



HAL
open science

Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment

David Platel

► To cite this version:

David Platel. Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . pastel-00001497

HAL Id: pastel-00001497

<https://pastel.hal.science/pastel-00001497>

Submitted on 6 Feb 2006

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.

THESE DE DOCTORAT
de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité
Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par
David PLATEL

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse

**Impact de l'architecture macromoléculaire
des polymères sur les propriétés
physico-chimiques des coulis de ciment**

Soutenue le 13 juin 2005 devant le jury composé de

Mme Valérie CABUIL

Mme Bernadette CHARLEUX

Mr Michel MOAN

Rapporteur

Mr André NONAT

Rapporteur

Mme Françoise LAFUMA

Mr Henri VAN DAMME

Mme Angélique VICHOT

Remerciements

Je tiens à remercier Mme Valérie CABUIL qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Mme Bernadette CHARLEUX, Mr Michel MOAN et Mr André NONAT qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Françoise LAFUMA et à Henri VAN DAMME pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse au sein du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés et pour l'avoir dirigé. Je tiens également à les remercier pour m'avoir laissé un grand degré de liberté et avoir su m'accorder du temps pour les discussions et les corrections lors de la rédaction du manuscrit.

Je remercie l'ATILH pour le soutien financier et plus particulièrement Angélique VICHOT pour son aide dans la réussite de la thèse (discussions et analyses chimiques), pour les visites organisées dans les différents centres R&D des cimentiers et pour m'avoir laissé un grand degré de liberté dans ma recherche. Je souhaite remercier également les représentants industriels pour leurs commentaires lors des réunions d'avancement. Et enfin, je tiens à remercier toutes les personnes de l'ATILH pour leur enthousiasme.

Un grand nombre de personnes se sont retrouvées impliquées dans ce travail et je voudrais remercier en particulier Pascal H pour son aide précieuse et son grand soutien surtout en Rhéologie, Didier L et Hélène B pour les nombreuses discussions sur la rhéologie du ciment, David B et Christille L B pour leur soutien et les nombreuses discussions, Agnès B et Guylaine D pour les spectres RMN et enfin Nadège P et Patrick P pour leur aide au cours de la thèse. Je remercie aussi toutes les autres personnes du PPMD (Escaliers C et H) et toutes les personnes ayant séjournées dans le thésarium pendant ces trois années pour leurs gentillesse, les pauses cafés et les nombreuses discussions.

Au cours de la thèse, j'ai pu mener une collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne et en particulier avec l'équipe AFM qui m'a très chaleureusement accueilli au cours de mes visites, je souhaite remercier en particulier Eric L, Cédric P et Mickaël L pour m'avoir aidé à obtenir de si belles images AFM et leur patience

même après de longues heures de travail. D'autre part, je souhaite aussi remercier les personnes du Laboratoire de Réactivité du Solide pour les nombreux cafés et pauses déjeuners suivis de discussions fructueuses.

Je tiens également à remercier les étudiants qui ont participé à la compréhension des résultats au cours de projet de 3^{ème} année : Aurélie T, Marie L et Marie D (Synthèse et Adsorption), Antoine (Analyses chimiques) et Sophie C (Rhéologie).

Enfin, je ne pourrais pas terminer mes remerciements sans oublier ma famille qui m'a soutenu à chaque instant en particulier Delphine qui me supporte depuis longtemps et Clarisse qui, avec un sourire me remonte le moral.

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I - Synthèse de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène)..... 13

1. Utilisation de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) dans le ciment	13
1.1. Un peu d'histoire.....	13
1.2. Structure des polymères industriels.....	14
1.3. Polymères envisagés	15
2. Synthèse et caractérisation de P(MAA-g-EO) copolymères.....	17
3. Terpolymérisation de l'acide méthacrylique, de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et du méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther.	39
3.1. Introduction	39
3.2. Détermination de la réactivité de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique vis à vis de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther.....	39
3.2.1. Réactifs.....	40
3.2.2. Mode opératoire	40
3.2.3. Caractérisation.....	40
3.3. Synthèse d'un terpolymère d'acide méthacrylique, de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et du poly méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther	45
3.3.1. Principe de la synthèse	45
3.3.2. Réactifs.....	46
3.3.3. Mode opératoire général.....	46
3.3.4. Suivi de la polymérisation.....	46
3.3.5. Caractérisation des terpolymères	48

Chapitre II – Polymère à l'interface..... 55

1. Le système utilisé	55
1.1. Les phases minérales	55
1.1.1. Composition du ciment Portland.....	55
1.1.2. Hydratation du ciment Portland	56
1.1.3. Phase pure : silicate tricalcique (C ₃ S)	57
1.1.3.1. Hydratation.....	57
1.1.3.2. Aspect cinétique	58
1.1.4. Silicates de calcium hydratés (CSH) [1]	59
1.1.4.1. Structure des CSH	59
1.1.4.2. Potentiel zêta des CSH [7-9]	60
1.1.5. Résumé.....	61

1.2. Le liquide interstitiel	62
1.2.1. Généralités.....	62
1.2.2. Analyse des solutions interstitielles par ICP des ciments étudiés.....	62
1.2.2.1. Caractéristiques des ciments étudiés.....	62
1.2.2.2. Variation du rapport E/C et de la concentration en superplastifiant.	63
1.2.2.3. Concentrations des ions dans les ciments étudiés	64
1.3. Les polymères	65
1.3.1. Description générale.....	65
1.3.2. Comportement en solution	66
1.3.2.1. Propriétés des greffons poly(éthylène glycol) en solution.....	66
1.3.2.2. Propriétés de la fonction carboxylate.....	67
1.3.3. Approche théorique de la conformation en solution	68
1.3.4. Conformation aux interfaces	70
2. Effets des paramètres macromoléculaires et de la composition du liquide interstitiel sur les propriétés d'adsorption des superplastifiants de type polycarboxylate	75

Chapitre III – Influence des paramètres microscopiques du polymère sur les propriétés macroscopiques des pâtes de ciment..... 109

1. Propriétés physico-chimiques du ciment.....	109
1.1. Agglomération.....	109
1.1.1. Les forces de dispersion	109
1.1.2. Les forces électrostatiques	110
1.2. Rhéologie	110
1.2.1. Importance des forces de cisaillement	110
1.2.2. Effet des réactions d'hydratation sur la rhéologie [11].....	111
1.2.3. Formation des agrégats.....	112
1.2.4. Résumé des caractéristiques rhéologiques des pâtes de ciment.	112
1.3. Utilisation des superplastifiants	113
2. Influence de la structure du polymère sur le comportement des pâtes de ciment.	117
3. Influence du type de charges sur l'adsorption des polymères et sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.	163
3.1. Adsorption.....	163
3.2. Propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.....	164
3.2.1. Temps de prise et coagulation.....	164
3.2.2. Propriétés d'écoulement.....	165
Conclusion.....	167

Introduction

Introduction

La mise en œuvre et la performance des matériaux cimentaires a été améliorée avec l'utilisation des adjuvants polymères (superplastifiants) dans les formulations. Leur rôle est d'assurer à la suspension de départ une fluidité maximale pour une teneur en eau minimale, afin de la rendre facile à manipuler tout en évitant les effets néfastes des excès d'eau sur la stabilité à l'état frais et sur sa durabilité et ses performances à l'état durci. Depuis ces dix dernières années, de nombreuses études ont été réalisées sur le mécanisme de fonctionnement des superplastifiants dans le béton [1-20]. Cependant le mécanisme reste à éclaircir. Dans ces études, le travail était essentiellement centré autour des différentes familles de superplastifiants et leurs effets sur le ciment

Il a été démontré que ces superplastifiants ont permis d'améliorer la fluidité du béton car les particules de ciment utilisées, sans additif polymère, forment une suspension instable dans l'eau. En effet, le phénomène d'hydratation entraîne une agrégation des particules, une augmentation de la viscosité et une diminution de la fluidité de la pâte de ciment. Le rôle du polymère est d'éviter l'agglomération en modifiant les répulsions interparticulaires. Les premières générations de polymères utilisés sont des dérivés sulfonés comme les lignosulfonates, naphthalènes sulfonates, polycondensats sulfonés... Ils exercent une dispersion par répulsion électrostatique, cependant l'effet n'est pas aussi important que pour les polycarboxylates. Cette nouvelle génération de copolymères est à base de chaînes d'acide polyméthacrylique greffées par des chaînes poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO). De tels produits ont une structure plus facilement contrôlable et sont bien connus pour affecter les propriétés d'adsorption et de dispersion de particules colloïdales. Ils sont chargés négativement avec les groupes carboxylates qui leur permettent de s'adsorber sur les particules de ciment tandis que les greffons de PEO qui ne s'adsorbent pas, apportent une "répulsion stérique". La fluidité est beaucoup plus importante que pour les superplastifiants de première génération.

De nombreux chercheurs [21-27] ont déjà travaillé sur la structure chimique des nouveaux polymères ou sur la composition chimique du milieu cimentaire en présence de ces superplastifiants. A l'heure actuelle, il existe différents polycarboxylates mais les fonctions chimiques utilisées sont toujours les mêmes. La figure 1 nous montre les polymères utilisés dans des études concernant l'effet de l'architecture des polymères sur la suspension de particules de ciment. Les paramètres macromoléculaires étudiés sont alors la masse molaire

du polymère, la longueur des greffons de poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO), la composition molaire du polymère ou la proportion des différents groupes fonctionnels sur la chaîne principale.

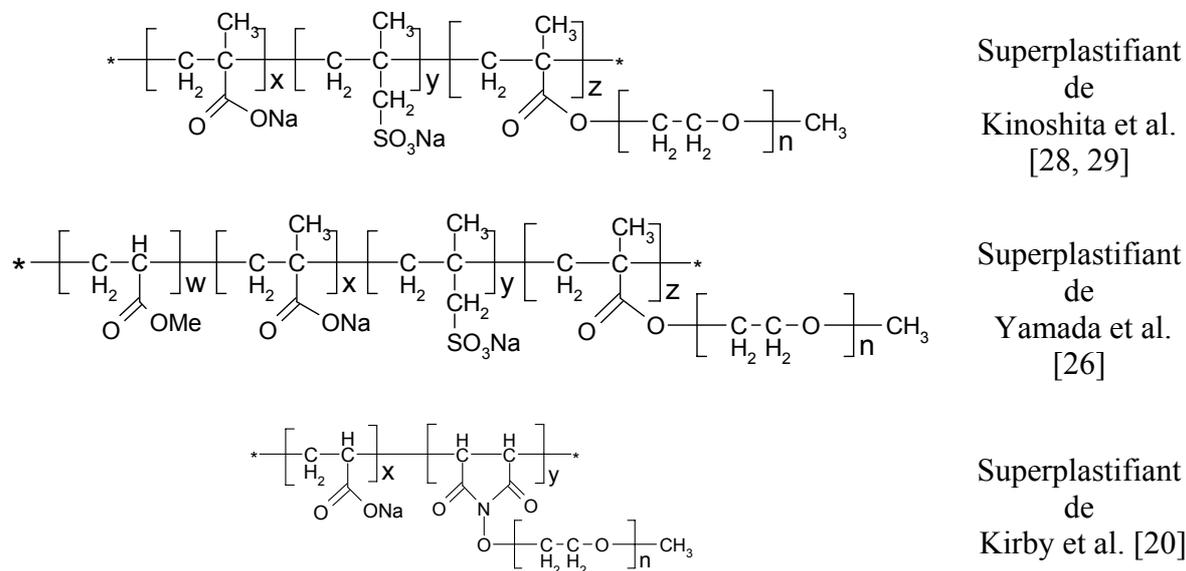


Figure 1 : Structure chimique des superplastifiants

Dans l'article de Yamada & al.[26], la caractérisation des terpolymères est prise en compte afin d'évaluer l'effet de la structure chimique sur les propriétés physico-chimiques du ciment. Cependant l'analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC ou GPC) (figure 2) laisse apparaître des concentrations importantes en monomères résiduels. Le macromonomère possédant le plus long greffon, reste en proportion importante dans le superplastifiant SP3. Or il n'est pas exclu que ce composé puisse influencer les propriétés du SP3, ce qui n'est pas évoqué dans l'article. Par ailleurs, Kirby et al. [20] nous montre un effet important de la longueur du greffon sur l'adsorption du polymère sur les particules de ciment. Toutefois, il n'est pas mentionné dans l'article si la fonction imide permettant le greffage des PEO est stable à des pH élevés (pH = 12.5-13) c'est-à-dire dans une suspension de ciment. Par conséquent avec telle incertitude, l'interprétation du mécanisme d'action des superplastifiants peut être faussée.

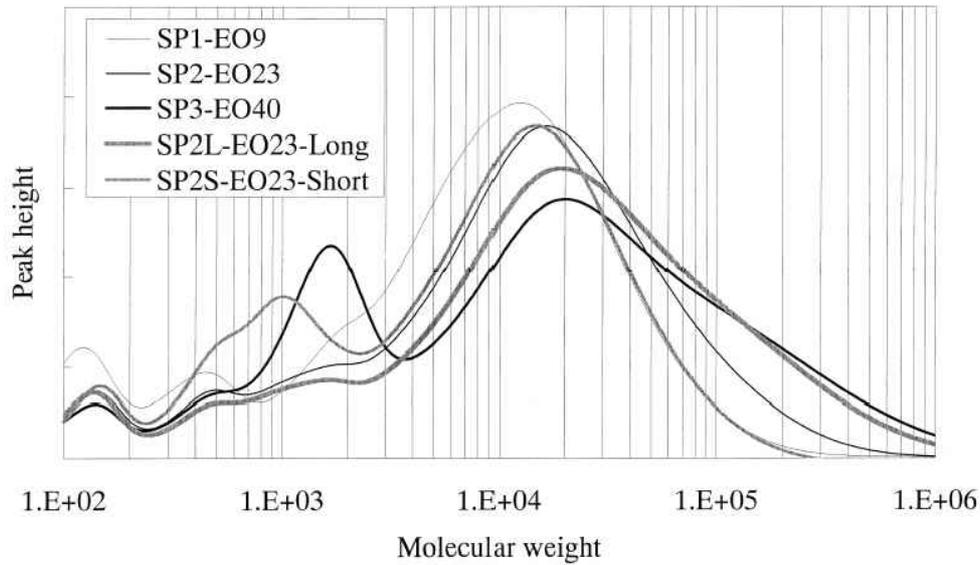


Figure 2 : Chromatogramme des polymères étudiés par Yamada et al. [26]

Concernant l'influence de la composition chimique du milieu cimentaire sur les propriétés des superplastifiants, une étude réalisée par Yamada et al. [21, 22, 24, 25] a montré une variation importante de la fluidité lors de l'utilisation d'un polycarboxylate comme superplastifiant dans des conditions identiques sur des ciments d'origines différentes. L'histogramme en figure 3 montre un effet constant de la fluidité lorsque le ciment de type Portland, est préparé sans adjuvant ou avec du naphthalène sulfonate. Cette étude démontre bien l'importance de la composition du ciment sur le mécanisme de fluidification des polycarboxylates.

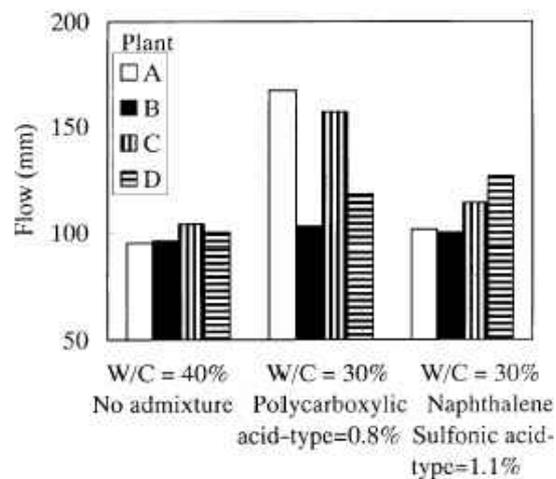


Figure 3 : Fluidité pour un "même ciment" mais provenant de différentes cimenteries A, B, C, D et en fonction du type de superplastifiant utilisé [21]

Le contrôle de la fluidité du ciment est un élément majeur pour son utilisation. L'ajout d'ions sulfates permet de retarder la prise du ciment. L'étude de la fluidité du ciment en fonction de l'ajout de sel a été réalisée par Yamada & al. [24]. La figure 4 montre que la fluidité est réversible après l'addition consécutive de chlorure de calcium et de sulfate de sodium.

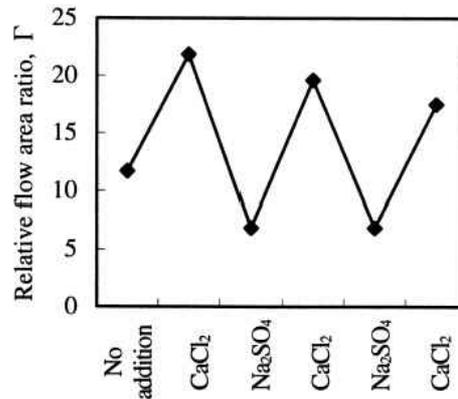


Figure 4 : Quantité adsorbée de superplastifiant en fonction de l'addition de sel [24]

D'après ces résultats, le contrôle de la fluidité d'une suspension cimentaire est possible en ajoutant la quantité nécessaire de "sel" afin d'obtenir la fluidité souhaitée. Les ions sulfates dans le jus de ciment jouent un rôle important sur la fluidité. Par conséquent, il existe une compétition entre les ions sulfates et les polycarboxylates.

Compte tenu de la discussion précédente concernant l'effet des superplastifiants sur les propriétés physico-chimiques du ciment, nous avons développé pour ce mémoire le plan suivant :

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des superplastifiants de type polycarboxylate. Dans une première partie, nous identifierons les paramètres macromoléculaires à étudier ainsi que la gamme des polymères à synthétiser. Dans une deuxième partie, nous consacrons une part importante au contrôle du procédé de polymérisation et à la réactivité des monomères utilisés. Puis le polymère sera purifié et caractérisé afin de bien connaître son architecture macromoléculaire. Finalement, nous terminerons ce chapitre en synthétisant une autre gamme de polymère tout en contrôlant comme précédemment son architecture macromoléculaire.

Dans le deuxième chapitre, l'adsorption des polymères synthétisés sera étudiée en présence de différents ciments. Dans un premier temps, nous décrirons chaque élément du système étudié : particule, solution interstitielle, polymère. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'adsorption des polymères synthétisés dans le chapitre I sur un ciment de type CEM I 42.5 PMES. Puis nous regarderons l'impact des paramètres macromoléculaires tant au niveau macroscopique (COT) que microscopique (AFM). Puis en s'appuyant sur les résultats obtenus précédemment, nous comparerons l'adsorption des polymères sur deux ciments de type CEM I 52.5 N CE CP2 NF qui ont des origines différentes. Finalement, nous corrélons tous les résultats obtenus dans ce chapitre avec une approche théorique de la conformation en solution des polymères synthétisés pour en dégager une conclusion générale.

Dans le troisième chapitre, nous nous focaliserons sur les propriétés de mise en œuvre du ciment telles que la fluidité de la pâte, sa cohésion au repos et le temps de prise. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus dans cette partie avec ceux des parties précédentes afin de comprendre l'impact de l'architecture macromoléculaire des superplastifiants sur les propriétés physico-chimiques d'un coulis de ciment.

1. Lewis, J.A., et al., *Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions*. Journal of American Ceramic Society, 2000. **83**(8): p. 1905-1913.
2. Ohta, A., Sugiyama, T., and Tanaka, Y. *Fluidizing mechanism and application polycarboxylate-based superplasticizers*. in *SP 173-19*. 1997.
3. Sakai, E. and Daimon, M., *Dispersion mechanism of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains*. 1997: p. 187-201.
4. Uchikawa, H., Hanehara, S., and Sawaki, D., *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*. Cement and Concrete Research, 1997. **27**(1): p. 37-50.
5. Ohta, A., Sugiyama, T., and Uomoto, T. *Study of dispersing effects of polycarboxylate-based dispersant on fine particles*. in *SP 195-14*. 2000.
6. Shonaka, M., et al. *Chemical structures and performance of new high-range water-reducing and air-entraining agents*. in *SP 173-30*. 1997.
7. Morin, V., et al., *Superplasticizer effects on setting and structuration mechanisms of ultrahigh-performance concrete*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 63-71.
8. Uchikawa, H., Sawaki, D., and Hanehara, S., *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(2): p. 353-364.
9. Jeknavorian, A.A., et al. *Condensed polyacrylic acid-aminated polyether polymers as superplasticizers for concrete*. in *SP 173-4*. 1997.
10. Houst, Y.F., et al. *New Superplasticizers: From research to application*. in *Mod. Concr. Mater., Proc. Int. Conf.* 1999.
11. Burge, T.A. *Mode of action superplasticizers*. in *SP 195-8*. 2000.
12. Tseng, Y.C., et al. *New carboxylic acid-based superplasticizer for high-performance concrete*. in *SP 195-25*. 2000.
13. Sakai, E., Kang, J.K., and Daimon, M. *Action mechanisms of comb-type superplasticizers containing oxide chains*. in *SP 195-6*. 2000.
14. Kinoshita, M., et al. *Effects of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains*. in *SP 195-11*. 2000.
15. Kinoshita, M., et al. *Properties of methacrylic water soluble polymer as a superplasticizer for ultra high-strength concrete*. in *SP 173-8*. 1997.
16. Sakai, E. and Daimon, M., *Mechanism of superplasticification*. Materials Science of Concrete, 1995. **4**: p. 91-111.
17. Houst, Y.F., et al. *Optimization of superplasticizers: From research to application*. in *Rilem International Symposium on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*. 1999. Monterrey.
18. Sugamata, T., Edamatu, Y., and Ouchi, M., *Distinction between particle-dispersion and particle-repulsion effects of superplasticizers on the viscosity of fresh mortar*. Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete, 2001: p. 213-220.
19. Ohno, A., et al., *The mechanism of time dependence for fluidity of high belite cement mortar containing polycarboxylate-based superplasticizer*. Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete, 2001: p. 169-178.
20. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., *Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1643-1652.

21. Hanehara, S. and Yamada, K., *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture, and paste rheology*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**: p. 1159-1165.
22. Yamada, K., Ogawa, S., and Hanehara, S. *Working mechanism of poly-beta-naphthalene sulfonate and polycarboxylate superplasticizer types from point of cement paste characteristics*. in *6th CANMET/ACI, International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. 2000.
23. Yamada, K., *Superplasticizers - Is it possible to explain the slump based on the working mechanism?* 2001. **140**: p. 39-46.
24. Yamada, K., Ogawa, S., and Hanehara, S., *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 2001.
25. Yamada, K. and Hanehara, S., *Interaction mechanism of cement and superplasticizers - The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase*. Concrete Science and Engineering, 2001. **3**: p. 135-145.
26. Yamada, K., et al., *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**: p. 197-207.
27. Yamada, K., Ogawa, S., and Takahashi, T., *Improvement of the compatibility between cement and superplasticizer by optimizing the chemical structure of the polycarboxylate-type superplasticizer*. Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete, 2001: p. 159-168.
28. Kinoshita, M., et al., *Synthesis of methacrylic water soluble polymer using sodium methallylsulfonate as molecular weight control agent - Properties as cement dispersing agent*. Kobunshi Ronbunshu, 1995. **52**(1): p. 33-38.
29. Kinoshita, M., et al., *Methacrylic type water soluble polymer as high-range water reducing agent for ultra high-strength concrete*. Kobunshi Ronbunshu, 1995. **52**(6): p. 357-363.

Chapitre I : Synthèse de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène)

Chapitre I - Synthèse de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène)..... 13

1. Utilisation de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) dans le ciment	13
1.1. Un peu d'histoire	13
1.2. Structure des polymères industriels.....	14
1.3. Polymères envisagés	15
2. Synthèse et caractérisation de P(MAA-g-EO) copolymères.....	17
3. Terpolymérisation de l'acide méthacrylique, de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et du méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther.	39
3.1. Introduction	39
3.2. Détermination de la réactivité de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique vis à vis de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther.....	39
3.2.1. Réactifs.....	40
3.2.2. Mode opératoire	40
3.2.3. Caractérisation.....	40
3.3. Synthèse d'un terpolymère d'acide méthacrylique, de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et du poly méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther	45
3.3.1. Principe de la synthèse	45
3.3.2. Réactifs.....	46
3.3.3. Mode opératoire général.....	46
3.3.4. Suivi de la polymérisation.....	46
3.3.5. Caractérisation des terpolymères	48

Chapitre I - Synthèse de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène)

Les copolymères greffés peuvent être utilisés comme dispersants ou stabilisateurs de suspensions ou d'émulsions. La fonction principale du squelette pour ce type de copolymère peut être de s'adsorber sur la surface pour stabiliser la particule ou le substrat à disperser. Et les greffons en bon solvant s'étendent dans la phase continue pour fournir une stabilisation stérique de l'émulsion ou de la suspension. Ce type schéma prédomine lorsque dans le cas des émulsions, les copolymères utilisés sont des copolymères amphiphiles à squelette hydrophobe et greffons hydrophiles afin de répondre à la stabilisation souhaitée. Pour les suspensions, les copolymères utilisés peuvent être des copolymères amphiphiles comme dans le cas des particules hydrophobes[1] ou des copolymères doublement hydrophiles comme les superplastifiants utilisés dans le ciment [2-6].

1. Utilisation de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) dans le ciment

1.1. Un peu d'histoire

Dans un premier temps, les polymères ont été introduits dans le ciment pour améliorer les propriétés de mise en œuvre ou de maniabilité. Et dans un second temps, ils ont aussi été utilisés pour réduire la quantité d'eau introduite dans les pâtes de ciment afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Cette amélioration correspond à une diminution de la porosité du ciment à l'état solide due à de l'eau introduite en excès.

Les premiers polymères utilisés ont été des polymères naturels de type lignosulfonate qui proviennent de l'industrie du papier. Leur structure est très variable et leur polydispersité en masse est très grande. Malgré des performances moyennes, leur utilisation reste rentable pour des bétons ou des mortiers à faible contrainte du part de leur faible coût.

Dans les années 60, des polymères synthétiques sulfonés sont proposés pour améliorer les propriétés des pâtes de ciment. Ces polymères sulfonés sont aussi introduits pour la dispersion de colloïdes ou de particules solides dans des systèmes hétérogènes comme les peintures, vernis, pigments... Leurs performances nettement meilleures que celles des lignosulfonates : le temps d'ouvrabilité des ciments est plus grand et la réduction importante de la quantité

d'eau lors de la formulation de la pâte permet de diminuer la porosité du ciment ou du béton après la prise.

Dans les années 90, des polymères de type polycarboxylate sont apparus, ils apportent des propriétés dispersantes supérieures à celles des sulfonates. Par exemple, leurs propriétés complexantes vis à vis des cations divalents et trivalents sont nettement plus importantes et grâce à ce phénomène, ils apportent une plus grande fluidité au ciment et ce pendant une plus longue période. Les résultats obtenus sur les propriétés du béton encouragent l'utilisation de polycarboxylates comme superplastifiants.

1.2. Structure des polymères industriels.

L'étude sur la structure des polymères industriels utilisés pour l'application ciment se limite aux polymères de types polycarboxylates greffés. Les structures chimiques de ces polymères sont très différentes mais les fonctions les plus importantes comme la fonction carboxylate et les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) sont présentes. Les différences de structures proviennent essentiellement du mode de synthèse choisi et des constituants chimiques utilisés. Les méthodes de synthèse utilisées sont la copolymérisation de différents monomères et le greffage de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) sur un polymère présynthétisé. Ainsi, les polymères répertoriés dans les brevets peuvent être classés en deux catégories : les copolymères et les polymères greffés.

Les copolymères sont issus en général de la polymérisation de l'acide (méth.)acrylique, de macromonomères de poly(oxyde d'éthylène), de monomères sulfoniques et d'autres monomères. Les figures 1 et 2 montrent la complexité structurale des copolymères industriels. Avec ce type de superplastifiants, les paramètres macromoléculaires gouvernant les propriétés physico-chimiques du ciment ne pourraient pas ressortir clairement.

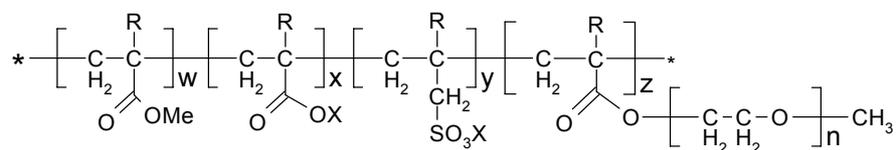


Figure 1 : Superplastifiant à base acrylate ou méthacrylate [7-13]

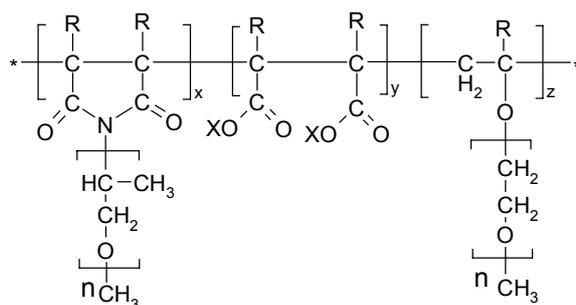


Figure 2 : Superplastifiant à base anhydre maléique [14]

Les superplastifiants réalisés par le greffage de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) fonctionnalisées par un groupement amine ou alcool ont des structures moins complexes que les copolymères mais le contrôle des paramètres macromoléculaires est difficile à obtenir. Par exemple, un taux de greffage élevé est très difficile à atteindre avec des poly(oxyde d'éthylène) de $M_n = 5\,000\text{ g mol}^{-1}$. Les figures 3 et 4 montrent différents types de structures chimiques possibles.

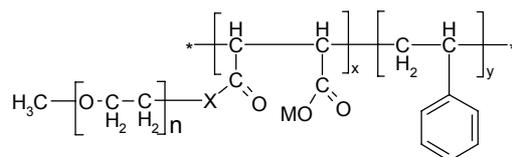


Figure 3 : Superplastifiant à base anhydre maléique [15-17]

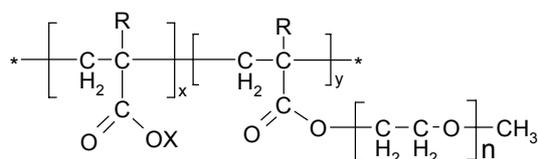


Figure 4 : Superplastifiant à base acrylate ou méthacrylate [18, 19]

1.3. Polymères envisagés

Pour optimiser l'effet des paramètres macromoléculaires sur les propriétés physico-chimiques du ciment, la synthèse de polycarboxylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) bien définis est nécessaire. Les paramètres macromoléculaires à contrôler sont la longueur du squelette ou de la chaîne principale, la longueur du greffon et la composition chimique du copolymère.

Le mode de synthèse choisi, pour ce type de polymère, est la copolymérisation car cette méthode permet de synthétiser des superplastifiants avec des taux de greffage très variable, de

1 à 99%. Le squelette principal sera de type polyméthacrylate car dans la littérature, des auteurs[20, 21] ont mis en évidence l'hydrolyse de la fonction ester lors de l'utilisation des polyacrylates. En effet, le pH d'une suspension de ciment est très basique proche de 14. Les fonctions esters protégées en alpha du carbonyle par un groupe dont la taille est au moins équivalente au groupe méthyle ne sont pas sensibles à l'hydrolyse, tandis que les squelettes à base acrylate ou anhydride maléique sont eux plus sensibles à l'hydrolyse. Le choix d'un squelette méthacrylate permet par conséquent d'éviter l'hydrolyse de la fonction ester au moins jusqu'à la prise de la pâte de ciment. De plus, un squelette méthacrylate n'apporte pas de comportement amphiphile au copolymère contrairement à une base styrène-anhydride maléique utilisée dans certains polymères industriels.

Ainsi, les monomères utilisés pour la copolymérisation seront l'acide méthacrylique (MAA) et le méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther (PEOMA). Pour ce dernier monomère, il existe plusieurs longueurs de poly(oxyde d'éthylène) qui sont définies par leur masse molaire en nombre (M_n). L'utilisation de différentes M_n pour la synthèse permettra de faire varier un paramètre macromoléculaire qui est la longueur du greffon (8-45 motifs). La variation de la longueur du squelette principal sera équivalente à celle relevée dans les brevets (50-300 motifs). La composition molaire du copolymère variera de 5 à 100%. Enfin pour comprendre l'influence des paramètres macromoléculaires qui gouvernent les propriétés physico-chimiques des pâtes de ciment, il faudra vérifier la répartition statistique des monomères.

2. Synthèse et caractérisation de P(MAA-g-EO) copolymères

Synthesis and characterization of the poly(methacrylic acid grafted with poly(ethylene oxide))

David Platel, Françoise Lafuma and Henri Van Damme

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, UMR 7615, CNRS-UMPC-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

Abstract

A series of poly(methacrylic acid grafted with poly(ethylene oxide)) has been synthesized by controlling different macromolecular parameters: the backbone length, the side-chain length and the grafting ratio. In this study, all polymers were synthesized keeping two macromolecular parameters constant and varying the other. The backbone length is varied from 50 to 300 monomer units, the side-chain length is varied from 8 to 45 ethylene oxide units and the grafting ratio from 5 to 100 percentages of grafted side-chains. In order to control the polymerization, we used the Stumbé et al. method to control the DP_n and we studied the reactivity ratio of the methacrylic acid (MAA) and the macromonomer poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate (PEOMA). Then the P(MAA-g-PEO) copolymers were purified by an ultrafiltration process and these copolymers were characterized by GPC, ¹H and ¹³C NMR.

Introduction

Most of the water-soluble polymers employed in colloid industry, e.g. as fluidizer to decrease the viscosity of suspensions, have the ability to adsorb on the surface of particles. This adsorption can be driven by different types of interactions: Van der Waals, hydrogen, electrostatic or specific bonds. These kinds of polymers are for instance used in enhanced oil recovery, as ceramic dispersants or cement-superplasticizers.[1-4]

The addition of cement superplasticizers improves the workability of cement slurries, decreasing the water/cement ratio on keeping a low viscosity and increasing the setting time. The water is necessary for the cement setting and was used previously to control the viscosity, but a water excess can decrease the mechanical properties of the final material. The first cement superplasticizers were lignosulfonates, which are a family of natural polymers derived of wood. Later the cement industry used synthetic polymers, obtained by polycondensation and sulfonation reactions, such as poly- β -naphthalene sulfonate, sodium polymelamine sulfonate or others derivatives. All these polymers bear ionic groups, which induce not only their solubility but also an affinity with cement particles. In the last decade, polymers of the polycarboxylate-type bearing grafted side-chains have been designed because they are still more efficient than condensation polymers. The workability range is greater for a lower dosage.

Polycarboxylates grafted with poly(ethylene oxide) (PEO) side chains have different backbones, such as polymethacrylate, polyacrylate or other polycarboxylates (polymaleic anhydride). For the last two backbones, their use in cement at pH 13-14 induces the hydrolysis of the ester function [5, 6], contrary to the polymethacrylate backbone for which the presence of the alpha methyl group prevents the hydrolysis of the side chain. In this study, the backbone will be of the polymethacrylate-type.

Two types of methods have been reported to synthesize these kinds of copolymers: the grafting of functional PEO or the copolymerization with PEO macromonomer. With the grafting method, the grafting degree is limited by the reactivity and the size of the side chain [7, 8].

The copolymerization reaction is governed by the reactivity ratios between the two monomers. The reactivity of the methacrylic acid (MAA) and the macromonomer poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate (PEOMA) was studied in first by Smith et al[9]. The reactivity ratios measured in water were determined to be $r_{\text{MAA}} = 1.03$ and $r_{\text{PEGMA}} = 1.02$. These values are close to the values corresponding to an ideal random copolymerization

but for a conversion percentage superior to 10 %, the reaction medium is gelled due to the hydrogen-bonding between poly(carboxylic acid) and poly(ethylene oxide). Hence, the copolymerization in water of these monomers is limited by the gel formation. Drescher et al[10, 11] copolymerized them in a 50/50 ethanol/water mixture and the monomers were fed at different rates during the polymerization reaction. This method allows to prevent the gel formation in minimizing the block polymers because Smith et al[9] found $r_{\text{MAA}} = 2.0$ and $r_{\text{PEOMA}} = 3.6$ in a 50/50 ethanol/water mixture. However, this addition of monomers at different rates in ethanol doesn't allow to set a statistic polymer because the ethanol is a transfer agent and in this condition, the transfer reaction is not controlled. Recently, Belleney et al[12] studied the reactivity ratios in dimethyl sulfoxide (DMSO) in order to cancel the hydrogen bonding. The reactivity ratios were determined to be $r_{\text{MAA}} = 0.75$ and $r_{\text{PEOMA}} = 0.98$. These values correspond to a statistic polymer because $r_{\text{MAA}} \cdot r_{\text{PEOMA}} < 1$ but they were determined for a short PEOMA chains (4.5 units of ethylene oxide).

On another hand, the cement superplasticizers used in industry have very short backbone. The number average degree of polymerization (DP_n) range corresponds to 50-300 monomer units. Therefore, in the literature, a transfer agent is employed to control the backbone length and the most common are of the thiol-type. Some authors [13, 14] have shown that the reaction has to be stopped at a low conversion in order to keep a low polydispersity. However, a method in which the conversion is of 90% with a low polydispersity has been proposed by Stumbé et al[15].

The aim of this work is to synthesize and characterize a series of poly(methacrylic acid) grafted with poly(ethylene oxide) P(MAA-g-EO) in keeping the control of the macromolecular parameters, i.e. not only the overall composition and molecular weight but also the repartition of the comonomers (through the reactivity ratios) and the respective lengths of backbone and side-chains.

1. Materials and methods

1.1. Materials

The P(MAA-g-EO) copolymers were synthesized by free radical copolymerization of methacrylic acid (MAA, Aldrich) with the macromonomer poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate 475, 1100 and 2000 (PEOMA, Aldrich). In this nomenclature, the "475" denotes the average molecular weight of each oligomeric ethylene glycol chain in the macromonomer. This corresponds to an average of 10.8 ethylene oxide repeat unit per macromonomer. Polymerization was initiated using 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA, 75+%, Aldrich) and controlled by thioglycolic acid (thiol, 98%, Aldrich) in dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.5%, SDS) under nitrogen. The purity of all compounds was preliminary checked with ^1H NMR spectroscopy (see below). In the case of PEOMA, the mean numbers of the ethylene oxide units were found smaller than those given by suppliers (Table 1).

