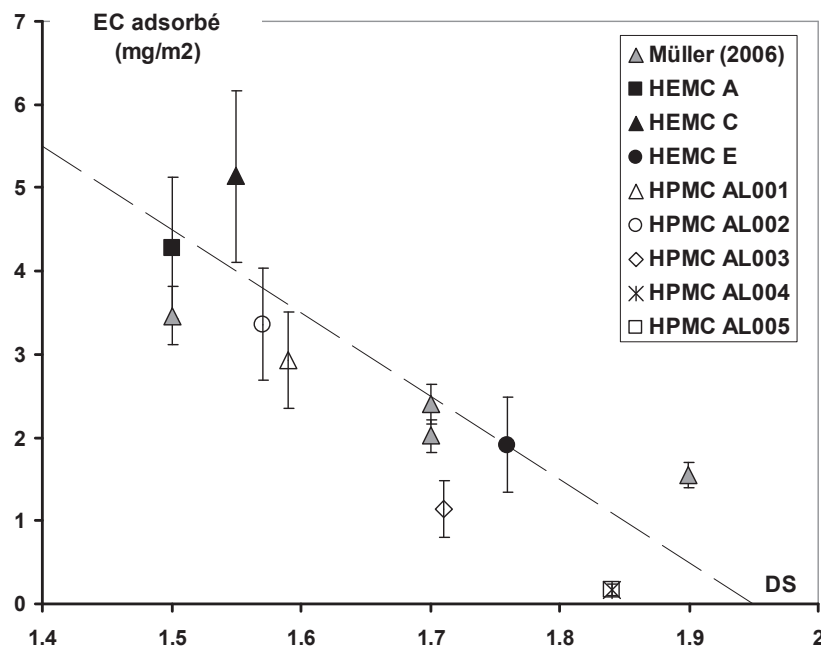


Figure 2.12. Quantité d'éthers adsorbés en mg/m^2 en fonction du DS pour un dosage de 0,2%: comparaison des résultats expérimentaux sur HPMC et HEMC avec [16]

Par ailleurs, la masse molaire semble influencer l'adsorption. En effet, le HEMC C et le HEMC A ont la même valeur de DS et, pourtant, l'adsorption du HEMC C est supérieure à celle du HEMC A. Cette influence est cependant moins forte que celle du DS.

Enfin, l'étude sur les HPMC nous apporte des informations sur un éventuel rôle mineur du paramètre MS. En reprenant la Fig. 2.11, nous pouvons observer une différence de la capacité d'adsorption des HPMC AL004 et HPMC AL005. Ces deux éthers de cellulose possèdent à la fois une masse molaire identique (respectivement de 570 000 g/mol et 576 000 g/mol) et le même DS (1,84 pour les deux éthers). Pourtant, pour le HPMC AL004, la quantité de polymère adsorbée à la surface des grains est de 9% alors que pour le HPMC AL005, comme vu précédemment, la quantité de polymères adsorbés est quasiment nulle. Ces deux éthers se différencient

par leur valeur de MS. Le MS du HPMC AL004 est de 0,18 et celui du HPMC AL005 de 0,37. Il semble donc que le MS soit impliqué dans l'adsorption d'un éther. A DS et masse molaire identiques, plus le MS est élevé et moins l'adsorption est forte.

2.3.4. Mécanisme d'adsorption

Comme vu au chapitre 1, les molécules d'éthers de cellulose sont des polymères à forte masse molaire, amphiphiles et non ioniques. Bien que ces polymères soient non ioniques, il est possible d'envisager que les éthers de cellulose s'adsorbent à la surface des grains de ciment du fait de leur caractère polaire.

La polarité d'une molécule est due à la différence d'électronégativité entre les éléments chimiques qui la composent, des différences de charge qu'elle induit, et à leur répartition dans l'espace. Plus les charges sont réparties de façon asymétrique, plus la polarité d'une molécule sera forte.

Les surfaces des grains de ciment étant chargées positivement par une couche d'ions calcium (Cf. Chapitre 1), elles peuvent être considérées comme des surfaces susceptibles d'attirer et d'adsorber des molécules polaires.

La cellulose n'est pas soluble en raison de liaisons hydrogènes intra-moléculaires et de la cristallinité partielle qui dominant le gain d'énergie d'une éventuelle hydrolyse. Lors des phases de substitution méthyle qui transforment la cellulose en HEMC ou HPMC, les liaisons hydrogènes sont rompues et des groupes hydrophobes sont incorporés. Cette transformation diminue la polarité de la molécule mais rend le polymère soluble dans l'eau. Il devient donc capable, après hydrolyse, de s'adsorber sur les surface des grains de ciment.

En augmentant le DS, la molécule reste soluble mais sa polarité diminue. L'adsorption sur les grains de ciment ou autres surfaces diminue également. A partir d'un DS de 2.2, l'éther de cellulose redevient non soluble (Cf. Chapitre 1). Dans ce cadre, le DS pour lequel l'adsorption est maximale serait atteint au moment où les substitutions sont assez fréquentes pour rendre la molécule soluble avec une polarité maximale. Il serait de l'ordre de 1,2.

Enfin, nous pouvons noter que, pour le HEMC E (DS de 1,76), le plateau d'adsorption semble être marqué, pour des dosages élevés, par une baisse de l'adsorption. Cette mesure inattendue a été reproduite lors d'une vingtaine d'essais. Elle pourrait trouver son origine dans une éventuelle compétition entre le caractère associatif du polymère lié aux nombreuses substitutions hydrophobes et l'adsorption. A forte concentration, pour ce polymère présentant un nombre élevé de substitutions

hydrophobes, l'association des molécules dans la solution pourrait limiter l'adsorption à la surface des grains.

2.4. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'éthers sur la viscosité du fluide interstitiel d'une suspension cimentaire. Nous avons séparé le problème en deux aspects en étudiant, d'une part, l'influence du dosage et des paramètres moléculaires de l'éther sur la viscosité d'une solution de polymère et, d'autre part, l'influence de l'adsorption de l'éther de cellulose à la surface des grains de ciment sur le dosage réel résiduel d'éther dans la solution interstitielle.

A partir des données existantes sur la conformation et la rhéologie des polymères en solution, nous avons pu identifier des relations « structure-propriétés » nous permettant de prédire la viscosité d'une solution d'éthers de cellulose en fonction de son dosage. Nos résultats ont mis en évidence une concentration critique de transition entre un régime dilué et un régime semi-dilué.

En dessous de cette concentration, le comportement de la solution est Newtonien et ne dépend pas des paramètres moléculaires DS et MS. Seule la masse molaire joue un rôle. Par ailleurs, l'introduction de calcium, l'augmentation de pH ou la présence d'autres espèces ioniques liées à la dissolution partielle du ciment ne modifie pas le comportement rhéologique.

Au-dessus de cette concentration, le comportement de la solution devient rhéofluidifiant, signe de l'apparition d'interactions inter-moléculaires. Le caractère associatif lié aux paramètres DS et MS influence alors la viscosité du système. Cette influence augmente avec le dosage. Par ailleurs, l'introduction de calcium, l'augmentation de pH ou la présence d'autres espèces ioniques liées à la dissolution partielle du ciment peut alors modifier le comportement rhéologique. Cette influence est cependant réduite. Un très faible seuil d'écoulement peut être détecté mais la viscosité des solutions est similaire.

Nous avons par ailleurs estimé les rayons de giration et les longueurs de chaîne des polymères étudiés dans ce travail. Ces données seront utilisées dans les chapitres 3 et 4.

Dans une deuxième partie, nous avons mesuré l'adsorption des éthers de cellulose sur les grains de ciment. Nous avons pu montrer que cette adsorption était, pour la

majorité des polymères testés, proportionnelle à la quantité de polymère en solution. Par ailleurs, cette adsorption semble être influencée principalement par le paramètre DS des éthers. Nos résultats suggèrent que les substitutions qui transforment la cellulose en HEMC ou HPMC diminuent la polarité de la molécule mais la rendent soluble. Elle devient donc capable, après hydrolyse, de s'adsorber sur les surface des grains de ciment. En augmentant le DS, cependant, polarité et adsorption diminuent.

2.5. Retour sur l'application

Les dosages industriels des éthers dans les mortiers monocouches sont inférieurs à 1% (Cf. Chapitre 1). Par ailleurs, à cause de l'adsorption, les quantités d'éthers dans le fluide interstitiel sont inférieures aux dosages introduits dans le mélange.

Nous traçons sur la Fig. 2.13 la gamme de dosages et de masses molaire utilisés dans la pratique pour des HEMC et HPMC. Les masses molaires des éthers de cellulose utilisés dans les produits de construction varient entre 10^5 et 10^6 g/mol. Pour les éthers de forte masse molaire, les dosages ne dépassent jamais les quelques dixièmes de %. Nous reportons sur cette figure la transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué déterminée à partir des relations (2.4), (2.5) et le Tab. 2.1. Nous pouvons conclure que, dans de la majorité des applications, la solution reste dans un régime dilué. Dans ce régime, les propriétés associatives et les paramètres DS et MS n'ont que peu d'influence et le comportement reste majoritairement visqueux Newtonien. La masse molaire du polymère, sa nature (HEMC ou HPMC) et son dosage conditionnent, seuls, l'effet du polymère sur la viscosité du fluide interstitiel.

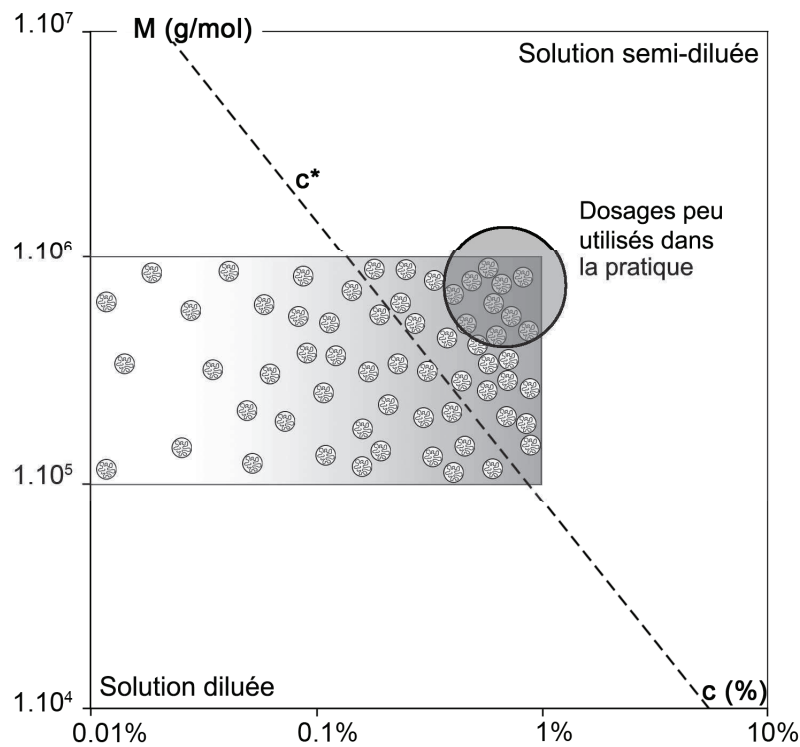


Figure 2.13. Régimes de solution selon la masse molaire et la concentration en éthers de cellulose [6].

Le paramètre DS intervient tout de même indirectement en influençant fortement l'adsorption du polymère sur les grains de ciment dictant ainsi le dosage résiduel de polymère dans le fluide interstitiel. Même si elle n'est qu'empirique, une relation utile dans la pratique peut être tirée de la Fig. 2.12. Dans le cas où l'adsorption est proportionnelle au dosage (*i.e.* pas de plateau d'adsorption), l'adsorption d'un éther à la surface des grains de ciment est reliée au DS par la relation linéaire reportée sur la Fig. 2.12 :

$$\text{Adsorption (mg / m}^2\text{)} = 19,5 - 10DS \quad (2.12)$$

Il convient cependant de garder à l'esprit que les valeurs de MS et la masse molaire du polymère semblent aussi influencer, comme nous l'avons vu dans ce chapitre, l'adsorption et que cette relation ne fournit qu'un ordre de grandeur.

Nous appliquons ici les résultats de ce chapitre à des mesures de rétention d'eau réalisées dans l'entreprise Dow® pour 24 HEMC et 9 HPMC. Les DS de ces produits se situent entre 1,38 et 1,83, les MS entre 0,11 et 0,57 et les masses molaires entre $1,1 \cdot 10^5$ et $1,1 \cdot 10^6$ g/mol. Le dosage en polymère est de 0,4% de la masse d'eau et la formulation du mortier monocouche est la même pour tous les essais.

A partir de la viscosité à 2% du produit et des coefficients du Tab. 2.3, nous identifions la valeur du coefficient B_n pour chacun de ces polymères. Ensuite, à partir de la relation (2.12), du dosage en ciment, sa surface spécifique Blaine et du DS du produit, nous estimons la part d'éther restant en solution. Enfin, à partir de la relation structure-propriétés, nous estimons la valeur de viscosité du fluide interstitiel. Pour tous les dosages testés ici, nous pouvons noter que nous restons dans des régimes dilués ou à la frontière entre régime dilué et semi-dilué.

Nous traçons alors la rétention d'eau mesurée en fonction de la viscosité du fluide interstitiel sur la Fig. 2.14. Nous obtenons une courbe unique qui ne dépend pas de la nature des éthers (HEMC ou HPMC) et de leur paramètre moléculaire. Nous pouvons donc en déduire que, pour améliorer la rétention d'eau, il est possible d'augmenter le dosage ou la masse molaire du polymère. Il est aussi possible d'augmenter le DS pour diminuer l'adsorption et augmenter la quantité de polymère présente dans le fluide interstitiel (Cf. Tab. 2.6).

Par ailleurs, nous pouvons affiner notre définition d'une cible rhéologique pour la viscosité du fluide interstitiel. Dans le cas du mortier monocouche testé ici, celle-ci doit atteindre une valeur égale à 30 fois celle de l'eau pour faire passer la rétention d'eau au dessus de 90%.

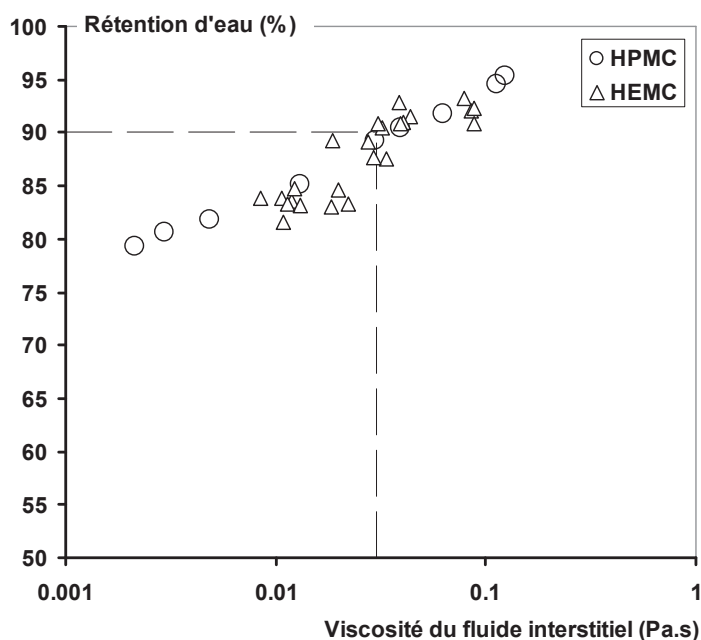


Figure 2.14. Rétention d'eau d'un mortier monocouche en fonction de la viscosité du fluide interstitiel pour 23 HEMC et 9 HPMC différents.

Tableau 2.6. Influence de l'augmentation du dosage en éthers, de la masse molaire et du DS sur la rétention d'eau du mortier monocouche.

| Propriété | Augmentation du dosage en EC | Augmentation de la masse molaire | Augmentation du DS |
|-----------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| Rétention d'eau | ⊕ | ⊕ | ⊕ |

⊕ Impact positif sur la propriété

⊖ Impact négatif sur la propriété

2.6. Références du chapitre

- [1] Jones R.A.L., Richards R.W. (1999), *Polymers at surfaces and interfaces*, Ed. Cambridge University press.
- [2] Butt H.J., Graf K., Kappl M. (2006), *Physics and Chemistry of Interfaces*, Ed. Wiley.
- [3] Clasen C., Kulicke W.-M., (2001), *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*, Progress in Polymer Science, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- [4] Francis C.V. (1953), "Sodium carboxymethyl-cellulose (CMC). Determination of the degree of substitution and active agent", Analytical Chemistry, vol. 25, pp. 941-943
- [5] Kulicke W.-M, Clasen C. (2004), *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*, Springer, Berlin, Germany.
- [6] Graessley W.W., Hazelton R., Lindeman R. (1967), *Shear rate dependence of viscosity in concentrated solutions of narrow distribution polystyrene*, Transaction of the Society of Rheology, vol. 11, pp. 267-285
- [7] Kniewske R., Kulicke W-M. (1983), *Study on the molecular weight dependence of dilute properties of narrowly distributed polystyrene in toluene and in the unperturbed state*, Makromolekulare Chemie, vol. 84, pp. 2173-2186.
- [8] Kulicke W-M., Griebel T., Bouldin M. (1991), *Description and forecast of rheological characteristics of semi-dilute polymer solutions as a function of the molecular weight, concentration and solvent quality*, Polymer News, vol. 16, pp. 39-48
- [9] Jolicoeur C., Simard M. (1998), *Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physicochemical concepts*, Cement and Concrete Composites, vol. 20, pp. 87-101.
- [10] Vivian H., Taplin J. (1962), *Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete*, Proceeding of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cements, vol. 7, pp. 909-926.

- [11] Young J. (1972), *A review of the mechanism of set retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures*, Cement and Concrete Research, vol. 2, pp. 415-433.
- [12] Pourchez J. (2006), *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne.
- [13] Taylor H.F.W. (1990), *Cement chemistry*, Ed. London Academic Press.
- [14] Garrault S., Nonat A. (1999), *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, Journal of Crystal Growth, vol. 200 (3-4), pp. 565-574.
- [15] Langmuir I. (1916), *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: solids*, Journal of American Chemical Society, vol. 38, pp. 2221-95.
- [16] Müller I. (2006), *Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration*, Thèse de doctorat, Université de Karlsruhe.
- [17] Dow[®]: Rapports scientifiques internes.

Chapitre 3

**Influence des éthers de cellulose sur le
seuil d'écoulement et la déformation
critique de pâtes de ciment**

Chapitre 3

Influence des éthers de cellulose sur le seuil d'écoulement et la déformation critique de pâtes de ciment

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la majorité des matériaux cimentaires ne s'écoulaient que lorsque la contrainte appliquée au système est supérieure à ce que peut supporter le réseau d'interactions inter-particulaires de la pâte. Cette valeur critique est le seuil d'écoulement.

Nous avons par ailleurs vu, dans le chapitre 1, que, lors de la mise en écoulement d'une pâte de ciment, il existait deux déformations critiques. La plus faible déformation critique est associée à la rupture des hydrates formés aux contacts entre les grains de ciment floculés. La plus grande déformation critique est, quant à elle, associée à la rupture du réseau des interactions colloïdales attractives. Nous avons enfin listé, dans le chapitre 1, les interactions potentielles inter-particulaires générées par l'ajout de polymères dans une suspension.

Dans ce chapitre, à partir de ces connaissances, nous cherchons à comprendre l'influence que peuvent avoir les éthers de cellulose sur ces différents aspects. Nous développons tout d'abord un protocole de mesures rhéométriques adapté à notre étude. Puis, nous nous focalisons successivement sur les différentes déformations critiques du système. Nous évaluons la capacité de différentes forces inter-particulaires (répulsion stérique, déplétion attractive, déplétion répulsive, « bridging ») à expliquer les comportements rhéologiques observés. Enfin, comme au chapitre précédent, nous terminons ce chapitre par un retour sur l'application.

3.1. Protocoles de mesure

L'objectif est d'estimer l'influence des éthers de cellulose sur la façon dont le matériau se met en écoulement. Le seuil et les déformations critiques du matériau sont étudiés.

3.1.1. Préparation des pâtes de ciment

Plusieurs pâtes de ciment, variant par leur formulation, sont préparées. Toutes les pâtes de ciment sont formulées avec un rapport Eau sur Ciment (E/C) de 0,4. Seuls le dosage et la nature de l'éther de cellulose introduit diffèrent d'une formulation à une autre. La quantité de polymères introduite dans le mélange est exprimée en pourcentage de la masse d'eau, de 0,05% à 1,2% selon l'essai. Leur mode de préparation est identique à celui utilisé pour les mesures d'adsorption (Cf. Chapitre 2).

3.1.2. Protocole rhéométrique

Les mesures rhéométriques sont effectuées sur les pâtes de ciment adjuvantées à l'aide d'un rhéomètre C-VOR Bohlin[®] équipé d'une géométrie de type Vane [1]. La géométrie Vane utilisée ici est une ailette à quatre pâles qui, une fois insérée dans un échantillon contenu dans une cuve extérieure, est mise lentement en rotation. L'échantillon est alors déformé et cisailé comme s'il était dans un système de cylindres coaxiaux à large entrefer. Le diamètre de l'outil est de 25 mm et celui de la cuve extérieure est de 50 mm.

La cuve du rhéomètre est remplie et la séquence de mesure commence. Après 5 minutes de repos, le matériau est soumis à une faible vitesse de cisaillement, constante de $0,005 \text{ s}^{-1}$ pendant 120 s. Après une augmentation de la contrainte de cisaillement avec la déformation, le pic de contrainte est suivi par un plateau représentatif d'un écoulement stationnaire. La contrainte du matériau est alors tracée en fonction de la déformation (Cf. Fig. 3.1).

3.1.3. Résultats expérimentaux

Sur la Fig. 3.1, les réponses d'une pâte de ciment non adjuvantée de rapport E/C=0,4 et d'une pâte de ciment adjuvantée par 0,8% de HEMC A sont tracées en fonction de la déformation.

L'ajout d'éthers de cellulose modifie sensiblement la contrainte seuil et la déformation critique pour laquelle l'écoulement démarre par rapport à la pâte de ciment non

adjuvantée. La déformation critique associée à la contrainte seuil augmente fortement avec l'ajout d'éther de cellulose passant d'une valeur standard pour une pâte de ciment de l'ordre de quelques % à une valeur de l'ordre d'une centaine de % pour ce dosage et ce polymère. Parallèlement, la contrainte nécessaire à la mise en écoulement de la suspension augmente d'un facteur supérieur à 2.

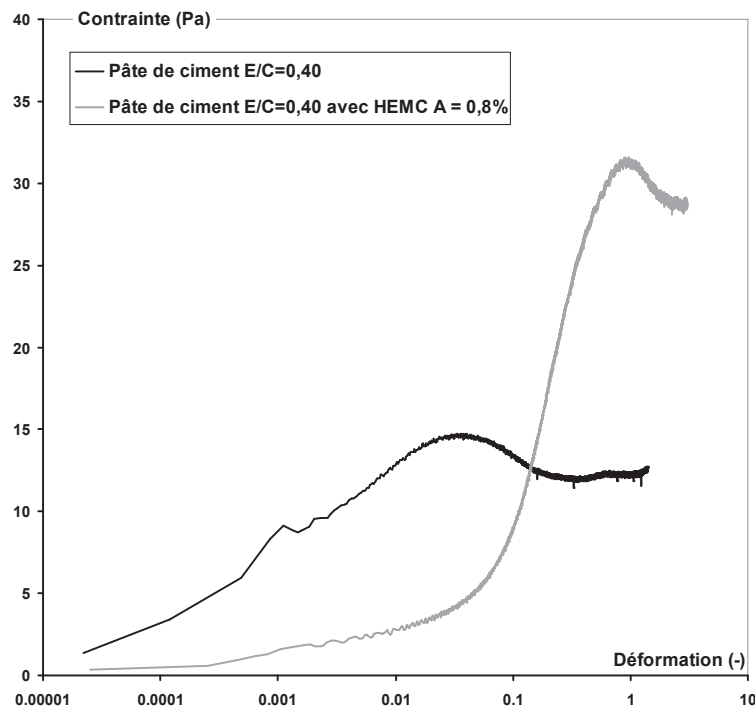


Figure 3.1. Contrainte en fonction de la déformation pour une pâte de ciment de rapport $E/C=0,4$ non adjuvantée et pour une pâte de ciment de même rapport E/C adjuvantée par 0,8% de HEMC A.

3.2. Temps de solubilisation du polymère

Au chapitre précédent, les solutions d'éthers de cellulose étaient laissées au repos pour leur permettre d'être stables et homogènes. Ce temps long entre la préparation des échantillons et les mesures nous assure que, lors des essais, les éthers de cellulose ont disposé de suffisamment de temps pour se solubiliser.