1.2. Determination of the reactivity ratios of the MAA/PEOMA couple

The copolymerization was achieved in a test tube filled with monomers (0,232 mol, x % in MAA and y% PEOMA 1100) dissolved in 5 ml of DMSO then the solution was degassed with dry nitrogen during 1 hour at $T = 70^\circ\text{C}$ under gentle stirring. Polymerization was initiated by adding ACVA (0.00356 mol) at $T = 70^\circ\text{C}$. After 1 min, the reaction was stopped and cooled in liquid nitrogen. This step inhibits the thermal decomposition of the initiator. The different initial MAA/PEOMA 1100 ratios used in this study are: 10/90, 25/75, 50/50, 75/25 and 90/10. The composition of the final mixture was checked with ^1H NMR

1.3. Copolymer synthesis

A series of P(MAA-g-EO) copolymers were synthesized following the same procedure. A reaction vessel was charged with monomers (0.232 mol, x % in MAA and y% PEOMA) dissolved in 200 ml of DMSO then the solution was degassed with dry nitrogen during 1 hour at $T = 70^\circ\text{C}$ under gentle stirring. Polymerization was initiated by adding thiol (0.015 mol, 1.42g) and ACVA (0.00356 mol, 1.33g) at $T = 70^\circ\text{C}$. During the polymerization, different rates of thiol ($[\text{thiol}] = 1.5 \text{ mol L}^{-1}$) were added in order to keep the degree of polymerization constant (see below). After 4 h, the reaction bath was cooled at room temperature and precipitated from ether at $T = -50^\circ\text{C}$ to obtain a powder, which is dried under vacuum at room temperature. Recovered polymer was dissolved in 1 L of deionized water at pH 8 with a solution of Sodium Hydroxide at 1 mol l^{-1} and purified with an ultrafiltration apparatus (molecular weight cut-off of the mean value 30 000) until PEOMA was removed. A white polymer was recovered by freeze drying.

Macromonomer	Equivalent number of protons in the EO side-chain ($\delta = 3.5\text{-}4.4$ ppm)	Number of ethylene oxide repeat unit	Average molecular weight (g mol^{-1})
PEOMA 475	33.6	8.4	369.6
PEOMA 1000	87.6	21.9	963.6
PEOMA 2000	180.8	45.2	1988.8

Table 1: Physicochemical parameters of PEOMA macromonomers

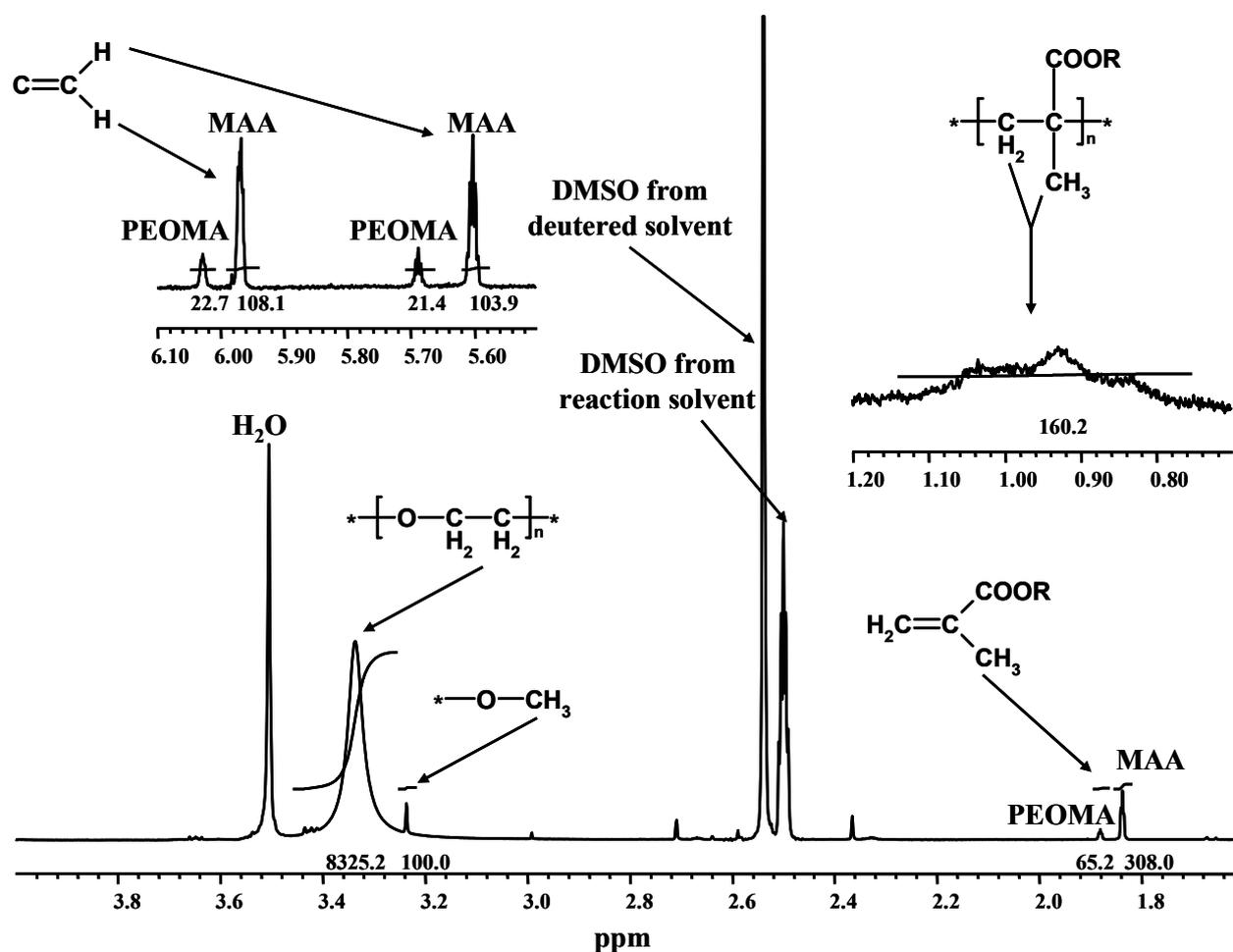


Figure 1: ^1H NMR spectrum of copolymer 161/22%/22PEO at 30 minutes of polymerization in DMSO d₆ (400 MHz)

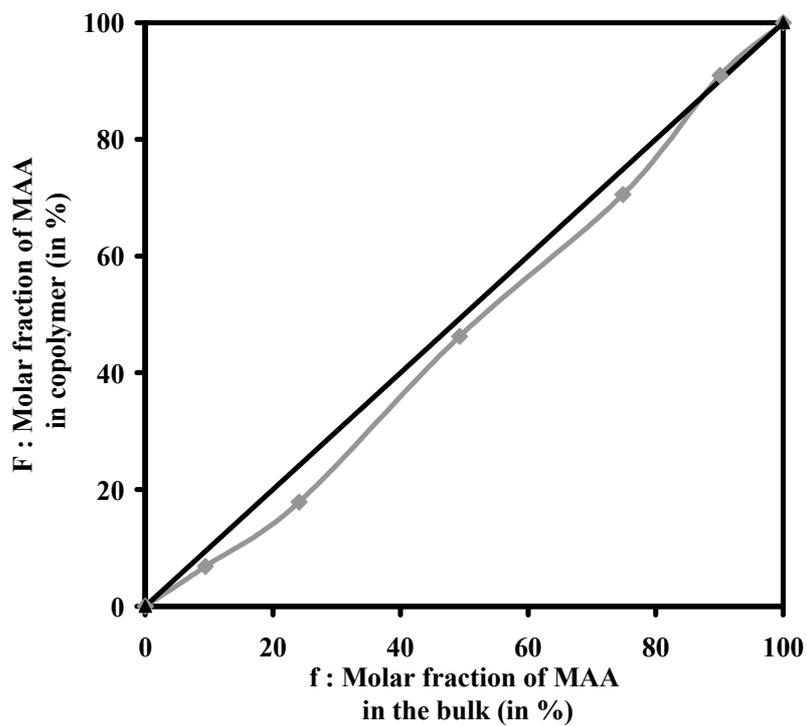


Figure 2: Evolution of the molar fraction of MAA in the copolymer and in the bulk

1.4. Analytical methods

1.4.1. Size Exclusion Chromatography

The SEC analysis was performed using a Waters 717plus autosampler chromatography system equipped with three SHODEX OH-pak columns equilibrated at $T = 40^{\circ}\text{C}$ in an aqueous solution (LiNO_3 0.5 mol L^{-1}) and a multi-detection system: a differential refractometer (Waters 410) and a viscometer. The molecular weight calibrations were performed with Pullulan Standards. The flow rate was 1 ml min^{-1} . Samples were injected into a column at a concentration of $(2-3) \times 10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$, after filtration through $0.45 \mu\text{m}$ Millex filters (Millipore).

1.4.2. ^1H NMR spectroscopy

The evolution of the composition during the polymerization was determined by ^1H NMR in deuterated DMSO d_6 using a Bruker spectrometer (400 MHz). The PEOMA and P(MAA-g-EO) copolymers obtained after lyophilization were analyzed using the same spectrometer in D_2O . The numbers of protons in the chain ($\delta = 3.5-4.4 \text{ ppm}$) were calculated in reference to the terminated OCH_3 ($\delta = 3.3$). All sample concentrations were about 1%.

1.4.3. ^{13}C NMR spectroscopy

The sequence analysis of the P(MAA-g-EO) copolymers was performed through ^{13}C NMR on the lyophilized copolymers in D_2O , using a Bruker Avance 300 spectrometer (300 MHz). All sample concentrations were of about 15% at pH 8-9.

2. Results and Discussion

2.1. Reactivity ratios of MAA/PEOMA

The reactivity ratios of MAA/PEOMA 1100 in DMSO were determined measuring the monomers consumption, which was followed by ^1H NMR. The figure 1 shows methacrylic proton peaks at $\delta = 5.60$ or 5.97 ppm for MAA (a) and $\delta =$ at 5.69 or 6.03 ppm for PEOMA (a'). The terminal methyl of poly(ethylene oxide) (d, $\delta = 3.22$) was used as a reference peak during the copolymerization. This allows to calculate the molar fraction of monomer in the bulk and in the polymer. The figure 2 displays the molar fraction of MAA in the copolymer versus the molar fraction of MAA in the bulk. The evolution of the f molar fraction of MAA in the copolymer is almost equivalent to the molar fraction of monomer for an ideal copolymerization. To confirm this result, the reactivity ratios were calculated for conversion rates lower than 10% according the Finemann-Ross[16] and Kelen-Tüdös[17] methods. Finally, the pair MAA/PEOMA displays the reactivity ratios close to 1 with $r_{\text{MAA}} = 1.12$;

$r_{PEOMA} = 1.59$ by Finemann-Ross method and $r_{MAA} = 1.02$; $r_{PEOMA} = 1.50$ by Kelen-Tüdös method. These values confirm that the copolymer is statistic. In the literature, Belleney et al. (4.5 ethylene oxide units instead of 21.9 in the present study) found lower reactivity ratios.

2.2. Synthesis of P(MAA-g-EO) copolymer

In presence of a transfer agent, the mean number average degree of polymerization DP_n is such as:

$$\frac{1}{DP_n} = C_T \frac{[T]}{[M]}$$

Where $[T]$ and $[M]$ are respectively the thiol and monomer concentrations during the polymerization and C_T is the transfer constant of the thiol. When $C_T = 1$, the DP_n is kept constant. In our case, the transfer constant of thioglycolic acid for these kinds of monomers is about 0.5. For a transfer constant equal to 0.5, the degree of polymerization decreases until total conversion is achieved (see figure 3 in reference [14]). Consequently, we need to stop the reaction before or add thiol until a conversion of 100% if we want to keep a constant DP_n .

To maintain a constant degree of polymerization, we used the Stumbé et al. method [15], which consists in calculating the necessary quantity of thiol to add during the polymerization reaction. Thus the theoretical volume, which is a derivative of the thiol flow rate, is plotted in the figure 3 and its increase corresponds to a decreasing efficiency of the transfer agent during the reaction. Then, for practical reasons, we used a constant flow rate addition pump consequently; we divided the curve (figure 3) in linear parts. Every 15 minutes, we changed the thiol rate, which corresponds to the slope of each segment.

The polymerization reaction was followed by 1H NMR and SEC. Both techniques allow to measure the respective evolutions of conversion, polymer composition and degree of polymerization as a function of the reaction time. Following the chemical shift evolution of methacrylic protons from monomers $\delta = 5.5-6.1$ and polymer $\delta = 0.7-1.2$ (see e.g. figure 1), the conversion from monomers to polymer and the copolymer composition can be known. Finally, figure 4 shows that the conversion reaches 90% after 4 hours of polymerization. The final copolymer composition is quasi equivalent to the initial monomer composition. With these results, it can be concluded that the copolymerization of these two monomers is statistic.

The figure 5 shows that the degree of polymerization (DP_n) and the polymolecularity index (I_p) obtained by SEC remain nearly constant during the polymerization. This result is a consequence of the incremental addition of thiol [14, 15].

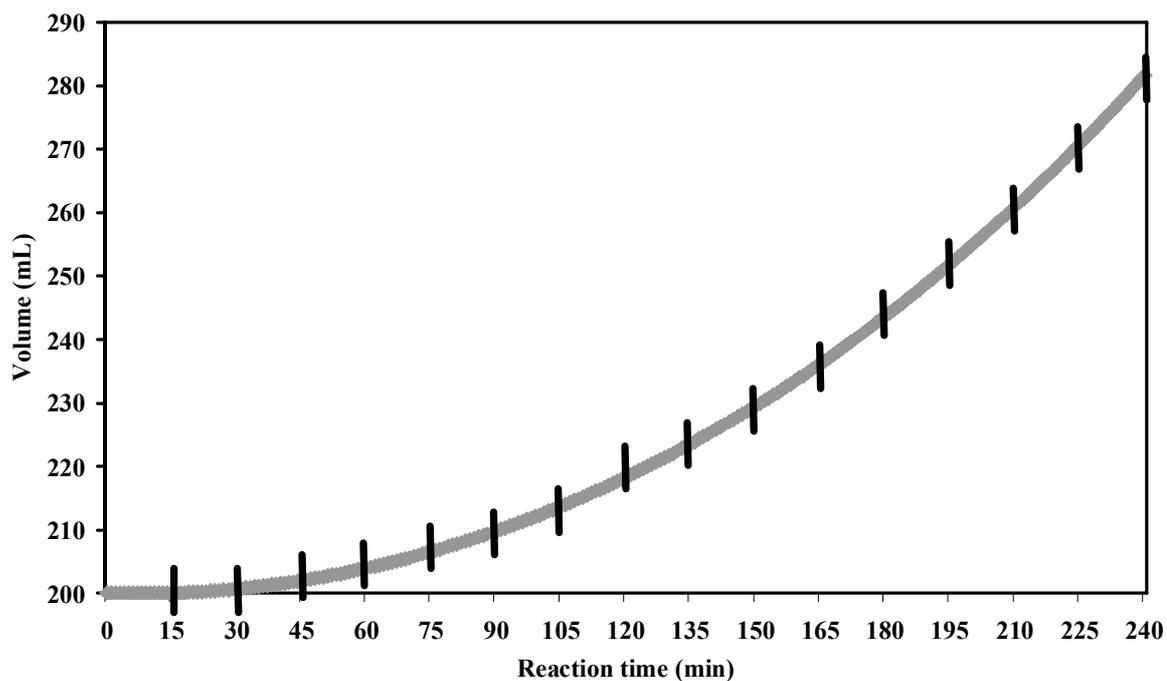


Figure 3: Theoretical batch volume evolution in order to keep the ratio $[T]/[M]$

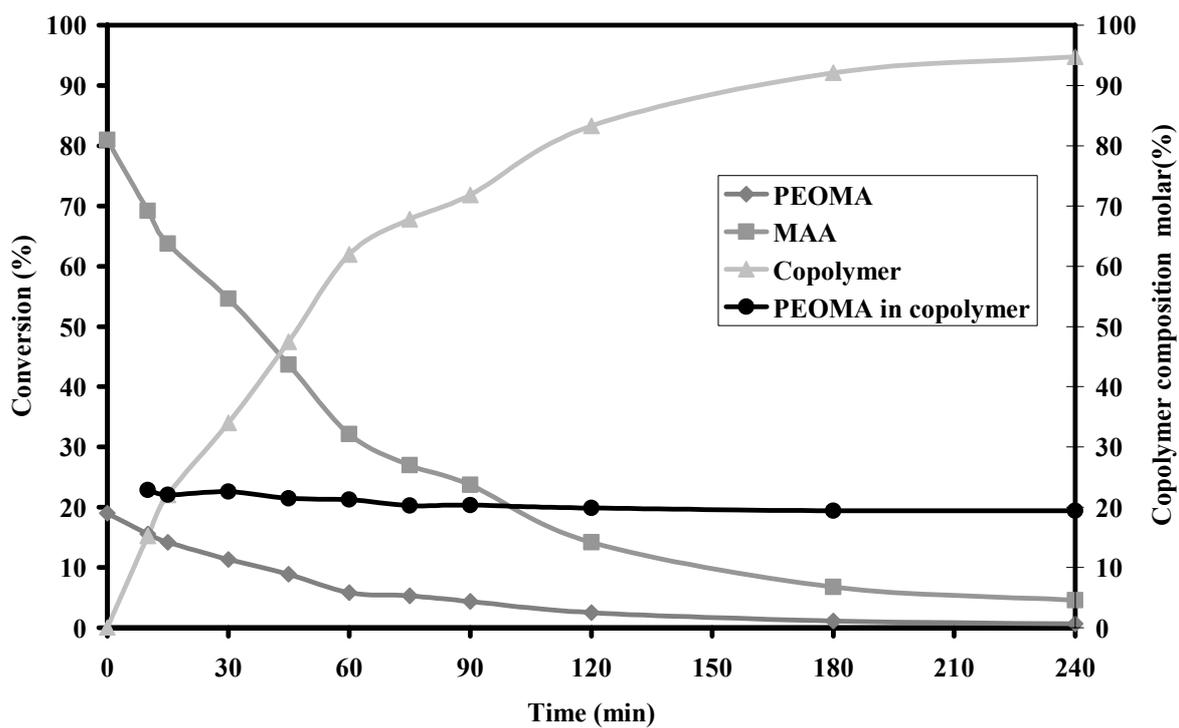


Figure 4: Evolution as a function of time of the conversion degree of monomers and copolymer (left side) and of copolymer composition (right side)

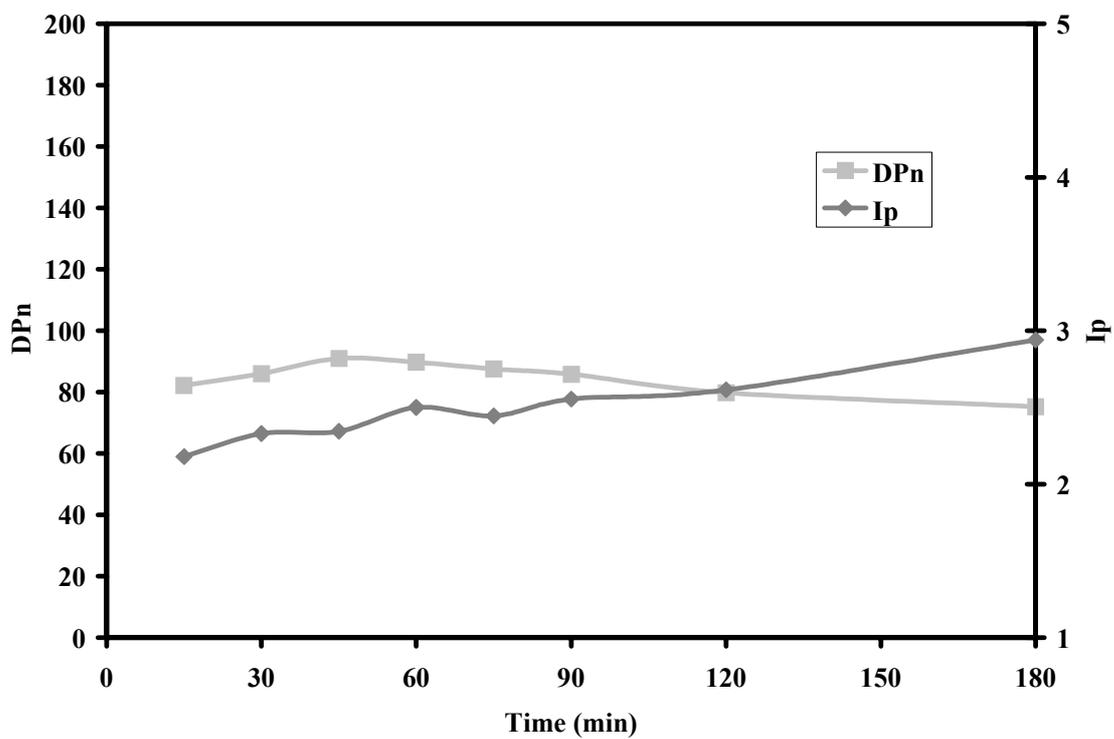


Figure 5: Evolution as a function of time of the degree of polymerization in number (DPn) (left side) and the polymolecularity index (Ip) (right side)

2.3. A series of P(MAA-g-EO) copolymers

A series of P(MAA-g-EO) copolymers was synthesized with the above method and we have modified macromolecular parameters such as the length of backbone, the length of grafted-chain and the copolymer composition. They will be referred to as xxx/yy%/zzPEO compounds, where $64 \leq xxx \leq 289$ is the methacrylic backbone length in monomer units, $5 \leq yy \leq 100$ is the percent of grafted function and $8 \leq zz \leq 45$ the side-chain length in ethylene oxide units. The study of one macromolecular parameter was carried out keeping the two others constant. All copolymers synthesized were analyzed by ^1H NMR to determine the composition and by SEC to obtain their average molecular weights (M_n and M_w) and polymolecularity indexes (I_p). An example of ^1H NMR spectrum is given on figure 6 for the polymer 135/12%/22PEO. Taking into account the contribution of the PEOMA in the methacrylate backbone portion, the copolymer composition are obtained by the following equations:

$$5X + 5Y = a + a' + b + b'$$

$$4nY + 3 = d + c$$

$$\% \text{PEOMA} = Y/(X+Y)$$

where X and Y are respectively the molar ratio of methacrylic acid and the molar ratio of macromonomer poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate, $(a + a' + b + b')$ and $(d + c)$ are the integral of corresponding protons (see figure 6) and finally, $4n$ is the number of PEO units. Twelve copolymers were synthesized with this procedure and their characteristics are presented in table 2. Moreover, it is important to underline that no traces of residual monomers were detected and that the counter-ion of the carboxylate function is the sodium ion.

2.4. Microstructure of P(MAA-g-EO) copolymers

In the literature [18], ^{13}C NMR is currently used to investigate the microstructure randomness of copolymers. All the experiments were realized at pH 8-9 in order to keep the same experiment conditions. The figure 7 compares the carbonyl pattern of sodium polymethacrylate (single carboxylate peak at $\delta = 187.9$ ppm) to that of a copolymer 103/34%/22PEO, which displays multiple peaks on carboxylate group at $\delta = 184-189$, and ester group at $\delta = 179-183$. Since the peak of PMAA is unique (no tacticity effect), these multiple peaks traduce the mode of repartition of comonomer triads along the backbone.

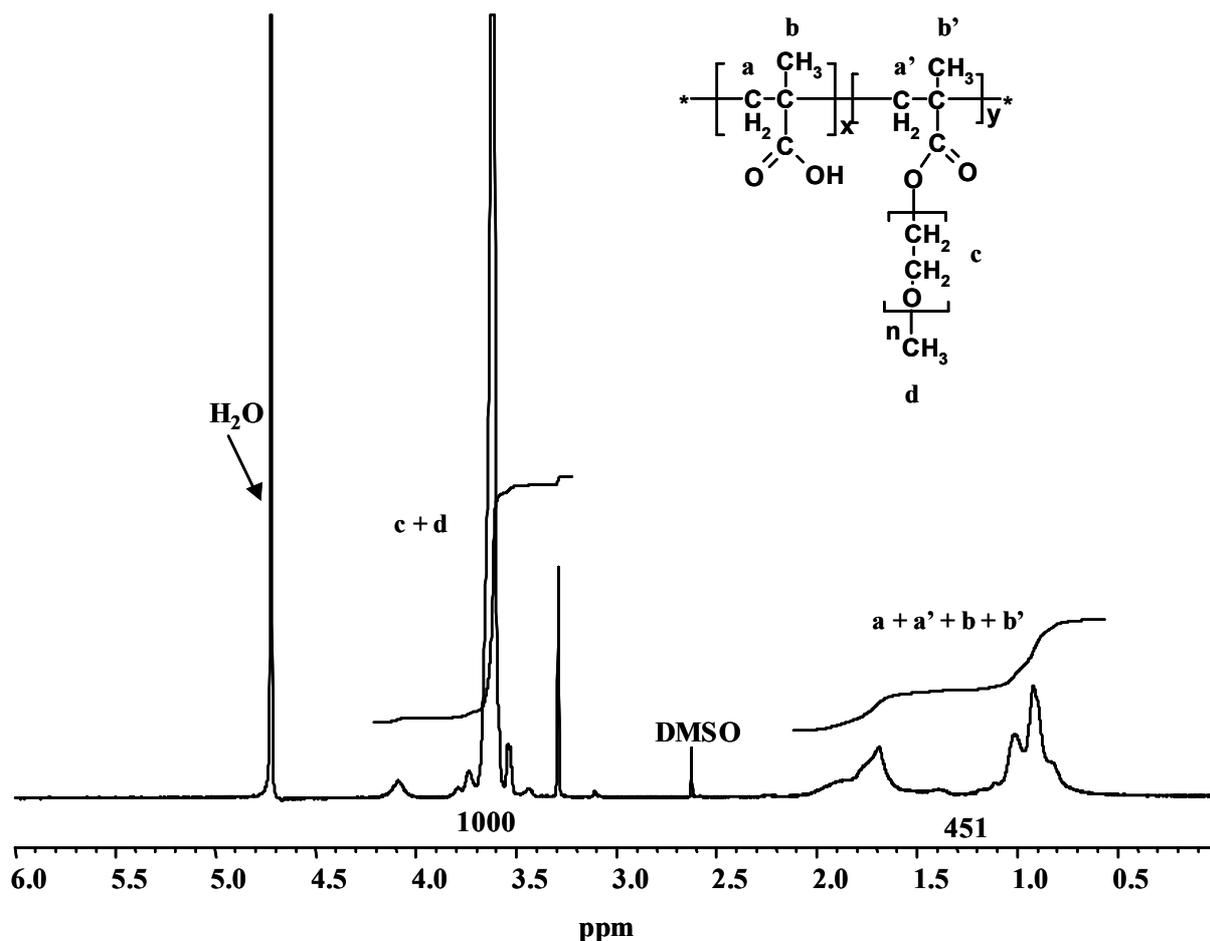


Figure 6: ¹H NMR spectrum of P(MAA-g-EO) copolymer 135/12%/22PEO in D₂O (400 MHz)

Molecular parameter	Molar %PEOMA feed	Molar %MAA feed	Mn (g mol ⁻¹)	Mw (g mol ⁻¹)	Ip	Molar %PEOMA in copolymer	Molar %MAA in copolymer	DP _w	DP _w /τ _{ester} /PEO
Backbone length	30	70	24 500	141 000	5.8	40	61	289	289/40%/22PEO
	30	70	29 000	83 360	2.9	32	68	201	201/32%/22PEO
	30	70	20 500	45 200	2.2	34	66	103	103/34%/22PEO
	30	70	13 200	26 800	2.0	32	68	64	64/32%/22PEO
Grafted chain length	30	70	24 200	65 900	2.8	39	61	74	74/39%/45PEO
	30	70	20 500	45 200	2.2	34	66	103	103/34%/22PEO
	30	70	8 670	25 700	3.0	33	67	108	108/33%/8PEO
Composition	5	95	28 100	45 100	1.6	5	95	320	320/5%/22PEO
	10	90	15 500	27 500	1.8	12	88	135	135/12%/22PEO
	20	80	32 800	49 200	1.5	22	78	161	161/22%/22PEO
	30	70	20 500	45 200	2.2	34	66	103	103/34%/22PEO
	50	50	38 100	70 000	1.8	64	36	95	95/64%/22PEO
	70	30	63 200	107 000	1.7	88	12	113	113/88%/22PEO
90	10	72 000	120 600	1.7	100	0	112	112/100%/22PEO	

Table 2: Physicochemical parameters of P(MAA-g-EO) copolymers.

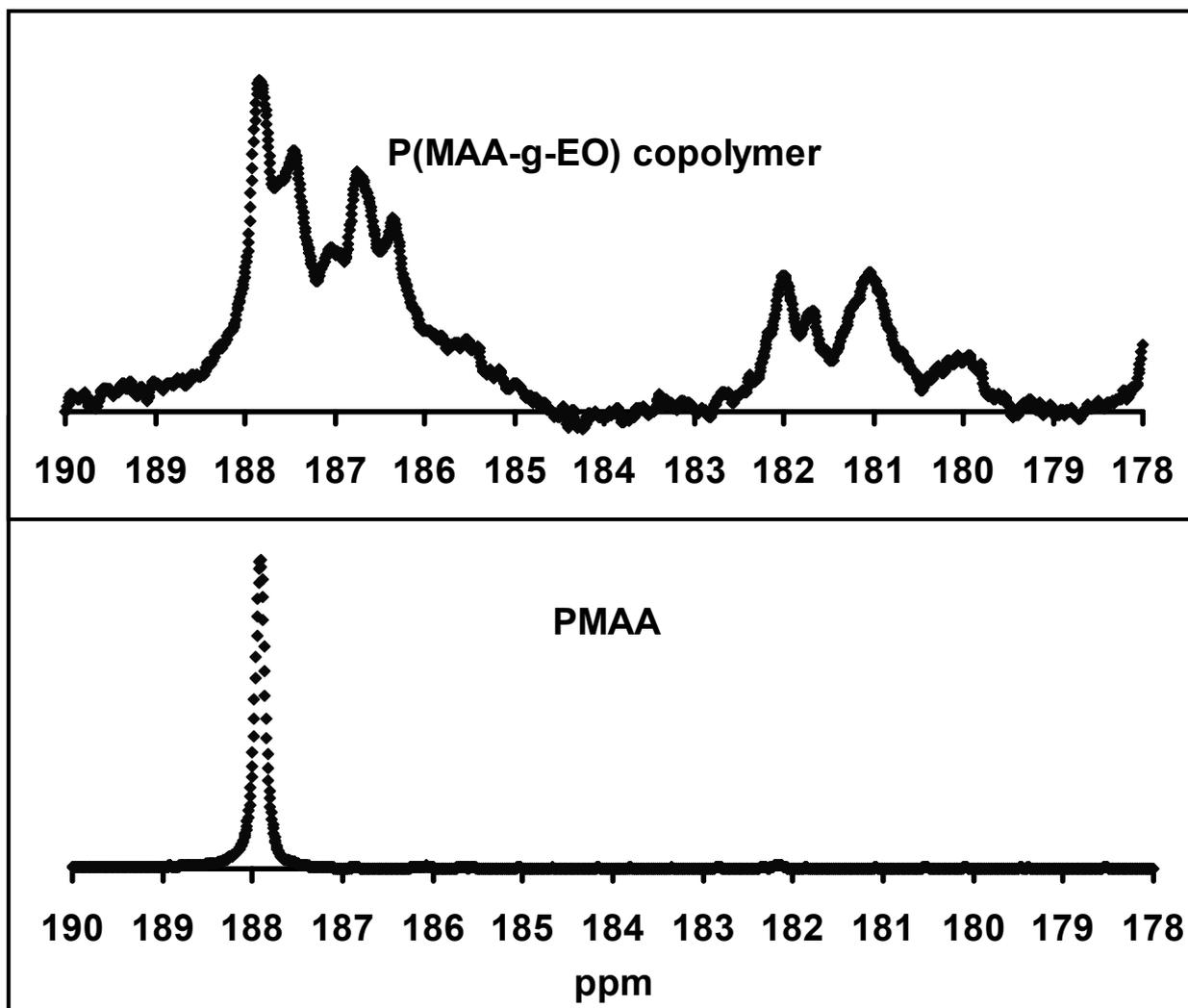


Figure 7: Carbonyl range of polymethacrylic acid (PMAA) and P(MAA-g-EO) copolymer 103/34%/22PEO obtained by ^{13}C NMR in D_2O at pH 8-9 (300 MHz)

If A and E correspond respectively to the carboxylate group and ester group, in a triad, we have only 4 possibilities of assembling the monomers: AAA, EAA or AAE and EAE. The proportions of each triad can be measured by ^{13}C NMR by fitting the carboxylic spectral range by a Lorentzian deconvolution.

The ^{13}C NMR signal obtained is well enough defined to show the pentads, which correspond to the assembly of 5 monomers. The number of possibilities is equal to 10 and corresponds to AAAAA, EAAAA, EAAAE, AEAAA, EEAAA, AEAAE, EEAAE, AEAEA, EEAEA, and EEAAE. The figure 8 shows the carboxylate spectra and the 10 Lorentzian. The table 3 gives the repartition of each triad obtained via the deconvolution of pentads and the Bernoullian statistics, which is obtained using the following equations found by Bovey et al. [19]:

$$P_{11} = \frac{r_1 f_1}{1 - f_1(1 - r_1)} \quad P_{11} + P_{12} = 1$$

$$P_{22} = \frac{r_2 f_2}{1 - f_2(1 - r_2)} \quad P_{21} + P_{22} = 1$$

$$[m_1 m_1 m_1] = F_1 P_{11}^2$$

$$[m_1 m_1 m_2] \text{ (or } [m_2 m_1 m_1]) = 2 F_1 P_{11} (1 - P_{11})$$

$$[m_2 m_1 m_2] = F_2 (1 - P_{22}) (1 - P_{11})$$

Where P_{11} expresses the conditional probability that a chain ending in monomer m_1 will add another m_1 and P_{12} is the probability that a chain ending in m_1 will add monomer m_2 . P_{22} and P_{21} express the corresponding probabilities for m_2 , F_1 and F_2 correspond to the molar fraction in the copolymer and f_1 and f_2 are the molar fraction in the bulk. These theoretical probabilities were obtained using the reactivity ratios r_1 and r_2 found afore.

As expected the results of the backbone length and the grafted chain length have no influence on the monomer repartition and the composition variation influence the monomer sequence distribution. The values in the table 3 confirm the randomness of the copolymers because the experimental repartitions are in good agreement with Bernoullian statistics.

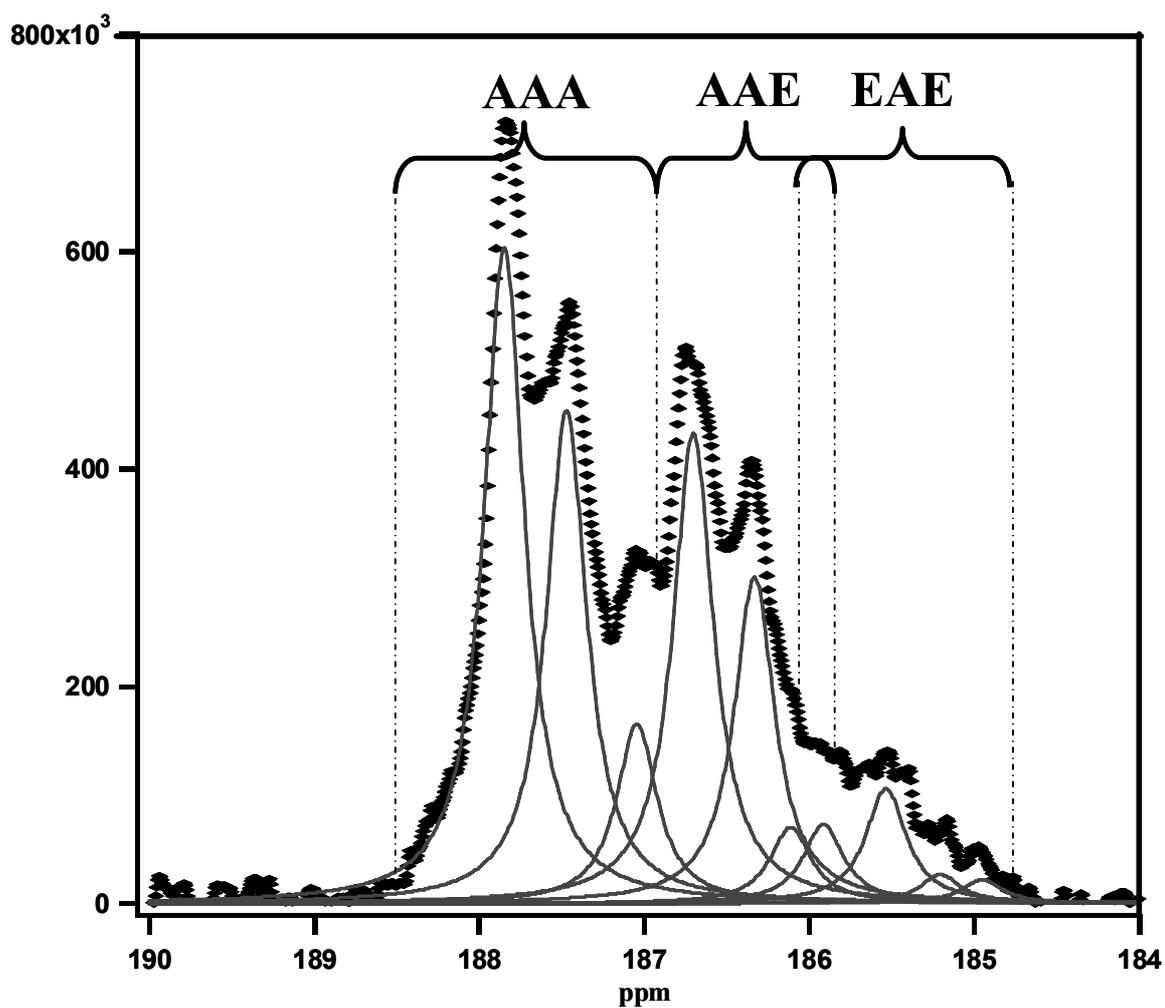


Figure 8: Carboxylate range of P(MAA-g-EO) copolymer 103/34%/22PEO spectra obtained by ^{13}C NMR in D₂O at pH 8-9 (300 MHz) and Lorentzian deconvolution of pentads.