Lorsque les éthers de cellulose sont ajoutés aux pâtes de ciment, il n'est pas possible de disposer d'un temps aussi long entre le malaxage et la mesure en raison de la réaction d'hydratation du ciment qui limite la durée potentielle des mesures. Nous n'avons alors pas la même certitude quant au délai de passage en solution de ces produits dans un tel système. Une série d'essais nous a permis d'estimer le temps de

solubilisation de ces polymères et ses conséquences sur le comportement rhéologique du matériau cimentaire.

Plusieurs essais de type Vane test tels que décrits précédemment (Cf. 3.1.2) ont été réalisés successivement afin de déterminer l'évolution temporelle du seuil d'écoulement d'une pâte de ciment adjuvantée en éther de cellulose. Entre chaque essai, le matériau est cisailé à forte vitesse de cisaillement, afin de déstructurer complètement le matériau et de s'affranchir de tout phénomène de thixotropie. Cette séquence est répétée pendant soixante minutes.

Nous pouvons voir sur la Fig. 3.2(a), sur laquelle le seuil d'écoulement de la pâte de ciment adjuvantée avec 0,2% de HEMC A est représenté en fonction du temps, que la valeur du seuil diminue. De façon inverse, la déformation critique pour laquelle le système se met en écoulement augmente au cours du temps (Cf. Fig. 3.2(b)). Nous pouvons remarquer que, à partir d'environ 20 minutes après l'introduction de l'éther de cellulose dans le mélange, la contrainte seuil se stabilise pour atteindre un plateau, puis augmente après environ 50 minutes. Cet effet, qui peut aussi être mesuré dans le cas de la pâte de ciment non adjuvantée, peut être imputé, en première approximation, au fait que les C-S-H qui ont nucléé entre les grains de ciment ne peuvent plus être totalement détruits par les phases de fort cisaillement (Cf. Chapitre 1). Le comportement du matériau évolue alors irréversiblement et ce, malgré les phases de remalaxage.

Nous pouvons par ailleurs considérer que l'évolution de la pâte pendant les 20 premières minutes, qui n'est pas observée dans le cas de la pâte de ciment non adjuvantée, est liée à la dissolution de l'éther de cellulose dont l'effet sur la rhéologie du système varie au cours du temps pendant cette période. Nous disposons donc de 30 minutes (entre 20 minutes et 50 minutes après le malaxage) pour réaliser des mesures rhéologiques sur un matériau dont le comportement est quasiment indépendant du temps.

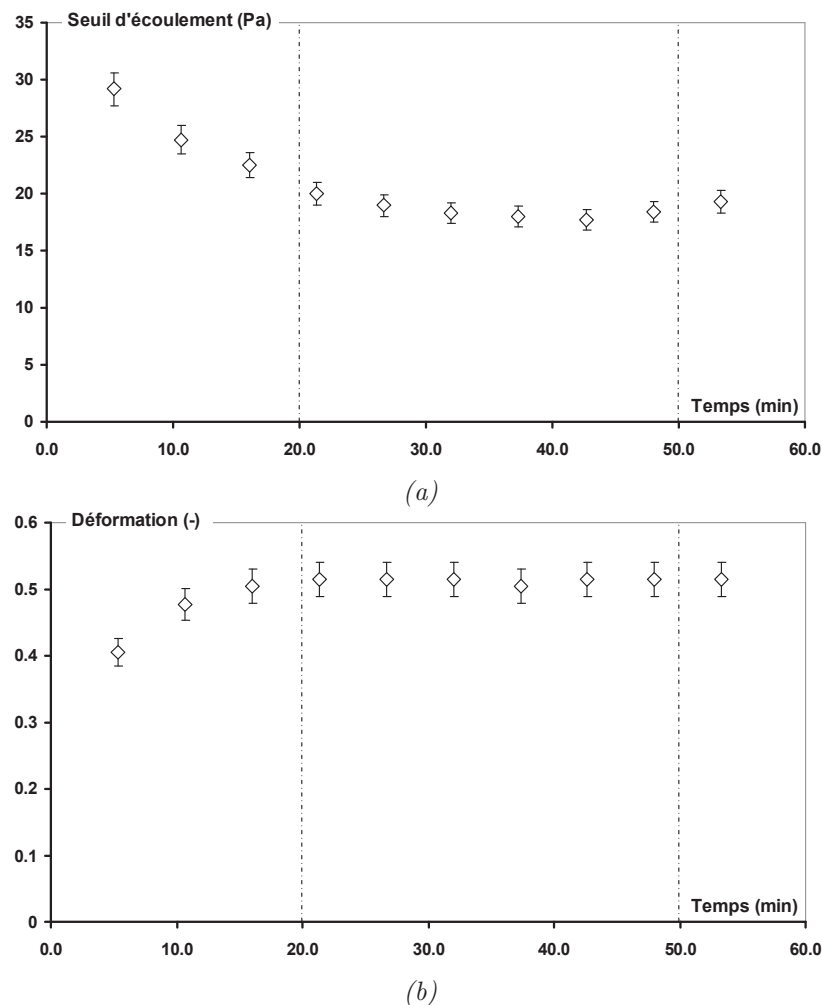


Figure 3.2. Seuil d'écoulement (a) et déformation critique (b) de la pâte de ciment adjuvantée par 0,2% de HEMC A en fonction du temps.

Afin de s'affranchir de toute perturbation liée à l'évolution du système, une phase de repos de 20 minutes permettant la solubilisation de l'éther sera ainsi appliquée systématiquement à nos échantillons, dans l'intégralité des protocoles utilisés dans la suite de ce chapitre, avant toute mesure rhéologique.

3.3. Analyse générale des déformations critiques du système

Au chapitre 1, nous avons vu qu'il existait deux déformations critiques au sein d'une pâte de ciment classique. Chacune de ces déformations critiques peut être associée respectivement à un phénomène physico-chimique impliqué dans le comportement de la pâte de ciment à l'état frais. La plus faible déformation critique est ainsi associée à la rupture des hydrates qui se forment aux contacts entre les grains de ciment floculés. La plus grande déformation critique est, quant à elle, associée à la rupture

du réseau des interactions colloïdales entre particules de ciment qui apparaît quelques secondes après la fin du malaxage. De manière générale, la première déformation critique d'une pâte de ciment traditionnelle est de l'ordre de 10^{-3} alors que la deuxième déformation critique est de l'ordre de quelques 10^{-2} .

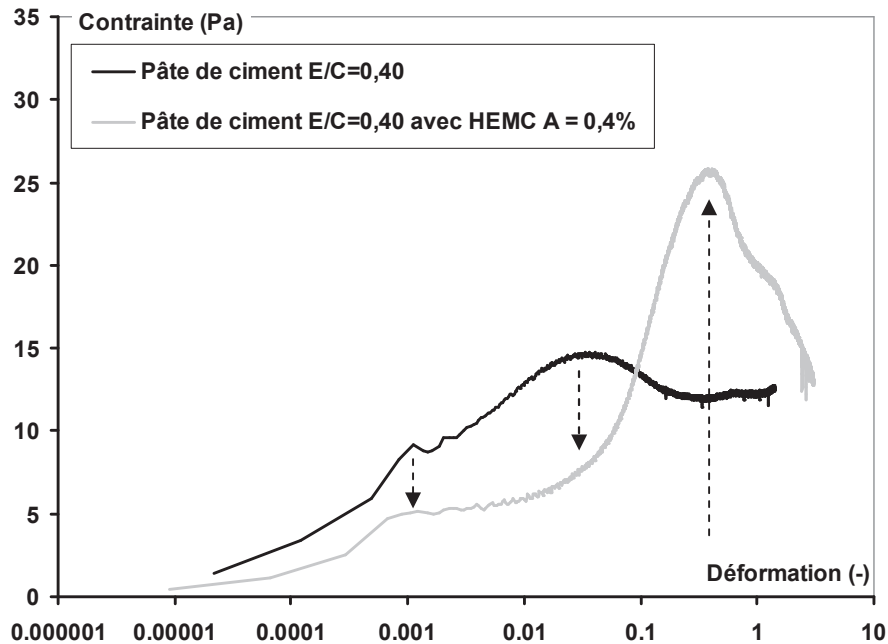


Figure 3.3. Contrainte d'une pâte de ciment de rapport $E/C=0,4$ et d'une pâte de ciment de même rapport E/C adjuvantée par 0,4% de HEMC A en fonction de la déformation.

Sur la Fig. 3.3, les contraintes de cisaillement d'une pâte de ciment non adjuvantée de rapport $E/C=0,4$ et d'une pâte de ciment adjuvantée par 0,4% de HEMC A sont tracées en fonction de la déformation. L'ajout d'éthers de cellulose modifie fortement la réponse du système et plus spécifiquement les déformations critiques et les valeurs de la contrainte seuil traditionnellement observées sur une pâte de ciment.

Tout d'abord, le premier pic de contrainte associé à la rupture des hydrates formés entre les grains de ciment (de l'ordre de 10^{-3}) est fortement atténué par l'addition d'éther de cellulose. Les éthers de cellulose agissent donc *a priori* sur la participation de la nucléation des hydrates entre les grains de ciment à la résistance du réseau rigide formé par ces interactions (Cf. Chapitre 1).

Par ailleurs, le deuxième pic associé à la rupture du réseau des interactions colloïdales au sein du matériau semble disparaître lorsqu'un éther de cellulose est présent dans le mélange. Cette observation suggère que les éthers de cellulose modifient les forces attractives de van der Waals à l'origine de cette déformation critique dans une pâte de ciment traditionnelle.

Enfin, nous notons que, pour de fortes déformations, un troisième pic apparaît. Il donne au matériau un seuil d'écoulement plus élevé que celui de la pâte seule. Ce pic suggère l'apparition d'un réseau d'interactions capable de résister à de fortes contraintes et à d'importantes déformations lorsqu'il est sollicité.

3.4. Développement d'un protocole permettant le suivi des trois déformations critiques

Nos premiers résultats montrent que l'ajout d'éthers de cellulose modifie sensiblement les déformations critiques et les valeurs de la contrainte seuil traditionnellement observées sur une pâte de ciment. Pour étudier plus en détail l'effet des éthers sur ces déformations critiques, il est donc nécessaire de couvrir précisément des plages de déformation centrées autour de 10^{-3} (nucléation des hydrates), autour de quelques 10^{-2} (interactions colloïdales traditionnelles) et autour de 1 (nouveau réseau d'interactions).

Plusieurs obstacles s'opposent à une telle mesure si elle est réalisée de façon traditionnelle, c'est à dire à une vitesse de cisaillement constante. La vitesse de cisaillement la plus faible que le rhéomètre peut contrôler est de $0,0001 \text{ s}^{-1}$. Avec une acquisition maximale imposée par l'appareil de 2500 points par seconde, il est ainsi possible d'avoir une précision suffisante sur la mesure du niveau de contrainte associé à la première déformation critique même si le rhéomètre met approximativement 1 seconde pour appliquer cette vitesse de cisaillement par rétrocontrôle et acquérir la première mesure. A cette vitesse de cisaillement, cependant, le temps nécessaire pour atteindre et dépasser une déformation de l'ordre de l'unité est de plus de deux heures. Nous sortons donc de la plage temporelle de mesure de 30 minutes pendant laquelle la réponse du système est constante. Si, à l'inverse, nous cherchons à atteindre une déformation de 2 en moins de 30 minutes, la vitesse de cisaillement imposée devrait alors être supérieure à $0,001 \text{ s}^{-1}$. A une telle vitesse, lors de l'acquisition de la première mesure au bout d'une seconde, la première déformation critique est déjà dépassée.

Deux possibilités existent alors : faire deux mesures sur deux mélanges identiques à deux vitesses de cisaillement différentes permettant de couvrir les faibles puis les fortes déformations ou bien faire varier la vitesse de cisaillement au cours de l'essai. De façon à obtenir toutes les informations nécessaires avec un seul essai, nous optons pour la deuxième solution.

Si la vitesse de cisaillement est augmentée de façon continue au cours de l'essai (Cf. Fig. 3.4), toutes les mesures se font en régime transitoire. Or, à très basse vitesse de cisaillement, le rhéomètre augmente la vitesse de façon saccadée et les mesures aux déformations les plus faibles sont peu répétables. Si nous réalisons des plateaux de vitesse (Cf. Fig. 3.4), le passage entre deux plateaux est brutal et la réponse du matériau est discontinue.

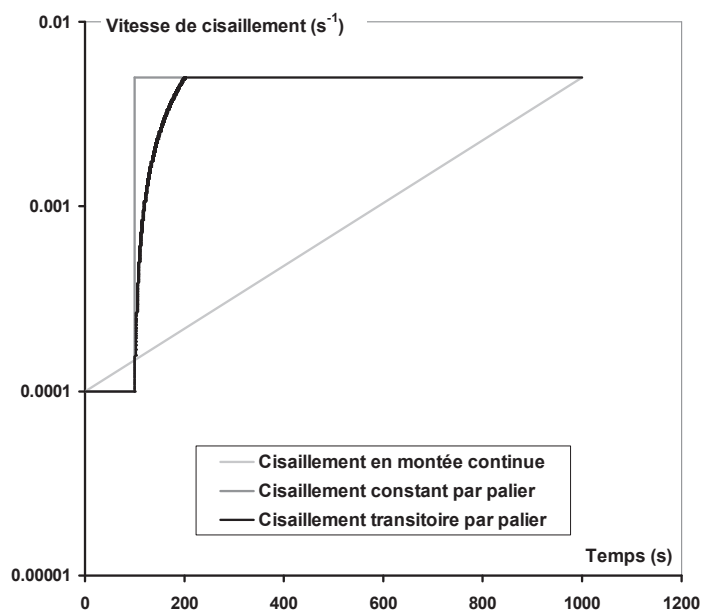


Figure 3.4. Protocoles rhéométriques appliqués à la pâte de ciment adjuivée pour la mesure des différentes déformations critiques.

Nous choisissons d'adopter le protocole suivant. Il permet de mesurer l'intégralité des plages de déformations critiques tout en assurant une bonne précision de mesure de la localisation de chacun des pics. Une première vitesse de cisaillement constante de $0,0001 \text{ s}^{-1}$ est appliquée pendant 100 s. Le matériau est ensuite soumis à une rampe croissante de vitesse de cisaillement de $0,0001 \text{ s}^{-1}$ à $0,005 \text{ s}^{-1}$ pendant 100 s, avec une acquisition logarithmique. Un cisaillement constant de $0,005 \text{ s}^{-1}$ est finalement imposé pendant 800 s. Ce protocole décomposé en trois phases permet d'ajuster l'acquisition autorisant ainsi une mesure précise de toutes les déformations critiques. Ainsi, chacune de ces phases de mesures permet de capturer chaque déformation critique avec une précision minimale relative de l'ordre de 1% (Cf. Fig. 3.5).

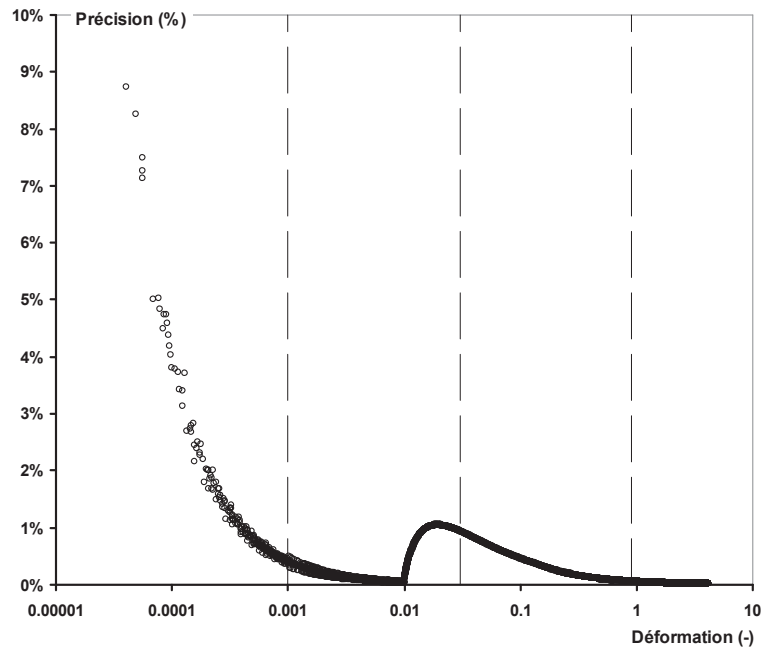


Figure 3.5. Précision relative de la mesure de déformation en fonction de la déformation mesurée. Les traits verticaux en pointillés indiquent les déformations critiques.

3.5. Influence des éthers de cellulose sur le seuil et les déformations critiques

A l'aide du protocole rhéométrique décrit ci-dessus, nous mesurons l'influence des éthers de cellulose sur la nucléation des C-S-H, sur les interactions colloïdales et sur le réseau d'interaction qui semble se former dans le système. A partir de ces mesures et de considérations tirées de la littérature, nous suggérons des mécanismes d'action potentiels de ces polymères.

3.5.1. Exemple de l'effet du dosage en polymère sur la courbe contrainte-déformation

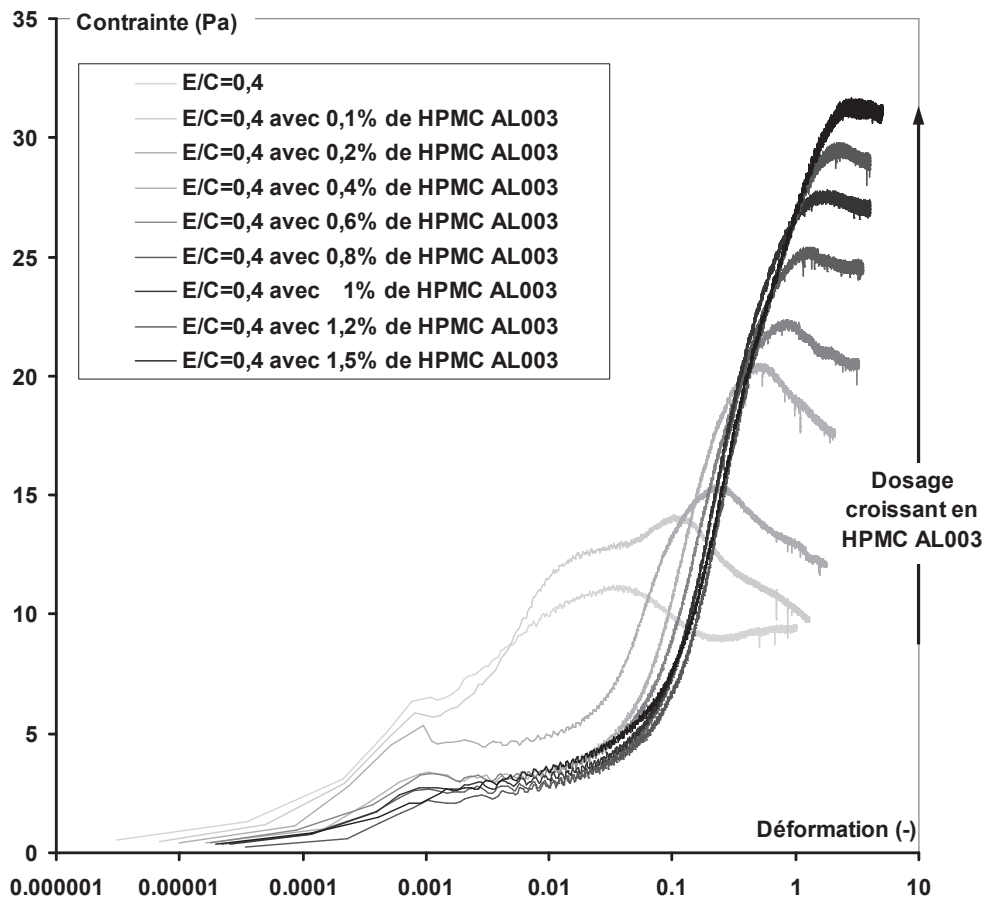


Figure 3.6. Contrainte en fonction de la déformation pour une pâte de ciment de rapport $E/C=0,4$ adjuvantée par différents dosages en HPMC AL003.

Les trois évolutions notées ci-dessus (Cf. 3.3) s'accroissent avec le dosage en polymère. Ainsi, si nous nous intéressons à la première déformation critique (Fig. 3.6), le niveau de contrainte atteint pour cette déformation diminue lorsque le dosage en éthers augmente. Par ailleurs, l'ajout de polymère fait disparaître, dès les plus faibles dosages, le réseau d'interactions colloïdales au sein de la pâte de ciment. Il est cependant possible de noter que, pour un dosage de 0,1%, la courbe présente un double pic dont la première composante pourrait correspondre au réseau classique d'interactions colloïdales. Pour finir, le seuil et la déformation critique associés à la formation d'un nouveau réseau d'interactions au sein du système augmentent en fonction du dosage. Nous allons maintenant approfondir notre étude de chacun de ces phénomènes en intégrant l'ensemble des résultats obtenus sur tous les polymères étudiés.

Il est important de noter que, en raison de l'évolution du ciment sur la période de plusieurs mois pendant laquelle les mesures ont été réalisées, les propriétés de la pâte de ciment de référence sans éthers ont évolué. Une mesure sur pâte de référence a

ainsi précédé chaque phase de l'étude. Lorsque nécessaire, les résultats obtenus sur les mélanges avec éthers sont adimensionnés par ceux de la pâte de référence réalisés à la même époque.

3.5.2. Effet des éthers de cellulose sur la nucléation des C-S-H

Le premier pic, qui est dû aux hydrates formés entre les grains de ciment, tend à disparaître en présence d'éthers de cellulose. Ces polymères sont donc capables de ralentir le développement de la résistance du réseau d'interactions rigides formées entre les grains suite à la germination - croissance des C-S-H (Cf. Chapitre 1).

Les travaux de Pourchez [2,3] sur le retard de prise généré par les éthers de cellulose ont montré que ces polymères, en s'adsorbant, ralentissent le processus de germination - croissance des C-S-H en occupant les sites potentiels de nucléation de ces hydrates. En diminuant la quantité de C-S-H formés entre les grains de ciment ou le nombre de grains liés par des C-S-H, la rigidité du réseau diminue.

Sur la Fig. 3.7, le niveau de contrainte relatif (*i.e.* le niveau de contrainte du mélange testé divisé par le niveau de contrainte de la pâte de référence) lorsque la première déformation critique est atteinte est extrait de nos mesures pour des pâtes contenant des HPMC et des HEMC. Ce niveau de contrainte relatif est tracé en fonction de la quantité de polymères adsorbés. Nous rappelons que ces mesures sont toutes réalisées après 5 minutes de repos. Nous concluons de cette figure qu'il existe effectivement une corrélation entre le développement d'un réseau rigide de grains de ciment liés par des C-S-H au sein du système et la quantité de polymères adsorbés à la surface des grains de ciment.

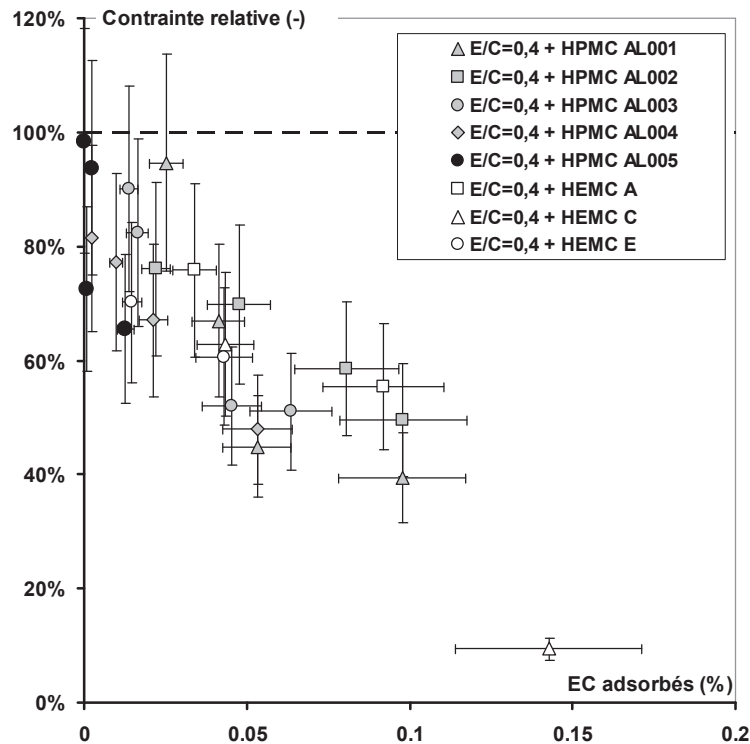


Figure 3.7. Niveau de contrainte relatif des HEMC et des HPMC en fonction de la quantité d'éthers adsorbés

3.5.3. Effet des éthers de cellulose sur le réseau d'interactions colloïdales

Le deuxième pic, lié au réseau d'interactions colloïdales, est également largement modifié lorsque des éthers de cellulose sont introduits dans le système. La valeur de la contrainte atteinte pour cette déformation est plus difficile à analyser que le pic associé à la première déformation critique. Elle résulte en effet de la contribution des C-S-H qui, à cette faible vitesse de cisaillement, se reforment perpétuellement au cours de l'essai. Elle résulte aussi évidemment de la contribution des forces attractives de van der Waals. Elle est enfin affectée par une éventuelle contribution de l'élasticité du nouveau réseau d'interactions qui semble se former dans le système lorsqu'un éther de cellulose est introduit. Nous resterons donc, dans cette section, qualitatif.