Molecular parameter	DP _w /τ _{ester} /PEO	Triads					
		AAA (AAAAA+EAAAA+EAAAE)		EAA (AEAAA+EEAAA+AEAAE+EEAAE)		EAE (AEAEA+EEAEA+EEAEE)	
		Experimental repartition	Bernouillian repartition	Experimental repartition	Bernouillian repartition	Experimental repartition	Bernouillian repartition
Backbone length	289/40%/22PEO	1	1	0.75	0.77	0.17	0.21
	201/32%/22PEO	1	1	0.79	0.77	0.16	0.15
	103/34%/22PEO	1	1	0.76	0.77	0.17	0.16
	64/32%/22PEO	1	1	0.72	0.77	0.19	0.15
Grafted chain length	74/39%/45PEO	1	1	0.68	0.77	0.11	0.20
	103/34%/22PEO	1	1	0.76	0.77	0.17	0.16
	108/33%/8PEO	1	1	0.68	0.77	0.15	0.16
Composition	320/5%/22PEO	1	1	0.13	0.09	0.07	0.00
	135/12%/22PEO	1	1	0.20	0.20	0.05	0.01
	161/22%/22PEO	1	1	0.38	0.45	0.12	0.06
	103/34%/22PEO	1	1	0.76	0.77	0.17	0.16
	95/64%/22PEO	1	1	1.82	1.79	0.94	1.16
	113/88%/22PEO	Low Signal	1	Low Signal	4.17	Low Signal	10.00

Table 3: Experimental and Bernouillian repartition of P(MAA-g-EO) copolymers.

3. Conclusion

The aim of this work was to obtain a series of P(MAA-g-EO) copolymer with a control of macromolecular parameters. In this study, all polymers are synthesized keeping two macromolecular parameters constant and varying the other. The backbone length is varied from 50 to 300 monomer units keeping the side chain length at 22 ethylene glycol units and the grafting ratio around 30-40. The side chain length is varied from 8 to 45 ethylene oxide units keeping the backbone length at about 100 monomer units and a grafting ratio around 30-40. Then the composition of P(MAA-g-EO) copolymers has varied from 5 to 100 molar percentages of grafted side-chains maintaining the backbone length at about 100 monomer units and the side chain length at 22 ethylene oxide units.

These P(MAA-g-EO) copolymers were purified by an ultrafiltration process and the purity was verified by looking at the disappearance of the PEOMA signal on the viscometer in GPC and the ^1H NMR confirms that the copolymers are pure because the methacrylic protons have disappeared at $\delta = 5.5\text{--}6.1$. The ^{13}C NMR has permitted to verify that the copolymers are statistic and the percentage of charges found by ^1H NMR is similar. All these P(MAA-g-EO) copolymers are good models to understand the effects of macromolecular parameters on the adsorption and rheology of suspensions as such cement slurries.

Acknowledgments

We wish to thank ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) for the financial support of this work and particularly Dr A. Vichot for helpful discussions.

1. Yamada, K., et al., *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**: p. 197-207.
2. Sakai, E., Yamada, K., and Ohta, A., *Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003. **1**(1): p. 16-25.
3. Flatt, R.J. and Houst, Y.F., *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 1169-1176.
4. Vamvakaki, M., et al., *Controlled structure copolymers for the dispersion of high-performance ceramics in aqueous media*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**: p. 2437-2444.
5. Velten, U., et al., *Blends of polycarboxylate-type superplasticizers in use for concrete admixtures*. Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete: p. 187-194.
6. Jolicoeur, C., et al., *Caractérisation des polyacrylates utilisés comme superplastifiants*, in *Colloque Anniversaire, 15 années de collaboration*, Maffett, O.B.J., Editor. 2001.
7. Poe, G.D., et al., *Enhanced coil expansion and intrapolymer complex formation of linear poly(methacrylic acid) containing poly(ethylene glycol) grafts*. Macromolecules, 2004: p. 2603-2612.
8. Hourdet, D., L'Alloret, F., and Audebert, R., *Synthesis of thermoassociative copolymers*. Polymer, 1997. **38**(10): p. 2535-2547.
9. Smith, B.L. and Klier, J., *Determination of monomer reactivity ratios for copolymerizations of methacrylic acid with poly(ethylene glycol) monomethacrylate*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **68**: p. 1019-1025.
10. Drescher, B., Scranton, A.B., and Klier, J., *Synthesis and characterization of polymeric emulsifiers containing reversible hydrophobes: poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol)*. Polymer, 2001. **42**: p. 49-58.
11. Mathur, A.M., et al., *Polymeric emulsifiers based on reversible formation of hydrophobic units*. Nature, 1998. **392**: p. 367-370.
12. Belleney, J., G., H., and Migonney, V., *Terpolymerization of methyl methacrylate, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate or poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate with methacrylic acid and sodium styrene sulfonate: determination of the reactivity ratios*. European Polymer Journal, 2002. **38**: p. 439-444.
13. Boutevin, B. and Rigal, G., *Mise au point sur l'analyse par chromatographie par exclusion stérique en milieu aqueux de télomères de l'acide acrylique*. Die Makromolekulare Chemie and Physics, 1995. **196**: p. 891-902.
14. Corner, T., *Free radical polymerisation. The synthesis of graft copolymers*. Advances in Polymer Science, 1984. **62**: p. 94-142.
15. Stumbé, J.-F., et al., *Synthesis and characterization of w-dihydroxylated polystyrene oligomers. Simulation of the free radical polymerization of styrene in the presence of α -thioglycerol*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999. **267**: p. 35-43.
16. Finemann, M. and Ross, S.D., *Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization*. Journal of Polymer Science, 1950. **5**(2): p. 259-262.
17. Kelen, T. and Tüdös, F., *J Macromol Chem*, 1975. **A9**: p. 1.
18. Galmiche, L., et al., *Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*.

19. Bovey, F.A., *Structure of chains by solutions NMR spectroscopy*, in *Comprehensive Polymer Science, Vol n 1, Polymer Characterization*, Press, P., Editor. 1989. p. 367-375.

3. Terpolymérisation de l'acide méthacrylique, de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et du méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther.

3.1. Introduction

Les superplastifiants polymères utilisés dans le ciment sont très variés et de natures chimiques différentes malgré des comportements physico-chimiques quasi-identiques. Dans la littérature, il n'existe pas de relation cause à effet entre la nature chimique d'un composé et la propriété engendrée. Cette variété de fonctions chimiques donne des polymères complexes qui sont souvent le fruit de la diversité des procédés utilisés pour les synthétiser. Les fonctions chimiques utilisées dans la synthèse des superplastifiants polymères sont des carboxylates (méthacrylates, acrylates), des sulfonates, des fonctions amides ou esters qui, pour ces dernières sont le point d'accrochage des greffons poly(oxyde d'éthylène). Pour les fonctions sulfonates par exemple, Kinoshita et al [22, 23] utilisent le méthallylsulfonate de sodium comme contrôleur de masse molaire lors de la synthèse de l'acide méthacrylique et un macromonomère de poly(oxyde d'éthylène).

Dans la partie précédente, une large gamme de copolymères d'acide polyméthacrylique greffé par du poly(oxyde d'éthylène) a été synthétisée. Ces superplastifiants polymères permettront de bien mettre en évidence les relations entre les fonctions chimiques et les propriétés engendrées. Afin de compléter cette étude, la synthèse de terpolymères porteurs de fonction sulfonate permettra de relier la nature de la charge du superplastifiant et les propriétés de la pâte de ciment. Pour faciliter la compréhension du phénomène, le taux de charges du polymère sera fixe et le rapport des fractions molaires des fonctions sulfonates/fonctions carboxylates variera.

3.2. Détermination de la réactivité de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique vis à vis de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est utilisé dans la synthèse du terpolymère car ce monomère est de type acrylate qui est une fonction très réactive contrairement à la fonction vinyle du vinylsulfonate. De plus, il n'engendre pas d'hydrophobie du squelette principal par comparaison avec le styrène sulfonate. Pour étudier la réactivité des monomères, une étude de la réactivité de chaque paire de monomères est nécessaire car aucun modèle n'existe pour obtenir directement la réactivité des trois monomères entre eux.

3.2.1. Réactifs

Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

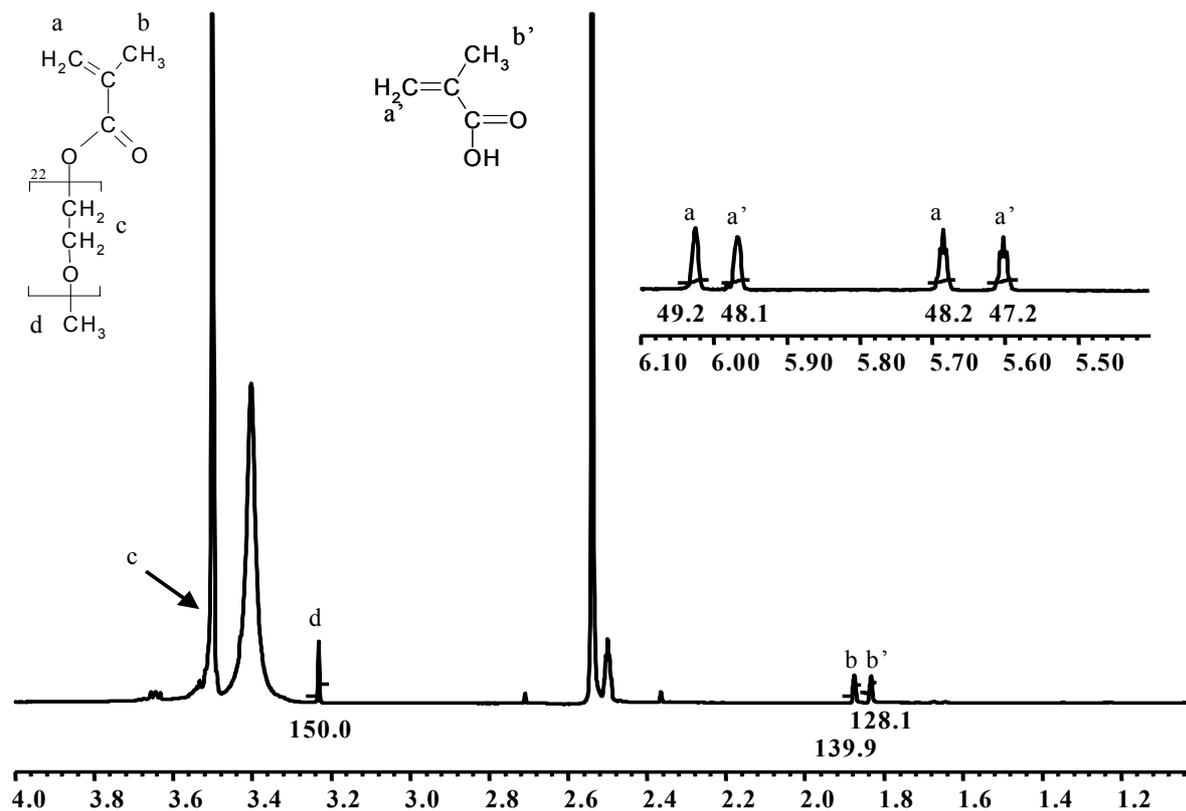
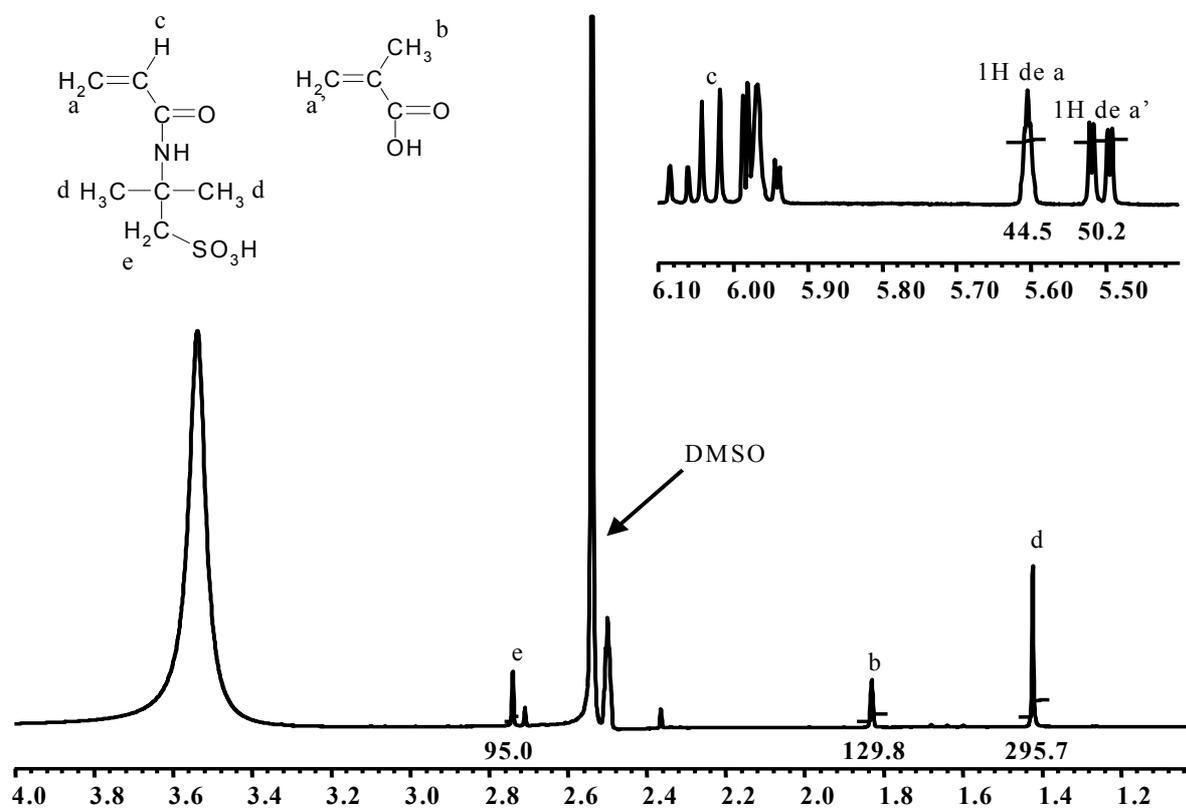
Réactifs	Provenance	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Remarques	Abréviation
Acide méthacrylique	Aldrich	86,09		MAA
Acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique	Aldrich	207,25		AMPS
méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther	Aldrich	Mn = 1068		PEOMA 1100
4-4'-azobis (4-acide cyanovalérique)	Aldrich	280,27	pureté : 75%	ACVA
Acide mercaptoacétique	Aldrich	92,11	pureté : 97%	THIOL
Diméthylsulfoxyde	SDS	78,13		DMSO
Ether	SDS	78,13		
Eau	MilliQ de Millipore	18		

3.2.2. Mode opératoire

Chaque monomère est étudié par paire. Il existe 3 paires de monomères : MAA/PEOMA, MAA/AMPS et PEOMA/AMPS. Le mode opératoire utilisé est le même pour tous les couples. Dans un tube à essai, 0,232 mol de monomères sont dissout dans 5 ml de DMSO puis le milieu réactionnel est dégazé avec de l'azote à 70°C. La réaction de copolymérisation démarre avec l'ajout de 0,00356 mol d'ACVA à 70°C. Après 1 minute, la réaction est stoppée en plongeant le tube à essai dans un Dewar d'azote liquide. Cette étape permet de stopper la décomposition thermique de l'amorceur (ACVA). Les proportions en monomères utilisées pour l'étude des rapports de réactivité sont : 10/90, 25/75, 50/50, 75/25 et 90/10.

3.2.3. Caractérisation

Les milieux réactionnels obtenus sont caractérisés par spectroscopie RMN ¹H dans le DMSO d₆ en utilisant un spectromètre BRUCKER (400 MHz). Les concentrations des échantillons sont d'environ 1% en masse. Les figures 5, 6 et 7 correspondent respectivement aux spectres RMN des couples MAA/PEOMA, MAA/AMPS et PEOMA/AMPS.

Figure 5 : Spectre RMN ^1H du copolymère MAA/PEOMA 50/50 dans le $\text{DMSO } d_6$ Figure 6 : Spectre RMN ^1H du copolymère MAA/AMPS 50/50 dans le $\text{DMSO } d_6$

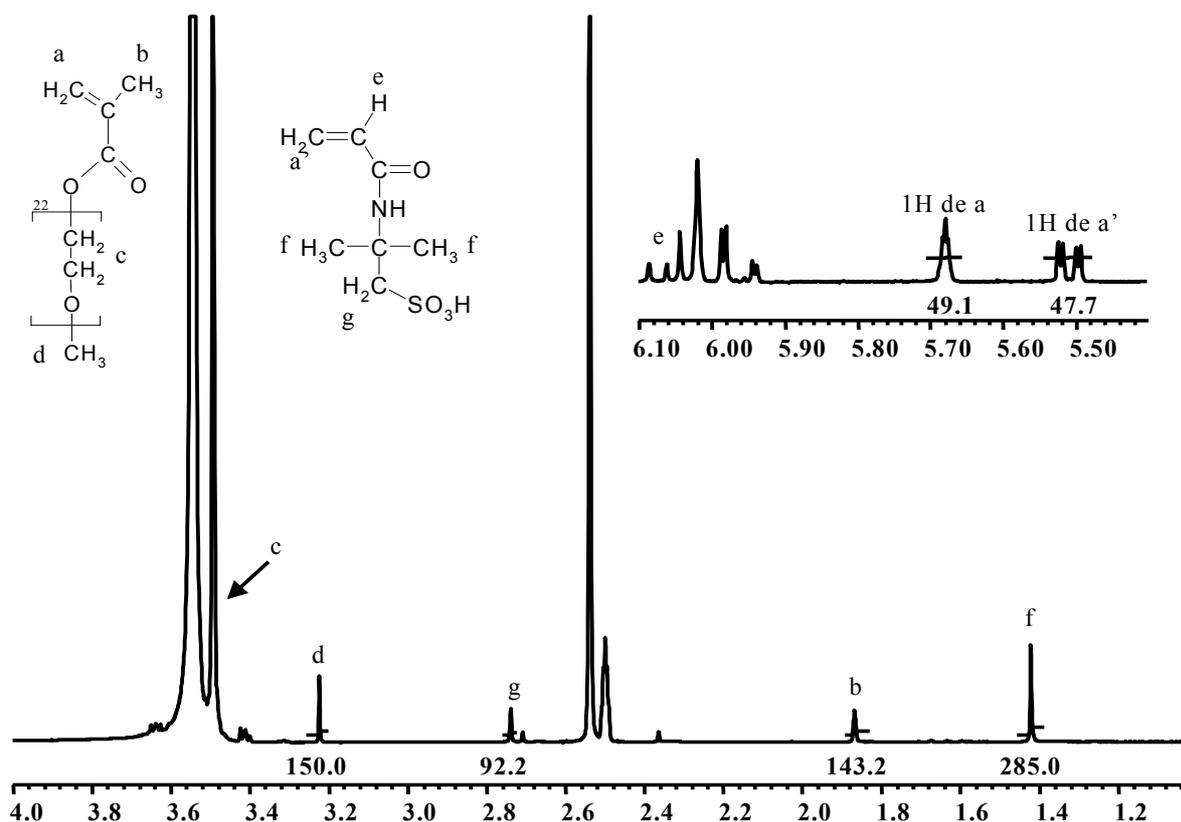


Figure 7 : Spectre RMN ^1H du copolymère AMPS/PEOMA 50/50 dans le DMSO-d_6

Pour chaque couple de monomères étudié, des pics de références sont utilisés pour connaître la quantité de monomères consommée après 1 minute de polymérisation. Pour les couples MAA/PEOMA et PEOMA/AMPS, le pic de référence utilisé correspond au pic du méthyle terminal du poly(éthylène glycol). Ce groupe ne subit pas de déplacement chimique car il n'intervient pas dans la copolymérisation. Pour le couple MAA/AMPS, le pic de référence correspond au groupe CH_2 porteur de la fonction sulfonate. La fraction molaire de ce groupement est constante au cours de la copolymérisation.

En calculant la différence de fractions molaires entre l'état initial et l'état final (copolymérisation stoppée après 1min), les courbes de composition pour chaque couple peuvent être tracées. Les figures 8, 9 et 10 montrent respectivement les courbes de composition des couples MAA/PEOMA, MAA/AMPS et PEOMA/AMPS.

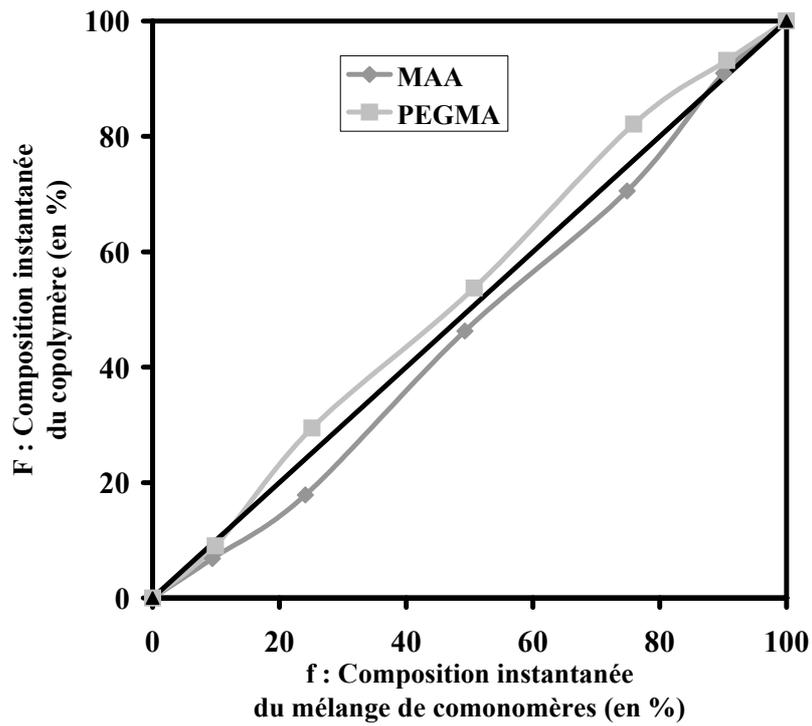


Figure 8 : Variation de la composition instantanée du copolymère MAA/PEOMA Dans le DMSO

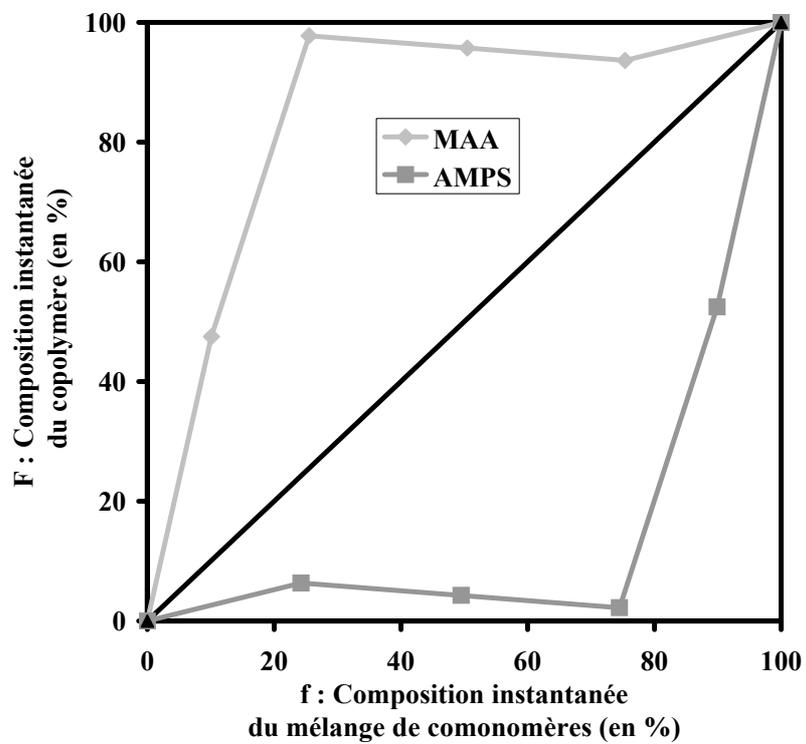


Figure 9 : Variation de la composition instantanée du copolymère MAA/AMPS dans le DMSO

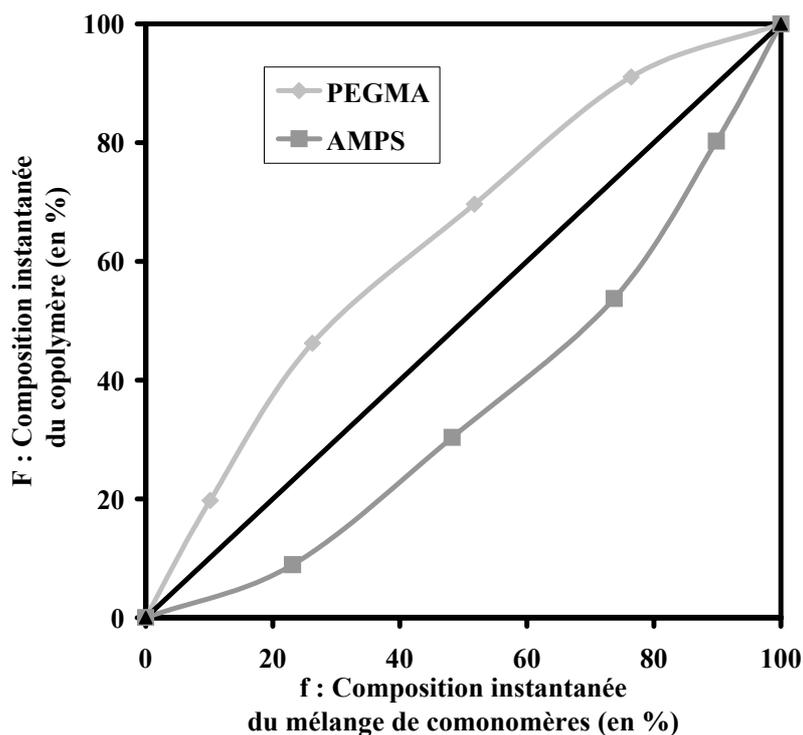


Figure 10 : Variation de la composition instantanée du copolymère PEOMA/AMPS dans le DMSO

Les compositions instantanées des copolymères varient différemment suivant les couples de comonomères étudiés. Pour le couple MAA/PEOMA, la composition instantanée du copolymère est proche de la composition instantanée du mélange de comonomères. La copolymérisation conduira à des copolymères statistiques. Dans le couple MAA/AMPS, la composition instantanée du copolymère est très différente de la composition instantanée du mélange de comonomères. L'assemblage de ce couple de monomères n'est pas statistique, la copolymérisation conduira à la formation d'un copolymère à blocs voire d'homopolymères. Pour le couple PEOMA/AMPS, la composition instantanée du copolymère diffère légèrement de la composition instantanée du mélange de comonomères. Le copolymère obtenu aura des blocs.

Le tableau suivant donne pour les trois couples de comonomères étudiés les rapports de réactivité obtenus en utilisant les méthodes de calcul de Finemann-Ross [24] et Kelen-Tüdös [25]. Pour les couples MAA/AMPS et PEOMA/AMPS, les rapports de réactivité dans le DMSO conduisent à la même conclusion que précédemment : la formation de copolymères blocs. Par contre, les rapports de réactivité du couple MAA/PEOMA sont compatibles avec une répartition statistique des comonomères (partie précédente).

Couple de monomères		Finemann-Ross	Kelen-Tüdös
MAA/ PEOMA	r_{MAA} r_{PEOMA}	1,12 1,59	1,02 1,50
MAA/ AMPS	r_{MAA} r_{AMPS}	3,99 0,33	3,62 0,39
PEOMA/ AMPS	r_{PEOMA} r_{AMPS}	3,05 0,57	2,94 0,58

3.3. Synthèse d'un terpolymère d'acide méthacrylique, de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et du poly méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) méthyle éther

Pour étudier l'effet du type de charge sur les propriétés du ciment, le taux de greffage et la longueur du squelette principal seront fixés respectivement à 40% et à 100 unités monomères ($DP_w = 100$) et le rapport des fractions molaires des fonctions sulfonates/fonctions carboxylates variera de 0 à 100.

3.3.1. Principe de la synthèse

La terpolymérisation fonctionne sur le même principe que la copolymérisation radicalaire, l'assemblage des monomères est lié aux rapports de réactivité. Dans la partie précédente, l'étude des rapports de réactivité de MAA, de l'AMPS et du PEOMA a été réalisée dans le DMSO. Les rapports de réactivité du couple MAA/PEOMA sont proches de 1 ce qui conduit à des polymères statistiques et pour les couples MAA/AMPS et PEOMA/AMPS, les valeurs sont très différentes $r_1, r_2 > 1$ ce qui favorise la formation de copolymères à blocs. La terpolymérisation de MAA, de AMPS et de PEOMA sera effectuée dans le DMSO avec les mêmes conditions opératoires que précédemment. La méthode de Stumbé et al[26] permettra de contrôler la longueur du squelette principal et d'obtenir un faible indice de polymolécularité.

3.3.2. Réactifs

Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau page 46.

3.3.3. Mode opératoire général

Dans un réacteur de 1 litre surmonté d'un réfrigérant, 0,232 mol de monomères (70% de MAA et d'AMPS et 30% PEOMA 1100) sont dissouts dans 200 ml de DMSO. Le milieu réactionnel est placé sous bullage d'azote à 70°C pendant 1 heure sous agitation. La réaction de polymérisation commence avec l'ajout de 0,015 mol de THIOL et 0,00356 mol d'ACVA à 70°C. Pendant la polymérisation, le THIOL est ajouté en continu à différents débits. La concentration en THIOL introduit est de 1,5 mol l⁻¹. Cette addition permet de contrôler la longueur du squelette. Après 4 heures, la réaction est arrêtée et le mélange refroidi par de la glace. Le polymère obtenu est précipité dans l'éther à -50°C. La précipitation à cette température permet de récupérer une poudre blanche. La poudre est filtrée sur un Buchner n°4 et placée sous vide à température ambiante pour éliminer les traces d'éther. Le polymère obtenu est sous forme liquide car il reste des traces de DMSO et de macromonomère PEOMA 1100. Pour éliminer ces composés, le procédé d'ultrafiltration tangentielle est utilisé. Le seuil de coupure de la membrane est de 30 000 Daltons. La pureté du terpolymère est contrôlée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en suivant la disparition du signal correspondant au macromonomère. Après ultrafiltration, un polymère blanc est obtenu par lyophilisation. La RMN ¹H et la SEC sont utilisées pour suivre la polymérisation et pour caractériser le terpolymère.

3.3.4. Suivi de la polymérisation

Le suivi de l'évolution de la polymérisation est effectué par RMN ¹H dans le DMSO d₆ avec un spectromètre BRUKER de 400 MHz. Pour cela, des prélèvements du milieu réactionnel sont réalisés à différents moments : 0 min, 1 min, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min et 180 min. Chaque tube est plongé dans l'azote liquide pour stopper la réaction de polymérisation. La concentration des échantillons pour la RMN ¹H est d'environ 1%.

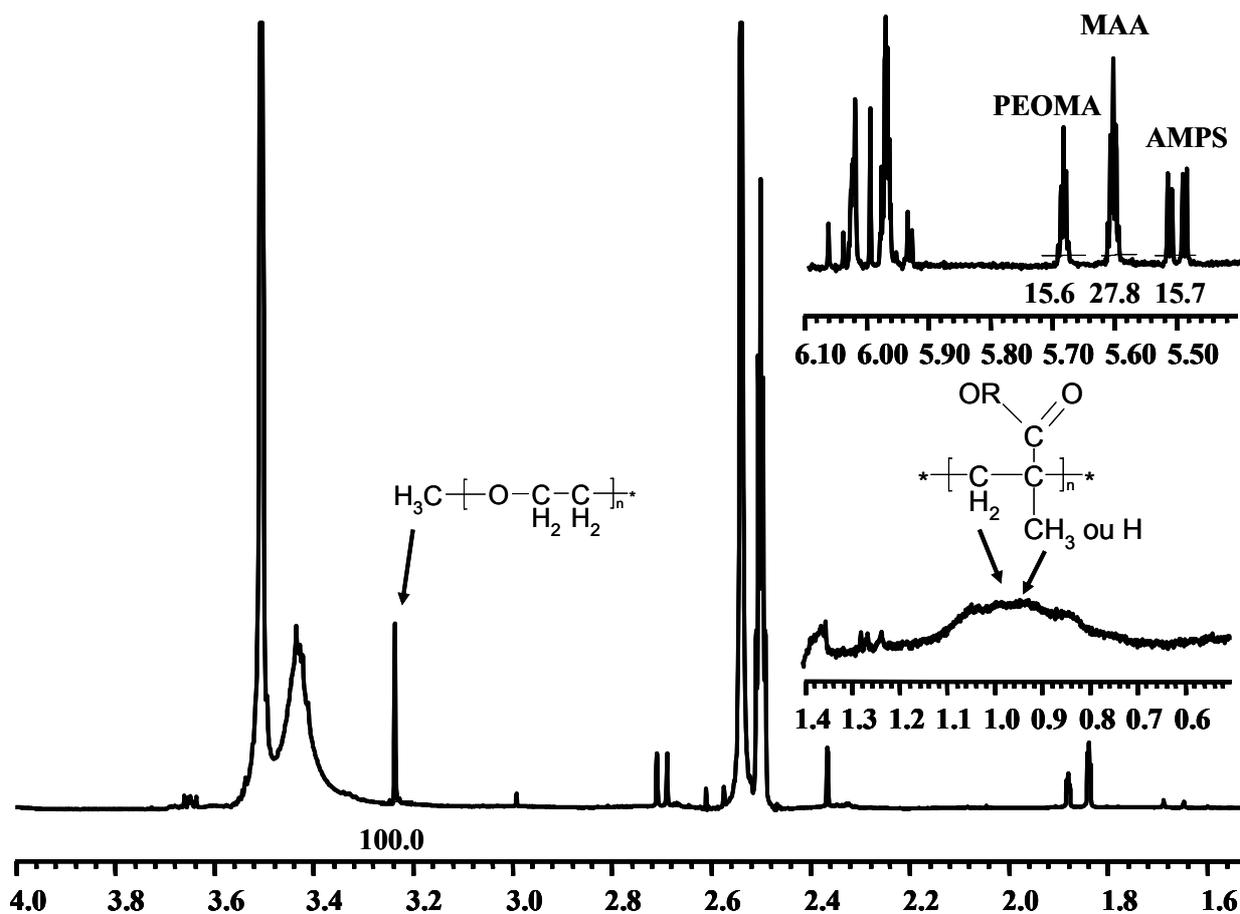


Figure 11 : Spectre RMN ^1H du terpolymère MAA/AMPS/PEOMA dans le DMSO d_6 à 30 min

La figure 11 correspond au spectre RMN ^1H du milieu réactionnel à 30 min. Le suivi de polymérisation est réalisé en observant la disparition des protons acryliques et méthacryliques à $\delta = 5,4-6,1$ ppm. La diminution des aires de pics est directement liée au pourcentage molaire de chaque monomère qui a réagi. Tous les pourcentages molaires des monomères obtenus par cette méthode sont normalisés par un pic référence qui correspond aux protons du groupe méthyle terminal du poly(oxyde d'éthylène). L'amplitude de ce pic n'évolue pas car les protons correspondants sont présents à la fois dans le monomère et dans le polymère.

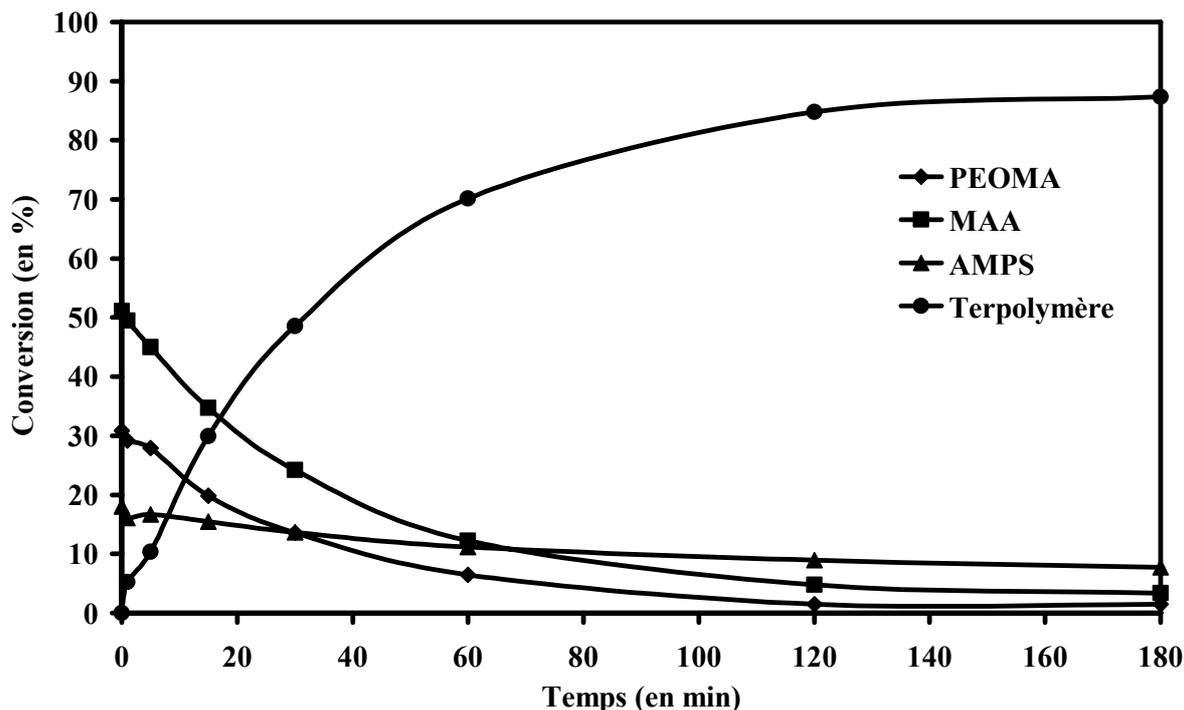
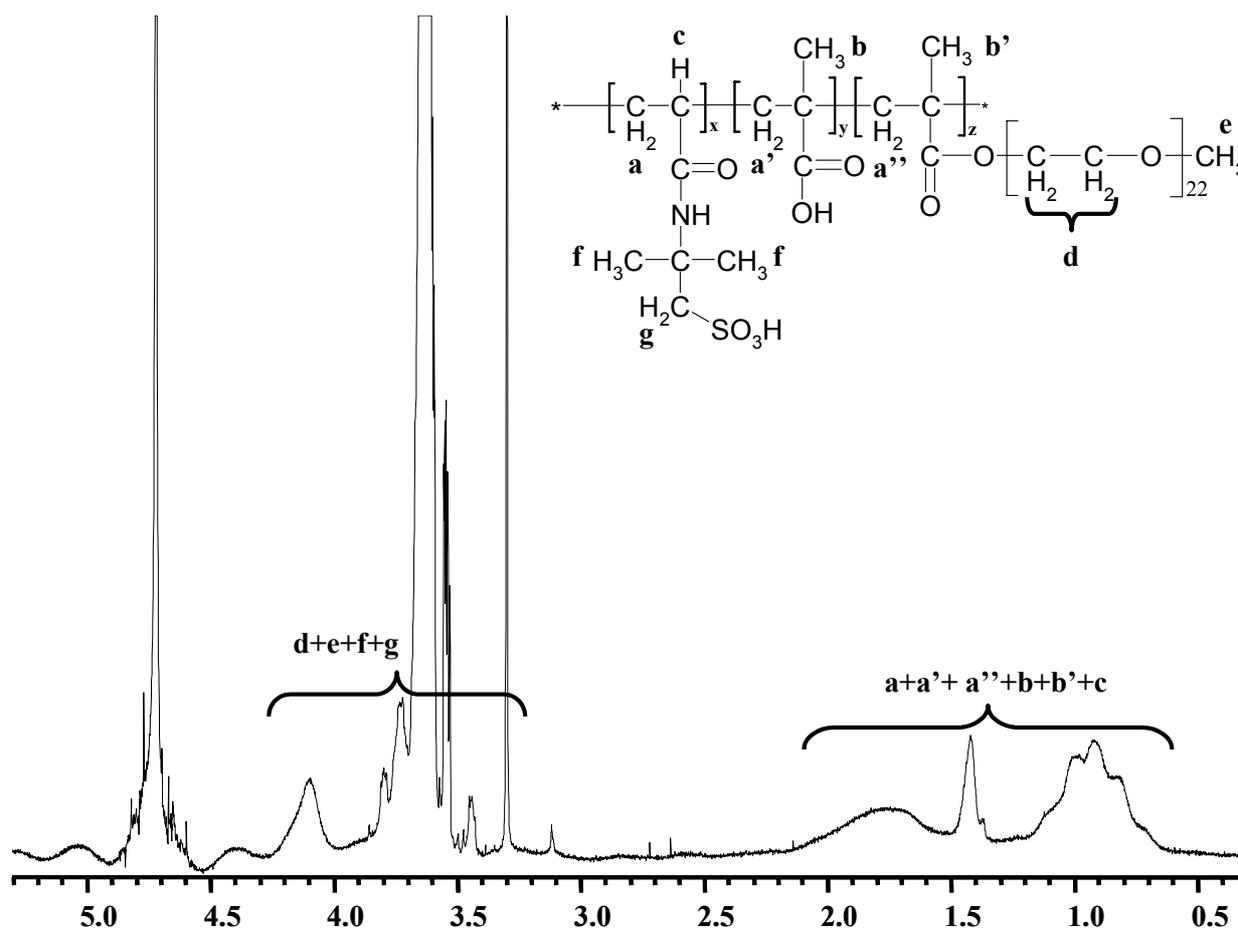


Figure 12 : Conversion des monomères et du terpolymère MAA/AMPS/PEGMA

D'après la figure 12, la conversion du terpolymère est de 90% au bout de 3 heures. Les monomères MAA et PEOMA disparaissent proportionnellement avec l'apparition du polymère. En ce qui concerne l'AMPS, sa vitesse de disparition est beaucoup plus lente. Ce phénomène, prévisible compte tenu des mesures de rapports de réactivité, traduit une mauvaise incorporation du monomère.