Deux hypothèses permettant d'expliquer la quasi-disparition du réseau d'interactions colloïdales peuvent être émises, l'une mettant en jeu la part de polymère adsorbé, l'autre la part de polymère restant dans le fluide interstitiel:

— L'adsorption des éthers à la surface des grains de ciment pourrait permettre la formation d'une couche de polymère à la surface des particules générant des forces

répulsives stériques entre grains de ciment. Cet effet, similaire à celui à l'origine du mécanisme d'action des superplastifiants (Cf. Chapitre 1), pourrait expliquer la disparition du réseau d'interactions colloïdales en diminuant fortement l'intensité des forces attractives. Il est cependant délicat, dans l'état actuel de nos connaissances, de déterminer la conformation de surface (*i.e.* épaisseur de la couche de polymères adsorbés) d'un éther de cellulose comme il est possible de le faire pour un polymère de type peigne [4]. En première approximation, nous pouvons cependant considérer que l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé est de l'ordre du rayon de giration du polymère en solution. Dans le cas des polymères étudiés ici, ceci correspondrait à des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (Cf. Chapitre 2). Ces polymères imposeraient ainsi des distances inter-particulaires entre grains de ciment du même ordre de grandeur, à comparer aux distances inter-particulaires de quelques nanomètres dans le réseau floculé de grains de ciment d'une pâte de ciment non adjuvantée. Les forces attractives de van der Waals étant proportionnelles à l'inverse du carré de la distance inter-particulaire, il est ainsi possible d'anticiper une réduction d'un à deux ordres de grandeur des forces inter-particulaires et ainsi de la contrainte macroscopique mesurée. Par ailleurs, à de telles distances de séparation, la constante d'Hamaker à prendre en compte dans l'estimation des forces attractives est réduite d'un facteur 4 à 5 (Cf. Chapitre 1). Cette première hypothèse semble donc *a priori* à même d'expliquer la disparition du réseau d'interactions colloïdales mesurée au rhéomètre.

— La seconde hypothèse consiste à considérer la part du polymère restant en solution. Cette quantité de polymère pourrait créer des forces répulsives de déplétion empêchant la floculation des grains de ciment. Nous reviendrons plus quantitativement sur ces forces dans le chapitre 4. A ce stade, la conséquence de la présence de telles forces serait que la distance inter-particulaire, pour se situer dans le régime répulsif, serait comprise entre une à deux fois le rayon de giration du polymère en solution (Cf. Chapitre 1), soit une centaine de nanomètres (Cf. Chapitre 2). Ces forces empêcheraient les particules de ciment de se rapprocher suffisamment pour être soumise aux fortes forces attractives de van der Waals de manière similaire à la première hypothèse. Une distance inter-particulaire d'une centaine de nanomètres serait cependant suffisamment faible pour être compatible avec une nucléation des C-S-H dans cette zone inter-particulaire générant ainsi un pic de contrainte au passage de la première déformation critique.

A ce stade, nous ne disposons pas de mesures expérimentales permettant d'éliminer de façon indiscutable une de ces deux hypothèses. Cependant, les mesures de courbe contrainte-déformation obtenues pour le polymère HPMC AL005, dont l'adsorption

est quasiment nulle, sont extrêmement similaires, sur la plage de déformation 1 à 10%, à celles obtenues pour des polymères ayant une adsorption marquée (Cf. Fig. 3.8). Il semblerait donc que la disparition du réseau colloïdal ait lieu de la même manière quelque soit la capacité du polymère à s'adsorber. Le fait que cette disparition soit identique malgré le fait que ces éthers ne présentent pas de plateau d'adsorption (donc pas de saturation de la surface du grain lorsque le dosage augmente), favorise ainsi l'hypothèse des forces de déplétion répulsives. Nous montrerons par ailleurs au chapitre 4 que la présence de forces de déplétion répulsives est nécessaire pour expliquer l'effet des éthers de cellulose sur la viscosité macroscopique de la suspension. Ces deux considérations, sans constituer de véritables preuves, nous amènent cependant à suggérer que la disparition du réseau d'interactions colloïdales d'une pâte de ciment traditionnelle lors de l'ajout d'éthers de cellulose trouve son origine dans une défloculation par des forces de déplétion répulsives.

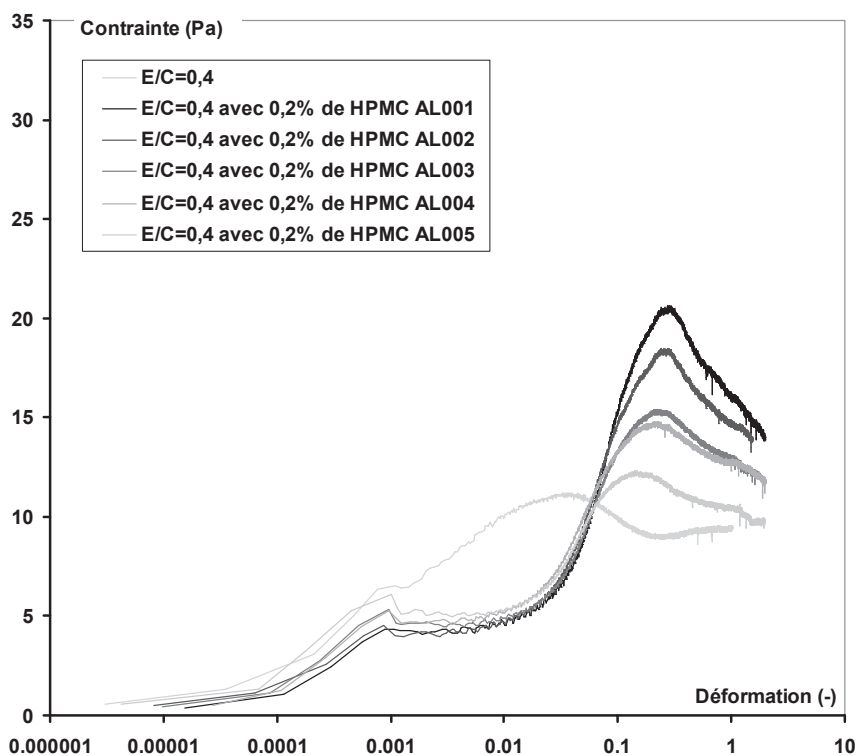


Figure 3.8. Contrainte en fonction de la déformation pour des pâtes de ciment adjuventées par 0,2% de HPMC AL001, HPMC AL002, HPMC AL003, HPMC AL004 et HPMC AL005.

3.5.4. Création d'un nouveau réseau de floculation

Le système n'est cependant pas défloculé. Il présente en effet un seuil d'écoulement jusqu'à trois fois plus élevé que celui de la pâte de ciment lorsque des éthers de cellulose

sont introduits dans le mélange. Il existe donc un réseau d'interactions dans le système à même de résister à une contrainte sans s'écouler.

Nous cherchons ici à identifier l'origine de ce réseau d'interactions. Ici encore, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

— Nous avons vu au chapitre 2 que l'ajout d'éthers de cellulose dans une solution aqueuse contenant du calcium peut conférer à la solution un faible seuil d'écoulement. Il est alors possible d'imaginer que les inclusions constituées par les grains de ciment amplifient le seuil de la solution interstitielle. L'ordre de grandeur des seuils d'écoulement des solutions aqueuses de polymère aux plus forts dosages est approximativement de quelques dixièmes de pascals (Cf. Chapitre 2). Il est possible d'estimer approximativement l'effet amplificateur purement mécanique des grains de ciment à l'aide de la relation de Chateau *et al.* [5] :

$$\tau_0 = \tau_{00} \sqrt{(1 - \phi) \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}} \quad (3.1)$$

Avec τ_0 le seuil du mélange, τ_{00} le seuil du fluide interstitiel, ϕ la fraction volumique solide (égale à 0,44 pour un rapport E/C de 0,4), ϕ_m la compacité maximale de la poudre (approximativement égale à 0,60) et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque des grains de ciment. Cette relation s'applique uniquement à des particules non colloïdales plongées dans un fluide à seuil mais la disparition du réseau d'interactions colloïdales décrite ci-dessus nous permet de nous placer dans son domaine de validité. Pour des viscosités intrinsèques comprises entre 2,5 (particules sphériques) et 4 (particules dont le rapport dimension maximale sur dimension minimale est égal à 3 [6]), le seuil du mélange varierait entre deux et quatre fois le seuil de la solution interstitielle, soit un seuil de l'ordre de 1 Pa aux plus forts dosages à comparer aux seuils de quelques dizaines de pascals mesurés. Au vu de ces valeurs, il est possible de conclure que le seuil du mélange ne trouve pas son origine dans l'amplification du seuil de la solution interstitielle.

— Une deuxième possibilité réside dans l'apparition de forces de déplétion attractives au sein du système (Cf. chapitre 1). Ces forces pourraient être à l'origine d'un réseau d'interactions inter-particulaires qui procureraient un seuil d'écoulement au système. Il est cependant nécessaire de noter que cette possibilité n'est pas compatible avec les forces de déplétion répulsives évoquées ci-dessus et dont l'existence sera démontrée dans le chapitre 4. Pour approfondir cette hypothèse, nous estimons cependant les

ordres de grandeur des forces inter-particulaires associées et de la déformation critique qui en découlerait.

Nous nous plaçons dans le cas extrêmement simplifié d'un mélange de petites sphères rigides (les polymères dans la solution interstitielle) entourant des grosses sphères (les particules de ciment) [7]. Nous négligeons toutes interactions entre petites et grosses sphères et entre petites sphères [8]. La force attractive inter-particulaire peut alors être estimée par la relation suivante (Cf. Chapitre 1):

$$F_{\text{déplétion}} = \pi k T \rho_N \left(\frac{d}{2} + \frac{R_G}{4} + \frac{H}{4} \right) (R_G - H) \quad (3.2)$$

Où d est le diamètre moyen d'un grain de ciment (de l'ordre de 10 μm (Cf. Chapitre 1)), R_G est le rayon de giration du polymère en solution (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (Cf. Chapitre 2)), H est la distance inter-particulaire, ρ_N est la densité en nombre de polymère dans la solution (de l'ordre de 10^{21} m^{-3} pour les dosages considérés ici) et kT est l'énergie d'agitation thermique à une température T [6]. Nous estimons ici l'ordre de grandeur de cette force inter-particulaire dans le cas où elle est maximale, c'est-à-dire lorsque la distance inter-particulaire est nulle. Nous obtenons des forces de l'ordre de 10^{-11} N . Nous pouvons comparer ces forces à celles existant entre les grains de ciment dans une pâte de ciment non adjuvantée. Elles sont de l'ordre de (Cf. Chapitre 1) :

$$F_{vdW} = \frac{A_0 a^*}{12H^2} \quad (3.3)$$

où A_0 est la constante d'Hamaker (de l'ordre de 10^{-20} J (Cf. Chapitre 1)), a^* est le rayon de courbure des défauts de surface (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (Cf. Chapitre 1)) et H est la distance inter-particulaire (de l'ordre de quelques nanomètres (Cf. Chapitre 1)). Nous obtenons ici des forces attractives de l'ordre de quelques 10^{-11} N . Le fait que les forces attractives de déplétion aient le même ordre de grandeur que les forces de van der Waals montre qu'elles pourraient être à l'origine du seuil d'écoulement du système adjuvanté.

Pour aller plus loin dans notre analyse, nous allons maintenant identifier la déformation critique associée à des forces de déplétion attractives. Pour cela, nous supposons que le système localise la déformation entre les grains de manière similaire quelque soit l'origine des interactions attractives dominantes à une fraction volumique solide donnée. Ceci est une hypothèse forte puisque la configuration et la

cinétique de formation du réseau percolé de particules en interaction après le processus de diffusion-agrégation qui suit la fin d'un écoulement sont conditionnées par la nature et l'intensité des forces attractives et par la présence du polymère en solution.

Cette hypothèse de conservation du ratio entre déformation macroscopique et déplacement relatif local moyen à l'échelle de deux grains pour une fraction volumique solide donnée nous permet d'interpréter les déformations critiques du système en termes de portée des forces inter-particulaires mises en jeu. Ainsi, nous pouvons estimer qu'à une échelle locale, le mouvement relatif de deux grains ΔH est proportionnel à γd où ΔH est la déformation macroscopique et d est le diamètre moyen d'un grain de ciment (de l'ordre de 10 μm (Cf. Chapitre 1)). Le cas de la pâte de ciment pure nous permet de quantifier un coefficient de proportionnalité entre ΔH et γ . En effet, l'intensité des forces de van der Waals chute fortement lorsque la distance inter-particulaire devient de l'ordre de la dizaine de nanomètres, à la fois de par la dépendance de ces forces à l'inverse de la distance inter-particulaire au carré et de par la forte chute de la constante d'Hamaker (Cf. Chapitre 1) à cette distance. Nous pouvons donc considérer que le système s'écoule lorsque le mouvement relatif de deux grains ΔH est de l'ordre de 10nm (Cf. Fig. 3.9). La déformation critique macroscopique correspondante étant de l'ordre de quelques % (soit 10^{-2}), il est possible d'écrire que $\Delta H \cong 10^{-6} \gamma$.

Dans le cas de la première déformation critique à 10^{-3} associée à la rupture des C-S-H, cela correspondrait à des déplacements relatifs des grains de ciment de l'ordre de 1nm compatibles avec les travaux récents sur l'origine de la cohésion des C-S-H [9] (Cf. Fig. 3.9). De plus, il est intéressant de noter qu'avec ou sans éthers, la déformation critique de rupture des C-S-H reste la même (Cf. Fig. 3.8). Cela signifie que le système concentre la déformation macroscopique de la même façon que des éthers soient présents dans le système ou non. Cette donnée confirme notre hypothèse de conservation du ratio entre déformation macroscopique et déplacement relatif local moyen à l'échelle de deux grains pour une fraction volumique solide donnée quelque soit la nature des interactions attractives inter-particulaires (*i.e.* que un polymère soit présent ou non dans le système).

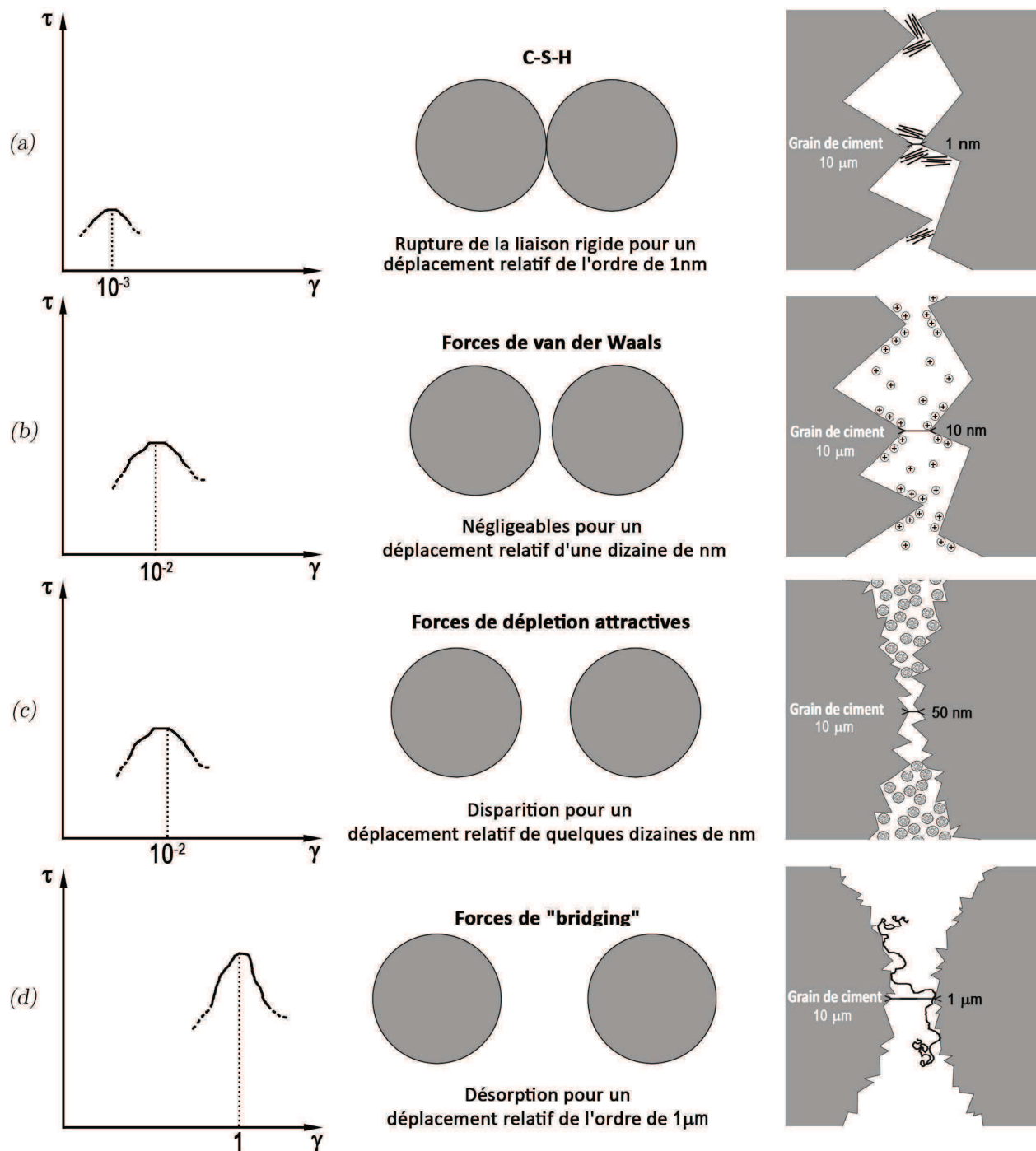


Figure 3.9. Correspondances entre déformations macroscopiques et déplacement relatif de deux grains de ciment pour des interactions de type CSH (a), van der Waals (b), déplétion attractive (c) et « bridging » (d).

Selon le modèle AO [7], les forces de déplétion attractives deviennent nulles lorsque la distance inter-particulaire atteint la valeur du rayon de giration du polymère en solution (Cf. Chapitre 1). Celui-ci étant de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, la déformation critique associée devrait ainsi être de l'ordre de 1 à 10% (Cf. Fig. 3.9). Cette déformation critique est inférieure de un à deux ordres de

grandeur à celles associées à la mise en écoulement du mélange lorsque des éthers sont introduits dans la pâte. Il est donc possible de conclure que les forces de déplétion répulsives [10,11] ne peuvent être à l'origine du seuil d'écoulement mesuré sur les pâtes adjuvantées.

— Nous suggérons, en troisième possibilité, que, en s'adsorbant simultanément sur plusieurs grains de ciment, le polymère crée des forces de « bridging » entre les grains (Cf. Chapitre 1) [12-16]. La mise en écoulement du réseau suppose alors l'extension et la désorption partielle du polymère. Il ne nous est pas possible, à partir des données dont nous disposons sur ces polymères, d'identifier les ordres de grandeur des forces attractives générées par les polymères adsorbés puisque cela nécessiterait la connaissance de l'énergie de désorption. Il est cependant possible d'anticiper que ces forces augmentent avec la quantité de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment. Sur la Fig. 3.10, la contrainte seuil des pâtes de ciment contenant des HPMC est tracée en fonction de la quantité de HPMC adsorbés mesurée au chapitre 2. Nous rappelons que les HPMC étudiés ici, qui possèdent la même masse molaire, se différencient par leur DS et donc par leur adsorption (Cf. Chapitre 2). Sur cette figure, une corrélation entre la contrainte seuil mesurée et la quantité d'éthers de cellulose adsorbés apparaît. Cette corrélation semble confirmer la formation d'un réseau d'interactions ciment-polymère via des forces de « bridging ».

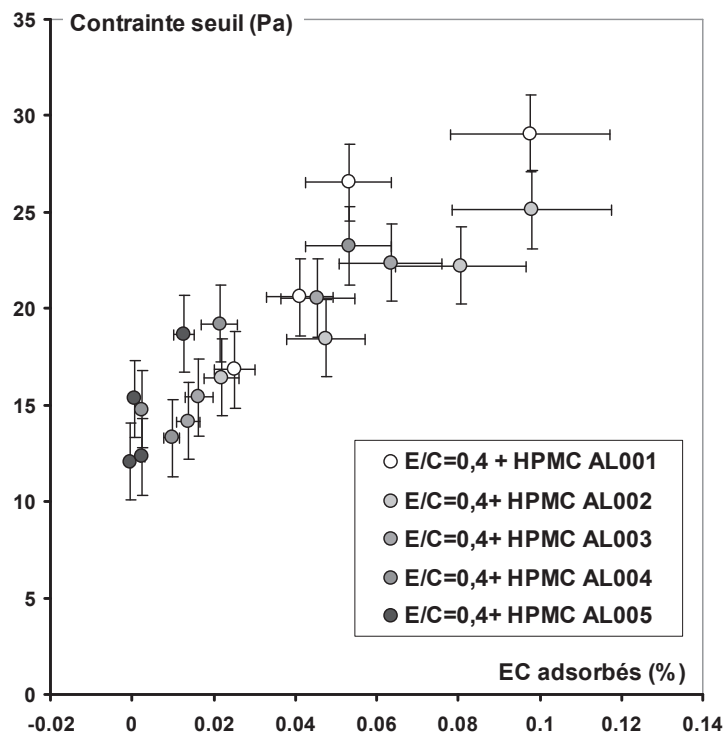


Figure 3.10. Contrainte seuil de pâtes de ciment de rapport $E/C=0,4$ adjuvantées par différents HPMC en fonction de leur adsorption.

D'un point de vue pratique, en gardant à l'esprit que la capacité d'adsorption d'un éther de cellulose est étroitement liée à son paramètre moléculaire DS, nous pouvons établir un lien entre un paramètre moléculaire (conditionnant l'adsorption) et un paramètre rhéologique (la contrainte seuil). Comme nous allons le voir plus loin, cette corrélation n'est valide que pour des polymères de même masse molaire.

Nous vérifions maintenant que l'explication de la contrainte seuil par des forces de « bridging » est compatible avec les déformations critiques mesurées.

La relation entre déformation macroscopique et déplacement relatif local moyen à l'échelle de deux grains pour une fraction volumique solide donnée nous permet de conclure que le déplacement relatif associé au seuil d'écoulement du matériau est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ (Cf. Fig. 3.9). Pour être compatible avec l'hypothèse de forces de « bridging », ce déplacement relatif doit être inférieur à la longueur du polymère. Il est possible d'estimer la longueur du polymère à partir de la masse molaire moyenne des monomères, la masse molaire des polymères et leur rayon de giration (Cf. Chapitre 2). Pour les polymères étudiés ici, les longueurs de chaîne estimées sont comprises entre $3\ \mu\text{m}$ et $9\ \mu\text{m}$ et sont donc compatibles avec les déformations critiques mesurées.

Nous nous focalisons maintenant sur les mesures obtenus avec les HEMC. Le HEMC C possède une masse molaire 2,5 fois supérieure à celles du HEMC E et du HEMC A. Les HEMC A et HEMC C ont quasiment la même adsorption alors que l'adsorption du HEMC E est plus faible (Cf. Chapitre 2). Sur la Fig. 3.11, la contrainte mesurée est tracée en fonction de la déformation pour ces trois HEMC à un dosage de 0,4%.

Nous retrouvons tout d'abord le fait que, à masse molaire constante et à dosage identique, l'adsorption plus faible du HEMC E diminue la valeur de seuil mesurée par rapport au HEMC A.

En analysant les résultats obtenus sur la valeur de la déformation critique, nous pouvons voir que, pour une adsorption similaire (HEMC C et HEMC A), la déformation critique augmente avec la masse molaire de l'éther de cellulose. La déformation associée au réseau créé par le HEMC C est de 115% alors que celle du HEMC A est de 45%. Il peut être noté que la déformation critique semble, sur ces deux polymères, être proportionnelle à la masse molaire du polymère. Enfin, le HEMC A et le HEMC E de masses molaires similaires donnent au système une déformation critique identique malgré des adsorptions différentes.