3.3.5. Caractérisation des terpolymères

Les polymères synthétisés sont caractérisés par RMN ^1H , par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) et par dosage acido-basique. La composition des différents polymères a été déterminée par dosage acido-basique des fonctions carboxyliques et sulfoniques préalablement régénérées par une résine échangeuse d'ions. Avec les volumes à l'équivalence, les pourcentages molaires en MAA et en AMPS présents dans le polymère ont pu être déterminés. La RMN ^1H a permis de confirmer ces résultats : la figure 13 nous montre les déplacements chimiques des protons du terpolymère.

Figure 13 : Spectre RMN ^1H du terpolymère MAA/AMPS/PEOMA dans le D_2O

Les caractéristiques de ces terpolymères sont résumées dans le tableau suivant :

Paramètres moléculaires	$\frac{\text{AMPS}}{\text{AMPS+MAA}}$	%MAA introduit	%AMPS introduit	%PEOMA introduit	Mn (g mol^{-1})	Mw (g mol^{-1})	Ip	%MAA dans le terpolymère	%AMPS dans le terpolymère	%PEOMA dans le terpolymère	DPw
	0.00	70	0	30	20 500	45 200	2.2	66	0	34	103
	0.15	60	10	30	52 700	74 800	1.4	58	9	33	172
Ratio AMPS	0.25	52	18	30	25 000	39 700	1.6	56	11	33	91
	0.50	35	35	30	22 000	35 000	1.6	50	9	41	68
	0.75	18	52	30	23 700	37 000	1.6	31	6	63	51
	1.00	0	70	30	24 400	40 300	1.7	0	69	31	82

Les terpolymères obtenus n'ont pas toutes les caractéristiques macromoléculaires visées. Ces résultats sont en accord avec la cinétique de polymérisation qui mettait en évidence une mauvaise incorporation de l'AMPS. Par conséquent, seuls les terpolymères avec un rapport $\text{AMPS}/(\text{AMPS}+\text{MAA})$ égale à 0, 0,25 et 1 sont utilisables pour comparer l'effet de la nature

de la charge sur les propriétés des pâtes cimentaires. Car en effet, ces terpolymères ont un pourcentage de charges totales constant et un DPw proche de 100.

1. Poncet-Legrand, C., Lafuma, F., and Audebert, R., *Rheological behaviour of colloidal dispersions of hydrophobic particles stabilised in water by amphiphilic polyelectrolytes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **152**(3): p. 251-261.
2. Flatt, R.J. and Houst, Y.F., *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 1169-1176.
3. Kauppi, A., et al. *Improved superplasticizers for high performance concrete*. in *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003.
4. Sakai, E., Yamada, K., and Ohta, A., *Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in japan*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003. **1**(1): p. 16-25.
5. Yamada, K., et al., *Molecular structure of the polycarboxylate-type superplasticizer having tolerance to the effect of sulfate ion*. Cement Science and Concrete Technology, 2000. **54**: p. 79-86.
6. Yoshioka, K., et al., *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*. Cement and Concrete Research, 2002. **2056**: p. 1-7.
7. Kinoshita, M., Okada, K., and Iida, M., *Cements dispersants and methods of producing concrete using the same*, in *European Patent Office*. 1999. p. 20.
8. Izumi, T., et al., *Hydraulic composition*, in *European Patent Office*. 1996. p. 18.
9. Gaidis, J.M. and Daly, J.M., *Acrylic polymer and cement composition containing it*, in *European Patent Office*. 1989. p. 8.
10. Cerulli, T., et al., *Zero slump-oss superplasticizer*, in *European Patent Office*. 1994. p. 10.
11. Kistenmacher, A., Klingelhofer, P., and Hartmann, M., *The use of polyers containing carboxyl groups and polyalkylenen oxide eter side-chains as additives in mineral building materials*, in *World Intellectual Property Organization*. 1998. p. 39.
12. Marciandi, F. and Collette, C., *Hydrosoluble acrylic copolymers*, in *European Patent Office*. 2000. p. 17.
13. Tanaka, Y., et al., *Cement dispersant, method for production thereof, and cement composition using the dispersant*, in *European Patent Office*. 1997. p. 25.
14. Albrecht, G., et al., *Copolymers based on oxyalkylenenglycol alkenyl ethers and unsatured dicarboxylic acid derivatives*, in *United States Patent*. 1998. p. 8.
15. Shawl, E.T., *Cement additives*, in *United States Patent*. 1997. p. 7.
16. Arfaei, A., *Hydraulic cement additives and hydraulic cement compositions containing same*, in *United States Patent*. 1990. p. 6.
17. Guicquero, J.P., et al., *Dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable pour compositions de ciment et suspensions aqueuses de particules minerales, et adjuvants contenant un tel dispersant*, in *European Patent Office*. 1998. p. 39.
18. Darwin, D.C. and Gartner, E.M., *Cement admixture product*, in *United States Patent*. 1997. p. 6.
19. Tipton, C.D., *Polymeric compositions comprising olefin polymer and nitrogen containing ester of a carboxy interpolymer*, in *United States Patent*. 1987. p. 14.
20. Velten, U., et al., *Blends of polycaroxylate-type supeplasticizers in use for concrete admixtures*. Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete: p. 187-194.
21. Jolicoeur, C., et al., *Caractérisation des polyacrylates utilisés comme superplastifiants*, in *Colloque Anniversaire, 15 années de collaboration*, Maffett, O.B.J., Editor. 2001.

22. Kinoshita, M., et al., *Methacrylic type water soluble polymer as high-range water reducing agent for ultra high-strength concrete*. Kobunshi Ronbunshu, 1995. **52**(6): p. 357-363.
23. Kinoshita, M., et al., *Synthesis of methacrylic water soluble polymer using sodium methallylsulfonate as molecular weight control agent - Properties as cement dispersing agent*. Kobunshi Ronbunshu, 1995. **52**(1): p. 33-38.
24. Fineman, M. and Ross, S.D., *Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization*. Journal of Polymer Science, 1950. **5**(2): p. 259-262.
25. Kelen, T. and Tüdös, F., J Macromol Chem, 1975. **A9**: p. 1.
26. Stumbé, J.-F., et al., *Synthesis and characterization of w-dihydraxylated polystyrene oligomers. Simulation of the free radical polymerization of styrene in the presence of α -thioglycerol*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999. **267**: p. 35-43.

Chapitre II : Polymère à l'interface

Chapitre II – Polymère à l'interface..... 55

1. Le système utilisé.....	55
1.1. Les phases minérales.....	55
1.1.1. Composition du ciment Portland.....	55
1.1.2. Hydratation du ciment Portland.....	56
1.1.3. Phase pure : silicate tricalcique (C ₃ S).....	57
1.1.3.1. Hydratation.....	57
1.1.3.2. Aspect cinétique.....	58
1.1.4. Silicates de calcium hydratés (C-S-H) [1].....	59
1.1.4.1. Structure des C-S-H.....	59
1.1.4.2. Potentiel zêta des C-S-H [7-9].....	60
1.1.5. Résumé.....	61
1.2. Le liquide interstitiel.....	62
1.2.1. Généralités.....	62
1.2.2. Analyse des solutions interstitielles par ICP des ciments étudiés.....	62
1.2.2.1. Caractéristiques des ciments étudiés.....	62
1.2.2.2. Variation du rapport E/C et de la concentration en superplastifiant.....	63
1.2.2.3. Concentrations des ions dans les ciments étudiés.....	64
1.3. Les polymères.....	65
1.3.1. Description générale.....	65
1.3.2. Comportement en solution.....	66
1.3.2.1. Propriétés des greffons poly(éthylène glycol) en solution.....	66
1.3.2.2. Propriétés de la fonction carboxylate.....	67
1.3.3. Approche théorique de la conformation en solution.....	68
1.3.4. Conformation aux interfaces.....	70
2. Effets des paramètres macromoléculaires et de la composition du liquide interstitiel sur les propriétés d'adsorption des superplastifiants de type polycarboxylate.....	75

Chapitre II – Polymère à l'interface.

1. Le système utilisé

1.1. Les phases minérales

1.1.1. Composition du ciment Portland

Les matières premières utilisées dans la fabrication du ciment Portland sont le calcaire à 80% et l'argile à 20%. Ce mélange est calciné à 1450°C dans un four rotatif pour former le clinker. Le ciment Portland est obtenu par cobroyage du clinker et du gypse et l'analyse chimique révèle des teneurs massiques moyennes d'un mélange de plusieurs phases solides[1]. Le tableau ci-dessous nous montre la proportion des différents oxydes présents dans le clinker.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Proportion	19-25%	2-9%	62-67%	1-5%	0-3%	1-3%	0,6%	0,2%
Abréviation	S	A	C	F	M	\bar{S}		

Les quatre phases principales du ciment sont des liants hydrauliques qui réagissent avec l'eau à des vitesses différentes. Ces quatre phases sont :

- L'alite : silicate tricalcique Ca₃SiO₅, noté C₃S représente 35-65% (en masse).
- La bélite : silicate dicalcique β Ca₂SiO₅, noté β C₂S représente 10-40%.
- L'aluminate tricalcique Ca₃Al₂O₆, noté C₃A représente 0-15%.
- L'alumino-ferrite tétracalcique Ca₄Al₂Fe₂O₁₀, noté C₄AF représente 5-15%.

En plus de ces phases, le ciment comprend toujours des quantités faibles (quelques %) de différents éléments, en particulier les alcalins de potassium et de sodium qui affectent l'évolution chimique et mécanique du système. Il en est de même pour les sulfates. Ces composés "mineurs" ont une grande importance sur les propriétés physico-chimiques du ciment.

L'industrie produit de nombreux types de ciments, leur dénomination tient compte de leur teneur en clinker et de la nature des ajouts (CEM I, CEM II, ...) mais également de leurs propriétés mécaniques (résistance à la compression après 28 jours). Pour une application industrielle, le ciment est rarement utilisé seul. Le mélange du ciment avec du sable est appelé mortier et le mélange de ce mortier avec des graviers est appelé béton.

1.1.2. Hydratation du ciment Portland

Les anhydres présents dans le ciment conduisent à la formation d'hydrates qui s'organisent en structure mécaniquement résistante. L'hydratation est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre l'eau et le ciment. Les principaux composés anhydres (C_3S , βC_2S , C_3A et C_4AF) du ciment réagissent avec l'eau et rapidement la phase liquide devient saturée en différentes espèces ioniques. La combinaison entre ces ions permet de former de l'ettringite (sulfoaluminate de calcium), de la Portlandite (hydroxyde de calcium), des aluminates de calcium et enfin des silicates de calcium et d'aluminate de calcium. Ces derniers sont majoritairement présents dans le ciment et lui confèrent ses propriétés mécaniques.

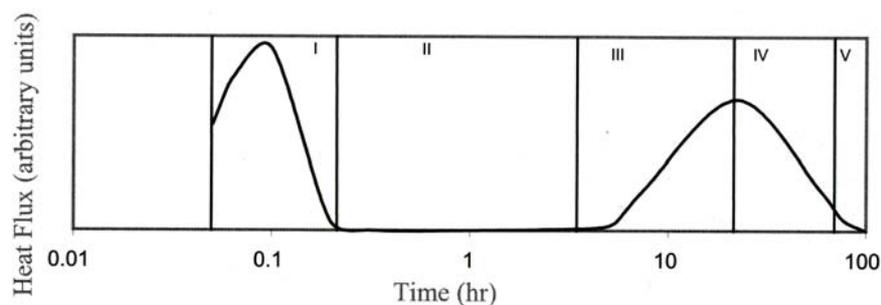


Figure 1 : Suivi de la réaction d'hydratation du ciment par calorimétrie d'après [2].

Le process d'hydratation évolue dans le temps et est découpé en 5 étapes :

- Etape I : la période initiale est marquée par un important dégagement de chaleur consécutif à la dissolution des phases anhydres qui libèrent très rapidement différents ions (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-}). La concentration des espèces devient rapidement constante.
- Etape II : la période d'induction se traduit par la diminution du flux thermique lié à la diminution de la vitesse de dissolution. Formation de l'ettringite et des hydrates (C-S-H, ...). Ces phénomènes déterminent le comportement rhéologique du ciment.
- Etape III : la période d'accélération correspond à la précipitation des hydrates et plus particulièrement aux points de contact entre les grains ce qui engendre à la prise du ciment.
- Etape IV : la période de décélération se traduit par une lente diminution du flux thermique, par le ralentissement de la précipitation des hydrates et par le durcissement de la pâte.

- Etape V : l'hydratation se poursuit et des hydrates se forment pendant plusieurs jours voire plusieurs années après la prise. La porosité décroît continuellement et le réseau de produits hydratés devient de plus en plus dense.

Compte tenu de la complexité du système, le ciment seul n'est pas utilisé pour attribuer avec certitude une modification du comportement du système à tel ou tel de ces composants lorsqu'un paramètre est changé. Des systèmes modèles simplifiés du ciment, comme les phases pures, permettent de déterminer les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de l'évolution chimique et mécanique du matériau. Ces modèles peuvent être modifiés pour tendre vers le système réel : le ciment.

1.1.3. Phase pure : silicate tricalcique (C₃S)

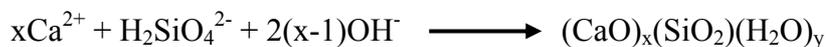
1.1.3.1. Hydratation

Le C₃S est présent en grande quantité dans le ciment ce qui induit beaucoup d'études de sa structure ainsi que de son hydratation. Le mécanisme d'hydratation se déroule en 3 étapes qui se produisent simultanément.

- La dissolution du C₃S:



- La précipitation du silicate de calcium hydraté (C-S-H) :



- La précipitation de la portlandite :



La dissolution intervient dès que le silicate tricalcique et l'eau sont en contact. La précipitation des C-S-H se produit dès que la sursaturation maximale par rapport au silicate de calcium hydraté (C-S-H) est atteinte, c'est à dire en quelques secondes. Les germes de C-S-H se forment principalement à la surface des particules de silicate tricalcique. La stœchiométrie de C-S-H, en particulier son rapport C/S (CaO/SiO₂ en moles), dépend de la concentration en hydroxyde de calcium de la phase liquide.

La précipitation de la portlandite apparaît une fois que la sursaturation maximale par rapport à la portlandite est atteinte, au bout de plusieurs heures pour une pâte gâchée dans l'eau. L'enchaînement de ces trois réactions ne peut se faire que si la fraction massique en C₃S par rapport à l'eau est suffisamment élevée.

1.1.3.2. Aspect cinétique

La vitesse d'hydratation du silicate tricalcique peut être suivie en mesurant le flux thermique en calorimétrie; l'avancement réactionnel en fonction du temps est alors déduit par intégration. La figure 2 [3] représente la courbe d'avancement d'hydratation du silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite (calculé à partir du flux thermique) et permet de distinguer 3 périodes.

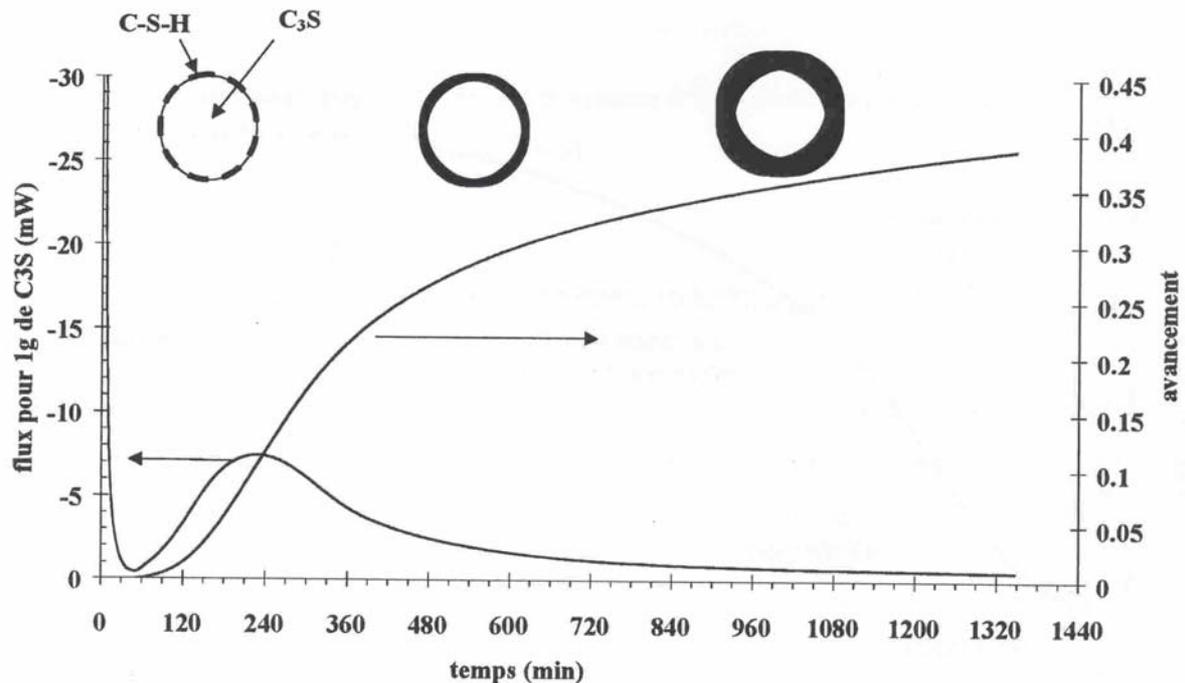


Figure 2 : Courbes de flux thermique et de l'avancement réactionnel d'une hydratation de silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite superposée aux schémas représentant les différentes périodes de l'hydratation d'un grain de C_3S ($e/c = 0,5$) [4].

La période initiale correspond à un avancement très faible : c'est la période de germination : sa durée dépend du nombre de germes de C-S-H formés aux premiers instants. La période accélérée est attribuée à la croissance libre des C-S-H latéralement et perpendiculairement à la surface des particules de C_3S . La dernière période correspond au ralentissement de la réaction. Les particules de C_3S sont totalement recouvertes par des nanoparticules de C-S-H : la réaction est alors limitée par la diffusion de l'eau et des réactifs à travers la couche continue d'hydrates.

1.1.4. Silicates de calcium hydratés (C-S-H) [1]

1.1.4.1. Structure des C-S-H

Les C-S-H ont un mode d'organisation structurel multi-échelle [5, 6]. Au niveau macroscopique, les C-S-H forment un agrégat de particules qui correspond à un empilement désordonné de briques. Une particule est composée d'un empilement restreint de lamelles. Chaque lamelle est composée de deux couches de silicium en coordinence tétraédrique encadrant une double couche de calcium en coordinence pseudo-octaédrique, notée Te Oc Te.

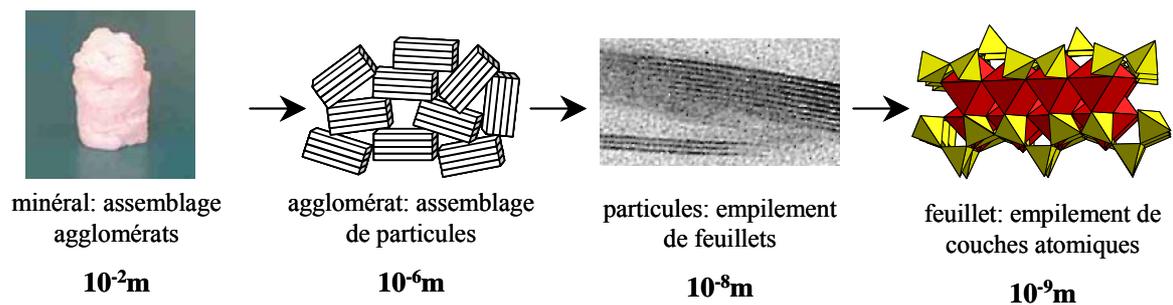


Figure 3 : Structure des C-S-H sur différentes échelles d'observation [6].

La structure silicatée des C-S-H présente, comme la tobermorite [7], un motif "dreierketten" (Figure 4). Cependant, la longueur des chaînes est variable, et non plus infinie comme dans l'analogue naturel. C'est la RMN du ^{29}Si qui a permis de déterminer la longueur des chaînes silicatées, par quantification des tétraèdres de fin de chaînes (Q_1) et de milieu de chaînes (Q_2), parfaitement distinguables par cette technique.

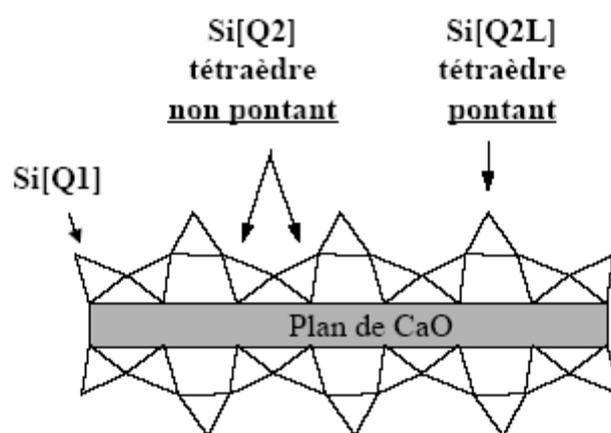


Figure 4 : Schéma simplifié de la structure d'un C-S-H avec les trois types de tétraèdres d'après [8] et [6]

Cette structure est sensible au "pH" c'est à dire au rapport C/S (Calcium/Silicium). La Figure 5 nous montre l'évolution de la composition du matériau avec respectivement des C/S de : 0,66, 1 et 1,5. Lorsque le rapport C/S est faible ($0,66 \leq C/S < 1$), le modèle du feuillet est conforme a celui de la tobermorite. Les chaînes de silicium n'y sont pas infinies comme pour le modèle tobermoritique, mais leurs longueurs diminuent progressivement avec l'augmentation du rapport C/S. Puis pour des rapports C/S intermédiaires ($1 \leq C/S < 1,5$), le modèle de feuillet des C-S-H est toujours de type tobermoritique dans lequel environ la moitié des tétraèdres pontants sont manquants. Par conséquent, la longueur moyenne des chaînes de silicium est d'environ 5 unités. Enfin pour des rapports C/S élevés ($C/S \geq 1,5$), les feuillets de C-S-H contiennent de moins en moins de tétraèdres pontants. Les chaînes de silicium sont réduites à un ensemble discontinu de dimères, dont la charge est compensée par la présence d'un ion calcium par dimère.

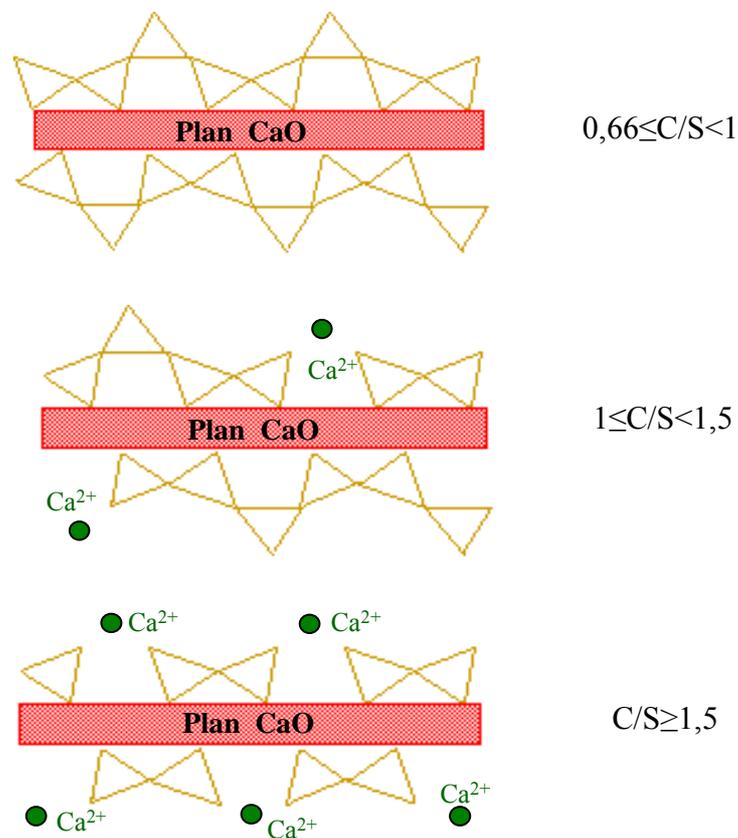


Figure 5 : Feuillet de C-S-H en fonction du rapport C/S d'après [8]et [6].

1.1.4.2. Potentiel zêta des suspensions de C-S-H [4, 9, 10]

L'évolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en calcium est représentée sur la figure 6 pour les C-S-H, le silicate tricalcique et le clinker. L'évolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en calcium est similaire pour les trois solides étudiés. Le

potentiel zêta augmente quand la concentration en calcium de la phase liquide augmente. Les valeurs mesurées sont faibles, moins de 40 mV en valeur absolue, et proches pour les trois solides étudiés. Le point isoélectrique (par définition, point pour lequel potentiel zêta = 0) correspond à une concentration en calcium de 2 mmol l⁻¹ environ pour C-S-H, et 3 à 4 mmol l⁻¹ pour C₃S et le clinker.

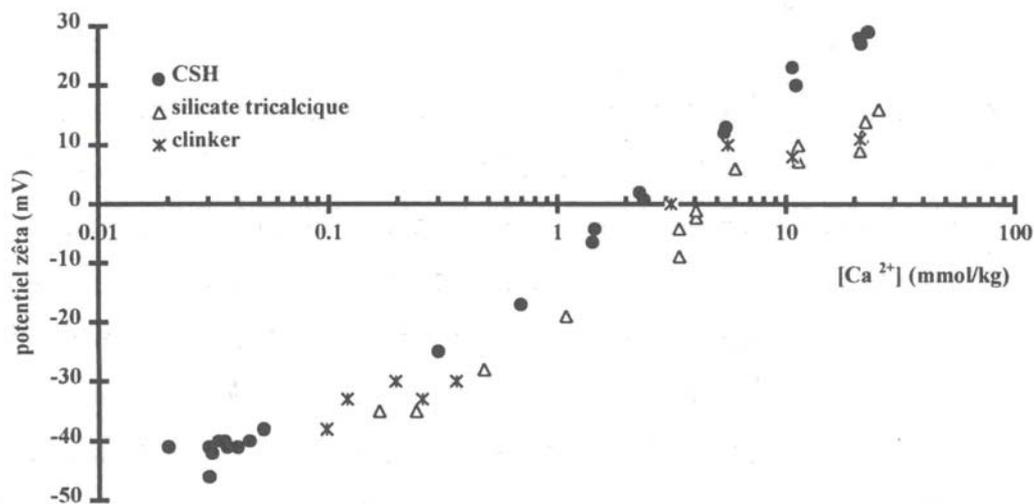


Figure 6 : Potentiel zêta de C-S-H, C₃S et d'un clinker en fonction de la concentration en calcium [4].

L'augmentation du potentiel zêta varie avec la concentration en calcium. Lorsque le ciment est dispersé dans l'eau, la concentration en calcium est supérieure à 12 mmol l⁻¹ donc le potentiel zêta est positif et les surfaces des particules de ciment sont chargées positivement avec la présence d'ions calciums à l'interface.

1.1.5. Résumé

Le ciment au contact de l'eau est une suspension réactive. La prise est contrôlée par sa composition en minéraux mais aussi de l'ettringite et des hydrates formés en solution. Compte tenu du pH et de la concentration en calcium, les particules de ciment ont un potentiel zêta positif avec des ions calcium à l'interface.

1.2. Le liquide interstitiel

1.2.1. Généralités

La composition du liquide interstitiel dépend de la nature du ciment utilisé. Les espèces ioniques présentes en solution sont en général les ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- et SO_4^{2-} . La concentration de ces ions est de l'ordre du millimolaire. Il existe d'autres ions présents en solution mais de moindre importance car leur concentration est de l'ordre du $\mu\text{molaire}$. De plus, de nombreuses études [4, 11-13] ont mis en évidence que la concentration des ions présents en solution est constante pendant l'étape II (cf. Hydratation du ciment de Portland) qui correspond à la formation de l'ettringite et des C-S-H. La concentration de ces ions est contrôlée par la nature des hydrates formés, des anhydres et de la cinétique d'hydratation. Le pH du liquide interstitiel, compris entre 12,5 et 13 fixe la concentration en OH^- . Une analyse du liquide interstitiel des ciments choisis pour cette étude est très importante pour comprendre le comportement du polymère ou superplastifiant en solution.

1.2.2. Analyse des solutions interstitielles par ICP des ciments étudiés

Nous utilisons la spectrométrie d'émission optique couplée avec une torche à plasma (ICP) pour analyser les solutions interstitielles des ciments étudiés car cette technique d'analyse élémentaire peut s'effectuer par voie humide avec une grande sensibilité et précision sur la mesure. Cette technique permet de mesurer sans dilution ou presque le liquide interstitiel d'un coulis de ciment. L'appareil utilisé pour effectuer l'analyse des solutions interstitielles des ciments étudiés est un Iris Advantage de la marque Thermo Electron.

1.2.2.1. Caractéristiques des ciments étudiés

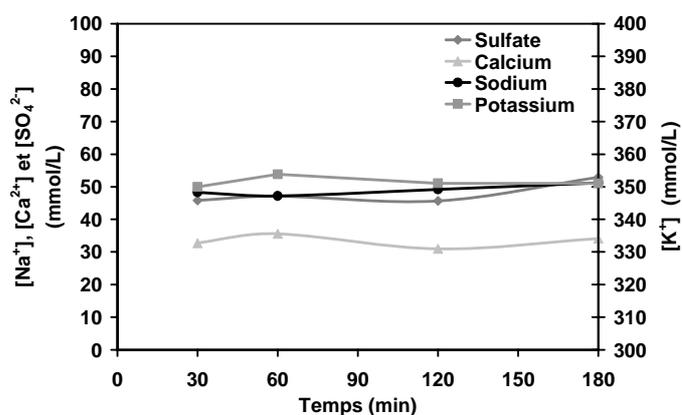
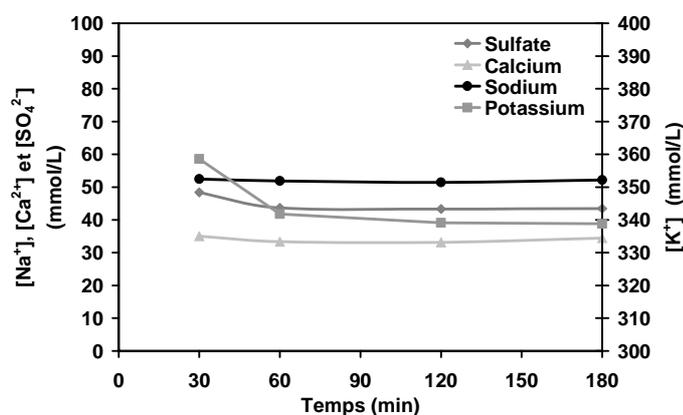
Nous avons utilisé trois ciments commerciaux de type CEM I pour obtenir des solutions interstitielles différentes. La composition chimique, la composition obtenue avec le calcul de Bogue, le type de ciment ainsi que la surface spécifique mesurée par BET de ces trois ciments sont regroupés dans le tableau 1.

Composition Chimique (%)	C1	C2	C3
	CEM I 42.5 PM ES	CEM I 52.5 N CE CP2 NF	CEM I 52.5 N CE CP2 NF
SiO ₂	21.00	20.51	20.26
Al ₂ O ₃	3.83	4.51	5.02
Fe ₂ O ₃	5.17	2.22	3.54
CaO	63.92	63.32	62.78
MgO	1.05	4.28	1.42
SO ₃	1.90	2.61	3.31
K ₂ O	0.55	0.66	1.63
Na ₂ O	0.20	0.21	0.11
Na ₂ Oeq	0.56	0.64	1.18
C ₃ S	62.01	60.90	53.31
C ₂ S	13.54	12.90	17.90
C ₃ A	1.41	8.20	7.30
C ₄ AF	15.72	6.75	10.00
BET (m ² /g)	0.97	1.30	1.51

Tableau 1 : Compositions chimiques et minérales des ciments C1, C2 et C3

1.2.2.2. Variation du rapport E/C et de la concentration en superplastifiant.

Le rapport E/C est très utilisé dans les études concernant le ciment et correspond au ratio : masse d'eau introduite/masse de ciment utilisé. Dans notre cas, nous étudierons deux E/C : 0,5 et 0,35 avec ou sans superplastifiant avec le ciment C3. Dans un premier temps, nous comparons l'effet du superplastifiant sur la concentration des ions dans le liquide interstitiel à E/C = 0,5 puis dans un deuxième temps, l'effet du E/C avec des formulations contenant le même ratio P/C : masse de polymère/masse de ciment (1mg du polymère 103/34%/22PEO par gramme de ciment).

Figure 7 : [SO₄²⁻], [Ca²⁺], [Na⁺] et [K⁺] avec un E/C = 0,5 et sans superplastifiantFigure 8 : [SO₄²⁻], [Ca²⁺], [Na⁺] et [K⁺] avec un E/C = 0,5 et avec superplastifiant

Les résultats des figures 7 et 8 sont en accord avec ceux de la littérature [4, 11-13] lors de l'étape II : étape de formation des hydrates. La concentration des ions est constante et est contrôlée par la formation des hydrates et par la nature des anhydres. De plus, nous pouvons confirmer que la concentration des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} ne dépend pas à $E/C = 0,5$ de la présence du superplastifiant. Il en est de même pour les ions K^+ et Na^+ car la variation observée dans les résultats précédents dépend du ratio en sulfates alcalins ($\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$).

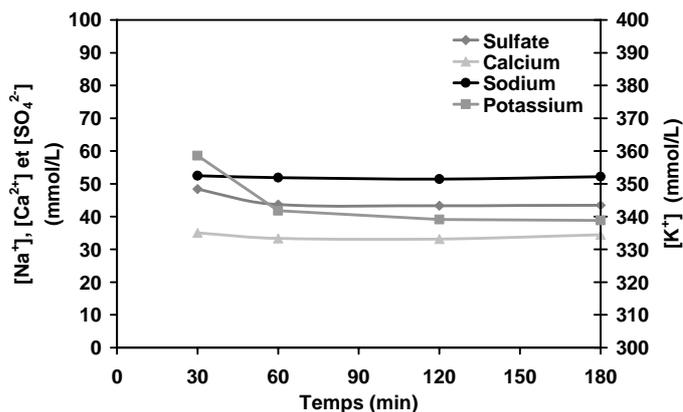


Figure 8 : $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]$ et $[\text{K}^+]$ avec un $E/C = 0,5$ et avec superplastifiant

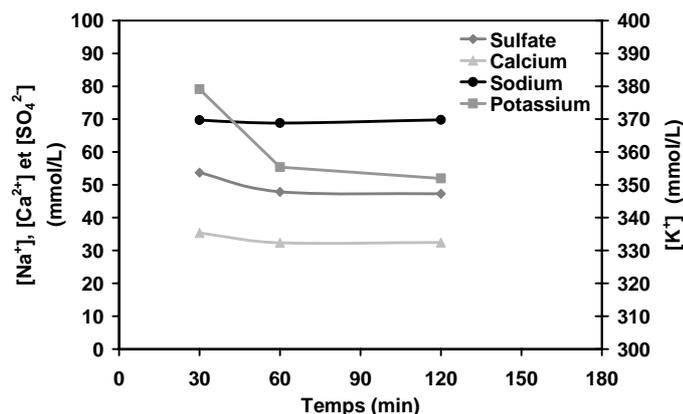


Figure 9 : $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]$ et $[\text{K}^+]$ avec un $E/C = 0,35$ et avec superplastifiant

La comparaison des figures 8 et 9 révèle une légère augmentation des concentrations en sulfates, potassium et sodium lorsque le E/C diminue. Cette augmentation est due à la présence de sulfates alcalins qui ont des solubilités très importantes. Car lorsque nous diminuons le E/C (donc la quantité d'eau), nous concentrons les sulfates. Par contre, la solution interstitielle est saturée en calcium quel que soit E/C . Sa concentration ne change donc pas.