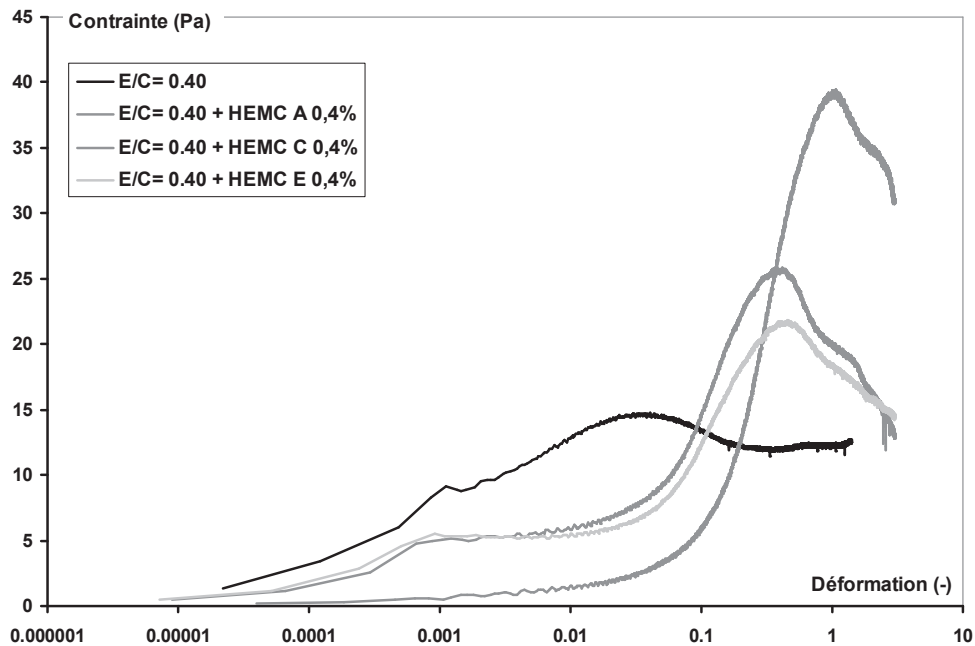


Figure 3.11. *Contraite en fonction de la déformation pour des pâtes de ciment adjuvantées par 0,4% de HEMC A, HEMC C et HEMC E*

Ces données sont là encore compatibles avec une hypothèse d'un réseau d'interactions de type « bridging ». Nous suggérons au vu du ratio entre longueur de chaîne de nos polymères et taille moyenne des grains de ciment un fonctionnement tel que celui représenté sur la Fig. 3.12. Le polymère présente une longueur libre entre les deux zones où le polymère est adsorbé sur les grains de ciment. La longueur des chaînes des polymères (quelques micromètres) et la taille moyenne des grains (une dizaine de micromètres) rend peu probable le fait qu'ils puissent être adsorbés sur plusieurs grains de ciment simultanément. L'écoulement démarre lorsque le déplacement relatif de deux grains devient de l'ordre de cette longueur provoquant la désorption du polymère de l'un des grains.

Le déplacement relatif entre deux grains est en réalité probablement inférieur à cette longueur libre, la rigidité de la chaîne dans sa partie libre pouvant empêcher sa complète extension [17]. Dans ce cadre, il paraît cependant naturel de considérer que cette longueur libre est proportionnelle à la longueur du polymère.

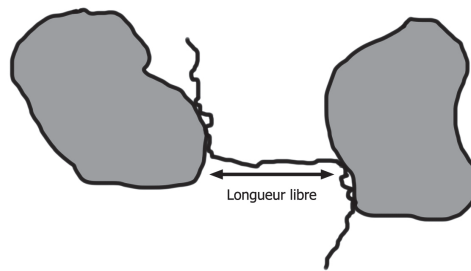


Figure 3.12. Définition de la longueur libre

Nous traçons sur la Fig. 3.13 le ratio entre la longueur libre (déterminée à partir de la mesure de la déformation critique et de l'équivalence déformation macroscopique / déplacement relatif des grains) et la longueur de la chaîne déterminée à partir des paramètres moléculaires en fonction du dosage en polymère dans le système pour l'ensemble des éthers étudiés ici (Cf. Chapitre 2). Pour un dosage donné, il existe effectivement une proportion entre longueur libre et longueur de la chaîne. Aux dosages élevés, le ratio tend vers 100% (*i.e.* la longueur libre tend vers l'ordre de grandeur de la longueur de la chaîne).

D'un point de vue théorique, l'hypothèse d'une distribution gaussienne de la longueur libre entre le cas d'une longueur libre nulle et le cas extrême d'une longueur libre égale à la longueur de la chaîne nous fournirait un coefficient de proportionnalité entre longueur libre moyenne et longueur de la chaîne de 0,5. Notre méthode de détermination du déplacement relatif des particules de ciment n'étant que dimensionnelle, nous ne pouvons utiliser nos mesures pour tenter de déterminer la valeur exacte de ce coefficient.

Les valeurs plus faibles de ratio obtenues aux dosages faibles pourraient être expliquées par le fait que la mise en écoulement du réseau de grains a lieu lorsque la déformation imposée génère des déplacements relatifs entre particules égaux aux longueurs libres les plus courtes dans le réseau percolé de grains « bridés ». A faible dosage, ces zones spécifiques pourraient dominer la mise en écoulement du système. A plus fort dosage, il pourrait exister suffisamment de polymères adsorbés pour que la réponse moyenne du système se rapproche de la valeur moyenne d'une distribution Gaussienne des longueurs libres.

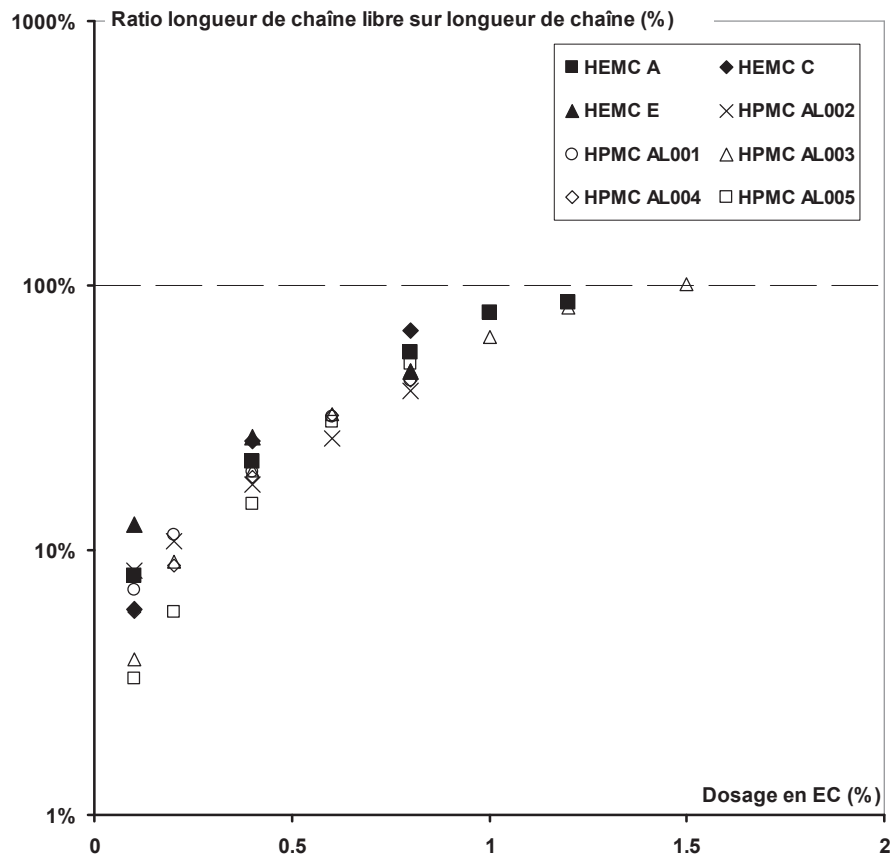


Figure 3.13. Ratio entre longueur de chaîne libre et longueur de chaîne en fonction du dosage en éthers pour les HEMC et les HPMC. La droite en pointillé représente le cas extrême où la longueur libre est égale à la longueur de la chaîne.

Nous terminerons cette analyse sur l'influence que semble avoir la masse molaire sur la valeur du seuil. Les polymères HEMC A et HEMC C ont quasiment la même capacité d'adsorption et, pourtant, le système contenant du HEMC C, dont la masse molaire est 2,5 fois supérieure à celle du HEMC A, présente un seuil 60% plus élevé.

Deux hypothèses pourraient expliquer cette influence :

- _ Le HEMC C a une longueur de chaîne de l'ordre de 10 μm et il pourrait s'adsorber, contrairement aux autres polymères plus courts étudiés ici, sur plusieurs grains de ciment, augmentant le nombre de particules en interactions dans le réseau.
- _ La longueur des parties adsorbées du polymère pourrait augmenter avec la longueur de la chaîne sans pour autant changer la valeur d'adsorption mesurée au TOC. Ainsi, deux polymères ayant la même adsorption au TOC pourraient nécessiter des énergies de désorption différentes.

Nos résultats ne nous permettent pas de discriminer ces deux hypothèses. Cependant, la première ne semblant pas compatible avec une proportion entre déformation

critique, longueur libre et longueur de chaîne, nous concluons que la deuxième hypothèse mériterait d'être plus explorée.

3.6. Conclusions du chapitre

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet des éthers de cellulose sur le seuil d'écoulement et la déformation critique de pâtes de ciment.

Nous avons tout d'abord identifié la courte plage temporelle pendant laquelle nous pouvions mesurer un comportement indépendant du temps (*i.e.* non affecté par la solubilisation de l'éther ou par l'hydratation du ciment). A partir de cette contrainte, nous avons développé un protocole rhéométrique adapté à notre étude.

Nous avons alors focalisé notre attention sur trois plages de déformation sur lesquelles un changement majeur a lieu dans la pâte de ciment adjuvantée lorsqu'on lui impose une déformation croissante.

Nous avons ainsi pu montrer que, pour des déformations de l'ordre de 10^{-3} , notre protocole rhéométrique nous permettait d'étudier l'effet des éthers de cellulose sur la germination - croissance des C-S-H. L'adsorption du polymère à la surface des grains semble ralentir le processus de germination - croissance en accord avec les théories existantes sur l'effet retardateur des éthers de cellulose.

Par ailleurs, en nous focalisant sur la plage de déformations de l'ordre de 10^{-2} , nous avons pu constater la disparition du réseau d'interactions attractives de van der Waals. Nous avons suggéré deux origines possibles à cette disparition : les éthers adsorbés pourraient générer une répulsion stérique entre les grains de ciment ou les éthers restant en solution pourraient générer des forces de déplétion répulsives (Cf. Fig. 3.14). Dans les deux cas, ces forces répulsives pourraient expliquer la disparition du réseau d'interactions attractives.

Enfin, nous avons pu étudier l'apparition, au sein de la pâte, d'un autre réseau d'interactions pour une plage de déformations autour de 1. Nos résultats et leur analyse nous ont permis de montrer que l'amplification d'un seuil éventuel du fluide interstitiel par les grains de ciment ou l'apparition de forces inter-particulaires de déplétion attractives ne pouvaient être à l'origine de ce réseau. Nous avons alors suggéré que les interactions impliquées étaient de type « bridging » (Cf. Fig. 3.14). La corrélation entre contrainte seuil et quantité de polymère adsorbé et l'adéquation entre le déplacement relatif des grains et la longueur des chaînes de polymère vont dans le sens de cette explication.

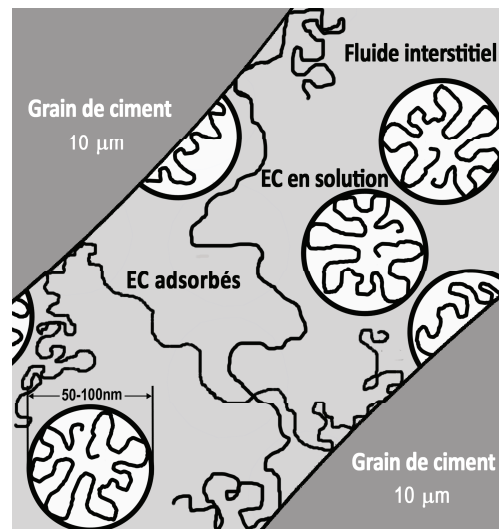


Figure 3.14. Ethers de cellulose dans la pâte de ciment : une partie est adsorbée sur les grains de ciment, pouvant alors « bridger » les particules alors qu'une autre partie reste en solution.

3.7. Retour sur l'application

Nos résultats montrent que le seuil d'écoulement de la pâte et donc d'un mortier monocouche fabriqué à partir de cette pâte augmente lorsque la masse molaire de l'éther ajouté au mélange augmente. Ce seuil augmente aussi si la capacité du polymère à s'adsorber sur les grains de ciment augmente, c'est-à-dire si son DS diminue. Il est donc possible de conclure que l'utilisation d'éthers à forte masse molaire et à faible DS permet d'améliorer la **capacité d'adhésion** du mortier à la paroi verticale, les autres paramètres de formulation étant conservés constants.

Une contrainte seuil élevée peut ainsi être obtenue. Cependant, comme nous l'avons montré, l'utilisation d'éthers de forte masse molaire augmente la déformation critique du système. Il peut être anticipé que, même si le matériau adhère à la paroi, il pourrait se déformer fortement sous l'effet de son propre poids. Ainsi, sur la Fig. 3.10, pour une contrainte de cisaillement donnée, la déformation du système contenant du HEMC C est plus élevée que celle des systèmes contenant les HEMC E ou A alors que le seuil d'écoulement augmente. La **résistance à l'affaissement** du matériau diminue ainsi lorsque la masse molaire augmente.

Il peut aussi être anticipé qu'un système contenant des éthers de forte masse molaire avec une déformation critique élevée avant écoulement sera particulièrement collant et pourrait générer des difficultés lors de la séparation de l'outil de lissage du matériau sur le mur. Nous avons en effet vu au chapitre 1 que le **caractère collant**

d'un mortier monocouche semblait augmenter avec le paramètre $\mu\gamma_c/\tau_o$. Or, les résultats obtenus ici nous indiquent que, alors que la déformation critique augmente proportionnellement à la masse molaire du polymère, le seuil de la pâte semble augmenter moins vite (Cf. Fig. 3.11). Pour une viscosité donnée, le paramètre $\mu\gamma_c/\tau_o$ ainsi que le caractère collant du mortier augmenteront lorsque la masse molaire du polymère augmentera.

De plus, nous avons vu, au début de ce chapitre, que la germination - croissance des C-S-H entre les grains était ralentie par l'addition d'éthers dans le système. La part d'éthers adsorbés semble être majoritairement à l'origine de ce ralentissement. Nous pouvons donc anticiper que la **vitesse de prise** diminue lorsque le DS diminue et que la masse molaire augmente (Cf. Chapitre 2) alors que la **durée pratique d'utilisation** du produit augmente.

L'ensemble de ces observations est récapitulé dans le Tab. 3.1.

Enfin, nous nous sommes placés dans un système dans lequel l'éther avait atteint un équilibre de dissolution. Pour les polymères étudiés ici, cette situation était atteinte au bout de 20 minutes. Dans une pratique industrielle, le procédé de mise en œuvre pourrait déjà avoir débuté dans cette phase. Il pourrait alors être nécessaire de compléter nos résultats par une étude plus approfondie de ce régime transitoire.

Tableau 3.1. Influence de l'augmentation du dosage en EC, de la masse molaire et du DS sur les propriétés finales du mortier monocouche.

| Propriété | Augmentation du dosage en EC | Augmentation de la masse molaire | Augmentation du DS |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| Rétention d'eau | ⊕ | ⊕ | ⊕ |
| Capacité d'adhésion | ⊕ | ⊕ | ⊖ |
| Résistance à l'affaissement | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Caractère collant | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Vitesse de prise | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Durée pratique de l'utilisation | ⊕ | ⊕ | ⊖ |

⊕ Impact positif sur la propriété

⊖ Impact négatif sur la propriété

3.8. Références du chapitre

- [1] Nguyen Q.D., Boger D.V. (1985), *Direct yield stress measurement with the Vane method*, Journal of rheology, vol. 29 (3), pp. 335-347.
- [2] Pourchez J. (2006), *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne.
- [3] Pourchez J., Grosseau P, Ruot B. (2010), *Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 179-188.
- [4] Flatt R.J., Schober I., Raphael E., Plassard C., Lesniewska E. (2009), *Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants*, Langmuir, vol. 25 (2), pp. 845-855.
- [5] Chateau X., Ovarlez G., Trung K.L. (2008), *Homogenization approach to the behavior of suspensions of non colloidal particles in yield stress fluids*, Journal of Rheology, vol. 52, pp. 489–506.
- [6] Ten Brinke A.J.W., Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland G.C. (2007), *Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions, Part I: Pure components*, Soft Matter, vol. 3, pp. 1145–1162.
- [7] Asakura, S., Oosawa F. (1954), *On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules*, Journal of Chemical Physics, vol.22, pp. 1255-1256.
- [8] Louis A.A., Allahyarov E., Löwen H., Roth R. (2002), *Effective forces in colloidal mixtures: From depletion attraction to accumulation repulsion*, Physical Review E, vol. 65 (6), 061407.
- [9] Pellenq R.J.-M., Lequeux N, Van Damme H. (2008), *Engineering the bonding scheme in C-S-H: The iono-covalent framework*, Cement and Concrete Research, vol. 38 (2), pp. 159-174.
- [10] Feigin R.I., Napper D.H. (1980), *Depletion stabilization and depletion flocculation*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 75, pp. 525-541.
- [11] Mao Y., Cates M.E., Lekkerkerker (1995), *Depletion force in colloidal system*, Physica A, vol. 222, pp. 10-24.
- [12] Mühle K. (1987), *The effect of mechanical forces on adhesive strength in bridging flocculation*, Colloids and Surfaces, vol. 22 (2), pp. 237-248.
- [13] Dickinson E., Eriksson L. (1991), *Particle flocculation by adsorbing polymers*, Advances in Colloid Interface Science, vol. 34, pp. 1-29.
- [14] Swenson J., Smalley M.V., Hatharasinghe H.L.M. (1998), *Mechanism and strength of polymer bridging flocculation*, Physical Review Letters, vol. 81 (26), pp. 5840-5843

- [15] Swenson J., Smalley M.V., Hatharasinghe H.L.M. (1999), *Structure of bridging polymers*, Journal of Chemical Physics, vol. 110 (19), pp. 9750-9756.
- [16] Biggs S., Habgood M., Jameson G.J, Yan Y.D. (2000), *Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism*, Chemical Engineering Journal, vol. 80 (1-3), pp. 13-22.
- [17] Serpe M.J., Rivera M., Kersey F.R., Clark R.L., Craig S.L. (2008), *Time and distance dependence of reversible polymer bridging followed by single-molecule force spectroscopy*, Langmuir, vol. 24, pp. 4738-4742.

Chapitre 4

Éthers de cellulose et viscosité des pâtes de ciment

Chapitre 4

Éthers de cellulose et viscosité des pâtes de ciment

Nous avons vu au chapitre 1 que la viscosité macroscopique trouvait en partie son origine dans la dissipation visqueuse liée au cisaillement du fluide interstitiel. Nous avons par ailleurs mesuré au chapitre 2 que l'ajout d'éthers de cellulose augmentait la viscosité d'une solution. Il est donc possible d'anticiper que la viscosité d'une pâte de ciment augmente lors de l'ajout d'éthers de cellulose.

C'est effectivement ce que nous mesurons dans ce chapitre après avoir développé le protocole de mesure nous permettant d'isoler la contribution visqueuse éventuellement amplifiée par les contacts directs dans nos systèmes. Cependant, nos résultats montrent aussi que l'influence des éthers sur la viscosité des pâtes ne peut se résumer à une simple augmentation de la viscosité du fluide interstitiel.

De façon à affiner notre compréhension du mode d'action de ces molécules, nous passons en revue l'influence potentielle sur la viscosité macroscopique des bulles d'air, du nombre de contacts entre particules et de l'angle de frottement ainsi que la façon dont un éther de cellulose adsorbé ou en solution peut les modifier.

Comme dans les chapitres précédents, nous terminons en revenant sur l'application et en décrivant les conséquences de nos résultats sur l'utilisation des éthers dans les mortiers monocouches.

4.1. Mesures expérimentales

Dans ce chapitre, plusieurs séries d'essais sont réalisées sur des pâtes de ciment adjuvantées par trois éthers de cellulose différents : HEMC A, HEMC C et HEMC E. Ces trois éthers de cellulose se différencient par leurs paramètres moléculaires et leur viscosité à 2% en solution (Cf. Chapitre 2, Tab. 2.2). Pour rappel, le HEMC A et le HEMC C possèdent un DS équivalent (respectivement 1,55 et 1,5) mais des masses molaires différentes (la masse molaire du HEMC C est 2,5 fois supérieure à celle du HEMC A). Grâce à ces deux éthers, il peut être possible de mettre en avant l'influence de la masse molaire sur la viscosité du mélange. De même, le HEMC E, qui possède une masse molaire similaire à celle du HEMC A, se distingue par son DS (1,76). L'influence du DS et ainsi de l'adsorption (Cf. Chapitre 2) peut alors être estimée à son tour. Ce panel nous permet d'évaluer ici les paramètres moléculaires dominant l'effet des éthers sur la viscosité macroscopique du matériau.

4.1.1. Préparation des pâtes de ciment

Plusieurs pâtes de ciment, variant par leur formulation, sont étudiées. Toutes les pâtes de ciment sont préparées avec un rapport Eau sur Ciment (E/C) de 0,4 selon le protocole de mélange décrit mélange aux chapitres précédents (Cf. Chapitre 2 et Chapitre 3). Seuls le dosage et la nature de l'éther de cellulose introduit différent d'une formulation à une autre.

4.1.2. Protocole rhéométrique

Le comportement rhéologique des pâtes de ciment est mesuré à l'aide d'un rhéomètre C-VOR Bohlin[®] équipé d'une géométrie de type Vane [1] (Cf. Chapitre 1). Après 20 minutes de repos permettant la solubilisation de l'éther (Cf. Chapitre 3), la cuve du rhéomètre est remplie avec le mélange et la séquence de mesure commence. Des tests préliminaires, décrits ci-dessous, ont été réalisés afin de déterminer la plage de cisaillement à considérer et le protocole adéquat permettant d'isoler la contribution de la dissipation visqueuse à la viscosité macroscopique de la pâte de ciment.

4.1.3. Influence de la thixotropie

Après un pré-cisaillement pendant 60 s, le matériau est soumis à une rampe de cisaillement croissante, de 1 s^{-1} à 100 s^{-1} pendant 1000 s puis à une rampe de cisaillement décroissante de 100 s^{-1} à 1 s^{-1} pendant 1000 s.

Sur la Fig. 4.1, où la contrainte est tracée en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment adjuvantée par 0,2% de HEMC A, nous pouvons voir que les rampes croissante et décroissante se superposent sur la totalité de la plage de vitesse de cisaillement. Cette observation permet de conclure que l'influence de la thixotropie du système étudié sur la réponse rhéologique est négligeable avec ce protocole. Dans la suite de ce chapitre, nous réaliserons uniquement une mesure décroissante en vitesse de cisaillement.

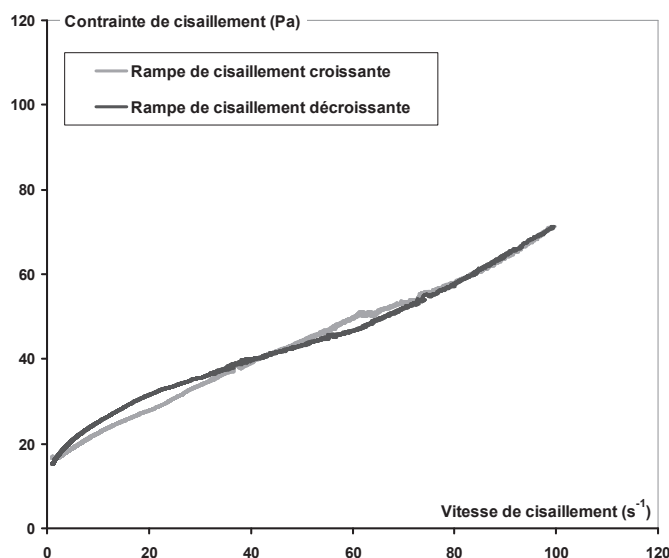


Figure 4.1. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment adjuvantée par 0,2% de HEMC A.

4.1.4. Détermination de la plage de vitesse de cisaillement à considérer

Nous avons vu au chapitre 1 que le comportement type d'un matériau cimentaire à l'état frais faisait apparaître trois régimes d'écoulement en fonction de la vitesse à laquelle on le fait s'écouler.

Dans un premier régime rhéo-fluidifiant, la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement. Ce régime est le résultat de la compétition entre interactions colloïdales et dissipation visqueuse. Dans un deuxième régime pseudo-Newtonien, la viscosité ne dépend pas de la vitesse. Enfin, dans un troisième régime rhéo-épaississant, la viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement.

De façon à étudier l'influence que les éthers peuvent avoir sur la viscosité d'une pâte de ciment, nous nous focalisons ici sur le plateau pseudo-Newtonien (Fig. 4.2). Dans ce régime, la dissipation visqueuse est, dans la littérature [2], associée au cisaillement du fluide interstitiel visqueux et la contribution des interactions colloïdales à la

viscosité peut être négligée (Cf. Chapitre 1). Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, sur ce plateau, l'intégralité de l'entrefer du rhéomètre est cisailée, simplifiant ainsi l'analyse des données (Cf. Chapitre 1).

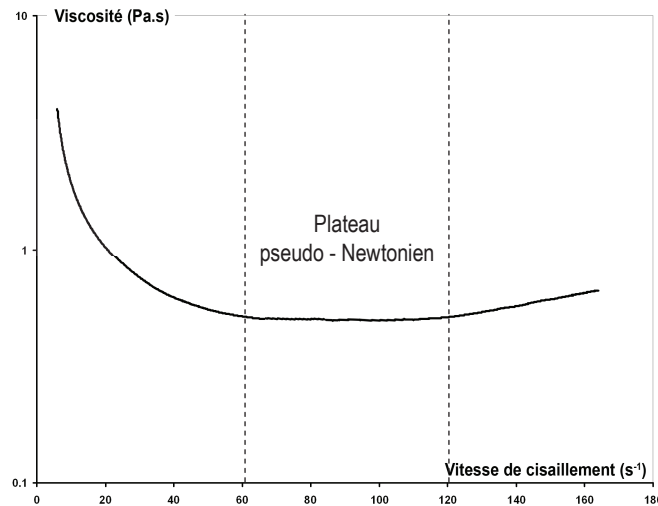


Figure 4.2. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment de rapport $E/C=0,4$.

De façon à capturer ce plateau, nous appliquons à nos pâtes de ciment une rampe de cisaillement décroissante de 100 s^{-1} à 10 s^{-1} pendant 1000 s. Nous mesurons la viscosité macroscopique du mélange sur le plateau pseudo-Newtonien.

4.1.5. Résultats expérimentaux

Nous montrons tout d'abord à titre d'exemple les courbes d'écoulement obtenues pour une pâte contenant des dosages variables en HEMC A (Fig. 4.3). Ce type de mesure est réalisé sur tous les mélanges et la viscosité macroscopique au plateau pseudo-Newtonien est identifiée.

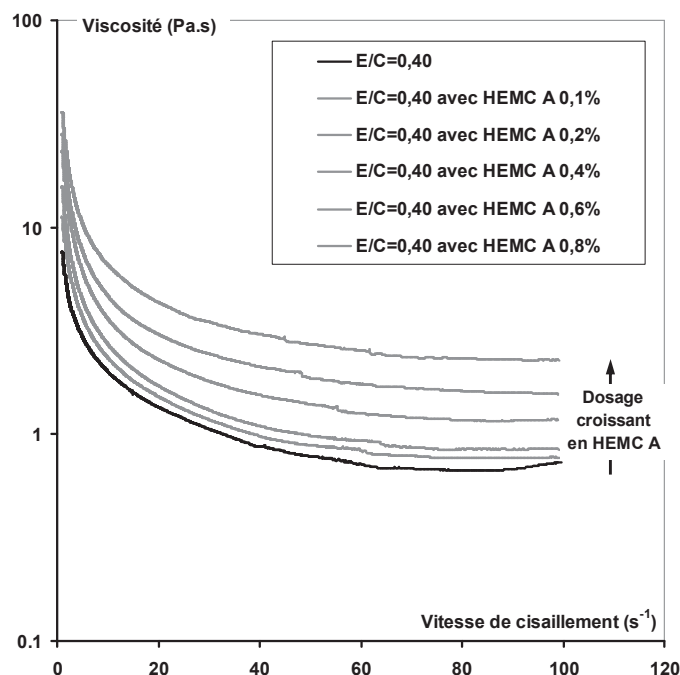


Figure 4.3. Viscosités de pâtes de ciment de rapport E/C adjuvantées par différents dosages en HEMC A (de 0% à 0,8%) en fonction de la vitesse de cisaillement.

Sur la Fig. 4.4, ces viscosités sont tracées en fonction du dosage en éthers de cellulose pour les trois éthers étudiés pour une plage de dosage industriel (de 0% à 0,8% de la masse d'eau).

Une première observation permet de noter que les trois molécules augmentent la viscosité macroscopique du mélange quel que soit le dosage. Cette augmentation atteint 400% pour le HEMC C au plus haut dosage.

En seconde approche, nous pouvons remarquer que, bien que ces trois polymères aient des effets très différents sur la viscosité en solution aqueuse (Cf. Chapitre 2), leur effet sur la viscosité d'une pâte de ciment est beaucoup moins différencié. Enfin, alors que l'effet de ces éthers de cellulose sur la viscosité de l'eau était fortement et majoritairement lié à leur masse molaire, l'influence du HEMC A et du HEMC E sur la viscosité de la pâte de ciment n'est pas la même malgré leur masse molaire similaire.

Nous pouvons donc conclure de ces premières constatations que l'effet des éthers de cellulose sur la viscosité des matériaux cimentaires semble plus complexe que leur effet sur une solution aqueuse. De façon à pouvoir approfondir notre analyse de l'effet des éthers de cellulose, nous allons ci-dessous rentrer dans le détail de l'origine microscopique de la viscosité macroscopique sur cette plage de vitesse de cisaillement.

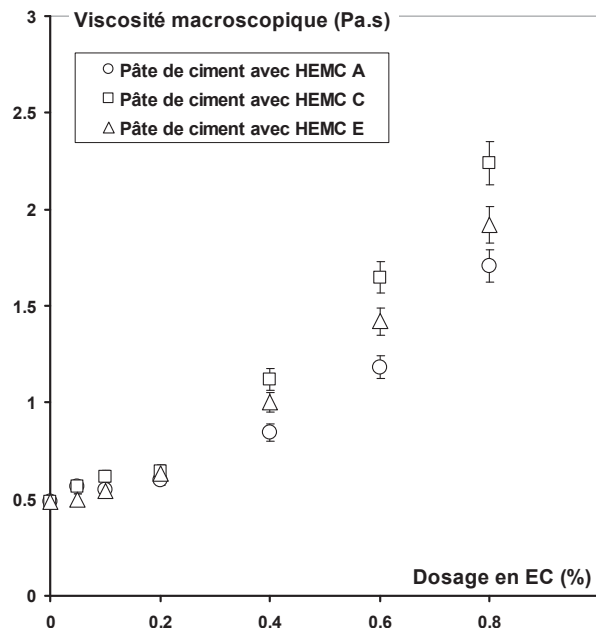


Figure 4.4. Viscosité macroscopique d'une pâte de ciment de rapport $E/C=0,4$ en fonction du dosage en éthers pour les polymères HEMC A, HEMC C et HEMC E.

4.2. Origines de la viscosité des pâtes de ciment dans le régime pseudo-Newtonien.

Tout d'abord, si nous négligeons en première approximation les effets des bulles d'air, il est possible de considérer que la viscosité dans le régime pseudo-Newtonien résulte majoritairement des effets hydrodynamiques et des forces de contacts directs [2,3]. Dans ce chapitre, il nous est donc possible de conclure qu'une modification des forces hydrodynamiques et des contacts directs est à l'origine de l'effet des éthers de cellulose sur le comportement macroscopique des pâtes de ciment.

4.2.1. Forces de contacts et forces hydrodynamiques

D'après [4], nous pouvons extraire deux aspects importants sur les forces hydrodynamiques et de contacts dans les suspensions concentrées.

Premièrement, le ratio entre forces hydrodynamiques et forces de contacts dépend de la fraction volumique solide ϕ (via le nombre de contacts entre les particules) mais ne dépend pas de la vitesse de cisaillement. Deuxièmement, il est possible de supposer que les densités d'énergie liées aux forces hydrodynamiques et aux forces de contacts présentes dans le système peuvent simplement s'additionner.

Le niveau de contrainte dans la suspension peut alors s'écrire :

$$\tau = \tau_v + \tau_c \quad (4.1)$$

où τ_v et τ_c sont respectivement la contribution des forces visqueuses et des forces de contacts à la contrainte macroscopique. Comme la grandeur relative de ces forces dépend uniquement de la fraction volumique solide ϕ , il est possible d'établir la relation suivante:

$$\tau_v/\tau_c = f_k(\phi) \quad (4.2)$$

où $f_k(\phi)$ est une fonction de contact, qui augmente avec ϕ et avec l'angle de frottement k entre les grains. Finalement, la contrainte de cisaillement macroscopique peut être exprimée comme une fonction de la contribution des forces visqueuses à la contrainte macroscopique :

$$\tau = \tau_v(1 + f_k(\phi)) \quad (4.3)$$

Le rôle des forces de contacts est ainsi d'amplifier les forces hydrodynamiques par l'intermédiaire de contacts de type frictionnel. Il peut être noté que, si un autre phénomène que les forces hydrodynamiques était à l'origine du comportement, les mêmes relations seraient obtenues. Le rôle des contacts, de manière générale, est ainsi d'amplifier, via le frottement entre les grains, le phénomène dominant à l'origine du comportement [4].

4.2.2. Forces hydrodynamiques et contribution visqueuse

Dans le cas de systèmes contenant des particules sphériques, des observations expérimentales montrent que la contribution des forces visqueuses à la contrainte macroscopique diverge lorsque la fraction volumique solide ϕ tend vers la fraction volumique maximale d'empilement de poudre ϕ_m [5].

Plusieurs expressions empiriques ont été proposées, la plus célèbre étant celle de Krieger-Dougherty [6]. La forme générale de toutes ces équations est la suivante :

$$\mu = \mu_0(1 - \phi/\phi_m)^{-q} \quad (4.4)$$

où μ est la viscosité macroscopique et μ_0 la viscosité du fluide interstitiel. Lorsque ϕ augmente, la dissipation d'énergie se concentre progressivement dans les couches de fluide fortement cisillées entre des particules voisines. La valeur spécifique de q reste encore à débattre. Dans sa forme la plus courante, l'équation de Krieger-Dougherty (Eq. 4.5) s'exprime avec $q = 2,5\phi_m$ dans le cas de sphères, où 2,5 est la viscosité intrinsèque de sphères. De récentes études expérimentales suggèrent de considérer $q = 2$ pour des sphères [5] alors que des études théoriques mentionnent une valeur de $q = 1$ pour des interactions purement hydrodynamiques [7]. La véritable valeur de q semble également dépendre de la forme des particules. Des études expérimentales sur suspensions concentrées rapportent des valeurs de q supérieures à 2 pour des particules non sphériques. Ces valeurs ont été obtenues en ajustant le modèle de Krieger-Dougherty sur des valeurs de viscosité tracées en fonction de la fraction volumique solide ϕ du système étudié [8,9]. Il est donc possible d'imaginer qu'elles incluent une contribution des contacts directs entre particules aux fortes fractions volumiques solides et ne sont pas représentatives de la seule contribution hydrodynamique.

4.2.3. Viscosité macroscopique

Nous ne chercherons pas ici à apporter une réponse sur la valeur de l'exposant q . Nous nous contenterons de noter que, quel que soit q , la viscosité macroscopique du mélange est proportionnelle à la viscosité du fluide interstitiel, et cela même en présence de contacts directs frictionnels entre grains.

En effet, en considérant ce qui précède et en combinant les relations (4.3) et (4.4), la viscosité macroscopique μ de la pâte de ciment dans le plateau pseudo-visqueux, s'écrit :

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \phi/\phi_m\right)^{-q} \left(1 + f_k(\phi)\right) \quad (4.5)$$

Nous vérifions cette relation dans le cas de pâtes de ciment non adjuvantées dans lesquelles nous faisons varier la viscosité du fluide interstitiel en réalisant des mélanges eau/glycérol. Les substitutions de l'eau par du glycérol varient de 50 à 80% de la masse d'eau. Les viscosités des mélanges eau/glycérol sont mesurées avec le même protocole que celui utilisé pour mesurer la viscosité des solutions aqueuses de polymère (Cf. Chapitre 2). La température des solutions et des pâtes de ciment est mesurée en début et fin d'essai de façon à vérifier l'absence d'une élévation de température liée au cisaillement des matériaux. Ces mélanges présentent, tout comme

les pâtes de ciment, un plateau pseudo Newtonien dans lequel nous nous plaçons pour mesurer la viscosité (Cf. Fig. 4.5).

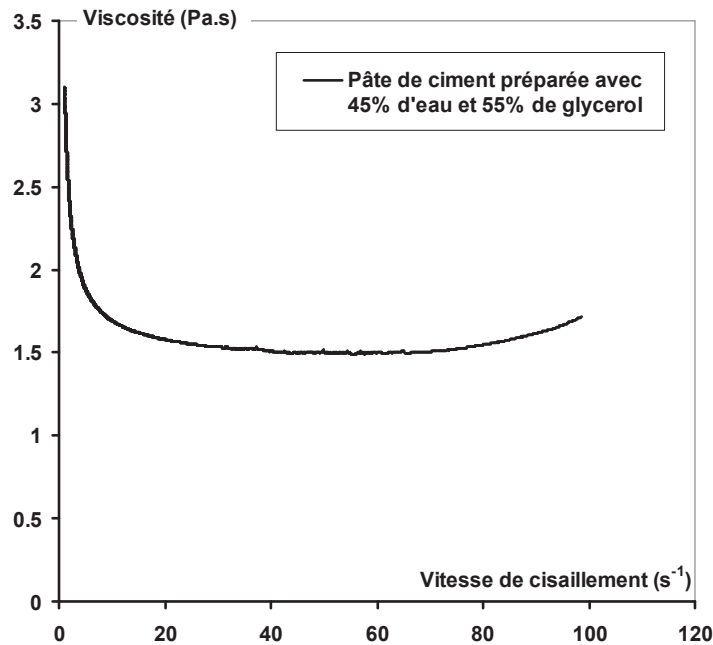


Figure 4.5. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment préparée avec un mélange eau/glycérol (fraction volumique solide de 44% équivalente à un rapport E/C de 0,4).

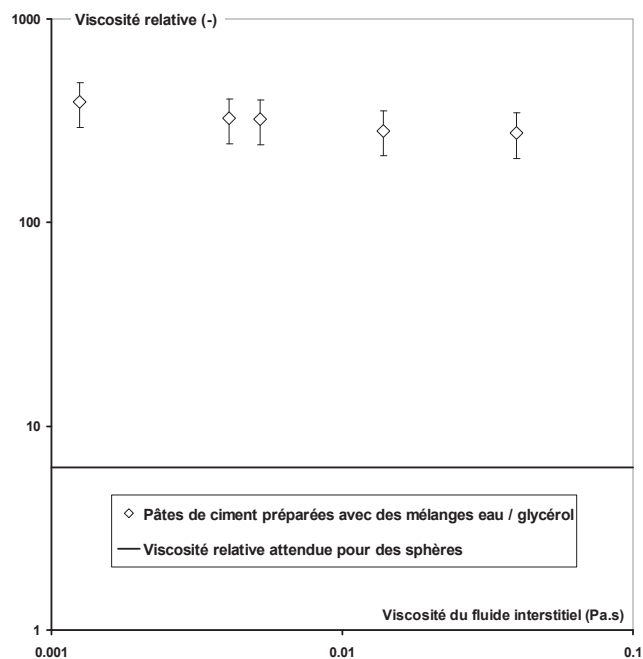


Figure 4.6. Rapport entre les viscosités macroscopiques et du fluide interstitiel en fonction de la viscosité du fluide interstitiel pour des mélanges de ciment, d'eau et de glycérol, ou d'eau et de HEMC A.

Tant que la température est maintenue à une valeur constante dans ces systèmes fortement visqueux, la viscosité macroscopique du mélange est proportionnelle à la viscosité du fluide interstitiel. Ceci est illustré sur la Fig. 4.6, où le rapport entre la viscosité macroscopique et la viscosité du fluide interstitiel, déterminée expérimentalement, est tracé en fonction de la viscosité du fluide interstitiel.

La viscosité relative attendue pour une suspension de ciment dont les grains seraient considérés comme des sphères et à fraction volumique équivalente (44%), est également reportée sur la Fig. 4.6. La fraction volumique d'empilement maximale de la poudre de ciment est considérée comme étant de l'ordre de 60% [8,10] (Cf. Chapitre 1).

Alors que la relation de Krieger-Dougherty prédirait une viscosité relative de l'ordre de 8, nous mesurons pour nos systèmes une viscosité relative de l'ordre de 300. Il est alors possible de conclure que la forme non sphérique des grains de ciment induit une dissipation d'énergie beaucoup plus importante que dans le cas de simples particules sphériques. Selon l'Eq. (4.4), cela peut être imputé au changement de valeur de l'exposant q associé à la viscosité intrinsèque des particules (et donc à la forme), ou bien à une contribution plus importante des contacts frictionnels entre les particules de ciment.

Cependant, la valeur de viscosité intrinsèque nécessaire pour obtenir une viscosité relative de 300 avec le modèle de Krieger-Dougherty sans prendre en compte l'existence de contacts directs est approximativement de 7,2. Cette valeur correspondrait à des grains extrêmement allongés (coefficient d'élongation de 7 [10]), ce qui n'est pas le cas des grains de ciment dont la surface spécifique ne diffère que de 10 à 15% de celle des sphères [11]. Quelle que soit la valeur réelle de l'exposant de la contribution hydrodynamique, la contribution des contacts directs amplifiant les forces hydrodynamiques semble donc être incontournable pour expliquer l'origine microscopique de la viscosité macroscopique d'une pâte de ciment. Cependant, malgré l'existence de ces contacts et leur influence importante sur le comportement du mélange, la viscosité macroscopique de la suspension reste proportionnelle à celle du fluide interstitiel.

4.3. Comparaison avec les éthers en solution. Paradoxe

Il a été montré qu'il était possible de considérer que la viscosité macroscopique μ d'une pâte de ciment dans le régime pseudo-Newtonien résultait majoritairement des effets hydrodynamiques et des contacts directs.

A partir des mesures de viscosité réalisées sur des pâtes de ciment adjuvantées, nous avons pu constater que les éthers de cellulose augmentaient la viscosité macroscopique du mélange (Cf. Fig. 4.3 et 4.4). Or, une augmentation de la viscosité a également été observée lors de l'étude des effets des éthers de cellulose sur la viscosité de l'eau (Cf. Chapitre 2). Il peut donc paraître tentant d'expliquer les effets des éthers de cellulose en énonçant que, comme ils augmentent la viscosité du fluide interstitiel μ_0 , ils augmentent proportionnellement la viscosité macroscopique μ de la suspension cimentaire selon l'Eq. (4.5). Il semble donc naturel d'anticiper une augmentation similaire de la viscosité du mélange et de la viscosité du fluide interstitiel lors de l'ajout de polymère.

Cela n'est cependant pas le cas. L'addition de 0,4% d'éther de cellulose dans de l'eau distillée à 20°C augmente la viscosité de la solution aqueuse d'un facteur 10 alors que l'ajout de la même quantité de polymères dans une pâte de ciment, de rapport E/C de 0,4, augmente seulement la viscosité au plateau pseudo-Newtonien d'un facteur 2 (Cf. Fig. 4.7). Selon l'Eq. (4.5), l'augmentation relative à ces deux échelles devrait être similaire. Les éthers de cellulose n'augmentent donc pas la viscosité macroscopique de la suspension cimentaire μ autant qu'ils augmentent la viscosité du fluide interstitiel μ_0 . Cet écart est observé pour divers dosages en HEMC A (Cf. Fig. 4.8) et semble même être accentué lorsque le dosage en éthers de cellulose augmente. Cet effet inattendu nous conduit à étudier les mécanismes pouvant être à l'origine d'une telle différence.

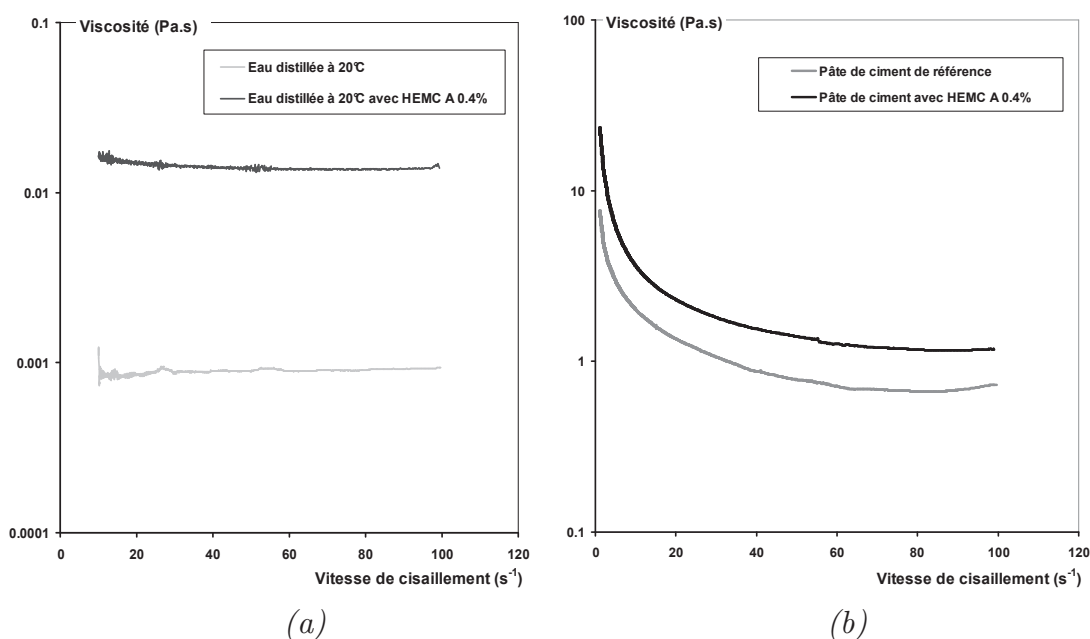


Figure 4.7. Effet de l'introduction de 0,4% du polymère HEMC A sur la viscosité de l'eau distillée à 20°C (a) et sur celle de la pâte de ciment de rapport E/C=0,4 (b).

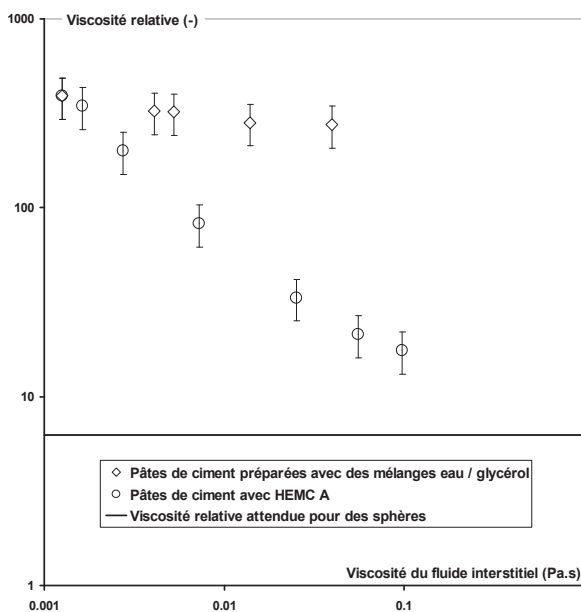


Figure 4.8. Rapport entre les viscosités macroscopiques et du fluide interstitiel en fonction de la viscosité du fluide interstitiel pour des mélanges de ciment, d'eau et de glycérol ou de ciment, d'eau et du polymère HEMC A.

Nous pouvons déduire de l'Eq. (4.5) que l'écart observé sur les Fig. 4.7 et 4.8 doit pouvoir être expliqué par un ou plusieurs des phénomènes suivants :

- _ Des bulles d'air entraînées dans le mélange par les propriétés tensioactives des éthers se déforment pendant l'écoulement et diminuent la viscosité macroscopique de la suspension.
- _ La viscosité de l'eau interstitielle contenant des éthers de cellulose est plus faible que prévue à cause de l'adsorption d'une partie de l'éther de cellulose à la surface des grains de ciment.
- _ Le nombre de contacts directs entre les particules de ciment dans le système est réduit par la présence des éthers de cellulose, diminuant ainsi la contribution des contacts $f_k(\phi)$.
- _ Le coefficient de friction entre les grains de ciment est réduit par les éthers de cellulose adsorbés, diminuant ainsi la contribution de $f_k(\phi)$.