1.2.2.3. Concentrations des ions dans les ciments étudiés

En utilisant les conclusions obtenues dans le paragraphe précédent, nous allons mesurer la concentration moyenne des ions dans le liquide interstitiel pour les trois ciments : C1, C2 et C3 à $E/C = 0,5$ et avec et sans superplastifiant. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

Concentration (mmol l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
C1	24	185	36	15
C2	28	198	50	15
C3	45	333	40	13

Tableau 2 : Concentration moyenne en sulfates, potassium, sodium et calcium dans les ciments C1, C2 et C3 à E/C = 0,5 et avec et sans superplastifiant sur les 3 premières heures d'hydratation.

La concentration en calcium dans les trois ciments est quasiment identique. La concentration en sulfate est plus importante dans C3 que dans C2, elle-même plus importante que dans C1. Cette variation provient d'une forte présence en sulfates alcalins, car la concentration en potassium augmente de la même façon que les sulfates. De plus, ces résultats sont en accord avec l'augmentation du taux de SO₃ dans les compositions minéralogiques des ciments (tableau 1).

1.3. Les polymères

Depuis les années 60 [14-17], des dispersants organiques appelés superplastifiant sont utilisés dans la formulation des bétons. Ces superplastifiants permettent d'améliorer les propriétés des bétons telles que la fluidité ou l'ouvrabilité tout en diminuant le rapport E/C. Les dispersants polymères les plus couramment utilisés sont des dérivés sulfonés : les lignosulfonates, naphtalènes sulfonates, polyméamines sulfonates... Toutefois, la structure chimique de ces adjuvants est difficilement contrôlable. Depuis ces dix dernières années, une nouvelle famille de polymères, appelés polycarboxylates, est utilisée. Ces nouveaux adjuvants seront utilisés dans notre étude concernant les propriétés des coulis de ciment.

1.3.1. Description générale

Les polymères introduits dans ces formulations sont des copolymères statistiques de type peigne. La nature des monomères utilisés lors de la synthèse est l'acide méthacrylique et le méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther (avec une masse molaire moyenne Mn de : 400, 1 000 ou 2 000). La synthèse et la caractérisation de ces copolymères ont été développées dans le chapitre 1. Le tableau 3 rappelle les caractéristiques macromoléculaires de ces copolymères.

Paramètres moléculaires	Mn (en g mol ⁻¹)	Mw (en g mol ⁻¹)	τ_{ester}	DPw	$P = DPn_{(\text{PEO})}$	$N = 1/\tau_{\text{ester}}$	$n = DPn^* \tau_{\text{ester}}$	DPw/ τ_{ester} /PEO
Longueur du squelette	24500	141000	40%	289	22	2,5	114	289/40%/22PEO
	29000	83360	32%	201	22	3,1	64	201/32%/22PEO
	20500	45200	34%	103	22	2,9	35	103/34%/22PEO
	13200	26800	32%	64	22	3,1	21	64/32%/22PEO
Longueur du greffon	24200	65900	39%	74	45	2,6	29	74/39%/45PEO
	20500	45200	34%	103	22	2,9	35	103/34%/22PEO
	8670	25700	33%	108	8	3,0	36	108/33%/8PEO
Composition	28100	45100	5%	320	22	20,0	16	320/5%/22PEO
	15500	27500	12%	135	22	8,3	16	135/12%/22PEO
	32800	49200	22%	161	22	4,5	35	161/22%/22PEO
	20500	45200	34%	103	22	2,9	35	103/34%/22PEO
	38100	70000	64%	95	22	1,6	61	95/64%/22PEO
	63200	107000	88%	113	22	1,1	99	113/88%/22PEO
	72000	120600	100%	112	22	1,0	112	112/100%/22PEO

Tableau 3 : Caractéristiques macromoléculaires

1.3.2. Comportement en solution

Dans le liquide interstitiel, la force ionique est très élevée. Par conséquent les charges étant écrantées, l'effet polyélectrolyte de ces copolymères est négligeable [18, 19]. Cependant, le squelette ou les greffons ne sont pas forcément en bon solvant et des effets spécifiques d'ions peuvent être attendus sur ce genre de structure [20-23].

1.3.2.1. Propriétés des greffons poly(éthylène glycol) en solution

Depuis les premières utilisations des solutions aqueuses de polyoxyéthylène (poly(éthylène glycol) ou PEO), il est connue que la présence de sel inorganique modifie la stabilité thermique de ces systèmes. La miscibilité du PEO dans l'eau étant déterminée par un subtil équilibre entre des effets enthalpiques et entropiques, il est facile de concevoir que la démixtion de ces solutions soit influencée par l'ajout, même en de faibles quantités, d'un sel.

Bailey et al. [24] ont étudié les variations de la température critique inférieure à la température critique inférieure de démixtion (L.C.S.T.) d'une solution de PEO à 0,5% (% en masse), avec une masse molaire moyenne en poids de $4 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, en fonction de la nature et de la concentration en sel, Cs. Lorsque Cs augmente, la température de démixtion L.C.S.T. diminue et l'amplitude de cet effet dépend de la nature du sel en présence. Un comportement similaire a été observé pour une large gamme de concentrations et de masses molaires des chaînes de PEO. La dépendance de la L.C.S.T. par rapport aux cations est plus faible que dans le cas des anions, à des concentrations en PEO et en sel données. De plus, la température de

démixtion L.C.S.T. est plus basse pour des anions trivalents tels que le phosphate que pour des ions carbonates et sulfates divalents qui sont eux-mêmes plus influents que les anions monovalents. La figure 10 permet de bien résumer l'effet de la concentration en sel, C_s , sur la température de L.C.S.T.

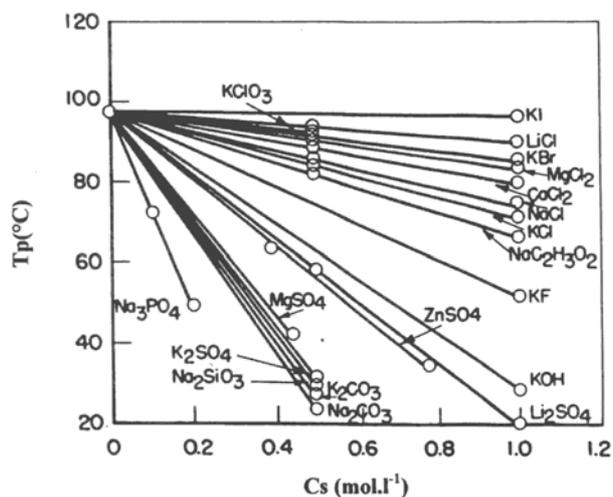


Figure 10 : Variation de la température de précipitation T_p de solutions à 0,5% de polyoxyéthylène ($M_w = 4.10^6 \text{ mol.l}^{-1}$), en fonction de la concentration en sel [24].

Cependant, les greffons de poly(éthylène glycol) utilisés dans ces copolymères sont très petits, compris entre 400 et 2 000 g mol^{-1} . Par conséquent, les concentrations ioniques ne sont pas suffisantes pour abaisser la L.C.S.T. vers la température ambiante [25]. Toutefois, le comportement des greffons ne peut être connu quand la température augmente lors de la prise.

1.3.2.2. Propriétés de la fonction carboxylate

La fonction carboxylate est bien connue dans la littérature pour se complexer en présence de cations multivalents tels que les ions calciums [20-22, 25]. Dans le cas des polyacrylates et des polyméthacrylates, cette complexation est suivie de la précipitation des polymères. Cependant, il a été démontré récemment [25, 26] que la présence de greffons PEO sur un squelette de type polycarboxylate inhibe la précipitation en présence de cations multivalents. Par conséquent, nos copolymères ont une sensibilité moindre, voire nulle à la force ionique et en particulier aux cations multivalents.

1.3.3. Approche théorique de la conformation en solution

La conformation en solution de polymères peignes peut être déterminée en partie car elle dépend du volume exclu entre les chaînes latérales. En effet, les répulsions entre greffons induisent une diminution de la flexibilité du squelette de la macromolécule : plus les greffons sont grands et nombreux plus le squelette est étiré.

Dans notre cas, la force ionique du liquide est élevée et les répulsions électrostatiques sont écrantées. Par conséquent, les copolymères peuvent être traités comme des polymères neutres [27] et nous pouvons utiliser le modèle élaboré par Gay et Raphaël[28] pour les polymères peignes en bon solvant. Nous faisons les approximations suivantes : le polymère est supposé en bon solvant et nous négligeons l'effet des charges et des contre-ions.

En considérant la figure 11, les polymères sont constitués de n segments. Chaque segment n contient N monomères et un greffon PEO pour lequel P correspond au nombre d'unités d'éthylène glycol. En utilisant cette description pour les polymères peignes, la conformation en solution peut être obtenue. La figure 12 nous montre les conformations envisageables. D'après Gay et Raphaël[28], lorsque le greffon est court ($P < N$), la conformation du polymère peigne est semblable à un simple polymère de nN motifs décoré de quelques greffons. Si le greffon est très grand, le polymère peigne ressemble à un polymère en étoile lorsqu'on a " n " monomères de longueur P . Par conséquent, l'augmentation du nombre de monomères N par segment n conduit à former un polymère peigne de plus en plus flexible.

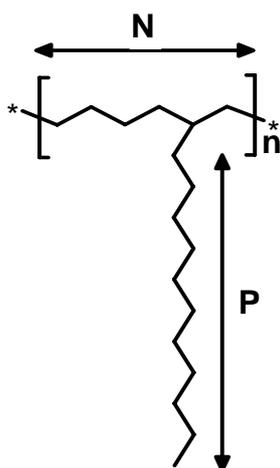


Figure 11 : Polymère peigne "modèle"

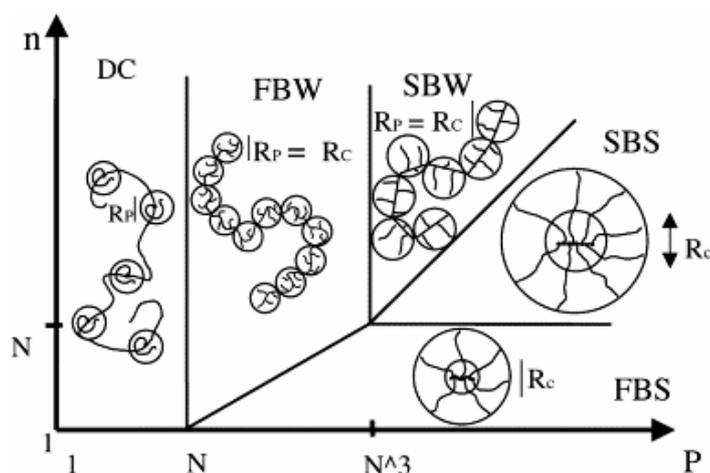


Figure 12 : Comportement des polymères peignes en bon solvant.(en utilisant le modèle décrit précédemment) [28].

En considérant que $P = DP_{PEO}$, $N = 1/\tau_{ester}$ et $n = DPn \times \tau_{ester}$, les paramètres obtenus pour nos polymères sont repris dans le tableau 1. En adaptant le diagramme théorique sur la figure 12, nos polymères sont classés en deux catégories : les squelettes flexibles (Flexible Backbone Worm : FBW) et les squelettes rigides (Stretched Backbone Worm : SBW) (Figure 13).

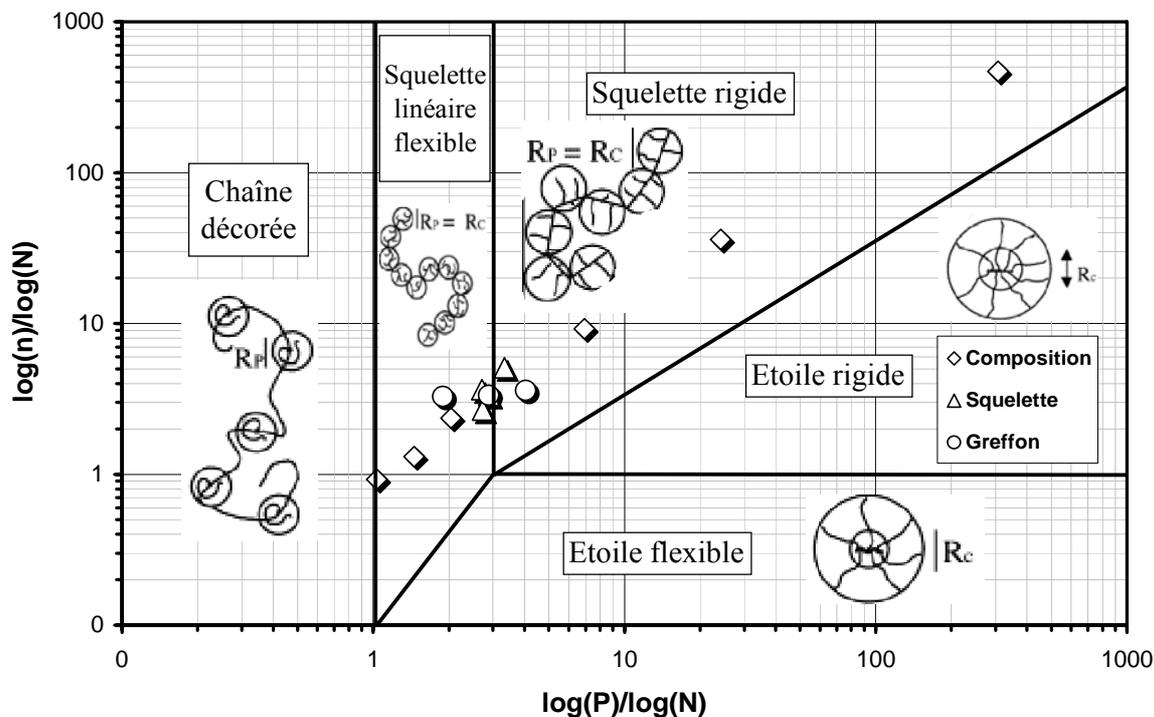


Figure 13 : Conformation des polycarboxylates greffés en utilisant le modèle de Gay et Raphaël [28].

En adaptant les paramètres macromoléculaires présentés dans le tableau 3, nous pouvons en déduire le changement de conformation des copolymères peignes. La variation de la composition molaire du copolymère est le paramètre qui a le plus d'influence sur la conformation du polymère. Le déplacement dans la figure 13 est en diagonale. Le polymère peut avoir toutes les conformations possibles. Les copolymères les plus chargés sont les plus flexibles, contrairement au cas des polyélectrolytes dans l'eau pure. La longueur du greffon influence de façon moins importante la flexibilité de la chaîne et de plus, la variation du squelette n'a pas d'impact sur la flexibilité.

En utilisant les équations fournies par Gay et Raphaël[28] pour chaque conformation, nous pouvons calculer les rayons d'un segment R_p et de la macromolécule R , la surface occupée à plat pour une macromolécule et la surface occupée en m^2 pour 1 mg de polymère. Le tableau 4 présente les valeurs correspondant à chaque polymère.

Paramètres moléculaires	DPw/ τ_{ester} /PEO	Conformation	R _{PEO} (nm)	R _p (nm)	R (nm)	Section Sp * n (nm ²)	nb de macromolécules dans 1 mg	m ² occupés pour 1mg avec Sp	Longueur de persistance $\lambda = n/R_p$
Longueur du squelette	289/40%/22PEO	FBW	2.2	2.6	23.3	2430	4E+15	10.4	44
	201/32%/22PEO	FBW	2.2	2.5	17.0	1279	7E+15	9.2	25
	103/34%/22PEO	FBW	2.2	2.5	11.8	723	13E+15	9.6	14
	64/32%/22PEO	FBW	2.2	2.5	8.6	413	22E+15	9.3	8
Longueur du greffon	74/39%/45PEO	SBW	3.4	4.6	12.8	1964	9E+15	17.9	6
	103/34%/22PEO	FBW	2.2	2.5	11.8	723	13E+15	9.6	14
	108/33%/8PEO	FBW	1.2	1.2	7.4	153	23E+15	3.6	31
Composition	320/5%/22PEO	DC	2.2	1.8	9.0	163	13E+15	2.2	9
	135/12%/22PEO	FBW	2.2	2.1	8.5	231	22E+15	5.0	8
	161/22%/22PEO	FBW	2.2	2.4	12.6	625	12E+15	7.6	15
	103/34%/22PEO	FBW	2.2	2.5	11.8	723	13E+15	9.6	14
	95/64%/22PEO	SBW	2.2	3.0	12.5	1773	9E+15	15.2	20
	113/88%/22PEO	SBW	2.2	3.3	14.4	3472	6E+15	19.5	30
	112/100%/22PEO	SBW	2.2	3.4	14.7	4178	5E+15	20.9	33

Tableau 4 : Valeurs calculées des dimensions des polymères en solution

Les calculs ont été réalisés en fonction de la conformation du polymère. Nous observons une augmentation de la valeur de R_p lorsque le squelette devient de plus en plus rigide. Ceci montre que les chaînes de PEO sont plus étirées que lorsqu'elles sont en solution sous forme de pelote. De plus, en prenant pour la longueur du motif de répétition la longueur moyenne en nombre d'une chaîne éthoxy et d'une chaîne méthacrylate, la longueur de persistance d'une pelote est de l'ordre d'une dizaine de monomères. Par ailleurs, la variation des paramètres macromoléculaires influence le rayon de giration R des macromolécules car R augmente avec la longueur du squelette, la longueur des greffons et le taux de greffage.

1.3.4. Conformation aux interfaces

Il existe peu d'études expérimentales et théoriques concernant l'adsorption des polymères peignes. Cependant, nous avons essayé d'évaluer le taux de recouvrement de ces copolymères en utilisant les paramètres calculés avec le modèle de Gay et Raphaël [28] (tableau 4). Compte tenu de la flexibilité limitée du squelette et de l'encombrement des chaînes latérales, il est raisonnable de penser que la conformation interfaciale des chaînes est peu modifiée (quelques pourcents) de ce qu'elle est en solution [29-32]. La surface occupée par une macromolécule est la somme des surfaces occupées par chaque segment. Nous constatons une variation de la surface en fonction des paramètres macromoléculaires. La surface projetée

augmente avec le taux de greffage, la longueur du squelette et du greffon. En corrélant la surface projetée et le nombre de macromolécules dans 1 mg, on obtient le nombre m^2 occupés pour 1 mg de polymère. Ces valeurs obtenues en utilisant les équations du modèle de Gay & Raphaël[28] permettent de conclure que le taux de greffage et la longueur du greffon sont les deux paramètres qui influencent le plus l'adsorption. Plus le squelette est flexible plus la quantité adsorbée est élevée

1. Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*. 2nd edn, ed. Telford, T. 1997, London.
2. Jolicoeur, C. and Simard, M.A., *Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts*. Cement & Concrete Composites, 1998. **20**(2-3): p. 87-101.
3. Garrault, S. and Nonat, A., *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations*. Langmuir, 2001. **17**(26): p. 8131-8138.
4. Minard, H., *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S - C3A - Sulfates - Alcalins*, in *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides*. 2003, Université de Bourgogne: Dijon. p. 186.
5. Merlin, F., et al., *Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3308-3315.
6. Minet, J., *Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides*. 2004, ESPCI: Paris. p. 170.
7. Liebau, *Structural chemistry of silicates*. 1985: Springer-Verlag.
8. Viallis-Terrisse, H., *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.*, in *UFR des Sciences et Techniques*. 2000, Université de Bourgogne: Dijon. p. 255.
9. Nachbaur, L., et al., *Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration*1*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **202**(2): p. 261-268.
10. Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., and Petit, J.-C., *Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **244**: p. 58-65.
11. Thomas, J.J., et al., *Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(12): p. 2037-2047.
12. Kelzenberg, A.L., et al., *Chemistry of the aqueous phase of ordinary Portland cement pastes at early reaction times*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(9): p. 2349-2359.
13. Rothstein, D., et al., *Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(10): p. 1663-1671.
14. Khayat, K.H., *Workability, testing and performance of self-consolidating concretes*. ACI Materials Journal, 1999. **96**(3): p. 346-353.
15. Meyer, A., *Experience in the use of superplasticizer in Germany*. ACI SP-62, 1978: p. 21-36.
16. Hattori, K., *Experience with mighty superplasticizer in Japan*. ACI SP-62, 1978: p. 21-66.
17. Aitcin, P.-C., *High performance concrete*, ed. SPON, E.F. 1998, London. 591.
18. Kirby, G.H., et al., *Poly(acrylic acid)-poly(ethylene oxide) comb polymer effects on BaTiO₃ nanoparticle suspension stability*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(2): p. 181-186.
19. Winkler, R.G., *Structure of polyelectrolyte solutions: Influence of salt and chain flexibility*. Macromolecular Symposia, 2004. **211**: p. 55-70.
20. Schweins, R., Lindner, P., and Huber, K., *Calcium induced shrinking of NaPA chains: A SANS investigation of single chain behavior*. Macromolecules, 2003. **36**(25): p. 9564-9573.

21. Schweins, R. and Huber, K., *Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions*. European Physical Journal E, 2001. **5**(1): p. 117-126.
22. Sabbagh, I., Delsanti, M., and Lesieur, P., *Ionic distribution and polymer conformation, near phase separation, in sodium polyacrylate/divalent cations mixtures: small angle X-ray and neutron scattering*. European Physical Journal B, 1999. **12**(2): p. 253-260.
23. Lundberg, R.D., Bailey, F.E., and Callard, R.W., *Interactions of Inorganic Salts with Poly(Ethylene Oxide)*. Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry, 1966. **4**(6PA1): p. 1563-&.
24. Bailey, F.E. and Callard, R.W., Journal of Applied Polymer Science, 1959. **1**: p. 56.
25. Galmiche, L., et al., *Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*.
26. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., *Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1643-1652.
27. Mandel, M., *Some properties of polyelectrolyte solutions and the scaling approach*, in *Polyelectrolytes, Sciences and Technology*, Hara, M., Editor. 1992, Marcel Dekker. p. 76.
28. Gay, C. and Raphael, E., *Comb-like polymers inside nanoscale pores*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **94**(1-3): p. 229-236.
29. Tong, K.W. and Audebert, R., *Adsorption of Cationic Copolymers of Acrylamide at the Silica Water Interface - Hydrodynamic Layer Thickness Measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **121**(1): p. 32-41.
30. Klein, J. and Luckham, P.F., *Variation of Effective Adsorbed Polymer Layer Thickness with Molecular-Weight in Good and Poor Solvents*. Macromolecules, 1986. **19**(7): p. 2007-2010.
31. Stuart, M.A.C., et al., *Hydrodynamic Thickness of Adsorbed Polymer Layers*. Macromolecules, 1984. **17**(9): p. 1825-1830.
32. Wong, K., et al., *Intermediate structures in equilibrium flocculation*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **153**(1): p. 55-72.

2. Effets des paramètres macromoléculaires et de la composition du liquide interstitiel sur les propriétés d'adsorption des superplastifiants de type polycarboxylate

Sodium poly(methacrylate grafted with poly(ethylene oxide)): Adsorption and layer morphology onto cement particles.

David Platel^a, Françoise Lafuma^a, Henri Van Damme^a, Cedric Plassard^b and Eric Lesniewska^b.

^aLaboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, PPMD, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

^bLaboratoire de Physique, LPUB, Université de Bourgogne, 21078, Dijon, France

Abstract

The adsorption behaviour of sodium poly(methacrylate grafted with poly(ethylene oxide)) onto the particles of Portland cement has been studied as a function of three macromolecular parameters: the backbone length, the side-chain length and the grafting ratio. We focused more precisely on the adsorption isotherms obtained by the depletion method and on the interfacial morphologies of polymer layer using Atomic Force Microscopy. A theoretical model elaborated by Gay & Raphael allowed to calculate the size of the macromolecules in solution and to foresee the trends of the adsorption behavior. The adsorption isotherms display two regimes: high affinity (irreversible regime) and low affinity (reversible regime). The border between both regimes is called the maximum of irreversible adsorption. The polymer layer observed by AFM exhibits some heterogeneity. The adsorption behaviour was interpreted in terms of polymer architecture or macromolecular parameters and polymer flexibility.

1. Introduction

Cement slurries are concentrated suspensions of mineral particles. The four main mineral phases of cement are alite, belite, aluminite and ferrite [1]. All these phases are constituted of different oxides such as CaO, SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃. Moreover, some minor components such as the alkali sulfates have an impact on the physicochemical properties. All these components have specific reactions with water to produce a range of hydration products which confer the mechanical properties. The workability period is called dormant period and occurs before the setting of cement paste. The length of this period depends on the kinetics and nature of produced hydrates. In addition, the flow properties of cement pastes depend on these chemical reactions.

The kinetics and nature of hydrates come from the cement or pore solution composition which contains different kinds of ions such as sulfates, calcium, sodium and potassium. The pH of the pore solution is very high around pH = 12-13 [2-5] and the concentration of ions depends on the cement composition.

During the last decades, the cement has no longer been used alone. Some additives are used and called superplasticizers. Their role is to improve the workability of cement slurries by decreasing the water/cement ratio on keeping a low viscosity and by increasing the setting time. The water is necessary for the cement setting and was used previously to control the viscosity too but water excess decreases the mechanical properties after setting. The first cement superplasticizers were lignosulfonates, which are derived products from wood. Later synthetic polycondensate polymers such as Poly-β-naphthalene sulfonate, sodium polymelamine sulfonate or other derivatives from sulfonation [6-11] and condensation reactions were used to improve the cement workability. All these polymers bear ionisable groups, which induce an affinity with cement particles. Polymers of the polycarboxylate-type with grafted side-chains were developed because they occurred to be more efficient than condensation polymers with a higher range of workability for lower added water. The polycarboxylates are the most used and will be studied in this paper.

The adsorption of the polycarboxylates on the cement particles is due to the negative charges of the carboxylate groups. They adsorb on the positive charges of cement which come from the calcium ions present on the surface of particles [12-14] for which carboxylates display a specific affinity. The efficiency of these superplasticizers on the adsorption and rheological properties depends on the cement or pore solution compositions but also from the chemical architecture of these polymers [15-21]. The comprehension of the action mechanism by which the polycarboxylates give the stability of cement slurry is crucial to improve their

efficiency. Moreover, all these studies will help us to optimize the polymer architecture and to foresee the development of the next superplasticizer generation.

In the first step, before describing the adsorption behaviour of our polymers on the cement surface, we will consider the conformation of these polymers in solution. In the case of cement application, these polymers do not display a polyelectrolyte behaviour because the ionic strength is very high [22]. Conversely in such conditions the behaviour of the backbone and side-chains could be influenced by the presence of ions in solution. However, the solvation of the PEO chains is unlikely considering their low molecular weight [23, 24] and the external salt concentration [25]. On another hand, precipitation from carboxylate complexation has been should to be inhibited by the side-chain presence [15, 25, 26]. In order to understand the superplasticizer efficiency, we will to look at the solution behaviour and conformation of the comb-like polymer by means of a theory developed by Gay & Raphael [27].

In the second step, we will investigate the effectiveness of the polycarboxylate superplasticizers adsorption on the cement particles and will study more specifically the role of ions such as sulfates [28-31]. The influence of macromolecular parameters such as backbone length, side-chain length and grafting ratio on the adsorption will be investigated.

Finally, in order to describe more precisely the adsorption of each polymer, we will observe the morphology of polymer layer. This study is realized by the AFM technique with an atomic smooth support which is considered as a model surface of cement. Recently, Plassard et al.[32] have developed some atomic smooth surfaces of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) which are positively charged for a pH between 12.5 and 13. Thus, the morphology of polymer layer is examined when the macromolecular parameters are varied. In addition, we look at the influence of sulfate concentration on the morphology of polymer layer.

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. Portland cements

Three commercial cements were used for this investigation. The characteristics of these cements, as given by the manufacturers, are presented in Table 1. Cement C1 is characterized by a low C₃A content around 1.41% and corresponds to a CEM I 42.5 PM ES cement type, according to European Standard. C1 has a nitrogen BET surface area of 0.97 m²g⁻¹. Cements C2 and C3 have higher C₃A contents, close to each other: 8.2 and 7.3% for C2 and C3, respectively. The main difference between C2 and C3 lies in the SO₃ content. It is 2.61% for C2 and 3.31% for C3. C2 and C3 correspond to the CEM I 52.5 N CE CP2 NF (European standard) cement type and have a nitrogen BET surface area of 1.3 and 1.51 m²g⁻¹, respectively.

2.1.2. Polycarboxylate superplasticizers

Fourteen different P(MAA-g-EO) polycarboxylate comb polymers were synthesized as previously described [33]. The backbone is a polymethacrylic acid chain on which methoxy-terminated poly(ethylene oxide) side chains were grafted. Their general chemical structure is sketched in figure 1 and their macromolecular properties are summarized in table 2. The polymers differ either by the backbone length, or by the PEO side chain length, or by their composition (e.g. the grafting ratio). They will be referred to as xxx/yy%/zzPEO compounds, where $64 \leq xxx \leq 289$ is the methacrylic backbone length in monomer units, $5 \leq yy \leq 100$ is the percent of grafted function and $8 \leq zz \leq 45$ the side-chain length in monomer units. The minimum and maximum molecular weights (weight averages) are 26 and 140 kD, respectively.

2.2. Analytical methods

2.2.1. Adsorption measurements

Accounting for the reactivity of cement, it is impossible to work in real equilibrium conditions. We chose to follow always the same operating mode by adding an appropriate amount of cement to aqueous solution of varying polymer concentration, in order that the ratio water to cement (w/c) is equal to 0.5. The mixture was stirred for 1 hour (the time was chosen as a function of kinetic experiments realized in the same conditions (see figure 4)). Then we centrifuged it at 5000 rpm for 10 min by using a GP Centrifuge (BECKMAN). The supernatant solution was analyzed using total organic carbon (TOC) analyser (Apollo 9000 from TEKMAR DOHRMANN) to determine the remaining of polymer concentration in

Compostion Chimique (%)	C1	C2	C3
	CEM I 42.5 PM ES	CEM I 52.5 N CE CP2 NF	CEM I 52.5 N CE CP2 NF
SiO ₂	21.00	20.51	20.26
Al ₂ O ₃	3.83	4.51	5.02
Fe ₂ O ₃	5.17	2.22	3.54
CaO	63.92	63.32	62.78
MgO	1.05	4.28	1.42
SO ₃	1.90	2.61	3.31
K ₂ O	0.55	0.66	1.63
Na ₂ O	0.20	0.21	0.11
Na ₂ O _{eq}	0.56	0.64	1.18
C ₃ S	62.01	60.90	53.31
C ₂ S	13.54	12.90	17.90
C ₃ A	1.41	8.20	7.30
C ₄ AF	15.72	6.75	10.00
BET (m ² /g)	0.97	1.30	1.51

Table 1: Chemical and mineralogical composition of the cements C1, C2 and C3.

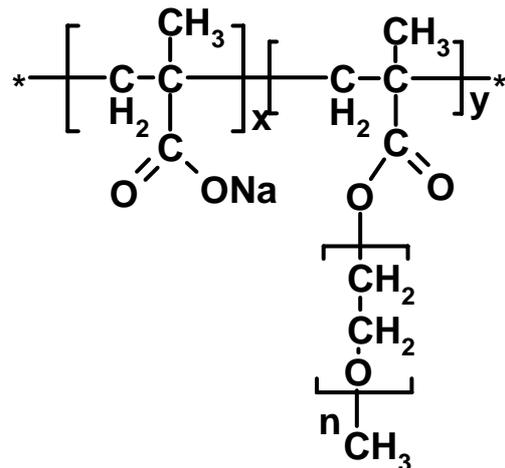


Figure 1: Chemical structure of PMAA/PEO polycarboxylate superplasticizer.

Macromolecular parameters	DP _w /τ _{ester} /PEO	M _w (in g mol ⁻¹)	τ _{ester}	DP _w	P = DP _n (PEG)	N = 1/τ _{ester}	n = DP _w *τ _{ester}
Backbone length	289/40%/22PEO	141000	39.5%	289	22	2.5	114
	201/32%/22PEO	83360	31.9%	201	22	3.1	64
	103/34%/22PEO	45200	34.3%	103	22	2.9	35
	64/32%/22PEO	26800	32.2%	64	22	3.1	21
Side-chain length	74/39%/45PEO	65900	39.1%	74	45	2.6	29
	103/34%/22PEO	45200	34.3%	103	22	2.9	35
	108/33%/8PEO	25700	33.4%	108	8	3.0	36
Composition	320/5%/22PEO	45100	5.0%	320	22	20.0	16
	135/12%/22PEO	27500	12.0%	135	22	8.3	16
	161/22%/22PEO	49200	22.0%	161	22	4.5	35
	103/34%/22PEO	45200	34.3%	103	22	2.9	35
	95/64%/22PEO	70000	64.0%	95	22	1.6	61
	113/88%/22PEO	107000	88.0%	113	22	1.1	99
	112/100%/22PEO	120600	100.0%	112	22	1.0	112

Table 2: Physicochemical parameters of P(MAA-g-EO) copolymers.

Concentration (mmol l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
C1	24	185	36	15
C2	28	198	50	15
C3	45	333	40	13

Table 3: Salt concentration in the pore solution of cements C1, C2 and C3 at w/c = 0.5

solution. The adsorbed amount of polycarboxylate superplasticizer on cement particles was determined by the difference between these data and the initial polymer concentrations.

Some reversibility experiments were carried as follows: The supernatant is replaced by a new polymer free supernatant with the same ionic strength. After 1 hour of mixing, we centrifuged and analyzed the supernatant by using the TOC analyzer. If the polymer concentration is close to zero, the adsorption is said irreversible and reversible otherwise.

2.2.2. Salt concentrations

The composition of the pore solution depends on the cement characteristics. The Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES (Iris Advantage) from Thermo Electron) was used to measure the ion concentration of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and SO₄²⁻ which remains constant during the dormant period. We considered only these ions because their concentrations were the most higher: a few millimolars. We analysed the composition of pore solution for the three cements C1, C2 and C3 at w/c = 0.5 and with or without polymer. The results obtained are given in the table 3. The concentration for each ion corresponds to a mean value because the concentration of ions during the dormant period with or without polymer is always the same.

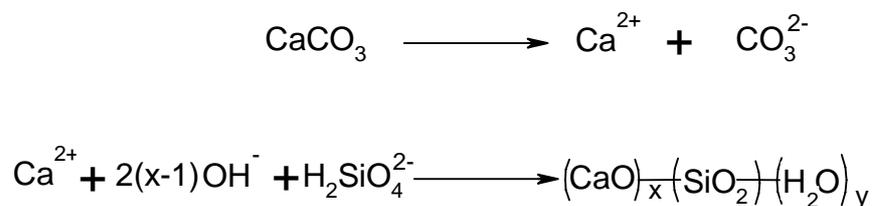
2.2.3. Atomic Force Microscopy

2.2.3.1. Experimental setup

All experiments are performed into a glove box free from carbon dioxide to prevent carbonation of hydroxide solutions. Inside, a multimode AFM (Nanoscope IIIa; Veeco Co., CA) equipped with different scanners (0.8-150 μm) is operated in contact mode. The temperature of surrounding wall is maintained at 25°C. We have used V-shaped silicon nitride cantilevers or rectangular silicon cantilevers with spring constants of 10-4000 mN/m as measured by resonance frequency method and a Young's modulus of about 440 GPa.

2.2.3.2. Substrate preparation

C-S-H coverage is obtained by immersion of a single crystal of calcite in a concentrated sodium silicate solution (pH = 14.2). The most efficient choice for the initial surface on which we observe the growth of C-S-H, is the [1 0 $\bar{1}$ 4] cleavage plane of optical-quality calcite. The following chemical reactions occur:



Silicate concentration is chosen in such a way as to shift equilibrium to C-S-H precipitation. C-S-H precipitates on the calcite surface in the form of identical nanoparticles ($60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$). To obtain a sufficient coverage of C-S-H, the reaction between the calcite and the sodium silicate solution must continue for about 1 week. Then, the C-S-H covered single calcite crystals are immersed in calcium hydroxide solution with $[\text{CaO}] = 4.5 \text{ mmolL}^{-1}$. After 1 month of equilibration in the calcium hydroxide solution, micrometric atomically smooth domains of C-S-H appeared. From these microdomains, atomic resolution can be obtained[32].

3. Results

3.1. Theoretical approach to polymer conformation in solution

In the model proposed by Gay & Raphael [27], the regular comb polymer is described as a chain of n blobs ($n = DP_w \tau_{\text{ester}}$), each containing N monomers along the backbone ($N = 1 / \tau_{\text{ester}}$) and one PEO grafted chain with P units of ethylene oxide in a side-chain ($P = DP_{\text{PEO}}$). The figure 2 shows the structure of the elementary blob. In such conditions, Gay & Raphael [27] have depicted 5 kinds of polymer structures according to P , N and n values. We have redrawn such a diagram in figure 3 accounting for the characteristics of our polymers reported in table 2.

According to the figure 3, the macromolecular parameter which has the most influence on the polymer flexibility is the grafting ratio. With this macromolecular parameter, we scan a “large” range of polymer conformations from the border of Decorated Chain for the less grafted polymer to the Stretched Backbone Star regime for the most grafted. The influence of the side-chain length on the polymer conformation is lower consequently, the shorter the side-chain, the more flexible the polymer. On the contrary, the backbone variation has no influence on the polymer conformation.

In using the equations given by Gay & Raphael [27] for each regime, we are able to calculate the size of blob (R_p) and the radius of gyration (R) of our polymers. The table 4 gives the calculated values of polymer in solution. These data allow us to estimate the section occupied by one macromolecule and by 1 mg of polymer in solution (table 4). Considering the rigidity of the wormlike backbone, it seems reasonable to think that its interfacial conformation is not much modified towards what it is in solution. So the value of the whole macromolecule section was evaluated as the same of the value sections of its n blobs. Finally the so-calculated sections should give the trends of the adsorption behaviour and it is important to notice that in all cases, the macromolecular parameters which have the highest

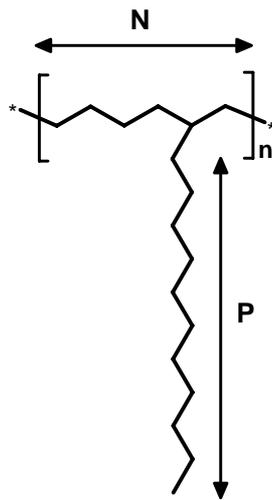


Figure 2: Basic unit (“blob”) for regular comb polymer.

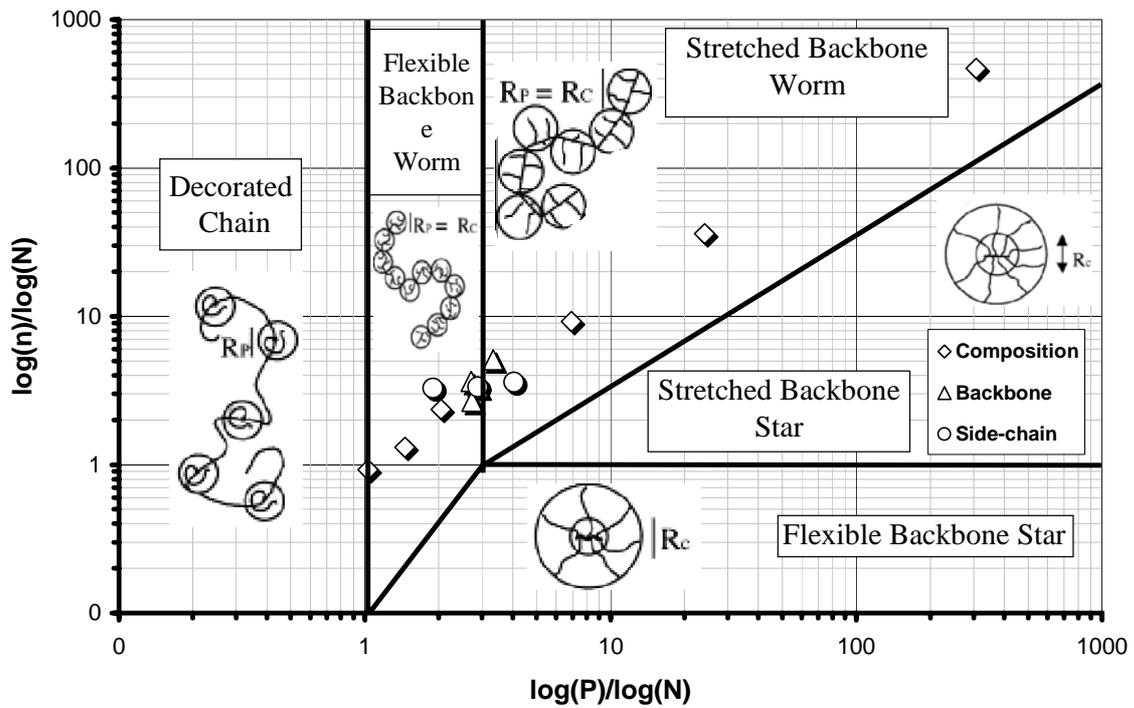


Figure 3: Most probable conformations of PMAA/PEO polycarboxylate superplasticizer according to model proposed by Gay and Raphaël [27]

Macromolecular parameters	DPw/ τ_{ester} /PEO	Conformation	R _{PEO} (nm)	R _p (nm)	R (nm)	Surface Sp * n (nm ²)	Number of macromolecules in 1 mg	m ² occupied for 1mg	Length of carboxyate sequences
Backbone length	289/40%/22PEO	FBW	2.2	2.6	23.3	2430	4E+15	10.4	1.5
	201/32%/22PEO	FBW	2.2	2.5	17.0	1279	7E+15	9.2	2.1
	103/34%/22PEO	FBW	2.2	2.5	11.8	723	13E+15	9.6	1.9
	64/32%/22PEO	FBW	2.2	2.5	8.6	413	22E+15	9.3	2.1
Side-chain length	74/39%/45PEO	SBW	3.4	4.6	12.8	1964	9E+15	17.9	1.6
	103/34%/22PEO	FBW	2.2	2.5	11.8	723	13E+15	9.6	1.9
	108/33%/8PEO	FBW	1.2	1.2	7.4	153	23E+15	3.6	2.0
Composition	320/5%/22PEO	DC	2.2	1.8	9.0	163	13E+15	2.2	19.0
	135/12%/22PEO	FBW	2.2	2.1	8.5	231	22E+15	5.0	7.3
	161/22%/22PEO	FBW	2.2	2.4	12.6	625	12E+15	7.6	3.5
	103/34%/22PEO	FBW	2.2	2.5	11.8	723	13E+15	9.6	1.9
	95/64%/22PEO	SBW	2.2	3.0	12.5	1773	9E+15	15.2	0.6
	113/88%/22PEO	SBW	2.2	3.3	14.4	3472	6E+15	19.5	0.1
	112/100%/22PEO	SBW	2.2	3.4	14.7	4178	5E+15	20.9	0.0

Table 4: Calculation of the model parameters for PMAA/PEO polycarboxylate superplasticizers

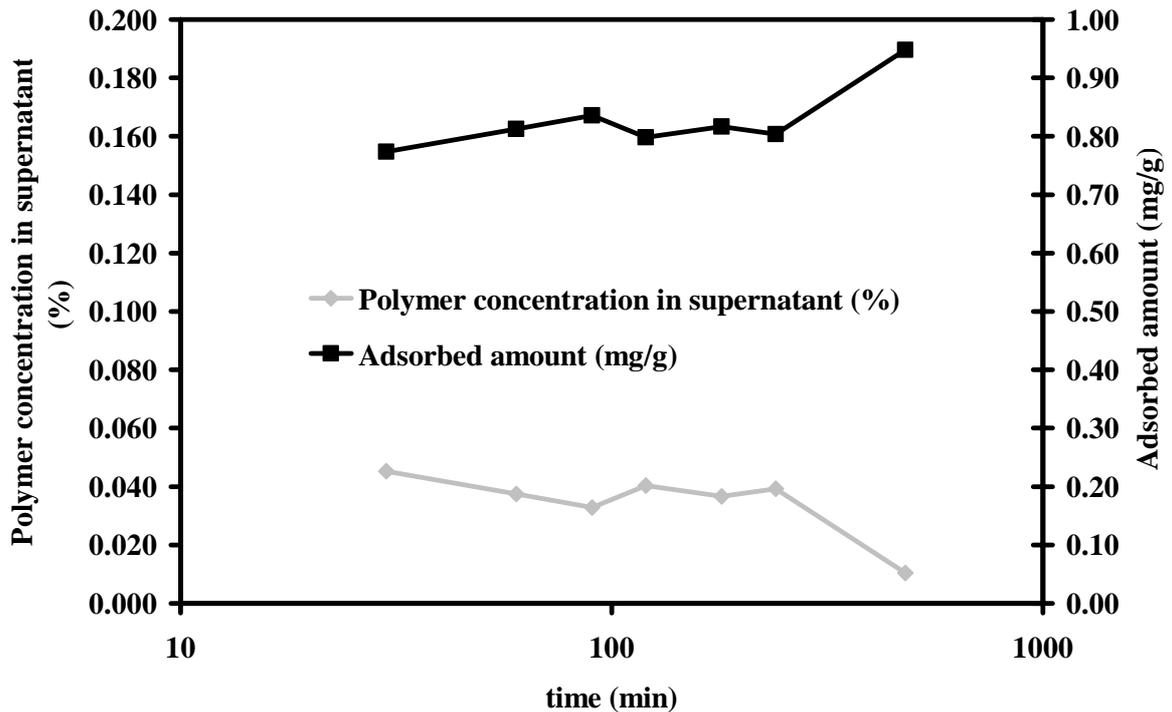


Figure 4: Adsorption kinetics of 2000 ppm of the 289/40%/22PEO polymer during 8 hours on the cement C1 at w/c = 0.5.

impact on the surface occupied are the side-chain length and the grafting ratio. The results show us that the more flexible the polymer, the higher the quantity needed to cover 1 m².

3.2. Adsorption properties

3.2.1. Kinetics and isotherm

The adsorption kinetics and isotherm are achieved on the cement C1. Firstly, we did the kinetic experiment during 8 hours (figure 4). The plateau value is reached after a few minutes and is stable during 4 hours after what the cement paste has set. According to these results, the hydration reactions during the dormant period have no influence on the polymer adsorption. Consequently, in what follows the 1 hour mixing time is considered to be enough to measure the adsorption.

In a second time, we established the adsorption isotherm for all the polycarboxylate superplasticizers on the cement C1. The general shape of isotherms is the same for all polymers. The figure 5 corresponds to the adsorption isotherm of the polycarboxylate superplasticizer 289/40%/22PEO. There are two types of adsorption regimes; the first of high affinity at low polymer equilibrium concentration corresponds to irreversible adsorption. The second regime displays lower affinity. In this last case, the polymer adsorption is reversible because excess of polymers is desorbed after the reversibility experiments.

In order to compare the polymer adsorption, the two types of regimes were distinguished by fitting the adsorption evolution in each regime with a linear behavior. The intersection of the fitting lines defines the maximum of irreversible adsorption and their slopes measure the affinity in each regime: respectively A1 for the high affinity regime and A2 for the low affinity regime.

3.2.2. Effect of macromolecular parameters

The maximum of irreversible adsorption and the affinities of polymer for the “surface” for all the polycarboxylate superplasticizers on the cement C1 are reported in the table 5. The figures 6 show the effect of backbone length (6A), side-chain length (6B) and composition (6C) on the cement C1.

Accounting for these results, the polymer composition has the largest influence on the adsorption parameters. The adsorbed amount and the affinities A1 and A2 diverge at low grafting ratio. The backbone length and the side-chain length have a weaker influence. In the case of the backbone length, the affinity A2 increases slowly with the backbone molecular weight contrary to the adsorbed amount and the affinity A1 which are nearly not influenced. In contrast, the adsorbed amount and the affinity A2 increase with the decreasing of the side-chain length which doesn't influence the affinity A1.

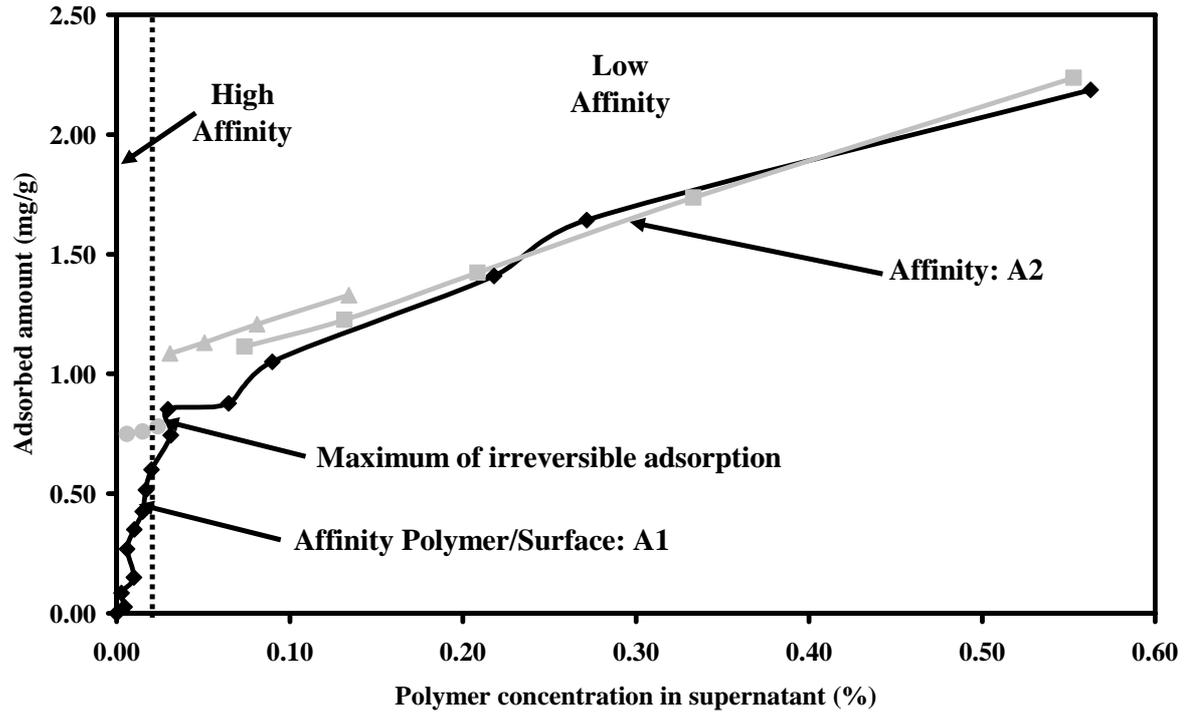
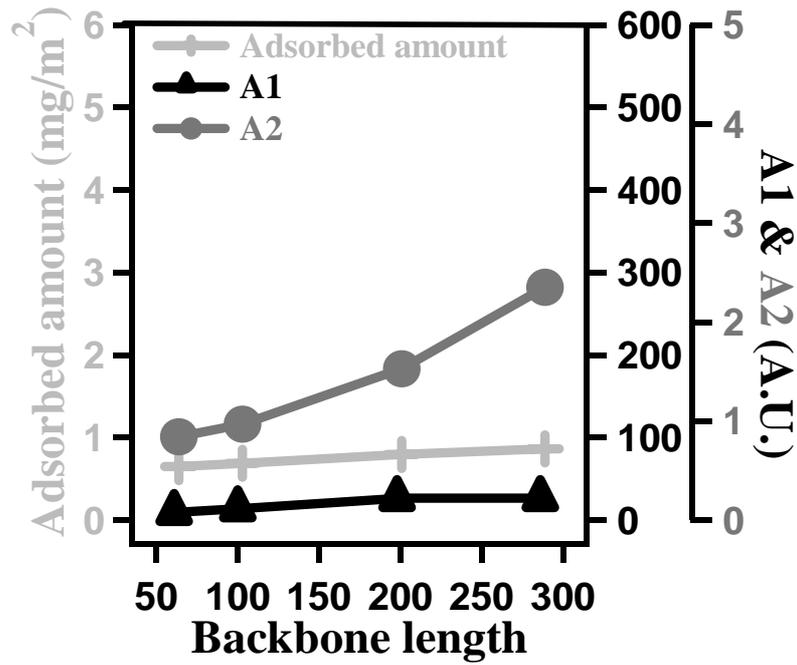


Figure 5: Adsorption isotherm of the 289/40%/22PEO polycarboxylate superplasticizer on the cement C1 at $w/c = 0.5$.

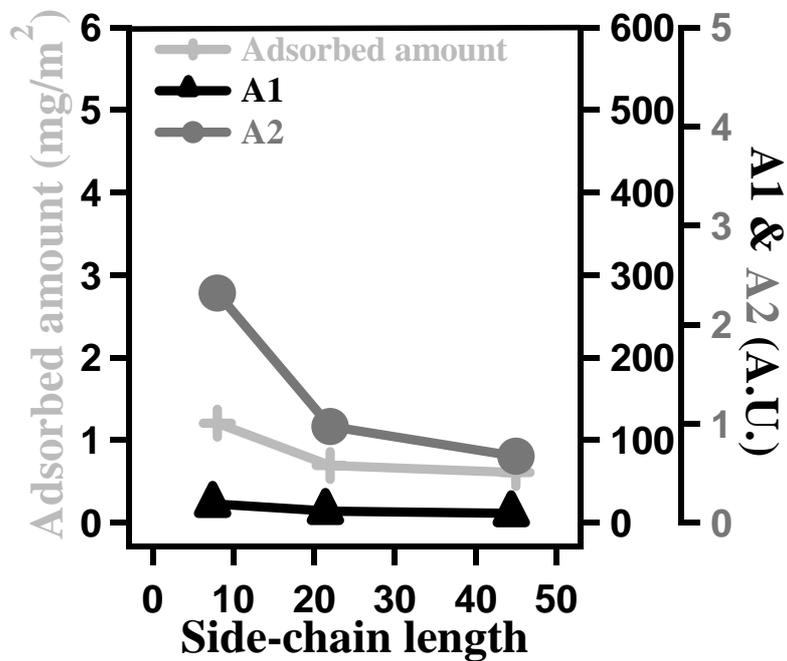
Macromolecular parameters	DPw/ τ_{ester} /PEO	C1			C2			C3								
		Adsorbed amount (mg/m ²)	A1 (A.U.)	A2 (A.U.)	Adsorbed amount (mg/m ²)	A1 (A.U.)	A2 (A.U.)	Adsorbed amount (mg/m ²)	A1 (A.U.)	A2 (A.U.)						
Backbone length	289/40%/22PEO	0.87	26.6	2.35	X											
	201/32%/22PEO	0.79	26.4	1.53												
	103/34%/22PEO	0.69	13.9	0.97												
	64/32%/22PEO	0.65	9.8	0.84												
Side-chain length	108/33%/8PEO	1.21	22.8	2.32												
	103/34%/22PEO	0.69	13.9	0.97												
	74/39%/45PEO	0.61	11.1	0.67												
Composition	320/5%/22PEO	6.00	600	4.50							3.46	346	8.30	2.32	232	6.90
	135/12%/22PEO	3.09	251	3.75							2.23	112	2.30	1.66	55.2	3.10
	161/22%/22PEO	1.44	105	2.89							1.38	69.2	1.40	1.06	35.3	2.10
	103/34%/22PEO	0.69	13.9	0.97	0.54	9.0	0.74	0.46	3.9	1.40						
	95/64%/22PEO	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	113/88%/22PEO	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	112/100%/22PEO	0	0	0	0	0	0	0	0	0						

Table 5: Adsorption parameters of PMAA/PEO polycarboxylate superplasticizers



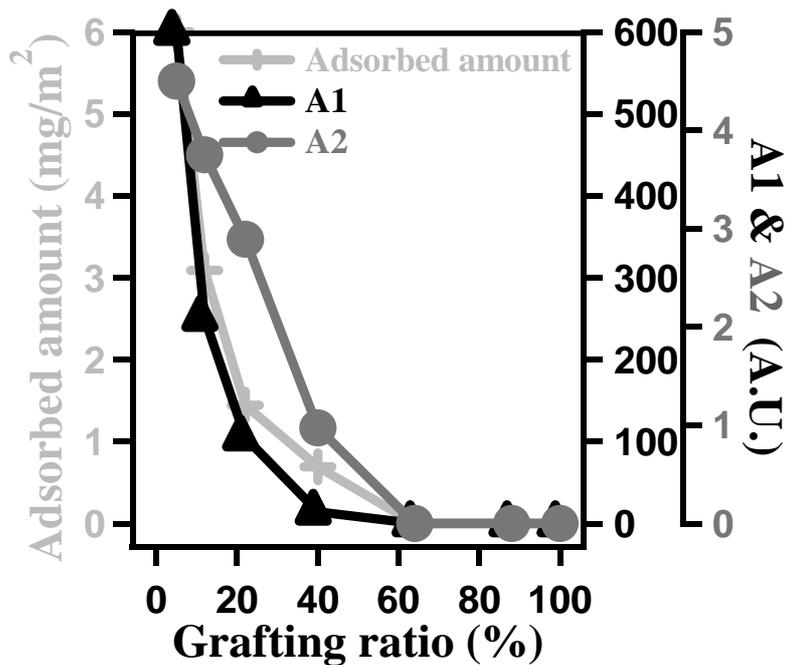
(A)

Figure 6: Evolution of the absorbed amount and the affinities A1 & A2 for the cement C1: (A) backbone length, with the polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) grafting ratio, with polymers 100/yy%/22PEO.



(B)

Figure 6: Evolution of the absorbed amount and the affinities A1 & A2 for the cement C1: (A) backbone length, with the polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) grafting ratio, with polymers 100/yy%/22PEO.



(C)

Figure 6: Evolution of the adsorbed amount and the affinities A1 & A2 for the cement C1: (A) backbone length, with the polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) grafting ratio, with polymers 100/yy%/22PEO.

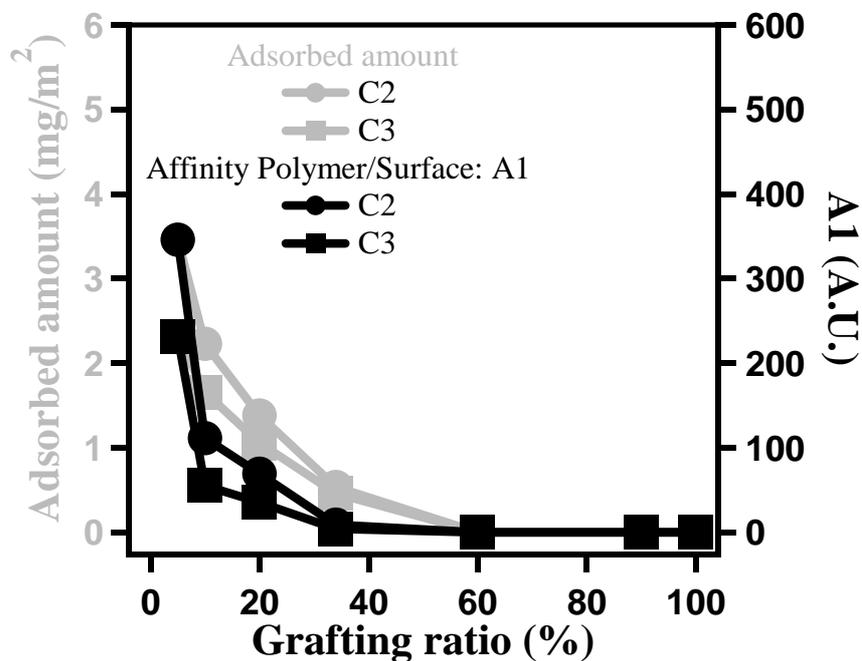


Figure 7: Evolution of the adsorbed amount and the affinity A1 for the cements C2 and C3: grafting ratio with polymers 100/yy%/22PEO.

3.2.3. Effect of the sulfate concentration

The interaction of sulfate ions with the polycarboxylate superplasticizers and their influence on the adsorption properties were studied by comparing the cement C2 and C3 which have the same European standard and different sulfate content (table 1). The ion concentrations in pore solution of these cements have been measured by ICP and are given in table 3. The sulfate concentration is higher for C3 than for C2. According to the previous results, the macromolecular parameter chosen for this study was the polymer composition. The maximum of irreversible adsorption and the affinity A1 for the cement C2 and C3 are reported in table 5. As shown on figure 7, the decrease of the grafting ratio has the same effect for the cements C2 and C3 than for C1. The adsorption properties increase with the decrease of the grafting ratio. Moreover, the adsorbed amount and the affinity A1 of the cement C3 (higher $[\text{SO}_4^{2-}]$) are lower than for C2 (lower $[\text{SO}_4^{2-}]$). Consequently, not only the grafting ratio but also the sulfate concentration in pore solution affect the polymer adsorption.

3.2.4. Summary of adsorption results

According to the previous results, two adsorption regimes were identified with the maximum of irreversible adsorption at the intersection between both. The adsorbed amount increases strongly with the decrease of the grafting ratio and the sulfate concentration. In order to get more microscopic information concerning the polymer layer, AFM measurements were performed with a model surface of cement.

3.3. Study of polymer layer by AFM

3.3.1. Introduction

The surface of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) is chosen as a model surface of cement because it can be synthesized with atomic smooth surface at very basic pH (11.5-12) as explained in the experimental part. Considering the Plassard result's on the plateau size of C-S-H and those of Nachbaur on the zeta potential (figure 8) [14, 32], a calcium hydroxide concentration of 5.5 mmol l^{-1} was fixed in this study. In such conditions, the surface area of C-S-H plateau is to $4 \mu\text{m}^2$ and the zeta potential should be positive. This surface size is wide enough to analyze the morphology of polymer layer in tapping mode.

3.3.2. Adsorption isotherm

Assuming that the main characteristics of the adsorption isotherms realized with the polycarboxylate superplasticizers on the cement particles are kept on the C-S-H substrate, they were used to get the order of magnitude of the polymer amount to add on the surface. All the C-S-H domains considered in this study are atomically smooth; the order of roughness

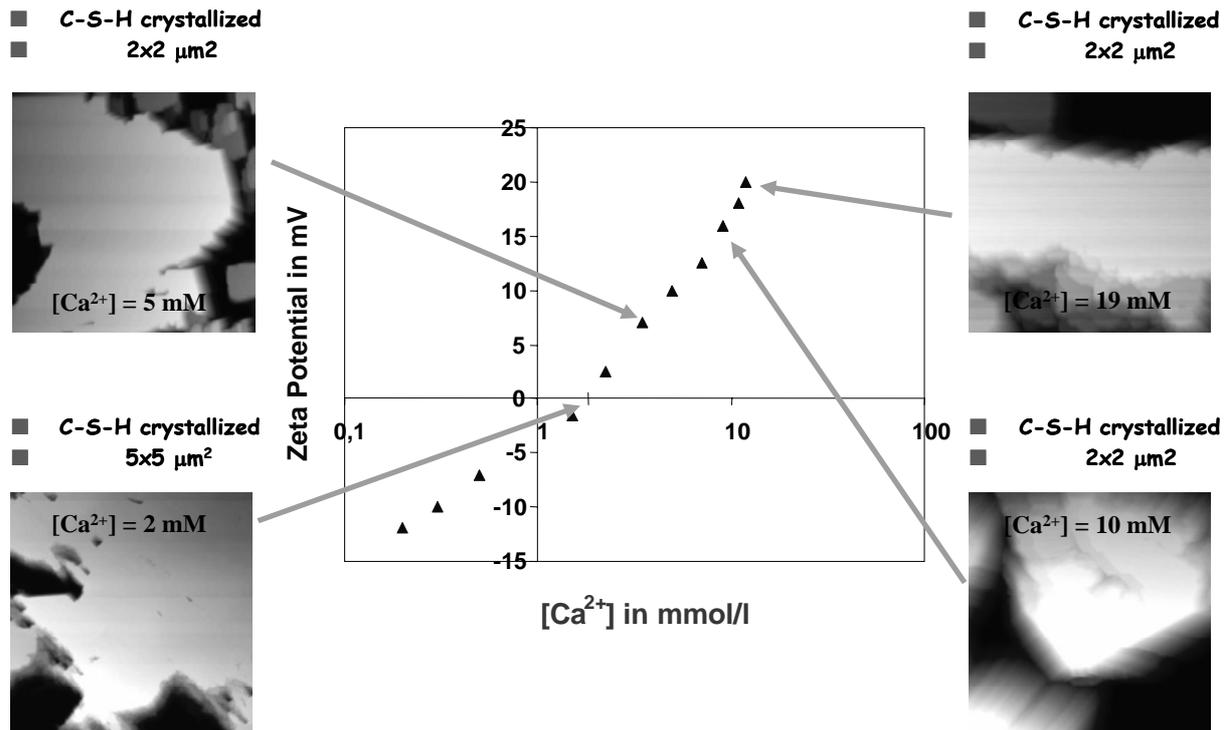


Figure 8: Zeta potential of C-S-H suspensions and domains of C-S-H crystals obtained by AFM as a function of calcium hydroxide concentration in the medium.

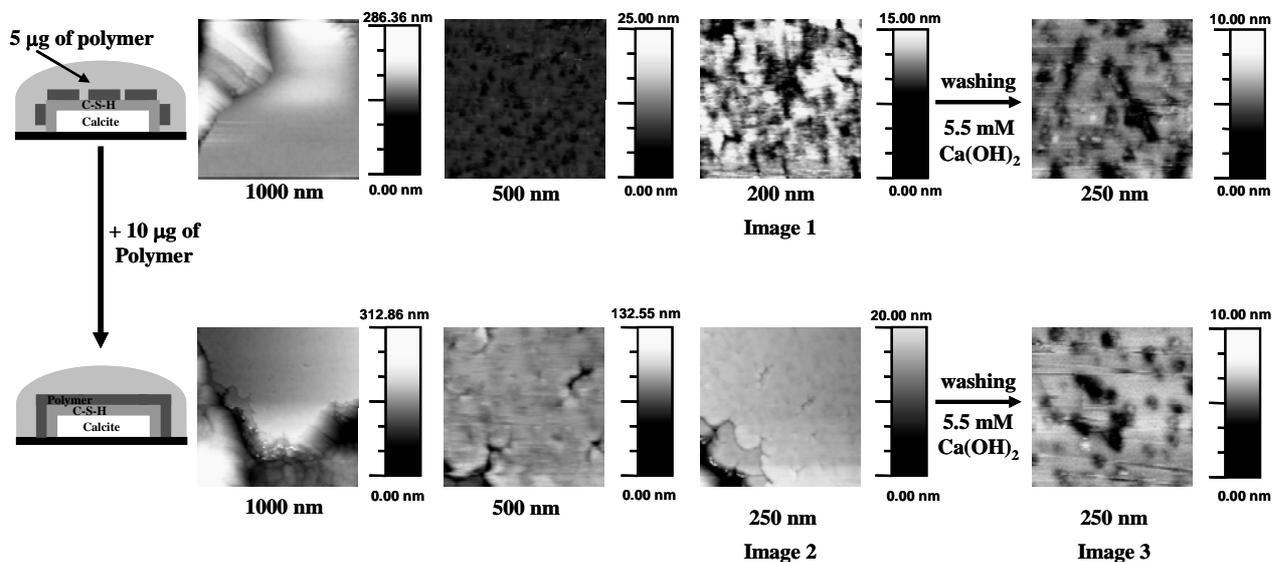


Figure 9: Procedure of adsorption isotherms on C-S-H for polymer 103/34%/22PEO. Image 1: porous layer before washing, Image 2: inhomogeneous layer after adding 10 μg of polymer and Image 3: Maximum of irreversible adsorption.

magnitude is around to 1 nm [32]. As mentioned above a solution of calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l⁻¹ was used to keep the C-S-H substrate wet and to dissolve the polycarboxylate superplasticizers. The procedure used to follow the adsorption of polymer on C-S-H is reported on the figure 9.

In the first step, the C-S-H substrate is covered by a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l⁻¹ containing 5 µg of polycarboxylate grafted at 34%. (103/34%/22PEO) The first image at 1 µm shows a smooth C-S-H domain but the zoom at 500 and 200 nm allow us to observe some porosity (Image 1). This porous surface corresponds to the polymer layer which is adsorbed on the C-S-H domain. Accounting for the results of Plassard et al., we have adsorbed some polymers because the surface is porous and the order of roughness magnitude is around to 15 nm. At this step, we don't know in which adsorption regime we are. To verify the type of adsorption regime, we wash 5 times the C-S-H surface with calcium hydroxide solution at 5.5 mmol L⁻¹, free of polymer. The image at 250 nm confirms the presence of inhomogeneous polymer layer. Consequently, we assume that we are in the irreversible high affinity regime.

Thus, to cover entirely the C-S-H surfaces, we add a calcium hydroxide solution with 10 µg of polymer on the C-S-H substrate. The image at 1µm shows us the smooth C-S-H domain. Then the zooms at 500 and 250 nm confirm the presence of polymer and the disappearance of inhomogeneous layer (Image 2). Again, we don't know if we are in the reversible regime. However, the image at 250 nm (Image 3) after the washing of C-S-H surface by a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l⁻¹, free of polymer, lets appear some voids which are attributed to the polymer desorption. Moreover, if several further washing are realized, the images remained always the same: a polymer layer with porosity and this corresponds to the maximum of irreversible adsorption. The morphology of polymer layer along the adsorption isotherm is reported in figure 10.

3.3.3. Effect of polymer architecture

Let us consider now the influence of grafting ratio on the polymer. Actually, the adsorbed amount was found to increase abruptly below 34% of grafted side-chain (figure 6C). Therefore, the adsorption of polycarboxylates of the lowest grafting ratio was investigated by AFM. To study the polymers of the lowest grafting ratio of our series (34%, 22%, 12% and 5%), we decided to use the same way as described above by adding an amount of polymer corresponding to the maximum of irreversible adsorption found on the cement part. The main results are reported in figure 11.

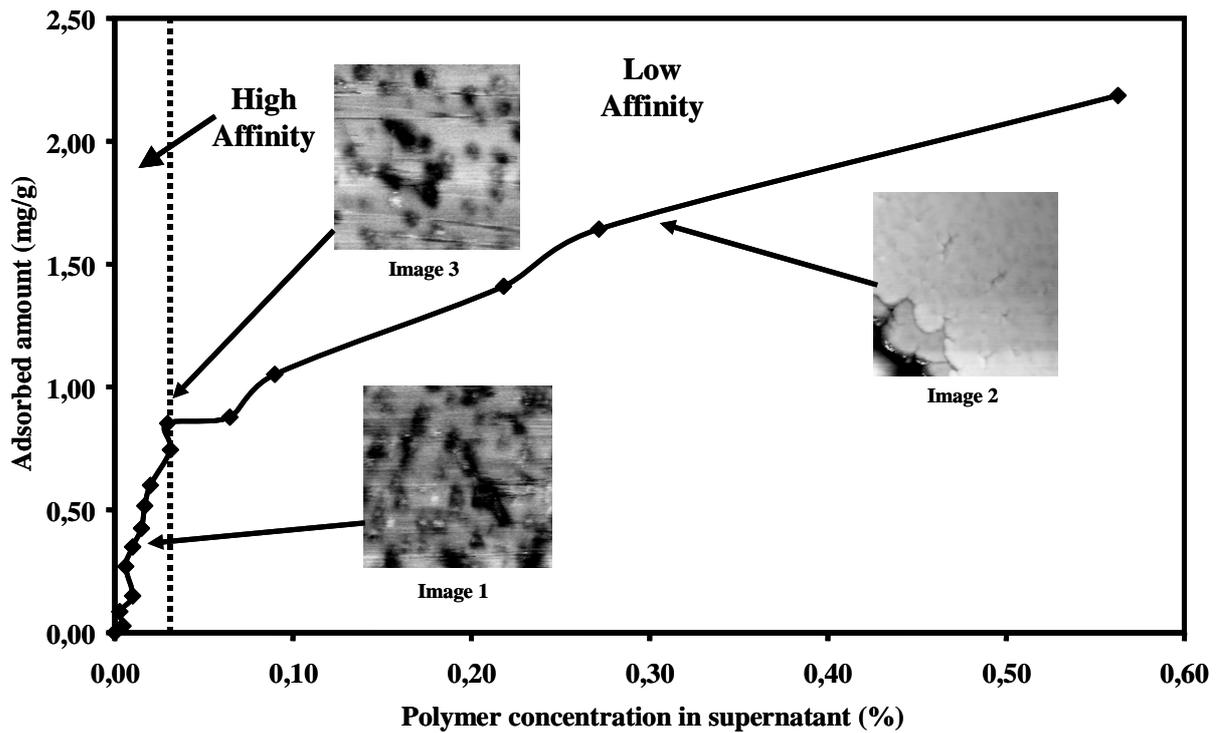


Figure 10: Morphologies interfacial of polymer 100/34%/22PEO along the adsorption isotherm. Image 1: porous layer before washing, Image 2: inhomogeneous layer after adding 10 μg of polymer and Image 3: Maximum of irreversible adsorption.

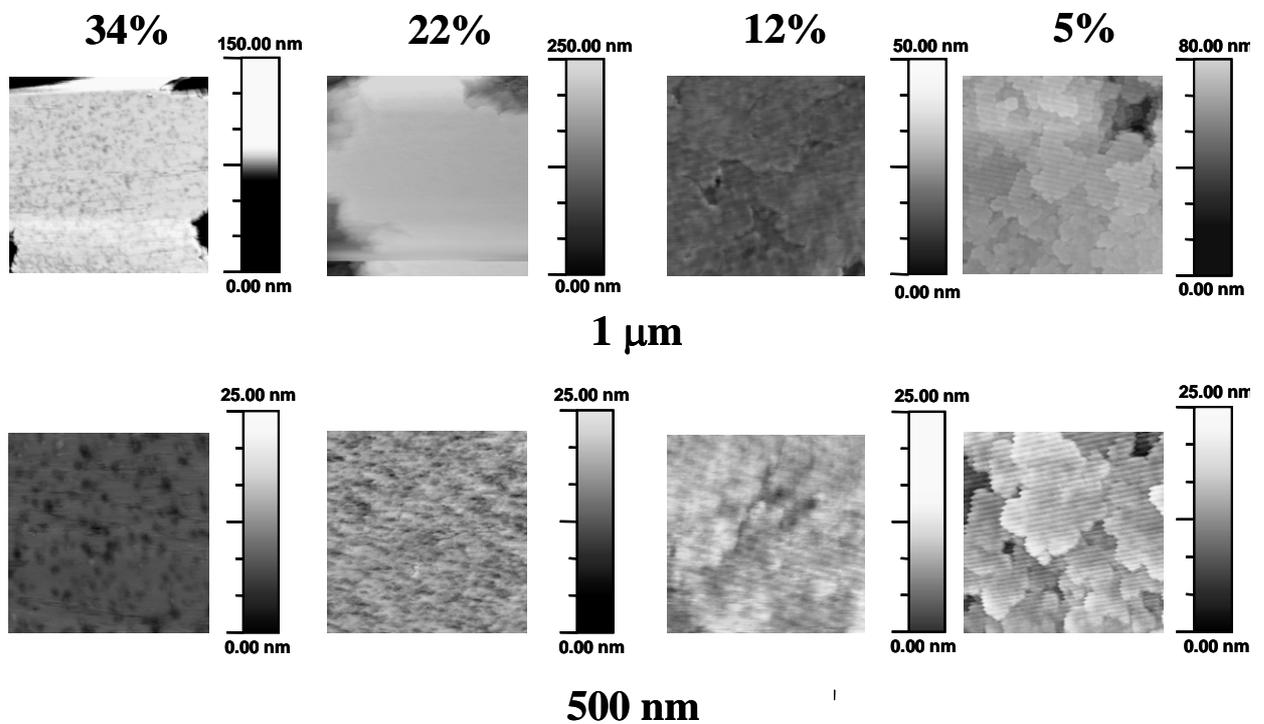


Figure 11: Morphology of polymer layer for grafting ratio $<34\%$ (100/yy%/22PEO). All the images have been achieved at the maximum of irreversible adsorption.

The morphology of the polymer layer changes when the grafting ratio decreases. The polymer with 34% of grafted side-chain has a polymer layer with the highest porosity and its pore size is larger than for a grafting ratio of 22%. The porosity disappears with the grafting ratio (12% and 5%). At 12%, we observe the appearance of multiple layers with the image at 1 μm . This is confirmed for the polymer with 5% of grafted side-chain. Consequently, the porosity of polymer layer decreases when we decrease the grafting ratio.

Moreover, the thickness of polymer layer, measured by drawing the profile curve, decreases too with the grafting ratio. At 34% of grafting (103/34%/22PEO), the polymer has a thickness of 4.3 nm and at 22%, 12% and 5% (100/yy%/22PEO) of grafted side-chain, the thickness of polymer is respectively 5.4, 6.2 and 9.2 nm. The thickness increases when the grafting ratio or the porosity of polymer layer decreases and the adsorbed amount increases too.