4.4. Bulles d'air

Les éthers de cellulose affectent la tension de surface de l'eau et sont capables, à l'échelle de la pâte de ciment, d'entraîner dans la suspension une quantité d'air non négligeable. Nous avons réalisé, à l'aide d'un aéromètre à ciment [12], une série

d'essais sur pâte de ciment de rapport $E/C=0,4$ adjuvantées par du HEMC A, du HEMC C et du HEMC E. Cet appareil est constitué d'un réservoir recevant l'échantillon à tester et d'un couvercle rigide équipé d'un tube vertical en verre gradué. L'ensemble couvercle-cuve est étanche. Au début de l'essai, le tube est rempli d'eau jusqu'au niveau zéro. L'essai consiste à appliquer une pression sur l'échantillon en utilisant une pompe à air installée en partie supérieure du tube. Cette pression provoque une baisse du niveau d'eau proportionnelle au volume des bulles d'air dans le mélange. La teneur en air relative (*i.e.* ratio entre teneur en air de la pâte de ciment avec éther de cellulose et teneur en air de la pâte de ciment de référence) est tracée en fonction du dosage en éther de cellulose (Fig. 4.9).

Les mesures obtenues indiquent des teneurs en air de l'ordre de quelques % pour des dosages en éthers de cellulose inférieurs à 1%.

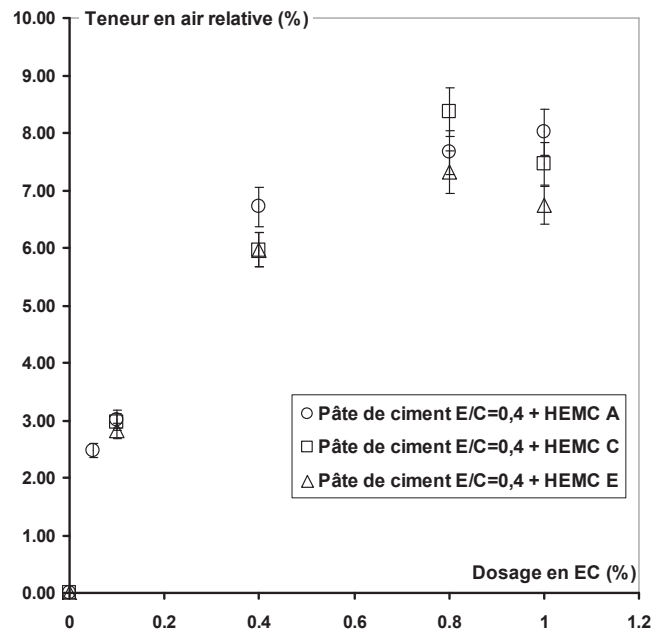


Figure 4.9. Teneur en air relative mesurée pour des pâtes de ciment adjuvantées par les polymères HEMC A, HEMC C et HEMC E en fonction du dosage en éthers.

Pour pouvoir diminuer la viscosité macroscopique de la suspension, les bulles d'air entraînées doivent être déformables. Des bulles d'air non déformables joueraient le rôle d'inclusions rigides et amplifieraient la viscosité du système comme le feraient des granulats, accentuant le paradoxe de la Fig. 4.7. Pour déterminer si les bulles présentes dans la suspension sont déformables, nous calculons le ratio entre la contrainte susceptible de déformer ces bulles (*i.e.* la contrainte de cisaillement τ) et la tension de surface. Ce ratio est un nombre adimensionnel capillaire [13] qui s'écrit :

$$Ca = \frac{d_b \tau}{2\Gamma} \quad (4.6)$$

d_b est le diamètre des bulles et Γ est la tension de surface entre le liquide et l'air. La contrainte de cisaillement peut être estimée comme le produit de la viscosité macroscopique et de la vitesse de cisaillement. A partir des valeurs de viscosités de la Fig. 4.4, elle est donc de l'ordre de quelques centaines de Pa à une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} . Le diamètre des bulles a été étudié dans [14]. Il évolue au cours du temps mais conserve une valeur moyenne autour de quelques centaines de micromètres. La tension de surface est de l'ordre de $0,05 \text{ N/m}$ (Cf. Chapitre 1). Le nombre capillaire est alors de l'ordre de l'unité. Cela signifie que la contrainte dans le système en écoulement pourrait être suffisante pour déformer les bulles.

Dans le cas de bulles déformables dans un système dilué, la viscosité relative du mélange (*i.e.* le ratio entre la viscosité du mélange et la viscosité de la suspension sans bulles d'air) s'écrit [15] :

$$\mu_{rel} = 1 - \frac{5}{3} \phi_{air} \quad (4.7)$$

où ϕ_{air} est la fraction volumique en bulles d'air. Cette relation, dont l'application aux pâtes de ciment semble possible [16], nous permet de prédire que l'effet de l'air entraîné sur la viscosité du système ne devrait être que de quelques % et peut donc être négligé.

4.5. Effet de l'adsorption des éthers de cellulose sur la viscosité

A partir des résultats obtenus à l'analyseur de TOC, nous avons pu montrer au chapitre 2 que l'intégralité du polymère introduit initialement dans le mélange ne reste pas dans la solution interstitielle : une partie des polymères s'adsorbe à la surface des grains de ciment. Lorsque les molécules d'éthers de cellulose sont adsorbées, la quantité de polymères dans la solution interstitielle est donc, évidemment, inférieure à celle introduite initialement. Nous pouvons anticiper que l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel due aux éthers de cellulose est alors également inférieure à celle attendue.

L'adsorption des éthers de cellulose sur les grains de ciment pourrait donc expliquer la différence observée entre l'effet des éthers de cellulose sur la solution interstitielle

et l'effet des éthers de cellulose sur la viscosité macroscopique de la pâte de ciment. Cependant, en considérant les résultats expérimentaux des mesures d'adsorption, nous montrons ci-dessous que ce phénomène n'est pas suffisant quantitativement pour expliquer, seul, le paradoxe observé sur la Fig. 4.7.

Nous avons tout d'abord tenté de mesurer cet écart de viscosité en extrayant le fluide interstitiel. Cependant, malgré l'adsorption du polymère, la viscosité du fluide interstitiel est encore trop élevée pour permettre l'extraction du fluide par centrifugation dans un délai raisonnable et sans une phase de dilution rapide telle que celle utilisée pour mesurer l'adsorption. Cette dilution modifierait la rhéologie du fluide interstitiel.

Nous avons ensuite tenté d'extraire le fluide interstitiel sous une dépression de 250 mBar. Les mesures au TOC sur le fluide extrait ont montré que ce type d'extraction désorbait partiellement le polymère. Le fluide extrait présentait donc une viscosité plus élevée que celle du fluide interstitiel.

Nous avons alors repris les résultats d'adsorption du HEMC A obtenus au chapitre 2. En quantifiant la part de polymère restant en solution, nous utilisons la relation structure-propriété [17] (Cf. Chapitre 2 Eq. (2.5)) pour calculer la viscosité effective du fluide interstitiel à partir de la concentration en polymère non adsorbé. Les concentrations en polymères étudiés dans ce chapitre étant plus faibles que celles du chapitre 2, nous considérons que notre fluide interstitiel reste Newtonien (*i.e.* nous faisons l'hypothèse que nous nous situons en dessous de la transition régime dilué – régime semi dilué). Par ailleurs, nous négligeons l'influence du calcium et du pH. A haute vitesse de cisaillement pour des fluides interstitiels ne contenant que quelques dixièmes de % de polymère, cette hypothèse semble acceptable (Cf. Fig. 2.8),

Sur la Fig. 4.10, la viscosité effective du fluide interstitiel est tracée en fonction de la quantité de polymères en solution. Sur la même figure, les viscosités déterminées à 100 s^{-1} du HEMC A dans de l'eau distillée ainsi que la viscosité du fluide interstitiel contenant le polymère non adsorbé sont reportées. Sur cette figure, les flèches illustrent la diminution de la quantité de polymères dans le fluide interstitiel par rapport à la quantité de polymères initialement introduits et la diminution associée de la viscosité effective du fluide interstitiel. Nous pouvons noter que, comme anticipé, la viscosité effective du fluide diminue considérablement une fois l'adsorption prise en compte. Par exemple, en prenant un dosage initial de 0,8% d'éther de cellulose dans le fluide, la viscosité effective est de 0,182 Pa.s. Après adsorption du polymère sur les grains de ciment, la quantité d'éthers de cellulose

dans le fluide interstitiel est de 0,6% et la viscosité effective calculée est réduite à 0,076 Pa.s.

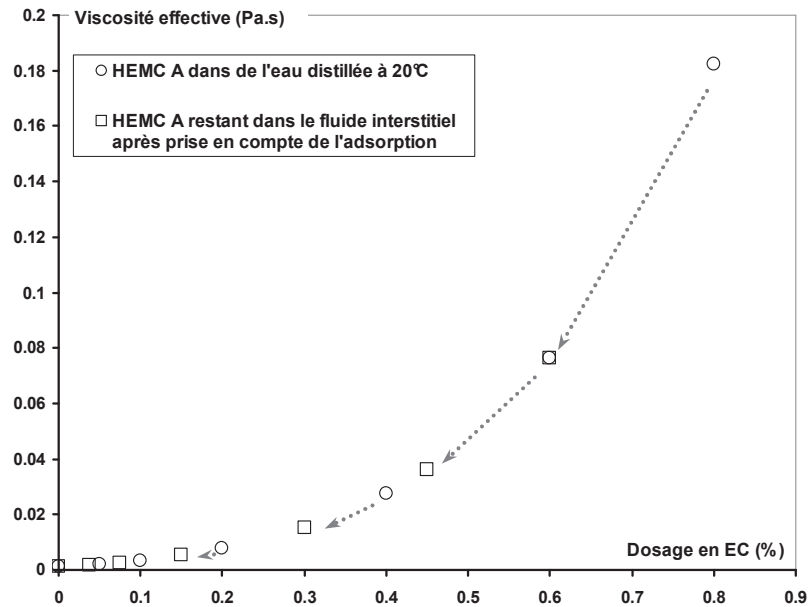


Figure 4.10. Viscosité effective du HEMC A dans l'eau distillée et du HEMC A restant dans le fluide interstitiel après adsorption en fonction du dosage.

En prenant désormais en compte la viscosité effective du fluide interstitiel, il est possible de déterminer les conséquences de l'adsorption sur la viscosité macroscopique attendue du mélange. Sur la Fig. 4.10, la viscosité relative (*i.e.* la viscosité macroscopique du mélange divisée par la viscosité du fluide interstitiel) est tracée en fonction du dosage initialement introduit. Nous pouvons observer que, lorsque l'adsorption est prise en compte, la viscosité relative est supérieure à la viscosité relative du mélange sans aucune correction d'adsorption. La viscosité relative n'est cependant pas constante comme dans le cas des mélanges eau/glycérol et diminue toujours avec le dosage en polymères.

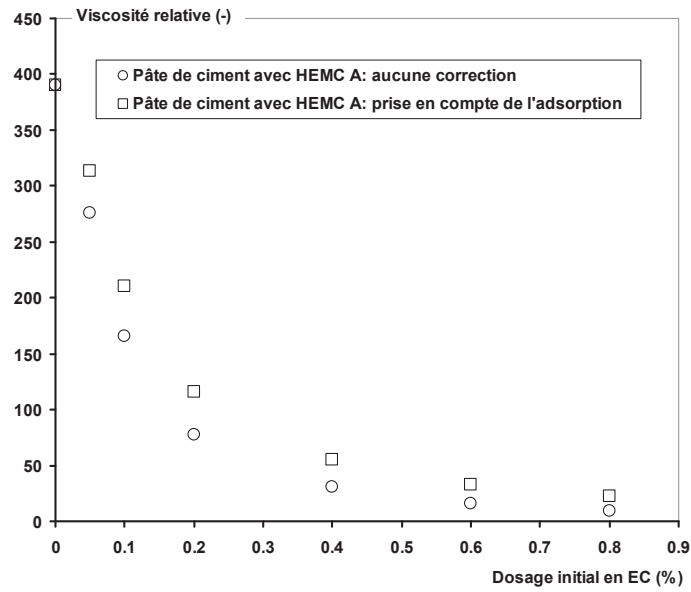


Figure 4.11. Viscosité relative de la pâte de ciment avec et sans prise en compte de l'adsorption en fonction de la quantité de polymères initialement introduits pour le HEMC A.

Nous traçons, sur la Fig. 4.12, le pourcentage de réduction de la viscosité macroscopique après adsorption par rapport à la viscosité macroscopique attendue en fonction du dosage en éthers initialement introduits pour le HEMC A.

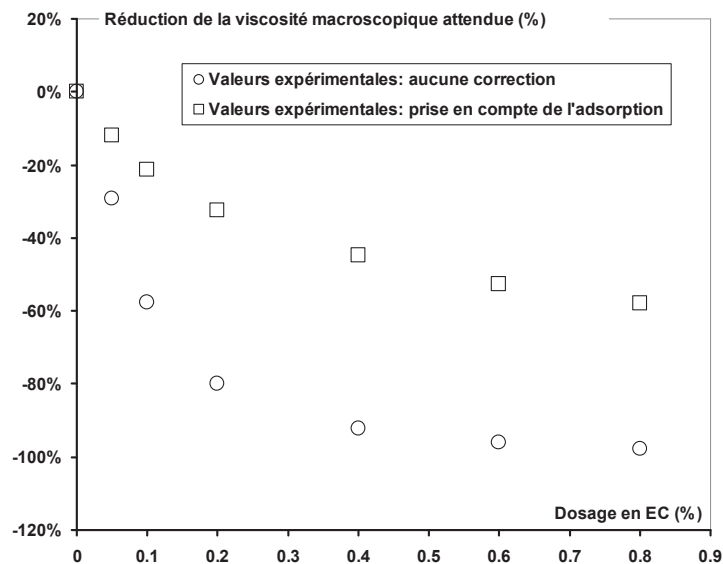


Figure 4.12. Réduction de la viscosité macroscopique attendue en fonction du dosage en éthers initialement introduits pour une pâte de ciment préparée avec le polymère HEMC A.

Nous pouvons voir sur la Fig. 4.12 que le fait de prendre en compte l'adsorption ne réduit que partiellement la différence entre l'effet des éthers de cellulose sur la solution interstitielle et l'effet des éthers de cellulose sur la viscosité macroscopique de

la pâte de ciment. Il est alors possible de conclure que l'adsorption des éthers de cellulose à la surface des grains de ciment, malgré ses conséquences importantes sur la rhéologie du mélange, n'est pas suffisante pour expliquer à elle seule, quantitativement, la différence observée sur la Fig. 4.7. Il est donc nécessaire de trouver l'origine d'une telle différence en s'appuyant sur d'autres explications.

4.6. Forces de contacts

Si nous reprenons l'Eq. (4.5), après avoir éliminé les effets de l'air entraîné et corrigé les effets de l'adsorption, il semble possible d'avancer que le nombre de contacts directs entre les particules de ciment présentes dans le système et/ou le coefficient de friction entre les grains de ciment sont réduits par la présence d'éthers de cellulose. Ces deux explications permettraient de diminuer la contribution des contacts $f_k(\phi)$ dans l'Eq. (4.5) et justifieraient le fait que la viscosité macroscopique mesurée soit plus faible que celle attendue.

Il est assez aisé de pouvoir concevoir comment les éthers de cellulose pourraient diminuer le coefficient de friction entre les grains de ciment. Etant donné qu'ils s'adsorbent à la surface des grains de ciment, les polymères peuvent transformer les contacts directs entre des surfaces minérales rugueuses et rigides en contacts directs entre polymères [18]. Il peut alors être présumé que la dissipation d'énergie associée à ces contacts « mous » entre polymères soit plus faible que la dissipation associée aux contacts rigides existants entre les surfaces minérales.

Nous pouvons alors nous attendre à ce que le polymère adsorbé soit capable de diminuer le coefficient de friction entre les grains de ciment. En partant de ce constat, le polymère HEMC E nous apporte des informations additionnelles. Il présente en effet un plateau d'adsorption (Cf. Fig. 4.13(b)). Si le coefficient de friction entre les grains était affecté par les éthers adsorbés, la viscosité relative (*i.e.* le rapport entre la viscosité macroscopique de la suspension et la viscosité du fluide interstitiel) serait constante au niveau du plateau où la quantité de polymères adsorbés est constante.

Cela n'est pas le cas comme le montre la Fig. 4.13. Après une diminution de la viscosité relative à des faibles dosages lorsque les quantités de polymères adsorbés et de polymères dans le fluide interstitiel augmentent, la viscosité relative de la pâte de ciment continue de décroître pour des dosages en éther correspondant au plateau.

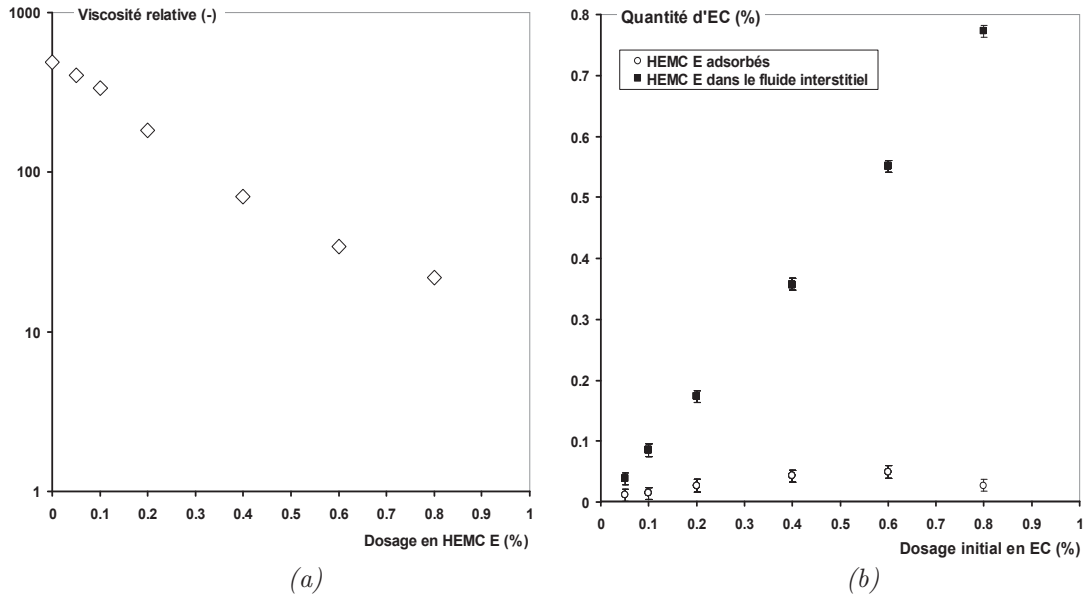


Figure 4.13. Viscosité et localisation du HEMC E dans la pâte de ciment. (a) Viscosité relative en fonction du dosage en éthers. (b) Quantité de polymères adsorbés et restant en solution en fonction du dosage en éthers initialement introduit.

Même si cette constatation ne permet pas d'éliminer totalement une éventuelle diminution du coefficient de friction, il est alors possible de conclure qu'un autre phénomène semble dominer et que ce n'est pas le polymère à la surface des grains qui permet une réduction de la viscosité du mélange mais le polymère restant en solution.

Ce polymère en solution semble être capable de réduire la contribution des contacts qu'il est possible d'identifier à l'aide de nos mesures expérimentales. D'une part, nous connaissons, une fois l'adsorption mesurée, la viscosité du fluide interstitiel contenant de l'éther μ_{0EC} ainsi que la viscosité du mélange avec éther de cellulose μ_{EC} . D'autre part, nous connaissons la viscosité du fluide interstitiel (*i.e.* celle de l'eau) pour la pâte de référence sans éthers de cellulose μ_{0Ref} ainsi que la viscosité de cette pâte μ_{Ref} . Nous pouvons écrire l'Eq. (4.5) pour le mélange avec éther de cellulose et pour la pâte de référence.

$$\mu_{Ref} = \mu_{0Ref} (1 - \phi/\phi_m)^{-q} (1 + f_k(\phi))_{Ref} \quad (4.7)$$

$$\mu_{EC} = \mu_{0EC} (1 - \phi/\phi_m)^{-q} (1 + f_k(\phi))_{EC} \quad (4.8)$$

La contribution relative des contacts peut alors être calculée à partir des différentes mesures viscosités. Elle s'écrit :

$$\frac{(1 + f_k(\phi))_{EC}}{(1 + f_k(\phi))_{Ref}} = \frac{\mu_{0Ref} \cdot \mu_{EC}}{\mu_{0CE} \cdot \mu_{Ref}} \quad (4.9)$$

Nous la traçons sur la Fig. 4.14 en fonction de la quantité d'éthers dans le fluide interstitiel pour les trois HEMC testés.

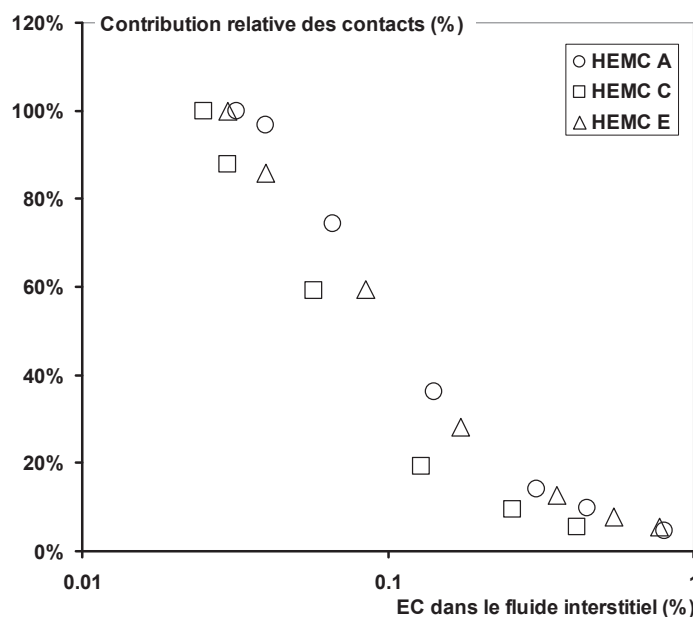


Figure 4.14. Contribution relative des contacts à la viscosité macroscopique en fonction de la quantité d'éthers de cellulose dans le fluide interstitiel.

Certains auteurs de la littérature suggèrent que des forces hydrodynamiques de lubrification peuvent réduire le nombre de contacts frictionnels directs dans le système [18]. Comme la force nécessaire pour extraire un liquide visqueux entre deux particules diverge lorsque la distance de séparation inter surfacique tend vers zéro, ces auteurs supposent que le nombre de contacts décroît lorsque la viscosité du fluide interstitiel augmente. Cependant, en considérant la Fig. 4.6, nous pouvons voir que, quelle que soit la viscosité du mélange eau-glycérol étudié, le rapport entre la viscosité macroscopique et la viscosité du fluide interstitiel est constant. Il peut être noté que la plage de valeur de viscosités du fluide interstitiel sur la Fig. 4.6 (*i.e.* de 10^{-3} Pa.s à environ 1 Pa.s) est comparable à la plage de valeurs de viscosités atteintes pour des dosages traditionnels en éthers dans l'industrie de la construction. Cela pourrait correspondre, par exemple, à des dosages en HEMC A de 0% à 1,3% en

solution. Cela signifie que les forces hydrodynamiques de lubrification ne sont pas une explication pertinente à la diminution du nombre de contacts mesurée ici.

Cette tentative d'explication n'étant pas concluante, il est nécessaire d'émettre une autre hypothèse. Nous suggérons alors que des forces répulsives de déplétion sont à l'origine de la réduction du nombre de contacts frictionnels entre les grains de ciment.

4.7. Forces de déplétion et éthers de cellulose dans la pâte de ciment

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au régime répulsif des forces de déplétion (Cf. Chapitre 1). Les forces répulsives, générées par les polymères situés dans l'interstice entre les particules, sont alors à l'origine d'une barrière d'énergie, dont l'intensité ΔG_{\max} est proportionnelle à $c^2 M_w$, avec c la concentration en polymère et M_w la masse molaire d'un éther donné [19] (Cf. Fig. 1.25). Si cette barrière énergétique est suffisante pour empêcher les contacts directs entre les particules de ciment et ainsi réduire leur contribution à la viscosité macroscopique du mélange, ces forces pourraient expliquer l'écart de viscosités relatives présentées sur les Fig. 4.7 et 4.8.