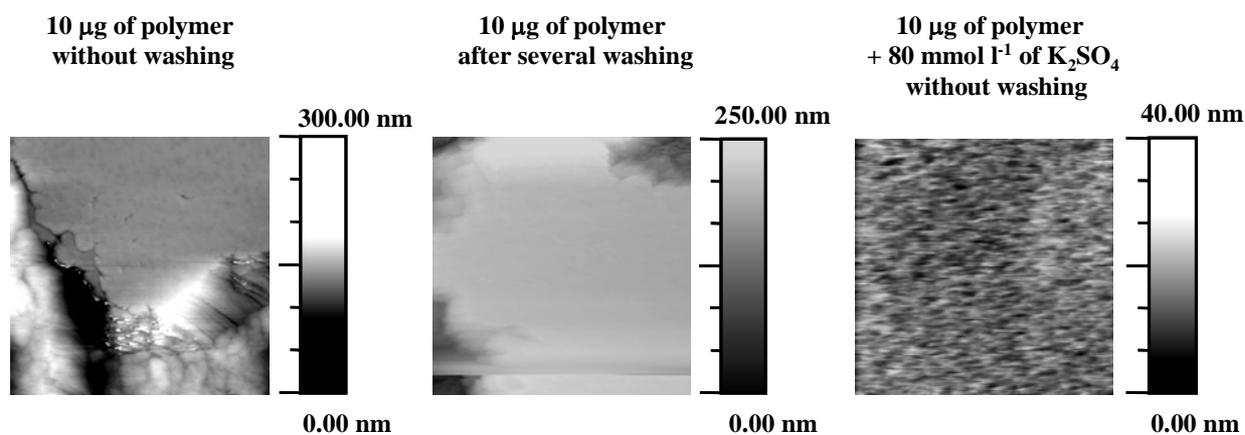
3.3.4. Effect of sulfate ions

3.3.4.1. Addition of sulfate ions

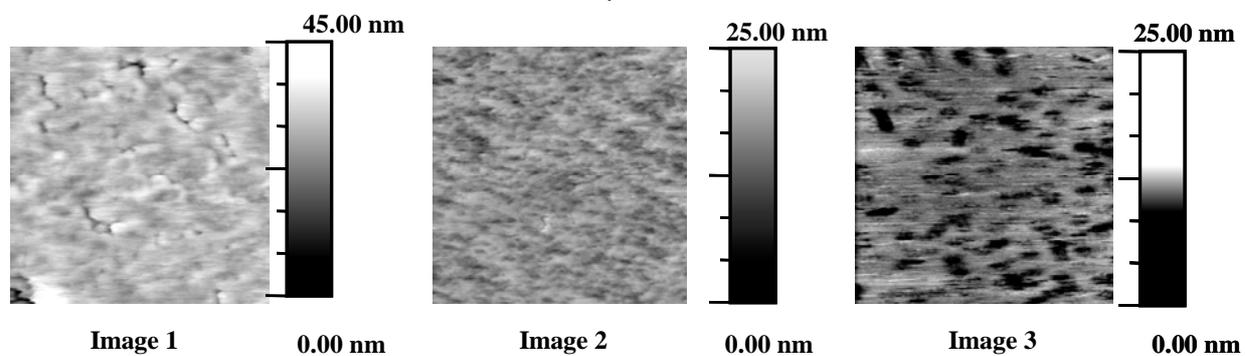
Accounting for the behaviour of polycarboxylate superplasticizers in the presence of sulfate ions in the adsorption part, we studied the phenomenon by AFM. In the previous part, we observed the morphology of different polymer layers on the C-S-H domains covered by a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l^{-1} . Consequently, we added some potassium sulfate in previous polymer solution and to cover the C-S-H substrate by the same procedure as previously. In the figure 12, we have reported the morphology of polymer with 22% (161/22%/22PEO) of grafted side-chain in two different solutions. The two first correspond to a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l^{-1} and the third corresponds to a solution of calcium hydroxide at 5.5 mmol l^{-1} with potassium sulfate at 80 mmol l^{-1} .

The surface for 10 μg of polymer with 22% of grafted side-chain in presence of sulfate ions is more porous than the 10 μg of this same polymer are displayed when is added without sulfate in solution. (Images 1 and 3). Even after several washing with a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l^{-1} of the polymer layer on the image 1, we reach the maximum of irreversible adsorption (Image 2). However, the porosity is always higher in the image 3 than in the image 2. The conclusion is the same for a polymer with 12 % (135/12%/22PEO) of grafted side-chain studied in the same conditions. The sulfate ions thus increase the porosity of polymer layer and decrease the adsorbed amount.

22%



1 μm



500 nm

Figure 12: Morphology interfacial of polymer 161/22%/22PEO. Image 1: 10 μg of polymer, Image 2: 10 μg of polymer after several washing (maximum of irreversible adsorption) and Image 3: 10 μg of polymer in presence of K₂SO₄ (80 mmol l⁻¹).

3.3.4.2. Washing with sulfates

According to the previous results and those of Yamada et al.[30] on the control of adsorption by adding alkali sulfate, we decided to study by AFM the washing, with a sulfate solution, of C-S-H substrate covered by a polymer layer. The procedure used for this analysis is reported in the figure 13.

The first image corresponds to the adsorption of 10 μg of polymer with 22% of grafted side-chain. Then after several washings with a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l^{-1} , we obtained the maximum of irreversible adsorption. In order to observe a variation of polymer layer by adding sulfate ions, we washed several times the previous polymer layer with a solution of calcium hydroxide at 5.5 mmol l^{-1} + potassium sulfate at 80 mmol l^{-1} . After several washing steps, the obtained surface is smooth and at this level, we do not know if the polymer is desorbed or the polymer layer is become smooth. To verify, we washed several times with a calcium hydroxide solution at 5.5 mmol l^{-1} and the surface is free of polymer. The sulfate ions have desorbed the polymer layer. To control the reversible adsorption of sulfate ions, we added a new solution containing some polymer which adsorb again on the C-S-H substrate. These different washing levels allow us to conclude that there is an equilibrium between the C-S-H surface and the different compounds in solution. The polymer desorption after several sulfate washing is not always complete and depends on its affinity for the surface. Indeed for the polymers of high affinity A1 ($\tau_{\text{ester}} > 12\%$), we have observed an increase of the layer porosity without removing completely the adsorbed polymer (figure 14).

4. Discussion

4.1. Grafting ratio

From a general point of view, our results bring several new aspects of the comb-like polymer adsorption. The PEO chains do not adsorb on the cement particles because the polycarboxylate superplasticizer with the highest grafting ratio (100% of side-chains) did not adsorb on the three types of cement. The adsorption of these polymers takes place through the carboxylate functions and probably by a complexation mechanism [34, 35]. Moreover, the polycarboxylates with a grafting ratio $> 64\%$ do not adsorb on the three cements either because they are too rigid (figure 4) or because the backbone charges are masked by the lateral chains. Their carboxylate functions are not free or available for the adsorption because there are too much grafted side-chains.

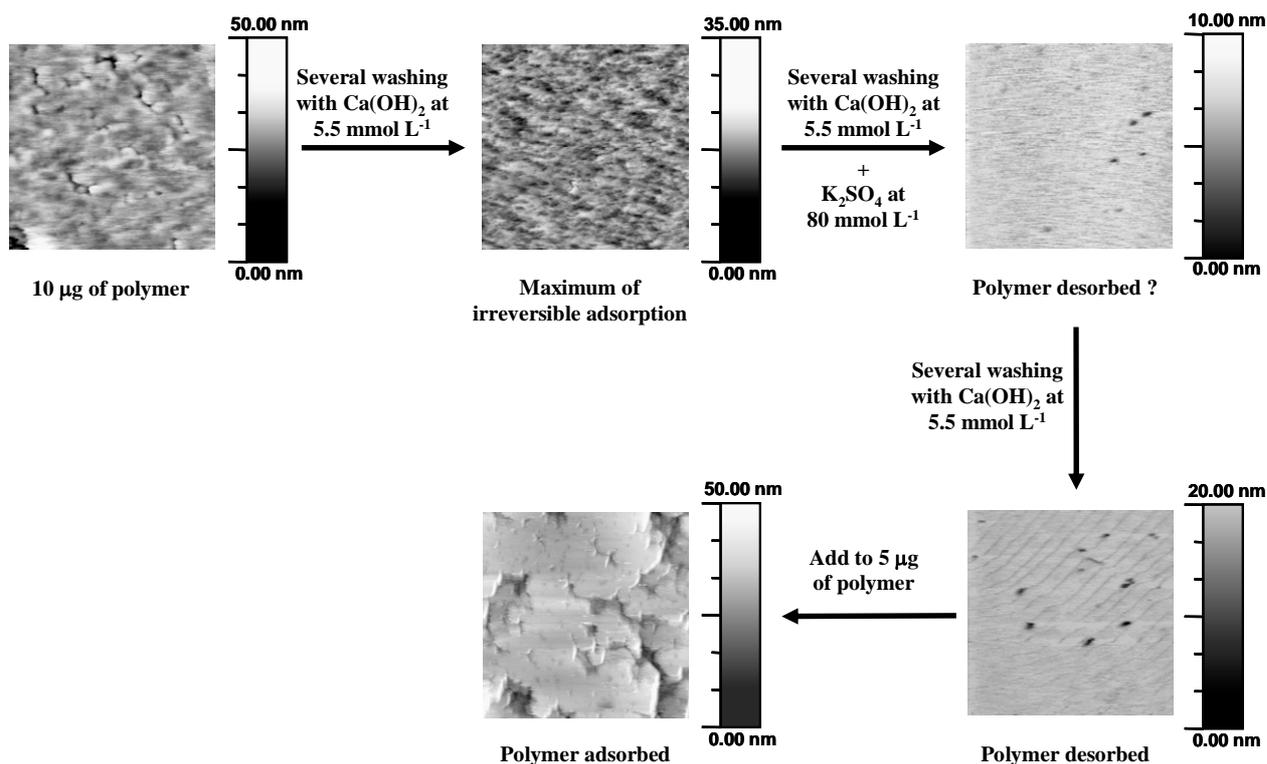


Figure 13: AFM images at 500 nm of the adsorption and affinity of polycarboxylate superplasticizer 161/22%/22PEO in presence of sulfate ions.

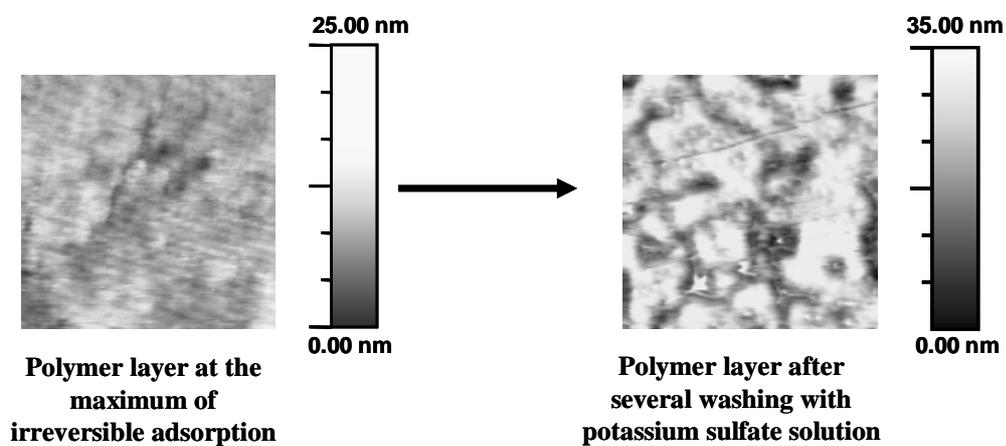


Figure 14 : Morphology interfacial of polymer 135/12%/22PEO at the maximum of irreversible adsorption before and after several washings with potassium sulfate solution (Images at 500 nm).

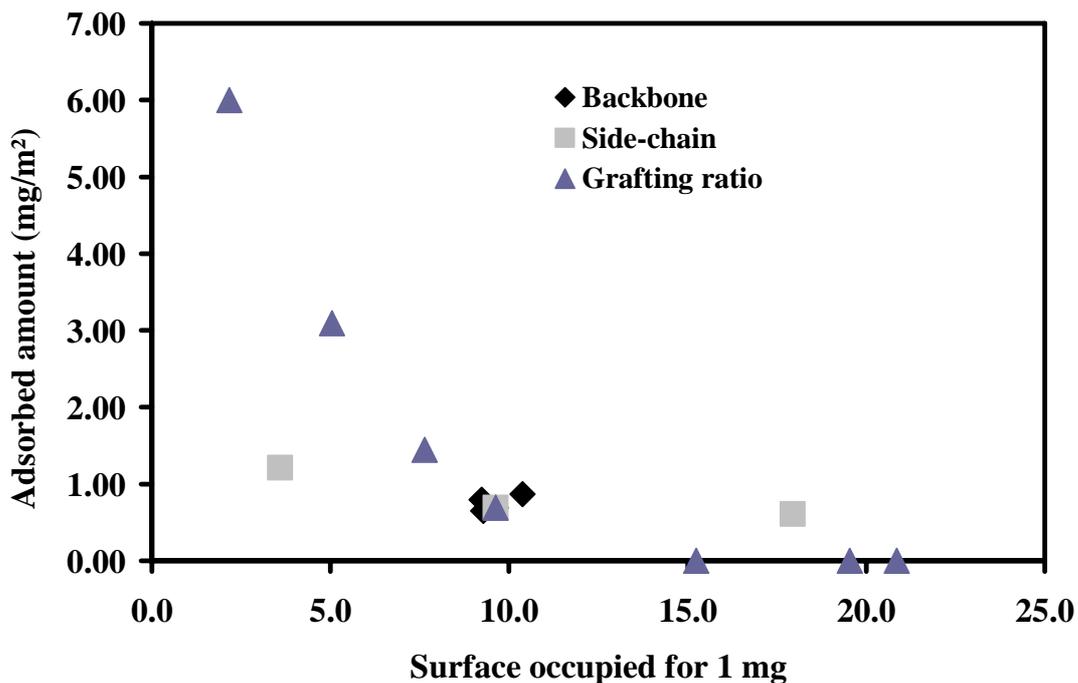


Figure 15 : Correlation between the adsorbed amount and the surface occupied for all polymers on the cement C1

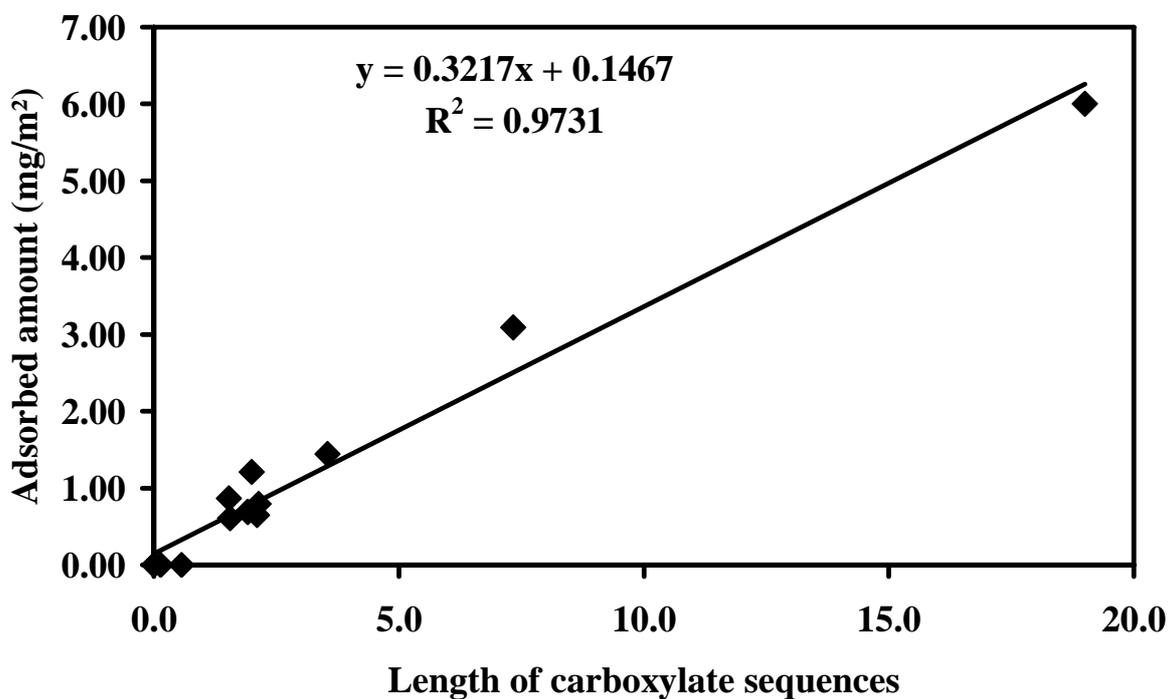
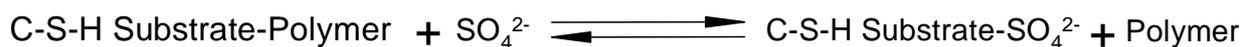


Figure 16 : Correlation between the adsorbed amount and the length of carboxylate sequences for all polymers on the cement C1

The macromolecular parameter which has the most impact on the adsorption properties of the cement C1 is the grafting ratio. The amount of adsorbed polymer increases strongly when the grafting ratio is lower than 34%. This result is in agreement with those predicted from the Gay & Raphael's model. The calculations of the surface occupied by 1 mg of polymer confirm the strong influence of the grafting ratio (figure 15). The less the polymer is grafted, the more the surface occupied by 1 mg of polymer is small. Consequently, we need to adsorb more macromolecules to cover the same surface. However, it is important to notice that the agreement is only qualitative: there is roughly an order of magnitude of difference between calculated and experimental values of the surface occupied by 1 mg of polymer, whatever the grafting ratio. Since the calculated value reflects mainly the hindrance of the side-chains. This means probably that during the adsorption process, the conformation of the side-chains become more brush-like because they are repelled first by the surface for which they displays no affinity, secondly by the steric effect of the new approaching macromolecules. On figure 16, we can see that the adsorption is clearly correlated to the mean length of carboxylate sequences of the chains which is in good agreement with the fact that the complexation mechanism requires two vicinal carboxylate units [36].

In addition, we have observed the same results for the adsorption of these polymers on the cements C2 and C3. The main difference comes from the amount of adsorbed polymer. The variation of adsorption properties is due to equilibrium between the cement surface and the different compounds in solution. This equilibrium was observed by AFM with the washing of C-S-H surface by a sulfate solution. The equation is given below:



According to this result, the equilibrium is moved to the right (towards the polymer desorption) when the sulfate concentration in pore solution increases. This result allows us to understand the impact of sulfate ions on the porosity of the polymer layer observed by AFM. The more the sulfate concentration increases, the less the polymer is adsorbed and the more porous the polymer layer.

The sulfate ions are present in all types of cement. They come from the gypsum used to formulate the cement and from the alkali sulfates which are present in the clinker. Accounting for the clinker being a multi-mineral material and the presence of sulfate ions in the pore solution of the cement pastes, the best representation of the polymer layer on the cement particles is a porous layer which porosity depends on the sulfate content.

All the previous discussions concerned the high affinity regime with A1 and the “first polymer layer” at the maximum of irreversible adsorption. We have observed with the studies on the cements and the C-S-H substrate, a second regime: low affinity where the polymer adsorption is reversible. The adsorption is achieved through some weak sites of anchoring which could probably correspond to the pores of polymer layer. The polymer affinity for these adsorption sites A2 is lower than the polymer affinity for the surface A1. This difference is due to the competition between the steric repulsions from the irreversible adsorption layer and the polymer affinity for the surface A1. Indeed, the results confirm it because the affinity A2 increases when the grafting ratio because the steric repulsions are lower whereas the carboxylate functions are more available for the adsorption.

Before discussing about the other macromolecular parameters, it is necessary to summarize the main conclusions obtained in this part about the grafting ratio. (a) The adsorption of this kind of polymers depends on the chain flexibility and, or the availability of the carboxylate functions. (b) It is confirmed by the Gay & Raphael’s model that the more flexible the polymer, the smaller the surface occupied by 1 mg of polymer and the higher the amount of polymer adsorbed. (c) Addition of sulfate in pore solution decreases the adsorbed amount and increases the porosity of polymer layer. (d) The less grafted the polymer, the less porous the polymer layer. (e) In the low affinity regime, the pores of the polymer layer are used like low adsorption sites.

4.2. Backbone length and side-chain length

The variation of the backbone length and the side-chain length has been studied only on the cement C1. The amount of adsorbed polymer is not influenced by the variation of backbone length contrary to the side-chain length variation; the shorter the side-chain length, the higher the adsorbed amount. In the both cases, the affinity A1 does not vary much comparing that it depends mainly of the grafting degree. Finally, the results obtained are in qualitative agreement with these trends predicted from the Gay and Raphael’s model. The calculations of the surface occupied by 1 mg of polymer show us that it is roughly constant whatever the backbone length and so is the adsorbed amount. In the case of the side-chain length variation, the shorter the side-chain, the more we need to adsorb polymers to cover the surface. These results allow us to conclude again that the more flexible the polymer chain, the higher the amount of polymer adsorbed is or the accessibility of carboxylate groups is limited by the side-chain length.

In the case of low affinity regime, both macromolecular parameters have an impact on the affinity A2. The more the backbone length increases, the more the affinity A2 increase. This

result is already described in the literature for the neutral polymer. Finally, the shorter the side-chain length, the higher the affinity A_2 and at this step, we can give the same explanation than for the grafting ratio. The chain flexibility or the availability of carboxylate functions increases the adsorbed amount in the low affinity regime. The results obtained with the side-chain length variation are similar to those found by Kirby et al. [15].

5. Conclusion

We studied the adsorption of polymethacrylic acid grafted with some methoxy-terminated poly(ethylene oxide) chains onto the cement particles.

The main conclusion of this article is that the adsorption properties are controlled by the chain flexibility and, or by the number of carboxylate functions available. The polymer flexibility depends on the macromolecular architecture (backbone length, side-chain length or grafting ratio). Thus, the more flexible the polymer, the more the adsorbed amount increases and the less porous the polymer layer.

In the presence of sulfate ions, the polymer layer observed by AFM becomes more porous than previously. The washing with sulfate solution has shown that there is a competition between the cement surface and the different compounds in solution. Consequently, the irreversible adsorbed polymer layer is always porous onto cement particles and its adsorbed amount depends on the polymer flexibility and the sulfate concentration.

Acknowledgments

We wish to thank ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) for the financial support of this work and particularly Dr A. Vichot for helpful discussions. Moreover, we wish to thank Dr. A. Nonat for the very helpful discussions and the companies which gave me the cements and particularly the Analysis Department.

1. Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*. 2nd edn, ed. Telford, T. 1997, London.
2. Minard, H., *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S - C3A - Sulfates - Alcalins*, in *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides*. 2003, Université de Bourgogne: Dijon. p. 186.
3. Kelzenberg, A.L., et al., *Chemistry of the aqueous phase of ordinary Portland cement pastes at early reaction times*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(9): p. 2349-2359.
4. Thomas, J.J., et al., *Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(12): p. 2037-2047.
5. Rothstein, D., et al., *Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(10): p. 1663-1671.
6. Hattori, K., *Experience with mighty superplasticizer in Japan*. ACI SP-62, 1978: p. 21-66.
7. Meyer, A., *Experience in the use of superplasticizer in Germany*. ACI SP-62, 1978: p. 21-36.
8. Ramachandran, V.S., *Admixtures*. Cements Research Progress, 1979: p. 109-137.
9. Gaidis, J.M. and Rosenberg, A.M., *Multicomponent concrete superplasticizer*, in *United States Patent*. 1984. p. 8.
10. Aslam, M., *Studies on the preparation of superplasticizers and their effect on the properties of cement and concrete*. Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences, 1987. **24**: p. 303-318.
11. Aitcin, P.-C., Jolicoeur, C., and MacGregor, J.G., *Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't*. Concrete International, 1994. **16**(5): p. 45-52.
12. Yang, M., Neubauer, C.M., and Jennings, H.M., *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions*. Advances Cement Based Materials, 1997. **5**: p. 1-7.
13. Neubauer, C.M., Yang, M., and Jennings, H.M., *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Effects of admixtures*. Advances Cement Based Materials, 1998. **8**: p. 17-27.
14. Nachbaur, L., et al., *Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration*1*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **202**(2): p. 261-268.
15. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., *Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1643-1652.
16. Yamada, K. and Hanehara, S. *Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics*. in *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003.
17. Magarotto, R., Torresan, I., and Zeminian, N. *Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete*. in *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003.
18. Flatt, R.J., *Polymeric dispersants in concrete*, in *Polymers in particulate systems properties and applications*, Hackley, V.A., Somansundaran, P., and Lewis, J.A., Editors. 2002. p. 247-294.
19. Yoshioka, K., et al., *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*. Cement and Concrete Research, 2002. **2056**: p. 1-7.

20. Yamada, K., Ozu, H., and Yano, M., *Prevention of incompatibility phenomena between cement and superplasticizer by blending several types of polycarboxylate polymers*. Proceedings of 1st fib congress, 2002. **143**: p. 16-26.
21. Yamada, K. and Hanehara, S., *Interaction mechanism of cement and superplasticizers - The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase*. Concrete Science and Engineering, 2001. **3**: p. 135-145.
22. Winkler, R.G., *Structure of polyelectrolyte solutions: Influence of salt and chain flexibility*. Macromolecular Symposia, 2004. **211**: p. 55-70.
23. Lundberg, R.D., Bailey, F.E., and Callard, R.W., *Interactions of Inorganic Salts with Poly(Ethylene Oxide)*. Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry, 1966. **4(6PA1)**: p. 1563-&.
24. Bailey, F.E. and Callard, R.W., Journal of Applied Polymer Science, 1959. **1**: p. 56.
25. Galmiche, L., et al., *Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*.
26. Lewis, J.A., et al., *Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions*. Journal of American Ceramic Society, 2000. **83(8)**: p. 1905-1913.
27. Gay, C. and Raphael, E., *Comb-like polymers inside nanoscale pores*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **94(1-3)**: p. 229-236.
28. Nakajima, Y. and Yamada, K., *The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly [beta]-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer*. Cement and Concrete Research, 2004. **34(5)**: p. 839-844.
29. Sakai, E., Yamada, K., and Ohta, A., *Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in japan*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003. **1(1)**: p. 16-25.
30. Yamada, K., Ogawa, S., and Hanehara, S., *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 2001.
31. Yamada, K., et al., *Molecular structure of the polycarboxylate-type superplasticizer having tolerance to the effect of sulfate ion*. Cement Science and Concrete Technology, 2000. **54**: p. 79-86.
32. Plassard, C., et al., *Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale*. Ultramicroscopy, 2004. **100(3-4)**: p. 331-338.
33. Platel, D., Lafuma, F., and Van Damme, H., *Synthesis and characterization of polycarboxylate superplasticizers*. 2005.
34. Comparet, C., et al. *The molecular parameters and the effect of comb-type superplasticizers on self-compacting concrete: A comparison of comb-type superplasticizer adsorption onto a basic calcium carbonate medium in the presence of sodium sulphate*. in *Seventh CANMET/ACI - Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. 2003. Berlin.
35. Mosquet, M., et al., *Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **65(12)**: p. 2545-2555.
36. Sabbagh, I., Delsanti, M., and Lesieur, P., *Ionic distribution and polymer conformation, near phase separation, in sodium polyacrylate/divalent cations mixtures: small angle X-ray and neutron scattering*. European Physical Journal B, 1999. **12(2)**: p. 253-260.

**Chapitre III : Influence des
paramètres microscopiques
du polymère sur les
propriétés macroscopiques
des pâtes de ciment**

Chapitre III – Influence des paramètres microscopiques du polymère sur les propriétés macroscopiques des pâtes de ciment..... 109

1. Propriétés physico-chimiques du ciment.....	109
1.1. Agglomération.....	109
1.1.1. Les forces de dispersion	109
1.1.2. Les forces électrostatiques	110
1.2. Rhéologie	111
1.2.1. Importance des forces de cisaillement	111
1.2.2. Effet des réactions d'hydratation sur la rhéologie [11].....	111
1.2.3. Formation des agrégats.....	112
1.2.4. Résumé des caractéristiques rhéologiques des pâtes de ciment.....	113
1.3. Utilisation des superplastifiants	113
2. Influence de la structure du polymère sur le comportement des pâtes de ciment.....	117
3. Influence du type de charges sur l'adsorption des polymères et sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.....	163
3.1. Adsorption.....	163
3.2. Propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.....	164
3.2.1. Temps de prise et coagulation.....	164
3.2.2. Propriétés d'écoulement.....	165

Chapitre III – Influence des paramètres microscopiques du polymère sur les propriétés macroscopiques des pâtes de ciment.

L'effet de la structure chimique des superplastifiants sur les propriétés physico-chimiques du ciment à l'état frais a très peu été étudié. Les quelques articles écrits sur ce sujet n'apportent pas de conclusions très claires [1-8]. Il existe toujours un doute sur les résultats car soit les polymères étudiés possèdent des impuretés, soit plusieurs paramètres macromoléculaires sont modifiés en même temps, soit les propriétés macroscopiques mesurées ne donnent pas assez d'informations. Pour améliorer la compréhension du mécanisme de fonctionnement des superplastifiants, l'effet des paramètres macromoléculaires sur les propriétés macroscopiques de la suspension (le temps de prise, la viscosité, le comportement de la pâte de ciment au repos) sera étudié dans ce chapitre par deux techniques rhéologiques : les ultrasons et les rhéomètres.

1. Propriétés physico-chimiques du ciment.

1.1. Agglomération

Pour obtenir un ciment fluide, nous avons besoin d'un système bien dispersé. Or notre système n'est pas colloïdal car l'ordre de grandeur de la taille des grains de ciment est de 10 μm et par conséquent, il y a sédimentation. Celle-ci peut être évitée en utilisant différents types de forces mises en jeu lors de l'agglomération des particules de ciment. Les deux forces prépondérantes sont les forces de dispersion et les forces électrostatiques.

1.1.1. Les forces de dispersion

Les forces de dispersion peuvent éviter la sédimentation des grains de ciment. En effet, l'interaction des particules entre elles peut créer un réseau capable de résister à son propre poids. Pour ce faire, nous pouvons jouer sur deux paramètres :

- les interactions interparticulaires,
- la concentration de la suspension.

Concernant ce dernier paramètre, la concentration doit être supérieure à une valeur critique pour former un réseau tridimensionnel rigide. Dans le cas des forces interparticulaires, son contrôle permet d'obtenir des suspensions de particules dans des états dispersés, faiblement

floculés ou coagulés. La formation d'une structure floculée permet d'éviter la sédimentation de particules non Browniennes. Cette structure est stable si les forces cohésives entre les particules sont comparables à la force de gravité qui s'exerce sur elles. Les forces de surface permettent donc de contrôler la stabilité d'une suspension dont la taille des particules est inférieure à $100\mu\text{m}$ et par conséquent, la stabilité des suspensions de ciment.

1.1.2. Les forces électrostatiques

Deux particules chargées subissent des interactions de type électrostatique, attractives (respectivement répulsive) entre deux surfaces de charges opposées (respectivement de même signe).

Dans le cas du ciment, il existe une grande diversité de charges minérales. On trouve non seulement des particules positivement chargées et des particules négativement chargées mais de plus, la plupart des particules sont constituées de plusieurs phases minérales. Leur charge locale peut ainsi avoir une valeur, voire un signe différent de leur charge globale (figure 1). Il est donc très difficile de modéliser les interactions électrostatiques.

De plus, comme toute interactions électrostatiques entre colloïdes en solution, elles sont écrantées par les contre-ions et les autres ions, ce qui complique la description. Ainsi, si leur concentration surfacique est suffisamment grande, il se produit des forces de corrélation ionique qui peuvent inverser le signe de l'interaction électrostatique entre les colloïdes.

Par conséquent, la description et le contrôle des forces électrostatiques semblent très difficile dans une suspension de ciment.

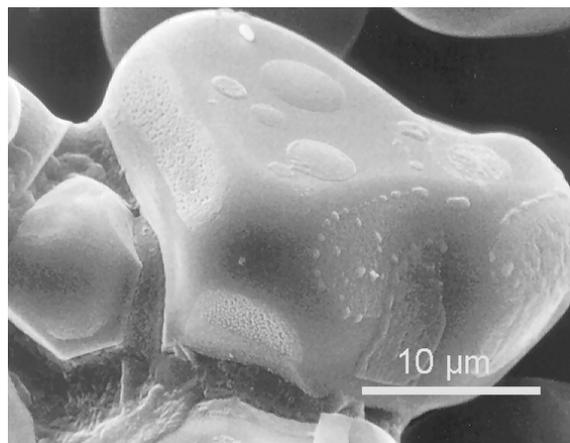


Figure 1 : Grain de clinker C3S et phase interstitielle. les tâches sur la face supérieure sont constituées d'aluminates de calcium "colles" lors de la trempe (d'après Ph. Gégout)

1.2. Rhéologie

1.2.1. Importance des forces de cisaillement

Comme nous venons de le voir, les forces électrostatiques jouent un grand rôle dans les interactions entre les particules de ciment mais sont très difficiles à décrire qualitativement. Dans la pratique, on observe qu'elles conduisent à une coagulation de la suspension dès sa préparation.

Pour obtenir une maniabilité convenable du béton, un grand excès d'eau doit être ajouté, souvent deux à trois fois la quantité requise pour l'hydratation du ciment. Cependant une telle dilution ne détruit pas les amas de grains mais les séparent tout simplement. A ce moment là, certaines forces interparticulaires sont rompues et les agglomérats restants peuvent bouger indépendamment les uns des autres.

Les forces de cisaillement prédominent devant les forces browniennes dans le cas du ciment car les particules sont de grandes tailles. Plus précisément, en considérant le nombre de Peclet (Pe) comme le rapport entre la contrainte de cisaillement σ et la contrainte thermique $k_B T/a^3$:

$$Pe = \frac{\sigma}{k_B T/a^3}$$

Dans le cas du ciment, pour une contrainte de 1 Pa avec des particules d'environ 10 μm à une température de 25°C, $Pe = 10^8$. Ce sont donc les forces de cisaillement qui dominent.

Dans la littérature, Struble [9] recommande de pré-cisaillement la pâte de ciment pour obtenir des mesures reproductibles en rhéologie et Ferraris [10] a montré une dépendance de la vitesse de pré-cisaillement sur la fluidité. Ces remarques sont liées à la formation de zones de contact lors de l'hydratation.

1.2.2. Effet des réactions d'hydratation sur la rhéologie [11]

La dissolution des phases d'aluminate tricalcique est très rapide au contact de l'eau. La formation d'hydrate d'aluminate de calcium lorsque le ciment contient très peu de gypse conduit à une rigidification rapide de la suspension. Ce comportement est appelé "prise rapide". La formation d'hydrates d'aluminate de calcium entraîne la formation des zones de contact qui empêchent la rupture des agrégats formés.

Cependant, lorsque le ciment contient beaucoup de gypse, le sulfate de calcium dissout réagit avec les aluminates de calcium pour produire de l'ettringite ou des monosulfates. La formation des monosulfates génère des zones de contact entre les particules. Ce phénomène est appelé la fausse prise. (figure 2)

Une compétition existe entre ces deux types de prise et le contrôle de la dissolution du sulfate de calcium permet de jouer sur le type d'agrégation physique. Ce contrôle est obtenu en mélangeant différentes phases de sulfate de calcium comme le hemi-hydrate, l'anhydrite ou le gypse. La solubilité de ces phases contrôle la formation de monosulfates et d'aluminates de calcium et la rhéologie ou la fluidité de la pâte sous cisaillement.

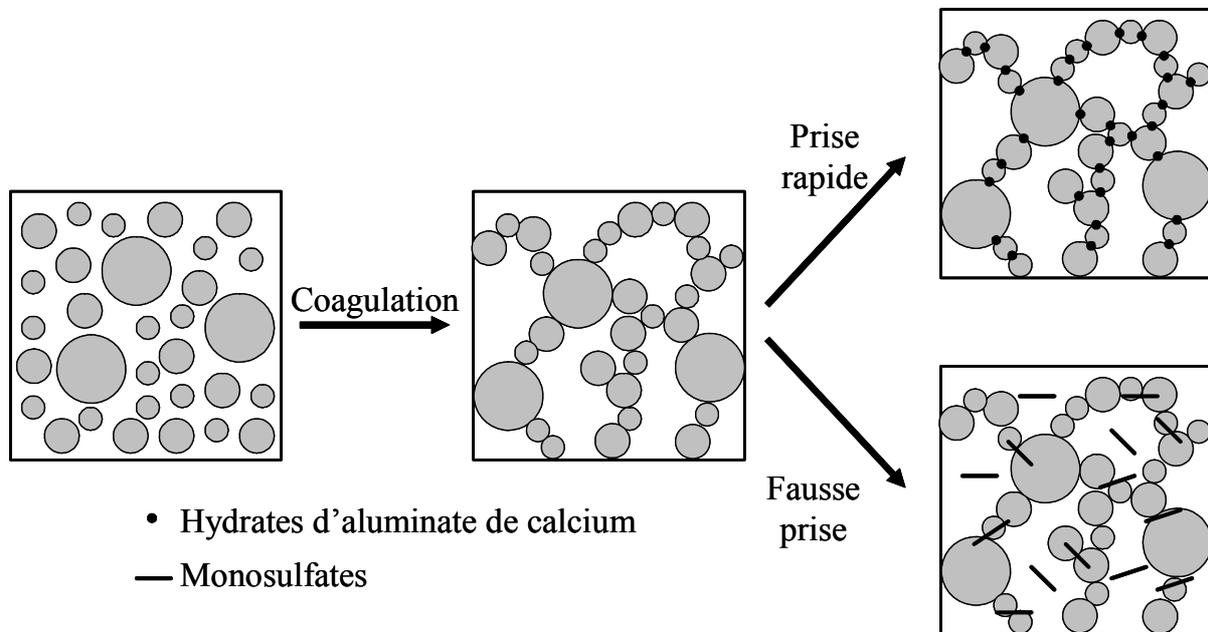


Figure 2 : Représentation de la coagulation d'un échantillon de particules de ciment suivi soit de la prise rapide soit de la fausse prise.

1.2.3. Formation des agrégats

Dans les parties précédentes, nous avons vu que les forces de cisaillement cassaient les flocons de particules et que ce procédé est très important dans les premiers instants car l'hydratation peut former des points de contact entre les agglomérats. Ces points de contact contrôlent les propriétés macroscopiques de la pâte de ciment. Alors que l'ajout de sulfate de calcium modifie la nature des hydrates formés et donc la force des interactions attractives entre particules, l'utilisation des superplastifiants permet de lubrifier les contacts interparticulaires. Lorsque le pré-cisaillement est arrêté, les agglomérats se reforment et une sédimentation a lieu. Ce phénomène est visible car il y a l'apparition d'eau de ressuage sur le dessus de la pâte de ciment. En présence de superplastifiants, ce phénomène peut être accentué et la ségrégation devient un problème même à haute fraction volumique.

1.2.4. Résumé des caractéristiques rhéologiques des pâtes de ciment.

Les pâtes de ciment coagulent car la concentration en électrolytes est très grande. Toutefois, la grande taille des grains de ciment permet de les séparer facilement avec des forces de cisaillement faibles. Cette séparation est liée à un équilibre entre les forces interparticulaires et les forces de cisaillement. Ces forces interparticulaires, attractives, sont essentiellement des forces de dispersion (Van der Waals) et les forces de corrélation ionique.

La croissance des hydrates au point de contact des particules coagulées peut être contrôlée par la composition chimique de la suspension en optimisant le rapport entre le sulfate de calcium dissout et l'aluminate de calcium. De plus, ce rapport dépend des autres phases présentes et de leurs solubilités les unes envers les autres et surtout de la présence de sulfates alcalins.