Sur la Fig. 4.15, nous supposons que la réduction de la viscosité relative mesurée sur l'ensemble des pâtes de ciment pour des dosages croissants en éthers est due à la réduction du nombre de contacts entre les grains de ciment (*i.e.* nous négligeons toute réduction potentielle du coefficient de friction due au polymère adsorbé). La contribution relative des contacts (*i.e.* le rapport entre la contribution de contact $1 + f_k(\phi)$ et la contribution des contacts de la pâte de ciment sans aucun éther) est alors tracée en fonction de $c^2 M_w$, pour les trois HEMC étudiés ici. Cette figure montre que l'effet de réduction du nombre de contacts semble être capturé par le paramètre $c^2 M_w$. Nous obtenons une courbe maîtresse qui ne dépend plus de la molécule considérée.

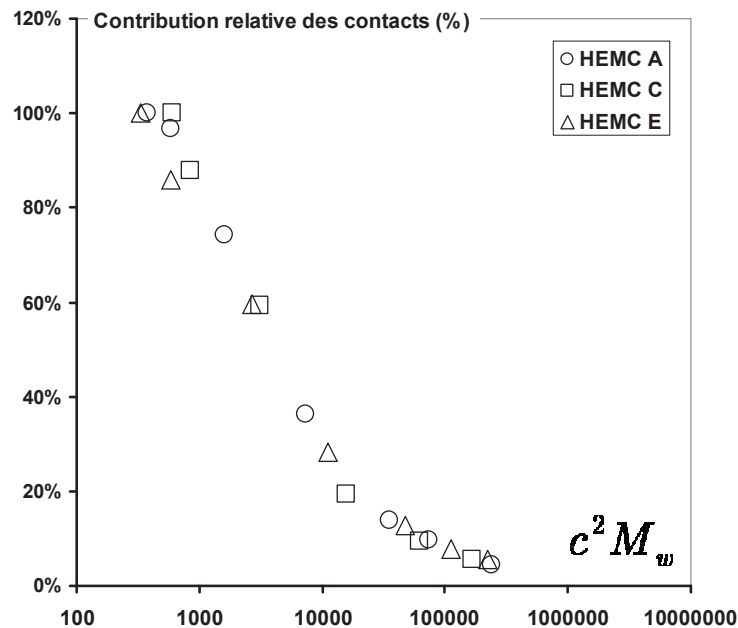


Figure 4.15. Contribution relative des contacts à la viscosité macroscopique en fonction de l'intensité de la barrière d'énergie due aux forces de déplétion répulsives.

La valeur critique de $c^2 M_w$ au-dessus de laquelle les forces de déplétion répulsives semblent être capables d'empêcher les contacts directs entre grains de ciment pour ces polymères est de l'ordre de quelques centaines de g/mol. Plusieurs auteurs [20-22] ont mesuré une stabilisation de déplétion pour des latex dans des suspensions de billes de polystyrène au dessus de valeurs situées entre 25 et 400 g/mol. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

Même si l'effet des éthers de cellulose adsorbés sur le coefficient de friction n'est pas mesurable, nous suggérons de nos mesures que les molécules d'éther restant dans la solution interstitielle génèrent des forces répulsives de déplétion entre les particules. Ces forces réduisent le nombre de contacts frictionnels directs entre les grains de ciment et réduisent ainsi la viscosité macroscopique de la pâte de ciment. Par leur présence, l'augmentation de viscosité du mélange qui devrait résulter de l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel est tempérée.

4.8. Conclusions du chapitre

L'effet des éthers de cellulose sur la viscosité d'une pâte de ciment peut être expliqué par deux phénomènes.

D'une part, l'adsorption des éthers de cellulose sur les grains de ciment engendre une diminution de la quantité de polymères dans le fluide interstitiel et, par conséquent, une diminution de la viscosité du fluide interstitiel. Cet effet n'est cependant pas suffisant pour expliquer l'effet des éthers de cellulose sur la pâte de ciment (Cf. Fig. 4.12).

Par ailleurs, nous suggérons ici que des forces de déplétion répulsives sont générées par les molécules de polymères non adsorbées. Ces forces empêchent l'apparition de contacts frictionnels directs entre les grains de ciment, réduisant ainsi la dissipation d'énergie dans le système et la viscosité macroscopique.

Enfin, il semble exister une courbe maîtresse corrélant la masse molaire, la quantité de polymères présents dans la solution interstitielle (*i.e.* polymères non adsorbés) et la réduction de la contribution des contacts à la viscosité macroscopique du mélange.

4.9. Retour sur l'application

Nous avons suggéré, à partir de la Fig. 4.15, que les forces répulsives de déplétion étaient à l'origine de la diminution de la viscosité relative de la pâte de ciment contenant des éthers de cellulose.

Manifestement, il semble exister une courbe maîtresse corrélant un paramètre moléculaire (la masse molaire), un paramètre de formulation (le dosage dans le fluide interstitiel) et un paramètre lié à la mise en œuvre (la diminution de la viscosité relative). Cette courbe maîtresse apparaît comme un élément essentiel pour la pratique industrielle. Elle permet de corréler le DS (paramètre moléculaire conditionnant l'adsorption des éthers de cellulose et donc le dosage dans le fluide interstitiel (Cf. Chapitre 2) et la masse molaire d'un éther donné avec ses conséquences sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment. Elle établit un lien direct entre la capacité d'adsorption de l'éther et la contribution des contacts qui détermine la viscosité d'une pâte de ciment.

Il est par ailleurs nécessaire de garder ici à l'esprit que la diminution du nombre de contacts directs dans le système rend possible une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel en vue d'accroître la stabilité du mélange et sa capacité à retenir l'eau sans augmenter, proportionnellement, la viscosité macroscopique du matériau cimentaire.

Par conséquent, la rétention d'eau est améliorée plus que la facilité de lissage du produit n'est réduite. Cependant, dans le cas des éthers de cellulose, nos résultats montrent que l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel de façon à améliorer la rétention d'eau se fera, malgré la réduction de la contribution des contacts, au prix d'une augmentation de la viscosité macroscopique du mélange.

Tableau 4.1. Influence de l'augmentation du dosage en éthers, de la masse molaire et du DS sur les propriétés finales du mortier monocouche.

| Propriété | Augmentation du dosage en EC | Augmentation de la masse molaire | Augmentation du DS |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| Rétention d'eau | ⊕ | ⊕ | ⊕ |
| Capacité d'adhésion | ⊕ | ⊕ | ⊖ |
| Résistance à l'affaissement | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Caractère collant | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Vitesse de prise | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Durée pratique de l'utilisation | ⊕ | ⊕ | ⊖ |
| Facilité de lissage | ⊖ | ⊖ | ⊖ |

- ⊕ Impact positif sur la propriété
 ⊖ Impact négatif sur la propriété

4.10. Références du chapitre

- [1] Nguyen Q.D., Boger D.V. (1985), *Direct yield stress measurement with the Vane method*, Journal of rheology, vol. 29 (3), pp. 335-347.
- [2] Roussel N., Lemaître A., Flatt R.J., Coussot P. (2010), *Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art*, Cement and Concrete Research, vol. 40, pp. 77-84.
- [3] Flatt R.J. (2004), *Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*, Materials and Structures, vol. 27, pp. 289-300.
- [4] Lemaître A., Roux J.N., Chevoir F. (2010), *What do dry granular flows tell us about rheology of dense suspensions?*, Rheologica Acta, vol. 48, pp. 925-942.

- [5] Ovarlez, G., Bertrand, F., Rodts, S. (2006), *Local determination of the constitutive law of a dense suspension of non colloidal particles through magnetic resonance imaging*, Journal of Rheology, vol. 50, pp. 259-292.
- [6] Krieger I.M., Dougherty T.J. (1959), *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, Transactions of the Society of Rheology, vol. 3, pp. 137-152.
- [7] Mills P., Snabre P. (1995), *Rheology and structure of concentrated suspensions of hard spheres. Shear induced particle migration*, Journal de Physique II, vol. 5, pp. 1597-1608.
- [8] Mansoutre S., Colombet P., Van Damme H. (1999), *Water retention and granular rheological behavior of fresh C₃S paste as a function of concentration*, Cement and Concrete Research, vol. 29 (9), pp. 1441-1453.
- [9] Struble L., Sun G.K. (1995), *Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration*, Advanced Cement Based Materials, vol. 2, pp. 62-69.
- [10] Ten Brinke A.J.W., Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland G.C. (2007), *Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions, Part I: Pure components*, Soft Matter, vol. 3, pp. 1145-1162.
- [11] Bullard J.W., Garboczi E.J. (2006), *A model investigation of the influence of particle shape on portland cement hydration*, Cement and Concrete Research, vol. 36 (6), pp. 1007-1015.
- [12] NF EN 413-2. (2006), *Ciment à maçonner - Partie 2 : méthodes d'essais (indice de classement : P15-102-2)*.
- [13] Rust A.C., Manga M. (2002), *Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 104, pp. 53-63.
- [14] Pourchez J., Ruot B., Debayle J., Pourchez E., Grosseau P. (2010), *Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 242-252.
- [15] Dewey J.M (1947), *The elastic constants of materials loaded with non rigid fillers*, Journal of Applied Physics, vol. 18, pp. 578-581.
- [16] Feys D., Roussel N., Verhoeven R., De Schutter G. (2009), *Influence of air bubbles size and volume fraction on rheology of concrete*, RILEM international Symposium on Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, pp. 19-21, Reykjavik, Iceland.
- [17] Clasen C., Kulicke W.-M. (2001), *Determination of visco-elastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*, Progress in Polymer Science, vol. 26, pp. 1839-1919.
- [18] Lombois-Burger H., Colombet P., Halary J.L., Van Damme H. (2008), *On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 1306-1314.

- [19] Feigin R.I., Napper D.H. (1980), *Depletion stabilization and depletion flocculation*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 75, pp. 525–541.
- [20] Li-in-on F. K. R., Vincent B., Waite F. A. (1975), *Stability of Sterically Stabilised Dispersions at High Polymer Concentrations*, Colloid Dispersions and Micellar Behavior, Ed. American Chemical Society, vol. 9, pp. 165-172.
- [21] Cowell C., Li-in-on R., Vincent B. (1978), *Reversible Flocculation of Sterically Stabilised Dispersions*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, vol. 74, pp. 337-347.
- [22] Vincent B. (1974), *The effect of adsorbed polymers on dispersion stability*, Advances in Colloid and Interface Science, vol. 4, pp. 193-277.

Conclusion générale

Nous avons choisi, dans l'optique de mieux comprendre le rôle joué par les éthers de cellulose dans les mortiers monocouches, d'utiliser la rhéométrie pour identifier l'influence que peuvent avoir ces molécules sur la viscosité du fluide interstitiel d'une pâte de ciment, sur son seuil d'écoulement, sur sa déformation critique et sur sa viscosité. Nous avons ensuite développé les protocoles et l'analyse associée nous permettant, à partir de mesures macroscopiques, d'affiner notre compréhension des mécanismes d'action de ces molécules à une échelle microscopique.

Nous avons ainsi tout d'abord étudié l'influence de l'ajout d'éthers sur la viscosité du fluide interstitiel d'une suspension cimentaire. Nous avons séparé le problème en deux aspects en étudiant, d'une part, l'influence du dosage et des paramètres moléculaires de l'éther sur la viscosité d'une solution de polymère et, d'autre part, l'influence de l'adsorption de l'éther à la surface des grains de ciment sur le dosage réel résiduel d'éther dans la solution interstitielle.

Nos résultats ont mis en évidence une concentration critique de transition entre un régime dilué et un régime semi dilué.

En dessous de cette concentration, le comportement de la solution est Newtonien et ne dépend pas des substitutions de l'éther. Seule la masse molaire joue un rôle. Par ailleurs, l'introduction de calcium, l'augmentation de pH ou la présence d'autres espèces ioniques liées à la dissolution partielle du ciment ne modifie pas le comportement rhéologique.

Au dessus de cette concentration, le comportement de la solution devient rhéofluidifiant, signe de l'apparition d'interactions inter moléculaires. Le caractère associatif lié aux paramètres de substitution influence alors la viscosité du système. Cette influence augmente avec le dosage. Par ailleurs, l'introduction de calcium, l'augmentation de pH ou la présence d'autres espèces ioniques liées à la dissolution partielle du ciment peut alors modifier le comportement rhéologique. Cette influence

est cependant réduite. Un très faible seuil d'écoulement peut être détecté mais la viscosité des solutions est similaire.

Dans une deuxième partie, nous avons mesuré l'adsorption des éthers de cellulose sur les grains de ciment. Nous avons pu montrer que cette adsorption était, pour la majorité des polymères testés, proportionnelle, à la quantité de polymère en solution. Par ailleurs, cette adsorption semble être influencée principalement par le paramètre DS des éthers. Nos résultats suggèrent que les substitutions qui transforment la cellulose en HEMC ou HPMC diminuent la polarité de la molécule mais la rendent soluble. Elle devient donc capable, après hydrolyse, de s'adsorber sur les surface des grains de ciment. En augmentant le DS, cependant, polarité et adsorption diminuent.

Nous avons ensuite étudié l'effet des éthers de cellulose sur le seuil d'écoulement et la déformation critique de pâtes de ciment.

Après avoir développé un protocole rhéométrique adapté à notre étude, nous avons pu montrer que l'adsorption du polymère à la surface des grains semble ralentir le processus de germination-croissance des silicates de calcium en accord avec les théories existantes sur l'effet retardateur des éthers de cellulose.

Par ailleurs, nous avons pu constater la disparition du réseau d'interactions attractives de van der Waals. Nous avons suggéré deux origines possibles à cette disparition : les éthers adsorbés pourraient générer une répulsion stérique entre les grains de ciment ou les éthers restant en solution pourraient générer des forces de déplétion répulsives.

Enfin, nous avons pu étudier l'apparition, au sein de la pâte, d'un autre réseau d'interactions. Nos résultats, leur analyse ainsi que la corrélation entre contrainte seuil et quantité de polymère adsorbé et l'adéquation entre le déplacement relatif des grains et la longueur des chaînes de polymère nous ont permis de suggérer que les interactions impliquées étaient de type « bridging ».

Enfin, nous avons étudié l'effet des éthers de cellulose sur la viscosité d'une pâte de ciment.

Nous avons montré que l'augmentation de la viscosité du ménage, contrairement à ce qu'il était possible d'anticiper, n'était pas proportionnelle à l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel.

Nous avons alors suggéré que cet écart était lié à l'apparition de forces de déplétion répulsives générées par les molécules de polymères non adsorbées. Ces forces diminuent la contribution des contacts frictionnels directs entre les grains de ciment, réduisant ainsi la dissipation d'énergie dans le système et la viscosité macroscopique.

Retour sur l'application

Nos résultats suggèrent tout d'abord que, dans la majorité des formulations de mortier monocouche, les dosages d'éthers utilisés permettent de considérer que la solution interstitielle reste dans un régime dilué. La masse molaire du polymère, sa nature (HEMC ou HPMC) et son dosage conditionnent, seuls, l'effet du polymère sur la viscosité du fluide interstitiel. Le paramètre DS intervient tout de même indirectement en influençant fortement l'adsorption du polymère sur les grains de ciment dictant ainsi le dosage résiduel de polymère dans le fluide interstitiel. Nous avons proposé une relation empirique à partir de nos mesures permettant de quantifier approximativement la quantité d'éther adsorbé.

Nous avons alors pu déduire que, pour améliorer la rétention d'eau d'un mortier mono couche, il était possible d'augmenter le dosage ou la masse molaire du polymère. Il était aussi possible d'augmenter le DS pour diminuer l'adsorption et augmenter la quantité de polymère présent dans le fluide interstitiel.

Nos résultats montrent, par ailleurs, que le seuil d'écoulement d'un mortier monocouche augmente lorsque la masse molaire de l'éther ajouté au mélange augmente. Ce seuil augmente aussi si la capacité du polymère à s'adsorber sur les grains de ciment augmente, c'est-à-dire si son DS diminue. Il est donc possible de conclure que l'utilisation d'éthers à forte masse molaire et à faible DS permet d'améliorer la **capacité d'adhésion** du mortier à la paroi verticale, les autres paramètres de formulation étant conservés constants. Cependant, comme nous l'avons montré, l'utilisation d'éthers de forte masse molaire augmente la déformation critique du système. Il peut être anticipé que, même si le matériau adhère à la paroi, il pourrait se déformer fortement sous l'effet de son propre poids. La **résistance à l'affaissement** du matériau diminue ainsi lorsque la masse molaire augmente. Il peut aussi être anticipé, à partir de nos mesures, qu'un système contenant des éthers de forte masse molaire avec une déformation critique élevée avant écoulement sera particulièrement collant et pourrait générer des difficultés lors de la séparation de l'outil de lissage du matériau sur le mur. De plus, nous avons pu mesurer que la germination-croissance des silicates de calcium entre les grains était ralentie par l'addition d'éthers dans le système. La part d'éthers adsorbés semble être majoritairement à l'origine de ce ralentissement. Nous pouvons donc anticiper que la **vitesse de prise** diminue lorsque le DS diminue et que la masse molaire augmente alors que la **durée pratique d'utilisation** du produit augmente.

Nous avons suggéré que les forces répulsives de déplétion étaient à l'origine de la diminution de la viscosité relative de la pâte de ciment contenant des éthers de cellulose. Manifestement, il semble exister une courbe maîtresse corrélant un paramètre moléculaire (la masse molaire), un paramètre de formulation (le dosage dans le fluide interstitiel) et un paramètre lié à la mise en œuvre (la diminution de la viscosité relative). Cette courbe maîtresse permet de corréliser le DS (paramètre moléculaire conditionnant l'adsorption des éthers de cellulose et donc le dosage dans le fluide interstitiel) et la masse molaire d'un éther donné avec ses conséquences sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment. Elle établit un lien direct entre la capacité d'adsorption de l'éther, la masse molaire de l'éther et la contribution des contacts qui détermine la viscosité d'une pâte de ciment.

Il est par ailleurs nécessaire de garder à l'esprit que la diminution du nombre de contacts directs dans le système rend possible une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel en vue d'améliorer la rétention d'eau sans augmenter, proportionnellement, la viscosité macroscopique du matériau cimentaire. Par conséquent, la rétention d'eau est améliorée plus que la fluidité du produit n'est réduite.

Cependant, dans le cas des éthers de cellulose, nos résultats montrent que l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel de façon à améliorer la rétention d'eau se fera, malgré la réduction de la contribution des contacts, au prix d'une augmentation de la viscosité macroscopique du mélange.

L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau conclusif ci-dessous. Il peut être noté qu'il n'existe pas de molécule d'éther de cellulose idéale. Un équilibre se doit donc d'être trouvé, pour une formulation de mortier monocouche donné, permettant d'atteindre les spécifications du produit. Nous espérons que les résultats obtenus dans ce travail pourront permettre d'atteindre cet équilibre de façon rationnelle et ainsi faciliter le processus de formulation des mortiers monocouches.

| Propriété | Augmentation du dosage en EC | Augmentation de la masse molaire | Augmentation du DS |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| Rétention d'eau | ⊕ | ⊕ | ⊕ |
| Capacité d'adhésion | ⊕ | ⊕ | ⊖ |
| Résistance à l'affaissement | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Caractère collant | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Vitesse de prise | ⊖ | ⊖ | ⊕ |
| Durée pratique de l'utilisation | ⊕ | ⊕ | ⊖ |
| Facilité de lissage | ⊖ | ⊖ | ⊖ |

⊕ Impact positif sur la propriété

⊖ Impact négatif sur la propriété

Bibliographie générale

Asakura, S., Oosawa F. (1954), *On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules*, Journal of Chemical Physics, vol. 22, pp. 1255-1256.

Banfill P.F.G. (1979), *A discussion of the paper "Rheological properties of cement mixes" by M. Daimon and D.M. Roy*, Cement and Concrete Research, vol. 9, pp. 795-798.

Baravian C., Lalante A., Parker A. (2002), *Vane rheometry with a large, finite gap*, Applied Rheology, vol. 12, pp. 81-87.

Barnes H.A., Nguyen Q.D. (2001), *Rotating vane rheometry - a review*, J Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol 18, pp. 1-14.

Barnes, H.A. (1997), *Thixotropy - a review*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 70, pp. 1-33.

Barral Q., Ovarlez G., Chateau X., Boujlel J., Rabideau B., Coussot P. (2010), *Adhesion of yield stress fluids*, Soft Matter, vol. 6, pp. 1343-1351.

Baumann R., Scharlemann S., Neubauer J. (2010), *Controlling the application performance of cement renders with cellulose ethers*, ZKG International, vol. 4, pp. 68-75.

Biggs S., Habgood M., Jameson G.J, Yan Y.D. (2000), *Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism*, Chemical Engineering Journal, vol. 80 (1-3), pp. 13-22.

Bonen D., Sarkar S. L. (1995), *The superplasticizer adsorption capacity of cement paste, pore solution composition, and parameters affecting flow loss*, Cement and Concrete Research, vol. 25, pp. 1423-1434.

- Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant J.B (1999), *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data*, Journal of Rheology, vol. 43, pp. 415-433.
- Bullard J.W., Garboczi E.J. (2006), *A model investigation of the influence of particle shape on portland cement hydration*, Cement and Concrete Research, vol. 36 (6), pp. 1007-1015.
- Butt H.J., Graf K., Kappl M. (2006), *Physics and Chemistry of Interfaces*, Ed. Wiley.
- Chateau X., Ovarlez G., Trung K.L. (2008), *Homogenization approach to the behavior of suspensions of non colloidal particles in yield stress fluids*, Journal of Rheology, vol. 52, pp. 489–506.
- Cheng D.C.-H., Evans F. (1965), *Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids*, British Journal of Applied Physics, vol. 16, pp. 1599–1617.
- Chiocchio G., Paolini A.E., (1985), *Optimum time for adding superplasticizers to Portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 15, pp. 901-908.
- Clasen C., Kulicke W.-M., (2001), *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*, Progress in Polymer Science, vol. 26 (9), pp. 1839-1919.
- Coussot P. (2005), *Rheometry of pastes, suspensions and granular materials*, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- Coussot P., Ancey C. (1999), *Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes*, Physical Review E, pp. 4445-4457
- Cowell C., Li-in-on R., Vincent B. (1978), *Reversible Flocculation of Sterically Stabilised Dispersions*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, vol. 74, pp. 337-347.
- Crössmann F., Klaus W. (1974), *Wasserlösliche celluloseäther im spiegel der anwendungstechnik*, HOECHST, vol. 8, pp. 875–878.
- De Larrard, F. (1999), *Concrete mixture proportioning*, Ed. E & FN Spon, London.
- Dewey J.M (1947), *The elastic constants of materials loaded with non rigid fillers*, Journal of Applied Physics, vol. 18, pp. 578-581.
- Dickinson E., Eriksson L. (1991), *Particle flocculation by adsorbing polymers*, Advances in Colloid Interface Science, vol. 34, pp. 1-29.
- Dodson V.H., Farkas E. (1964), *Delayed additions of set retarding admixtures to Portland cement concrete*, In: ASTM Proceedings, pp. 816-829.

Données Dow[®]

Données Dow[®]: fiches produits

Dow[®]: Rapports scientifiques internes.

Esquenet C., (2003), *Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble

Estellé P., Lanos C., Perrot A., Amziane S. (2008), *Processing the vane shear flow data from Couette analogy*, Applied Rheology, vol. 18, pp. 34037-34481.

Fall A., Lemaître A., Bertrand F., Bonn D. Ovarlez G. (2011), *Continuous and discontinuous shear thickening in granular suspension*, soumis dans Physical Review Letters.

Famy C., Scrivener K., Crumbie A.K. (2002), *What causes differences of C-S-H grey level in backscattered electron images ?*, Cement and Concrete Research, vol. 32 (9), pp. 1465-1471

Feigin R.I., Napper D.H. (1980), *Depletion stabilization and depletion flocculation*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 75, pp. 525-541.

Fernon V. (1994), *Etude de nouveaux solides lamellaires obtenus par coprécipitation d'hydrate aluminocalcique et de sulfonates aromatiques*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Fernon V., Vichot A., Goanvic N., Colombet P., Corazza F., Costa U. (1997), *Interaction between portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates*, In: Malhotra V.M., Ed. 5th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Roma, Italy.

Feys D., Roussel N., Verhoeven R., De Schutter G. (2009), *Influence of air bubbles size and volume fraction on rheology of concrete*, RILEM international Symposium on Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, pp. 19-21, Reykjavik, Iceland.

Flatt R.J. (2004), *Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*, Materials and Structures, vol. 27, pp. 289–300.

Flatt R.J., (2004), *Dispersion forces in cement suspensions*, Cement and Concrete Research, vol. 34, pp. 399–408.

Flatt R.J., Bowen P. (2003), *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, pp. 781–791.

- Flatt R.J., Bowen P. (2007), *Yield stress of multimodal powder suspensions : An extension of the YODEL (Yield stress mODEL)*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 90 (4), pp. 1038-1044.
- Flatt R.J., Houst Y.F. (2001), *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplastizers*, Cement and Concrete Research, vol. 31, pp. 1169-1176.
- Flatt R.J., Zimmermann J., Hampel C., Kurz C., Schober I., Plassard C., Lesniewska E. (2009), *The role of adsorption energy in the sulphate-polycarboxylate competition*, In: Holland T.C., Gupta P.R., Malhotra V. M., Ed. 9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville, Spain.
- Francis C.V. (1953), "Sodium carboxymethyl-cellulose (CMC). Determination of the degree of substitution and active agent", Analytical Chemistry, vol. 25, pp. 941-943
- Gallucci E, Mathur P., Scrivener K. (2008), *Microstructural studies of early age hydration of OPC using TEM*, 12th International Congress on the Chemistry of Cement.
- Garrault S., Nonat A. (1999), *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, Journal of Crystal Growth, vol. 200 (3-4), pp. 565-574.
- Garrault S., Nonat A. (2001), *Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations*, Langmuir, vol. 17, pp. 8131-8138.
- Giraudeau C., D'Espinasse de Lacaille J.-B., Souguir Z., Nonat A., Flatt R.J. (2009), *Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, pp. 2471-2488.
- Giraudeau-Lenain C. (2009), *Interactions organo-aluminates dans les ciments. Interaction de polyméthacrylates-g-PEO dans l'hydrocalumite*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- Graessley W.W., Hazelton R., Lindeman R. (1967), *Shear rate dependence of viscosity in concentrated solutions of narrow distribution polystyrene*, Transaction of the Society of Rheology, vol. 11, pp. 267-285
- Jarny S., Roussel N., Le Roy R., Coussot P. (2008), *Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 16-623.

- Jarny S., Roussel N., Rodts S., Bertrand F., Le Roy R., Coussot P. (2005), *Rheological behavior of cement pastes from MRI Velocimetry*, Cement and Concrete Research, vol. 35, pp. 1873-1881.
- Jenni A., Zurbriggen, Holzer L., Herwegh M. (2006), *Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage*, Cement and Concrete Research, vol. 36 (1), pp. 79-90.
- Jolicoeur C., Simard M. (1998), *Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physicochemical concepts*, Cement and Concrete Composites, vol. 20, pp. 87-101.
- Jones R.A.L., Richards R.W. (1999), *Polymers at surfaces and interfaces*, Ed. Cambridge University press.
- Jönsson B., Wennerström H., Nonat A., Cabanne B. (2004), *Onset of cohesion in cement paste*. Langmuir, vol 20, pp. 6702-6708.
- Khayat K.H. (1998), *Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials*, Cement and Concrete Research, vol. 20, pp. 171-188.
- Kjeldsen A.M., Flatt R.J., Bergström L. (2006), *Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions*, Cement and Concrete Research, vol. 36, pp. 1231-1239.
- Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. (1998), *Etherification of cellulose*, In: Comprehensive Cellulose Chemistry, vol. 2, pp. 207-248, Ed. Wiley-VCH.
- Kniewske R., Kulicke W-M. (1983), *Study on the molecular weight dependence of dilute properties of narrowly distributed polystyrene in toluene and in the unperturbed state*, Makromolekulare Chemie, vol. 84, pp. 2173-2186.
- Krieger I.M., Dougherty T.J. (1959), *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, Transactions of the Society of Rheology, vol. 3, pp. 137-152.
- Kulicke W.-M, Clasen C. (2004), *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*, Springer, Berlin, Germany.
- Kulicke W-M., Griebel T., Bouldin M. (1991), *Description and forecast of rheological characteristics of semi-dilute polymer solutions as a function of the molecular weight, concentration and solvent quality*, Polymer News, vol. 16, pp. 39-48

- Labbez C., et al. (2007), *Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate*. Journal of Colloid and Interface Science, Elkin 06, International Electrokinetics Conference, Nancy, France, vol. 309 (2), pp. 303-307.
- Langmuir I. (1916), *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: solids*, Journal of American Chemical Society, vol. 38, pp. 2221-95.
- Lemaître A., Roux J.N., Chevoir F. (2010), *What do dry granular flows tell us about rheology of dense suspensions ?*, Rheologica Acta, vol. 48, pp. 925-942.
- Li-in-on F. K. R., Vincent B., Waite F. A. (1975), *Stability of Sterically Stabilised Dispersions at High Polymer Concentrations*, Colloid Dispersions and Micellar Behavior, Ed. American Chemical Society, vol. 9, pp. 165-172.
- Lombois-Burger H., Colombet P., Halary J.L., Van Damme H. (2008), *On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 1306-1314.
- Lootens D., Van Damme H., Hébraud P. (2003), *Giant stress fluctuations at the jamming transition*, Physical Review Letters, vol. 90, 178301.
- Louis A.A., Allahyarov E., Löwen H., Roth R. (2002), *Effective forces in colloidal mixtures: From depletion attraction to accumulation repulsion*, Physical Review E, vol. 65 (6), 061407.
- Mahaut F., Mokeddem S., Chateau X., Roussel N., Ovarlez G. (2008), *Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 1276–1285.
- Mansoutre S., Colombet P., Van Damme H. (1999), *Water retention and granular rheological behavior of fresh C_3S paste as a function of concentration*, Cement and Concrete Research, vol. 29 (9), pp. 1441-1453.
- Mao Y., Cates M.E., Lekkerkerker (1995), *Depletion force in colloidal system*, Physica A, vol. 222, pp. 10-24.
- Martinie L., Rossi P., Roussel R. (2010), *Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 226-234
- Mills P., Snabre P. (1995), *Rheology and structure of concentrated suspensions of hard spheres. Shear induced particle migration*, Journal de Physique II, vol. 5, pp. 1597–1608.

- Mühle K. (1987), *The effect of mechanical forces on adhesive strength in bridging flocculation*, Colloids and Surfaces, vol. 22 (2), pp. 237-248.
- Müller I. (2006), *Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration*, Thèse de doctorat, Université de Karlsruhe.
- Nachbaur L., Mutin J.C., Nonat A., Choplin L. (2001), *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*, Cement and Concrete Research, vol. 31, pp. 183-192.
- Nachbaur L., Nkinamubanzi P.C., Nonat A., Mutin J.C. (1998), *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration* Journal of Colloid and Interface Science, vol. 202 (2), pp. 261-268.
- Neubauer C.M., Yang M., Jennings H.M. (1998), *Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions: effects of admixtures*, Advanced cement based materials, vol. 8, pp. 17– 27.
- NF EN 413-2. (2006), *Ciment à maçonner - Partie 2 : méthodes d'essais (indice de classement : P15-102-2)*.
- NF P 15-201 (DTU 26.1), *Enduits aux mortiers de ciments, de chaux et de mélange plâtre et chaux*, Travaux d'enduits de mortiers, CSTB.
- Nguyen Q.D., Boger D.V. (1985), *Direct yield stress measurement with the Vane method*, Journal of rheology, vol. 29 (3), pp. 335-347.
- Nonat, A. (2004), *The structure and stoichiometry of C-S-H*, Cement and Concrete Research, vol. 34 (9), pp. 1521-1528.
- Ovarlez, G., Bertrand, F., Rodts, S. (2006), *Local determination of the constitutive law of a dense suspension of non colloidal particles through magnetic resonance imaging*, Journal of Rheology, vol. 50, pp. 259-292.
- Pellenq R.J.-M., Lequeux N, Van Damme H. (2008), *Engineering the bonding scheme in C-S-H: The iono-covalent framework*, Cement and Concrete Research, vol. 38 (2), pp. 159-174.
- Peschard A., Govin A, Grosseau P., Guilhot B., Guyonnet R. (2004), *Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages*, Cement and Concrete Research, vol. 34 (11), pp. 2153-2158.
- Plank J., Dai Z., Andres P.R. (2006), *Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides*, Materials Letters, vol. 60, pp. 3614-3617.

- Plank J., Keller H., Andres P.R., Zhimin D. (2006), *Novel organo-mineral phases obtained by intercalation of maleic anhydride-allyl ether copolymers into layered calcium aluminate hydrates*, Inorganic Chimica Acta, vol. 359, pp. 4901-4908.
- Pourchez J. (2006), *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne.
- Pourchez J., Grosseau P., Ruot B. (2010), *Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 179-188.
- Pourchez J., Grosseau P., Guyonnet R. Ruot B., (2006), *HEC influence on cement hydration measured by conductometry*, Cement and Concrete Research, vol. 36 (9), pp. 1777-1780
- Pourchez J., Ruot B., Debayle J., Pourchez E., Grosseau P. (2010), *Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (2), pp. 242-252.
- Richardson S., Gorton L., (2003). *Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives*, Analytica Chimica Acta, vol. 497, pp. 27-65.
- Richardson, I.G. (1999), *The nature of C-S-H in hardened cements*, Cement and Concrete Research, vol. 29 (8), pp. 1131-1147.
- Roussel N. (2005), *Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 35 (9) pp. 1656-1664.
- Roussel N. (2006), *A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications*, Cement and Concrete Research, vol. 36, pp. 1797-1806.
- Roussel N., Le Roy R., Coussot P. (2004), *Thixotropy modelling at local and macroscopic scales*, Journal of Non-newtonian Fluid mechanics, vol. 117, pp. 85-95.
- Roussel N., Lemaître A., Flatt R.J., Coussot P. (2010), *Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art*, Cement and Concrete Research, vol. 40, pp. 77-84.
- Roussel N., Ovarlez G., Garrault S., Brumaud C. (2011), *The origins of thixotropy of fresh cement pastes*, soumis dans Cement and Concrete Research.

- Rust A.C., Manga M. (2002), *Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 104, pp. 53–63.
- Saak A.W., Jennings H.M. Shah S.P. (2001), *The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste*, Cement and Concrete Research, vol. 3, pp. 205-212.
- Serpe M.J., Rivera M., Kersey F.R., Clark R.L., Craig S.L. (2008), *Time and distance dependence of reversible polymer bridging followed by single-molecule force spectroscopy*, Langmuir, vol. 24, pp. 4738-4742.
- Silva D., Roman H., Gleize P. (2002), *Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement*, Cement and Concrete Research, vol. 32 (9), pp. 1383-1390.
- Struble L., Sun G.K. (1995), *Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration*, Advanced Cement Based Materials, vol. 2, pp. 62-69.
- Su Z., Sujata K., Bijen J.M.J.M., Jennings H. M., Fraaij A.L.A. (1996), *The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration*, Advanced Cement Based Materials, vol. 3 (3-4), pp. 87-93.
- Swenson J., Smalley M.V., Hatharasinghe H.L.M. (1998), *Mechanism and strength of polymer bridging flocculation*, Physical Review Letters, vol. 81 (26), pp. 5840-5843
- Swenson J., Smalley M.V., Hatharasinghe H.L.M. (1999), *Structure of bridging polymers*, Journal of Chemical Physics, vol. 110 (19), pp. 9750-9756.
- Taylor H.F.W. (1990), *Cement chemistry*, Ed. London Academic Press.
- Ten Brinke A.J.W., Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland G.C. (2007), *Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions, Part I: Pure components*, Soft Matter, vol. 3, pp. 1145–1162.
- Terasse-Viallis H., Nonat A., Petit J.C. (2001), *Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 244, pp. 58-65.
- Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S. (1995), *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*, Cement and Concrete Research, vol. 25, pp. 353-364.
- Vandamme M., Ulm F.-J., Fonollosa P. (2010), *Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions*, Cement and Concrete Research, vol. 40 (1), pp. 14-26.

- Vincent B. (1974), *The effect of adsorbed polymers on dispersion stability*, Advances in Colloid and Interface Science, vol. 4, pp. 193-277.
- Vivian H., Taplin J. (1962), *Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete*, Proceeding of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cements, vol. 7, pp. 909-926.
- Winnefeld F., (2008), *Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers*, ZKG International, vol. 61, pp. 68-77.
- Yamada K., Hanehara S. (2001), *Interaction mechanism of cement and superplasticizers – The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase*, Concrete Science and Engineering, vol. 3, pp. 135-145
- Yamine J., Chaouche M., Guerin M., Moranville M., Roussel N. (2008), *From ordinary rheology concrete to self compacting concrete : a transition between frictional and hydrodynamic interactions*, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 890-896.
- Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M. (1997), *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions*, Advanced Cement Based Materials, vol. 5, pp. 1-7.
- Yoshioka K., Sakai E., Daimon M., Kitahar A. (1997), *Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers in concrete*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 80 (10), pp. 2667–2671.
- Young J. (1972), *A review of the mechanism of set retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures*, Cement and Concrete Research, vol. 2, pp. 415-433.
- Zimmermann J., Hampel C., Kurz C., Frunz L., Flatt R.J. (2009), *Effect of polymer structure on the sulphate-polycarboxylate competition*, In: Holland T.C., Gupta P.R., Malhotra V. M., Ed. 9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 2009 Seville, Spain.
- Zukoski C.F. (1995), *Particles and suspensions in chemical engineering: Accomplishments and prospects*, Chemical Engineering Science, vol. 50 (24), pp. 4073-4079.

Liste des figures

Chapitre 1

| | |
|--|----|
| Figure 1.1. Mise en œuvre du mortier monocouche. (a) Machine à projeter. (b) Introduction du mortier en poudre. (c) Projection par passes successives | 9 |
| Figure 1.2. Exemples de problèmes d'adhésion du mortier au mur..... | 10 |
| Figure 1.3. Exemples de problèmes d'affaissement du mortier..... | 11 |
| Figure 1.4. Exemple du caractère collant d'un mortier monocouche | 11 |
| Figure 1.5. Lissage d'un mortier monocouche..... | 12 |
| Figure 1.6. Essai de rétention d'eau sur mortier frais..... | 13 |
| Figure 1.7. Rhéogrammes en contrainte (a) et en viscosité (b) pour différents types de fluides..... | 14 |
| Figure 1.8. Contrainte en fonction de la déformation pour un fluide élasto-plastique | 15 |
| Figure 1.9. Géométrie plateaux parallèles..... | 16 |
| Figure 1.10. Géométrie Couette..... | 17 |
| Figure 1.11. Géométrie Vane | 18 |
| Figure 1.12. Constante d'Hamaker normalisée en fonction de la distance de séparation [42] | 25 |
| Figure 1.13. Contrainte en fonction de la déformation en échelle linéaire de déformation [47]..... | 26 |
| Figure 1.14. Contrainte en fonction de la déformation en échelle logarithmique de déformation [47]..... | 26 |
| Figure 1.15. Réseaux de particules de ciment en interactions pendant la période dormante. Les temps indiqués ne constituent que des ordres de grandeur [47]..... | 27 |

| | |
|--|----|
| Figure 1.16. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment traditionnelle..... | 28 |
| Figure 1.17. Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment traditionnelle | 29 |
| Figure 1.18. Unité d'anhydroglucose..... | 31 |
| Figure 1.19. Structure moléculaire d'un HEMC [2,59] | 32 |
| Figure 1.20. Structure moléculaire d'un HPMC [2,59] | 32 |
| Figure 1.21. Distribution des masses molaires et masses molaires moyennes en nombre et en masse | 33 |
| Figure 1.22. Molécules d'éthers de cellulose à l'interface air / eau [67]..... | 34 |
| Figure 1.23. Images au MEB environnemental d'un HEMC partiellement solubilisé. La partie continue est constituée d'éthers hydrolysés. La poudre est cependant toujours visible | 34 |
| Figure 1.24. Distribution des segments de polymères dans l'espace séparant deux surfaces parallèles infinies lorsque $\delta > 2R_G$ | 37 |
| Figure 1.25. Distribution des segments de polymères dans l'espace séparant deux surfaces parallèles infinies lorsque $R_G < \delta < 2R_G$ | 38 |
| Figure 1.26. Barrière d'énergie répulsive associée aux forces de déplétion | 38 |

Chapitre 2

| | |
|---|----|
| Figure 2.1. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour une solution d'éther de cellulose contenant 0,5% de HEMC A..... | 57 |
| Figure 2.2. Viscosité du HEMC A en solution pour différents dosages en éthers en fonction de la vitesse de cisaillement | 58 |
| Figure 2.3. Viscosité à $2,5s^{-1}$, pour différents dosages en HEMC A, HEMC E et HEMC C dans de l'eau distillée en fonction du dosage | 60 |
| Figure 2.4. Viscosité à $2,5s^{-1}$, pour différents dosages en HPMC AL001, HPMC AL002, HPMC AL003, HPMC AL004 et HPMC AL005 dans de l'eau distillée en fonction du dosage | 60 |
| Figure 2.5. Viscosité relative expérimentale et théorique (relation structure-propriétés) pour le HEMC A en fonction du dosage en éthers..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Figure 2.6. Viscosité relative du HPMC AL003 en fonction du dosage en éthers, déterminée expérimentalement et théoriquement (relation structure-propriétés « originale » et modifiée)..... | 63 |
| Figure 2.7. Structure moléculaire d'un polymère HEMC..... | 65 |
| Figure 2.8. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions de HEMC A préparées à base d'eau distillée, de solution d'hydroxyde de calcium à 0,85g/l et de solution de ciment dilué..... | 69 |
| Figure 2.9. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour de faibles vitesses | 70 |
| Figure 2.10. Isothermes d'adsorption pour le HEMC A, le HEMC C et le HEMC E mesurées à l'aide de l'analyseur de TOC | 73 |
| Figure 2.11. Isothermes d'adsorption pour le HPMC AL001, le HPMC AL002, le HPMC AL003, le HPMC AL004 et le HPMC AL005 mesurées à l'aide de l'analyseur de TOC..... | 74 |
| Figure 2.12. Quantité d'éthers adsorbés en mg/m ² en fonction du DS pour un dosage de 0,2%: comparaison des résultats expérimentaux sur HPMC et HEMC avec [16]..... | 75 |
| Figure 2.13. Régimes de solution selon la masse molaire et la concentration en éthers de cellulose [6] | 79 |
| Figure 2.14. Rétention d'eau d'un mortier monocouche en fonction de la viscosité du fluide interstitiel pour 23 HEMC et 9 HPMC différents..... | 80 |

Chapitre 3

| | |
|---|----|
| Figure 3.1. Contrainte en fonction de la déformation pour une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 non adjuvantée et pour une pâte de ciment de même rapport E/C adjuvantée par 0,8% de HEMC A | 89 |
| Figure 3.2. Seuil d'écoulement (a) et déformation critique (b) de la pâte de ciment adjuvantée par 0,2% de HEMC A en fonction du temps | 91 |
| Figure 3.3. Contrainte d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 et d'une pâte de ciment de même rapport E/C adjuvantée par 0,4% de HEMC A en fonction de la déformation..... | 92 |
| Figure 3.4. Protocoles rhéométriques appliqués à la pâte de ciment adjuvantée pour la mesure des différentes déformations critiques..... | 94 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.5. Précision relative de la mesure de déformation en fonction de la déformation mesurée. Les traits verticaux en pointillés indiquent les déformations critiques..... | 95 |
| Figure 3.6. Contrainte en fonction de la déformation pour une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 adjuvantée par différents dosages en HPMC AL003 | 96 |
| Figure 3.7. Niveau de contrainte relatif des HEMC et des HPMC en fonction de la quantité d'éthers adsorbés | 98 |
| Figure 3.8. Contrainte en fonction de la déformation pour des pâtes de ciment adjuvantées par 0,2% de HPMC AL001, HPMC AL002, HPMC AL003, HPMC AL004 et HPMC AL005 | 100 |
| Figure 3.9. Correspondances entre déformations macroscopiques et déplacement relatif de deux grains de ciment pour des interactions de type CSH (a), van der Waals (b), déplétion attractive (c) et « bridging » (d)..... | 104 |
| Figure 3.10. Contrainte seuil de pâtes de ciment de rapport E/C=0,4 adjuvantées par différents HPMC en fonction de leur adsorption | 105 |
| Figure 3.11. Contrainte en fonction de la déformation pour des pâtes de ciment adjuvantées par 0,4% de HEMC A, HEMC C et HEMC E..... | 107 |
| Figure 3.12. Définition de la longueur libre | 108 |
| Figure 3.13. Ratio entre longueur de chaîne libre et longueur de chaîne en fonction du dosage en éthers pour les HEMC et les HPMC. La droite en pointillé représente le cas extrême où la longueur libre est égale à la longueur de la chaîne | 109 |
| Figure 3.14. Ethers de cellulose dans la pâte de ciment : une partie est adsorbée sur les grains de ciment, pouvant alors « bridger » les particules alors qu'une autre partie reste en solution..... | 111 |

Chapitre 4

| | |
|--|-----|
| Figure 4.1. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment adjuvantée par 0,2% de HEMC A..... | 117 |
| Figure 4.2. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment de rapport E/C=0,4..... | 118 |
| Figure 4.3. Viscosités de pâtes de ciment de rapport E/C adjuvantées par différents dosages en HEMC A (de 0% à 0,8%) en fonction de la vitesse de cisaillement | 119 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.4. Viscosité macroscopique d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 en fonction du dosage en éthers pour les polymères HEMC A, HEMC C et HEMC E..... | 120 |
| Figure 4.5. Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte de ciment préparée avec un mélange eau/glycérol (fraction volumique solide de 44% équivalente à un rapport E/C de 0,4)..... | 123 |
| Figure 4.6. Rapport entre les viscosités macroscopiques et du fluide interstitiel en fonction de la viscosité du fluide interstitiel pour des mélanges de ciment, d'eau et de glycérol, ou d'eau et de HEMC A | 123 |
| Figure 4.7. Effet de l'introduction de 0,4% du polymère HEMC A sur la viscosité de l'eau distillée à 20°C (a) et sur celle de la pâte de ciment de rapport E/C=0,4 (b)..... | 125 |
| Figure 4.8. Rapport entre les viscosités macroscopiques et du fluide interstitiel en fonction de la viscosité du fluide interstitiel pour des mélanges de ciment, d'eau et de glycérol ou de ciment, d'eau et du polymère HEMC A | 126 |
| Figure 4.9. Teneur en air relative mesurée pour des pâtes de ciment adjuvantées par les polymères HEMC A, HEMC C et HEMC E en fonction du dosage en éthers..... | 127 |
| Figure 4.10. Viscosité effective du HEMC A dans l'eau distillée et du HEMC A restant dans le fluide interstitiel après adsorption en fonction du dosage..... | 130 |
| Figure 4.11. Viscosité relative de la pâte de ciment avec et sans prise en compte de l'adsorption en fonction de la quantité de polymères initialement introduits pour le HEMC A | 131 |
| Figure 4.12. Réduction de la viscosité macroscopique attendue en fonction du dosage en éthers initialement introduits pour une pâte de ciment préparée avec le polymère HEMC A | 131 |
| Figure 4.13. Viscosité et localisation du HEMC E dans la pâte de ciment. (a) Viscosité relative en fonction du dosage en éthers. (b) Quantité de polymères adsorbés et restant en solution en fonction du dosage en éthers initialement introduit | 133 |
| Figure 4.14. Contribution relative des contacts à la viscosité macroscopique en fonction de la quantité d'éthers de cellulose dans le fluide interstitiel..... | 134 |
| Figure 4.15. Contribution relative des contacts à la viscosité macroscopique en fonction de l'intensité de la barrière d'énergie due aux forces de déplétion répulsives..... | 136 |

Liste des tableaux

Chapitre 1

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1. Constituants principaux d'un mortier monocouche et proportions | 8 |
| Tableau 1.2. Propriétés rhéologiques du mortier et valeurs cibles | 21 |
| Tableau 1.3. Substitution de la cellulose et solubilité [63] | 32 |

Chapitre 2

| | |
|---|----|
| Tableau 2.1. Coefficients des relations empiriques 2.3 et 2.4 pour des HEMC et des HPMC en solution aqueuse [3-5] | 55 |
| Tableau 2.2. Récapitulatif des différentes caractéristiques des éthers de cellulose étudiés | 56 |
| Tableau 2.3. Coefficients modifiés des relations empiriques utilisées pour le calcul de la viscosité des HPMC en solution aqueuse | 63 |
| Tableau 2.4. Paramètres B_n déterminés pour le calcul de la viscosité des HPMC en solution aqueuse..... | 64 |
| Tableau 2.5. Rayons de giration et longueurs de chaîne pour les HEMC et les HPMC étudiés | 65 |
| Tableau 2.6. Influence de l'augmentation du dosage en éthers, de la masse molaire et du DS sur la rétention d'eau du mortier monocouche. | 81 |

Chapitre 3

| | |
|---|-----|
| Tableau 3.1. Influence de l'augmentation du dosage en EC, de la masse molaire et du DS sur les propriétés finales du mortier monocouche | 112 |
|---|-----|

Chapitre 4

| | |
|---|-----|
| Tableau 4.1. Influence de l'augmentation du dosage en éthers, de la masse molaire et du DS sur les propriétés finales du mortier monocouche | 138 |
|---|-----|