La chimie des sulfates limite la formation d'agrégats solides mais pas la coagulation des particules. Pour limiter la coagulation, on utilise des dispersants. Par conséquent, la rhéologie des pâtes pures est complexe à quantifier car la présence de superplastifiants rend le système beaucoup plus compliqué à comprendre. En particulier, la quantité nécessaire de dispersant à introduire pour avoir une fluidité maximale est difficile à prévoir.

1.3. Utilisation des superplastifiants

Les superplastifiants sont introduits dans le béton pour améliorer la mise en œuvre. Dans le même temps, ces adjuvants augmentent le temps de prise. Pour cette dernière propriété, la calorimétrie confirme le retard de précipitation des hydrates en présence de superplastifiants. La figure 3 montre le décalage dans le temps du pic de flux de chaleur correspondant à la précipitation des hydrates.

En pratique, les coulis de ciment ont un seuil d'écoulement et un comportement rhéofluidifiant. En présence de superplastifiants, le seuil d'écoulement devient très faible (quasi nul). Cependant la viscosité dépend de la contrainte appliquée et elle diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement.

L'ajout d'un constituant supplémentaire dans la formulation d'un coulis de ciment augmente la complexité du système et la variation des compétitions mise en évidence dans les paragraphes précédents comme le rapport C_3A/SO_4 . La variation la plus importante est la concentration en sulfates dans la solution interstitielle. Plusieurs études [5, 12] montrent la diminution de l'adsorption des polymères sur les particules de ciment ainsi qu'une perte de la fluidité lorsque la concentration en sulfate augmente en solution. De plus, l'adsorption sur les particules de ciment change les équilibres de réactions de formation des hydrates d'aluminate

de calcium ou de l'ettringite et par conséquent, modifie l'agglomération des particules. Des études récentes [13, 14] confirment ces incompatibilités ciment-superplastifiant que l'on devrait pouvoir éviter en optimisant la structure des polymères.

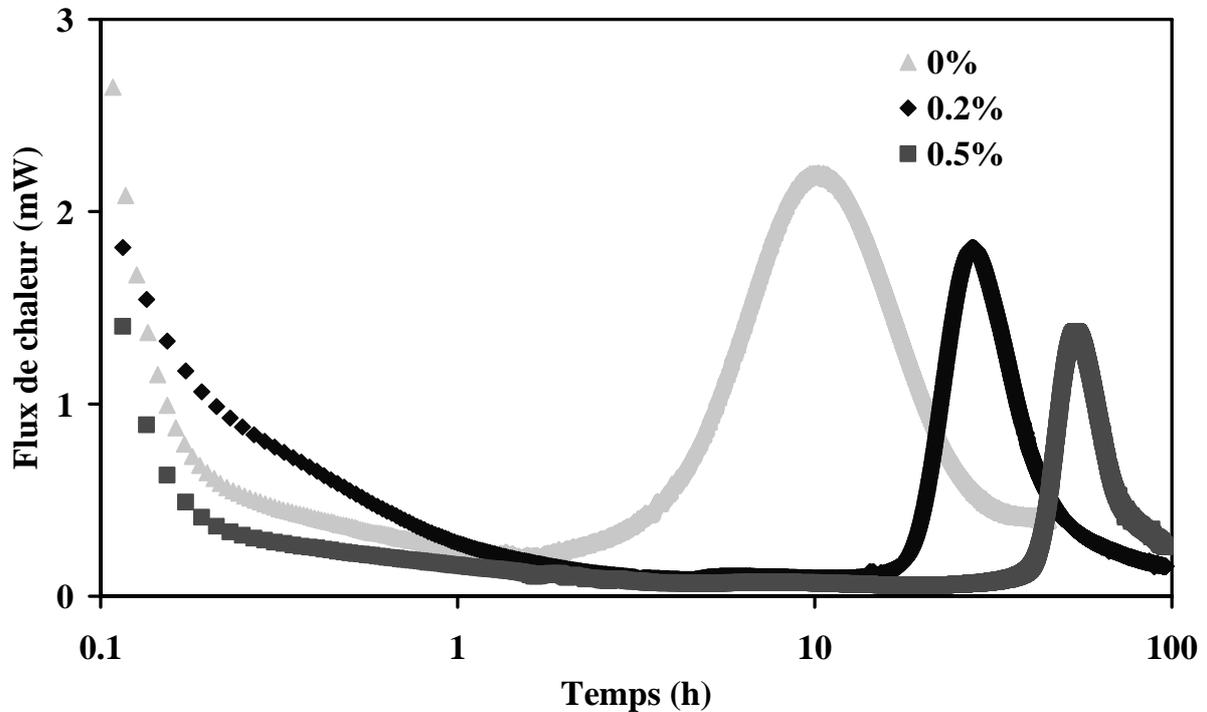


Figure 3 : Transfert de chaleur d'un ciment de type CEM I 42,5 PM ES en présence de différentes quantités de superplastifiant de type polycarboxylate

1. Jiang, S.P., Mutin, J.C., and Nonat, A., *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(4): p. 779-789.
2. Jiang, S.P., Mutin, J.C., and Nonat, A., *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process*. Cement and Concrete Research, 1996. **26**(3): p. 491-500.
3. Kinoshita, M., et al. *Effects of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains*. in *SP 195-11*. 2000.
4. Ohta, A., Sugiyama, T., and Tanaka, Y. *Fluidizing mechanism and application polycarboxylate-based superplasticizers*. in *SP 173-19*. 1997.
5. Sakai, E., Yamada, K., and Ohta, A., *Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003. **1**(1): p. 16-25.
6. Yamada, K. and Hanehara, S. *Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics*. in *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003.
7. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., *Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1643-1652.
8. Lewis, J.A., et al., *Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions*. Journal of American Ceramic Society, 2000. **83**(8): p. 1905-1913.
9. Struble, L. and Sun, G.K., *Viscosity of Portland-Cement Paste as a Function of Concentration*. Advanced Cement Based Materials, 1995. **2**(2): p. 62-69.
10. Ferraris, C.F., *Measurement of the rheological properties of high performance concrete; State of the art report*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 1999. **104**(5): p. 461-478.
11. Flatt, R.J., *Polymeric dispersants in concrete*, in *Polymers in particulate systems*, Hackley, V.A., Somansundaran, P., and Lewis, J.A., Editors. 2002, Marcel Dekker: New York. p. 247-294.
12. Yamada, K., Ogawa, S., and Hanehara, S., *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 2001.
13. Yamada, K., Ogawa, S., and Hanehara, S. *Working mechanism of poly-beta-naphthalene sulfonate and polycarboxylate superplasticizer types from point of cement paste characteristics*. in *6th CANMET/ACI, International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. 2000.
14. Magarotto, R., Torresan, I., and Zeminian, N. *Effect of alkaline sulphates on the performance of superplasticizers*. in *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003.

2. Influence de la structure du polymère sur le comportement des pâtes de ciment.

Influence of Polycarboxylate Superplasticizer Structure on Flow and Early Ageing Properties of Cement Slurries

David Platel, Pascal Hébraud, Françoise Lafuma and Henri Van Damme

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, UMR 7615 CNRS-UPMC-ESPCI, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.

Abstract

The rheological behavior of Portland cement pastes in the presence of poly(methacrylate)-poly(ethylene oxide) comb polymer superplasticizers has been studied as a function of three macromolecular parameters: the polymethacrylate backbone length, the grafting ratio or, equivalently, the fraction of charged carboxylate groups, and the length of the PEO side chains. The rheological parameters include the small strain modulus at rest, the setting time, and the conditions for transient or stationary flow after rejuvenation of the paste. The most influent molecular parameter is the fraction of charged groups on the backbone, which controls also the amount of irreversibly adsorbed polymer. Retardation of setting is directly correlated to this amount. The PEO side chain length has but a second order effect on rheological properties and the backbone length has virtually no influence. It was observed that the molecules which confer to the paste the highest modulus at rest are also those which are the most effective for fluidizing the paste in stationary flow conditions. This surprising behavior was tentatively interpreted in terms of molecular conformation change or, alternatively, in terms of the surface heterogeneity of the adsorbed layer as revealed by atomic force microscopy.

1. Introduction

Cements pastes are concentrated suspensions of mineral particles with a particle size which is essentially in the non-Brownian domain but which is small enough to generate a non-negligible surface area. Therefore, cement pastes belong to a class of complex fluids which share with colloidal suspensions their sensitivity to non-contact surface forces (either DLVO [1] or non-DLVO [6-10] forces), and with granular media their high density and their sensitivity to direct interparticle frictional contact [2]. This confers to cement slurries, in the so-called dormant period (which is in fact the hydrate nucleation period [13]), a complex rheological behaviour, in which several key phenomena may be identified: (i) the rapid formation of a reversible coagulated (or “gelled”) network, at rest [4,12,14-17,23], which confers to the paste a significant modulus and yield stress for flow; (ii) the collapse of this network and the onset of flow under a critical stress which is primarily related to the strength of the interparticle surface forces, but which may also have a significant frictional contribution, as evidenced by strong normal stresses and dilatancy effects at the start of flow [11,18]; (iii) a shear-thinning flow regime, which is classically assigned to the progressive destruction of the network fragments at moderate shear stress; (iv) the formation, at high shear stress, of transient shear-resistant structures and the onset of a shear-thickening behavior, even in the presence of superplasticizer polymers [12]. Strong normal stress fluctuations are involved in the later “jamming” regime which, as shown on model systems, is also very dependent on the roughness and lubrication state of the particle surface and may therefore be assigned to shear-induced direct contact formation [12,19, 20].

If we except the shear-thickening and jamming regime at high shear rate, which has been investigated only recently [12,20], steady state flow of cement slurries is generally described in terms of the Herschel-Bulkley model (yield stress + power law shear-thinning), but other models may be acceptable [21-23]. More difficult is the description of the time-dependence of the shear-induced de-structuration and the surface forces-induced re-structuration phenomena (thixotropy) during permanent flow. One source of difficulty is the need to avoid irreversible stiffening phenomena due to the formation of hydrates [24, 25]. As shown recently, the competition between reversible de-structuration and re-structuration phenomena, which depends on the time scales involved in each process, may lead to unexpected behaviors such as the coexistence of fluid at rest and fluid flowing zones [26, 27], avalanche behaviour [28] and viscosity bifurcation [29]. In stress conditions where re-structuration is faster than shear-induced de-structuration, flow ultimately stops. This leads to

forbidden flow rate regimes where only transient flow may be observed. A critical stress τ_c (different from the usual yield stress, τ_y) may be defined, as the minimum stress to be applied for permanent, stationary flow. This behavior is not unique to cement pastes. It is shared by a number of other complex fluids, including clay suspensions and sewage mud [26-30].

The purpose of the present paper is to investigate the influence of polycarboxylate superplasticizer polymer adsorption on some of the rheological features just described. More precisely, we intend to investigate the influence of the polymer architecture and composition on coagulation or “gelation” at rest, on the setting time, and on the critical stress for stationary flow. The primary effect of superplasticizer polymer adsorption on the cement grains is to prevent agglomeration by increasing the interparticle repulsive forces, either by double layer or by steric interactions or by a combination of both [30-34]. With polymethacrylate-PEO comb-like copolymers – which are the polymers that we studied – both types of forces are active, but emphasis is usually put on the steric repulsion mechanism. Quite naturally, it is the influence of the PEO side-chain length which has been the most extensively studied [34-38], focusing either on the long-term stability of the fluidizing action or on the viscoelastic properties at small strain. As far as long-term fluid stability is concerned, there is some discrepancy between reported behaviors [35-38]. This is not unexpected if one takes into account small differences in molecular structure and composition which may change the stability of the molecule itself in the high pH conditions of a cement slurry. As far as viscoelastic properties are concerned, an interesting transition was observed, from a reversible “gel”-like response at short PEO chain length to a “gel”-to-fluid transition for systems comprised of longer PEO chains [34]. This was found to be dependent on the type of cement (Portland or white cement) [39].

In the present paper, we intend to investigate both the viscoelastic behavior at small strain and the viscous behavior at large strain, and to extend the investigation of molecular architecture to other molecular parameters such as the backbone length and the charge density (or the grafting ratio). Several cements with different aluminate contents will be studied. Correlation between the rheological behavior and the structure of the polymer adsorption layer will be achieved by AFM observation of the mineral-solution interface, in equilibrium conditions. The competition between polymer molecules and sulfate anions, often used to regulate the action of superplasticizers, will also be studied. As will be shown, the mesoscale structure of the adsorption layer is directly related not only to the gel properties but also to the permanent flow behavior.

2. Materials and methods

2.1. *Materials*

Three commercial cements were used for this investigation. The characteristics of these cements, as given by the manufacturers, are presented in Table 1. Cement C1 is characterized by a low C₃A content around 1.41% and corresponds to a CEM I 42.5 PM ES cement type, according to European Standard. C1 has a nitrogen BET surface area of 0.97 m²g⁻¹. Cements C2 and C3 have higher C₃A contents, close to each other: 8.2 and 7.3% for C2 and C3, respectively. The main difference between C2 and C3 is in the SO₃ content which is 2.61% for C2 and 3.31% for C3. C2 and C3 correspond to the CEM I 52.5 N CE CP2 NF (European standard) cement type and have a nitrogen BET surface area of 1.3 and 1.51 m²g⁻¹, respectively.

Fourteen different P(MAA-g-EO) polycarboxylate comb-like polymers were synthesized as previously described [40]. The backbone is a sodium polymethacrylate chain on which methoxy-terminated poly(ethylene oxide) side-chains were grafted. Their general chemical structure is sketched in figure 1 and their macromolecular properties are summarized in table 2. The polymers differ either by the backbone length, or by the PEO side-chain length, or by their composition (e.g. the number of charged COO⁻ groups per molecule or the grafting ratio). They will be referred to as xxx/yy%/zzPEO compounds, where 64 ≤ xxx ≤ 289 is the methacrylic backbone length in monomer units, 5 ≤ yy ≤ 100 is the grafting ratio of side-chains and 8 ≤ zz ≤ 45 the side-chain length in monomer units. The minimum and maximum molecular weights (weight averages) are 25.7 and 141 kD, respectively.

2.2. *Characterization methods*

Cement hydration was monitored using a microcalorimeter (microDSC III from Setaram). With this type of instrument, the heat flux can reliably be measured at times longer than a few minutes. For the rheological properties, both ultrasonic and classical rheometrical methods were used. The ultrasonic spectrometer used to measure the shear and compression modulus is a home-build instrument similar to previously described devices operating in the reflection mode. Basically, the systems follows the temporal evolution (amplitude and phase) of a broad band pulse (1 MHz) generated by an emitter/receiver transducer, traveling through a Plexiglas delay line and reflected at the Plexiglas/paste interface, due to the smaller acoustic impedance of the paste. The simultaneous measurement of the reflection coefficient of longitudinal and

Chemical composition (%)	C1	C2	C3
SiO ₂	21.00	20.51	20.26
Al ₂ O ₃	3.83	4.51	5.02
Fe ₂ O ₃	5.17	2.22	3.54
CaO	63.92	63.32	62.78
MgO	1.05	4.28	1.42
SO ₃	1.90	2.61	3.31
K ₂ O	0.55	0.66	1.63
Na ₂ O	0.20	0.21	0.11
Na ₂ O _{eq}	0.56	0.64	1.18
C ₃ S	62.01	60.90	53.31
C ₂ S	13.54	12.90	17.90
C ₃ A	1.41	8.20	7.30
C ₄ AF	15.72	6.75	10.00
BET (m ² /g)	0.97	1.30	1.51

Table 1: Chemical and mineralogical composition of the cements

Molecular parameter	Mn (g mol⁻¹)	Mw (g mol⁻¹)	Ip	Molar %PEOMA in copolymer	Molar %MAA in copolymer	DPw	DPw/τ_{ester}/PEO
Backbone length	24 500	141 000	5.8	40	61	289	289/40%/22PEO
	29 000	83 360	2.9	32	68	201	201/32%/22PEO
	20 500	45 200	2.2	34	66	103	103/34%/22PEO
	13 200	26 800	2.0	32	68	64	64/32%/22PEO
Side-chain length	24 200	65 900	2.8	39	61	74	74/39%/45PEO
	20 500	45 200	2.2	34	66	103	103/34%/22PEO
	8 670	25 700	3.0	33	67	108	108/33%/8PEO
Composition	28 100	45 100	1.6	5	95	320	320/5%/22PEO
	15 500	27 500	1.8	12	88	135	135/12%/22PEO
	32 800	49 200	1.5	22	78	161	161/22%/22PEO
	20 500	45 200	2.2	34	66	103	103/34%/22PEO
	38 100	70 000	1.8	64	36	95	95/64%/22PEO
	63 200	107 000	1.7	88	12	113	113/88%/22PEO
	72 000	120 600	1.7	100	0	112	112/100%/22PEO

Table 2: Physicochemical parameters of P(MAA-g-EO) copolymers.

transverse waves allows for the determination of the complex Young, shear and bulk moduli, E^* , G^* and K^* , respectively. We focused on the shear modulus, which is the most sensitive to early gel formation [12]. The acoustic impedance of the paste is determined from the reflection coefficient, r , by $Z_{\text{cement}} = Z_{\text{Plexiglas}}(1+r)/(1-r)$ with $Z_{\text{Plexiglas}} = 1640 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. On the other hand, by using the relationship between acoustic impedance and wave velocity, $Z = \rho V$, the density, ρ , of the cement paste is obtained. The elastic modulus is then calculated from $G_{\text{cement}} = (Z_{\text{cement}})^2 / \rho$.

For shear rate measurements at constant shear stress, a stress-controlled AR1000 instrument from TA Instrument was used, with several shearing tools, including a ribbon with an equivalent Couette radius of 6.8 mm and a height of 20 mm, in a cylindrical vessel of 10 mm internal radius. The main advantage of this unconventional geometry is that it allows for mixing (60 s) the slurry directly in the measuring vessel prior to starting the measurement. The system was calibrated using three different Newtonian oils, covering three orders of magnitude in viscosity (10^{-1} , 1 and 10^2 Pa.s). The dynamic shear measurements were performed at a frequency of 1 Hz, at a maximum strain of 10^{-4} . The use of small strains in order to remain into the linear viscoelastic regime is essential for reliable measurements. In cement pastes, the width of the linear regime is very small, with a limit strain of the order of 10^{-4} [16,18]. This is close to the limit of many instruments.

2.3. *AFM measurements*

All experiments were performed in a carbon dioxide-free glove box in order to prevent carbonation of the solutions. Inside, a multimode AFM (Nanoscope IIIa; Veeco Co., CA) equipped with different scanners (0.8-150 μm) is operated in tapping mode. The temperature is maintained at 25°C. V-shaped silicon nitride cantilevers or rectangular silicon cantilevers were used, with spring constants between 10 and 4000 mN/m as measured by a resonance frequency method, and a Young's modulus of about 440 GPa.

Atomically flat C-S-H surfaces were obtained according to the method previously described [44]. A calcite single crystal was immersed in a concentrated sodium silicate solution at pH = 14.2. The most efficient choice for the growth of C-S-H was the $[10\bar{1}4]$ cleavage plane. C-S-H precipitates on the calcite surface in the form of identical nanoparticles ($60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$). In order to obtain a sufficient coverage of C-S-H, the reaction between the calcite crystal and the sodium silicate solution must go on for about one week. Then, the C-S-H covered single calcite crystals are immersed in a calcium hydroxide

solution with $[\text{CaO}] = 4.5 \text{ mmolL}^{-1}$. After 1 month equilibration, μm -sized atomically smooth domains appear, over which atomic resolution images can be obtained.

3. Results

3.1. Adsorption

Before reporting our results on the rheological properties of cement/polymer suspensions, it is useful to recall briefly the general shape of the adsorption isotherms [45]. As illustrated in figure 2, two well separated adsorption regimes may be identified. The first one is a high affinity, irreversible adsorption regime at low equilibrium concentrations. “Irreversible” means that the polymer cannot be desorbed by replacing the polymer-containing pore solution in equilibrium with the cement surface by a polymer-free pore solution of the cement paste. The second adsorption regime, which extends towards higher equilibrium concentrations, is a lower affinity and reversible adsorption regime. “Reversible” means that, by replacing the polymer solution in equilibrium with the surface by a polymer-free pore solution of cement paste, the polymer in excess of the maximum irreversibly adsorbed quantity is desorbed. In the following, the amount of adsorbed polymer will always be determined with respect to this maximum irreversibly adsorbed quantity. This relative quantity, θ , will be called the relative coverage. Most of our rheological experiments were performed at $\theta = 1$, except when the purpose of the experiment was precisely to investigate the influence of the amount polymer adsorbed.

3.2. Coagulation and setting

Figure 3 illustrates a typical result for the time evolution of the shear modulus of a cement/polymer solution paste (C1 and 103/34%/22PEO) prepared at a water/cement weight ratio (W/C) of 0.35. The complex moduli obtained by the ultrasonic method at 1 MHz and by dynamic shear rheology at 1 Hz are shown in parallel. Two clear jumps may be identified. The first one, with a rise of about four decades over the background noise in the first 15 minutes, approximately, is the signature of coagulation [12,16,34]. This jump is followed by a plateau which develops during the so-called dormant period, as shown by comparison with the calorimetric heat evolution curve. The second jump of about two decades, rising at the start of the acceleration period, is the signature of setting. Good agreement between the times for the initiation of setting obtained by the three techniques (rheometry, ultrasonics, microcalorimetry) is obtained. Hence, the three techniques may be used to measure this characteristic time. A point which is worth being emphasized is the much higher modulus

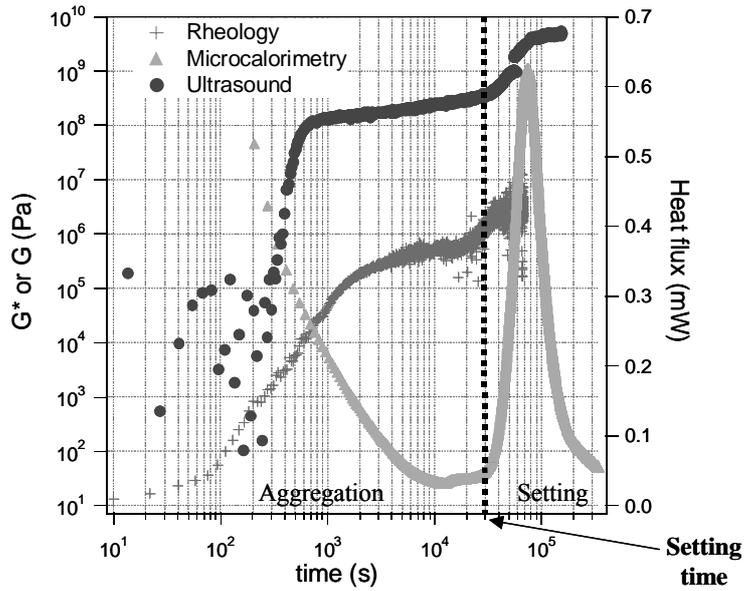


Figure 3: Evolution of the heat flux, the elastic modulus followed by the rheology dynamic and by the ultrasound technique for a cement slurry (C1+ polymer 103/34%/22PEO at $w/c=0.35$ and $\theta = 1$).

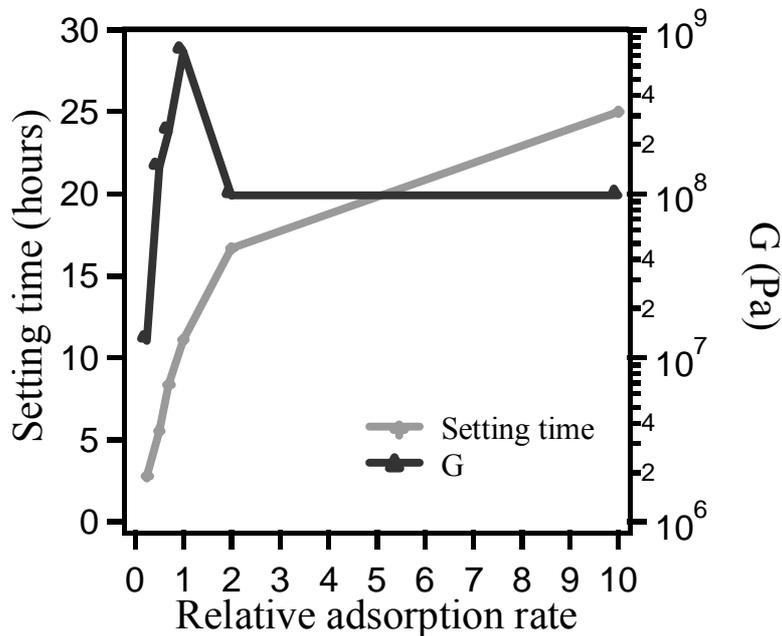


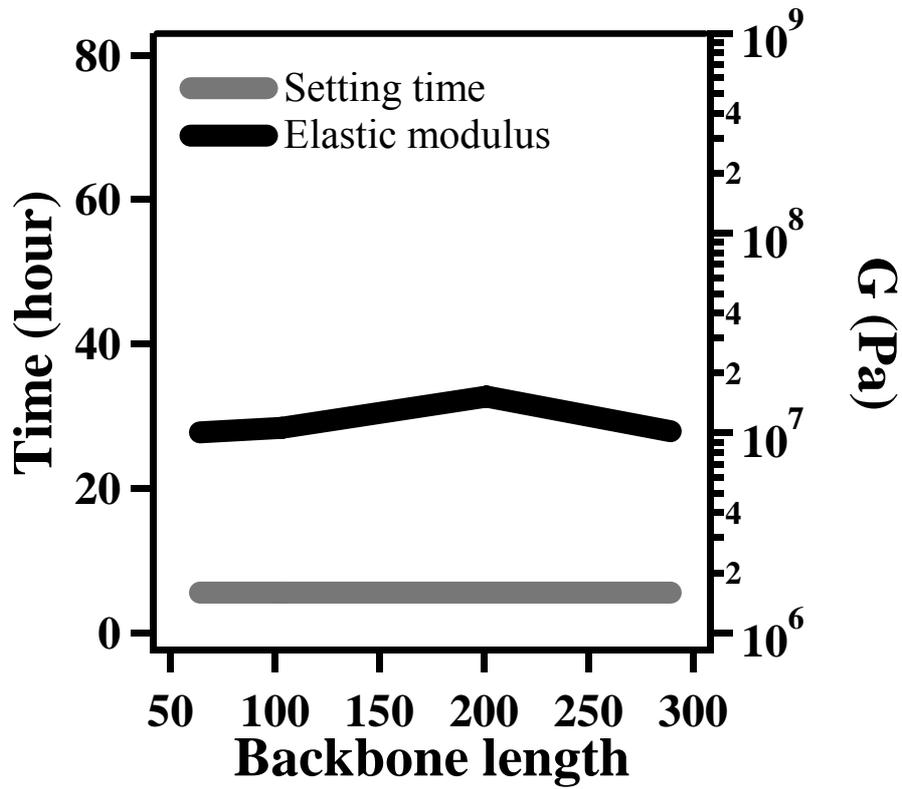
Figure 4: Evolution of the elastic modulus G and the setting time with the relative adsorption rate (cement C1 and polymer 103/34%/22PEO at $w/c=0.35$).

values and the better definition of the jumps and the plateau with the high frequency ultrasonic method, in spite of the lower sensitivity of the ultrasonic method at low modulus values. We will come back to this in the Discussion section.

The shape of the modulus evolution curves remains qualitatively unchanged, whatever the relative surface coverage in polymer in the range $0.2 \leq \theta \leq 10$, at $W/C = 0.35$. However, both the coagulation plateau value and the setting time change appreciably (figure 4). The shear modulus is a non monotonic function of the adsorption rate. There is a well-defined maximum at $\theta = 1$, followed by a lower constant value regime from $\theta = 2$ to $\theta = 10$. In contrast, the setting time is continuously increasing with the addition of polymer.

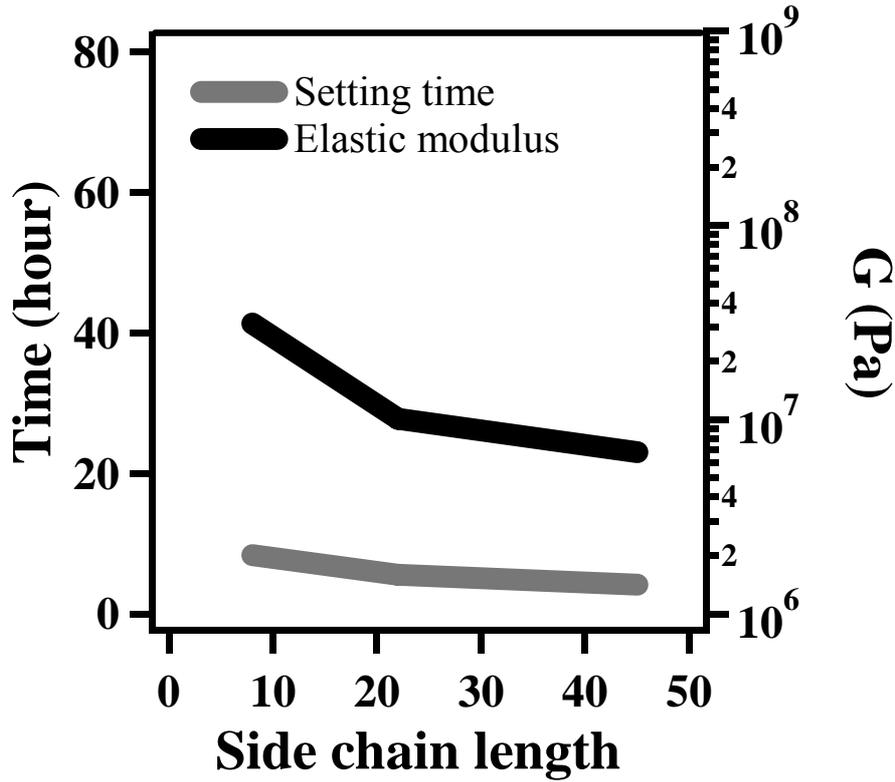
Taking the previous result into account, the influence of the polymer architecture and composition on the shear modulus and the setting time was measured at $\theta = 1$, while keeping W/C constant at 0.35, with cement C1 (figure 5). Among the three variables (backbone length, side-chain length, percent charge or grafting ratio), it is the fraction of charged carboxylic groups (or the fraction of side-chains) which has the largest influence. Both the setting time and the elastic modulus diverge at high percentage of charges (or low grafting ratio). The backbone length and the side-chain length have a much weaker influence. The backbone length has a negligible effect. In contrast, decreasing the side-chain length has some stiffening and retardation effect.

The interaction of sulfate ions with the polymer molecules and its influence on the setting time was studied by comparing C2 and C3, two cements with the same standard (CEM I 52.5 N CE CP2 NF) (table 1) but with different sulfate content. The ion concentrations in the pore solutions are given in table 3. The sulfate ion concentration is significantly higher for C3 than for C2 (40 and 24 mmol/l, respectively). The experiments were done at $W/C = 0.5$ and $\theta = 1$. The variable macromolecular parameter chosen in this study was the charge density (or grafting ratio) because it has the strongest influence on the macroscopic properties. As shown in figure 6, the increase of the setting time with the fraction of charged groups on the polymer in a 100/yy%/22PEO series is essentially the same for C2 and C3, thus independent of sulfate concentration, except at the highest charge (95% charged carboxylic groups or 5% of side-chains). This is to be related to the slightly larger adsorption capacity of C2 for highly charged polymers [45]. In passing, it should be pointed out that the setting time of C2 and C3 in solutions containing neutral polymers (112/100%/22PEO) is the same as their setting time in polymer-free water (figure 6).



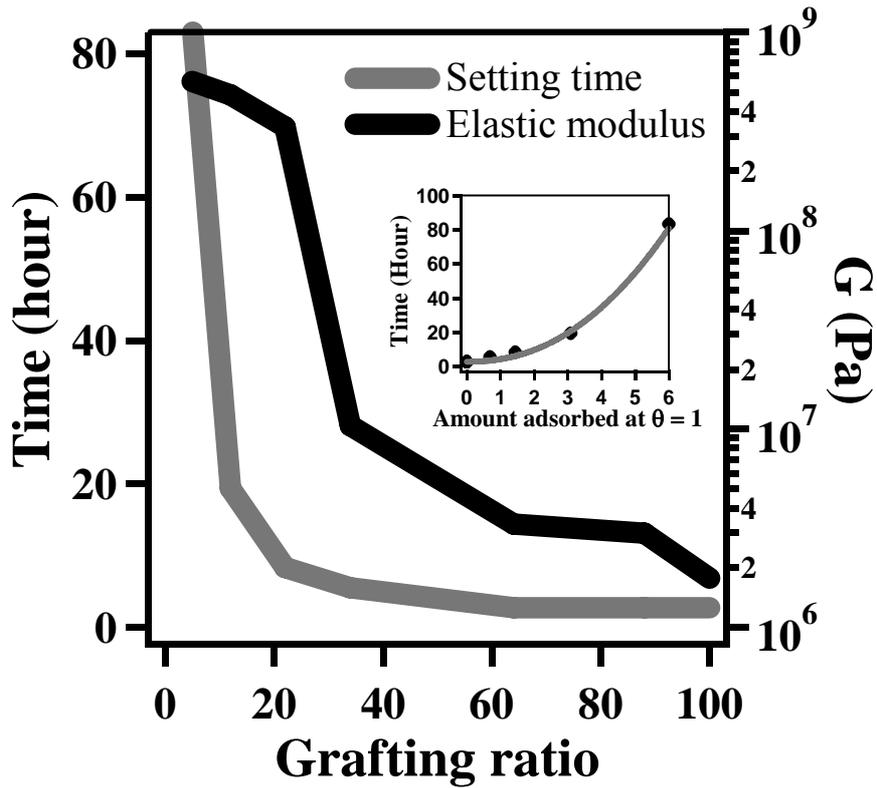
(A)

Figure 5: Evolution of the elastic modulus and the setting time with the macromolecular parameters for cement C1: (A) backbone length, with polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) fraction of charged carboxylic groups, with polymers 100/yy%/22PEO.



(B)

Figure 5: Evolution of the elastic modulus and the setting time with the macromolecular parameters for cement C1: (A) backbone length, with polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) fraction of charged carboxylic groups, with polymers 100/yy%/22PEO.



(C)

Figure 5: Evolution of the elastic modulus and the setting time with the macromolecular parameters for cement C1: (A) backbone length, with polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) fraction of charged carboxylic groups, with polymers 100/yy%/22PEO.

Concentration (mmol l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
C2	24	150	42	12
C3	40	220	33	12

Table 3: Salt concentration in cements C2 and C3

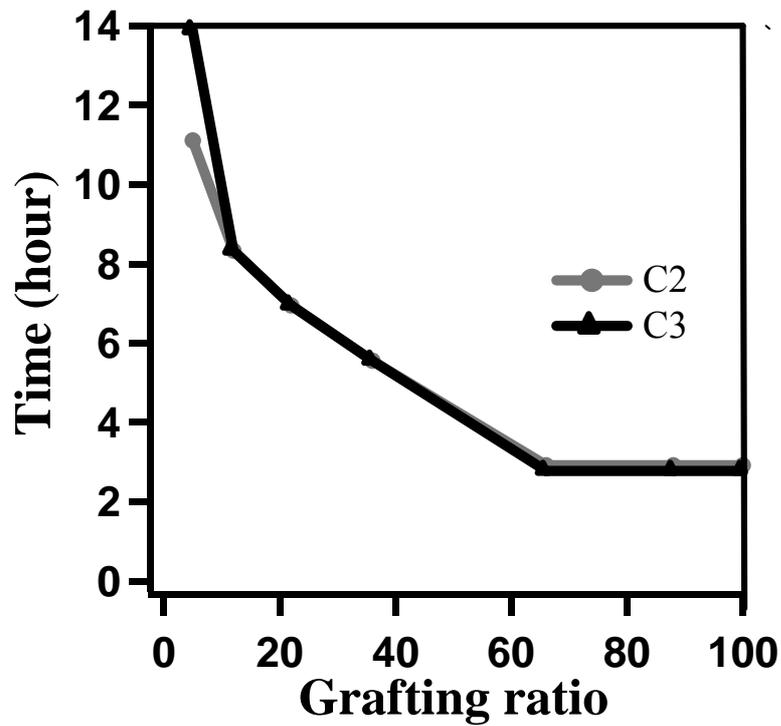


Figure 6: Influence of grafting ratio (polymers 100/yy%/22PEO) on the setting time for cements C2 (low sulphate ion concentration in pore solution) and C3 (high sulphate ion concentration). The large symbol indicates the setting time of a polymer-free paste of cement C2.

3.3. Flow behavior

A first series of experiments was performed at $\theta = 1$ and $W/C = 0.35$ ($\phi_s = 0.43$), with cement C1 and a polymer with “average” parameters, 161/22%/22PEO. After pre-shearing for 60s, a constant stress was applied and the evolution of the shear rate was monitored. Right after the pre-shear, the paste is flowing readily, even at stresses as low as 0.1 Pa (figure 7). However, as time ellapses, the flow of the pastes to which a small stress is applied is slowing down and eventually stops completely. In contrast, beyond a critical stress τ_c (20 Pa in this case), the flow is slightly accelerating and soon reaches a stationary constant viscosity regime. The way the paste is coming to a stop in the sub-critical stress regime is typical of thixotropic yield stress fluids [28,29] and of many natural flows [46]. Instead of smoothly and continuously decelerating, the flow is stopping very abruptly (more than six decades decrease in shear rate within a few seconds) when the shear rate reaches a critical value, of the order of 1 s^{-1} in this case. In other words, permanent flow regimes at shear rates smaller than this critical value are forbidden. This behavior is particularly clear at high shear stresses. The critical time t_c at which the sudden stop is occurring is an exponential function of the applied stress (figure 7, inset).

In a second series of experiments performed with the same cement and the same polymer, the shear stress was kept constant at the critical value so determined for ($\tau_c = 20 \text{ Pa}$) and the amount of adsorbed polymer was varied from $\theta = 0.25$ to $\theta = 10$ (figure 8). Similarly to what was observed for the shear modulus (section 3.2, figure 4), a maximum effect was observed around $\theta = 1$. In the present case, it is the maximum of the critical time for flow stoppage. At $\theta = 0.25$, flow stops after less than 40s (the setting time in these conditions is more than 3 hours). At $\theta = 0.5$, it stops after less than 200s. At $\theta = 1$ and $\theta = 2$, the flow remain stationary over the entire time window of the measurements (4 hours). But at $\theta = 10$, the flow is slowing down again after a few minutes and stops after ~ 2 hours. The setting time is then of the order of 1 day. It should be stressed that the behavior observed for the modulus and the critical time is somewhat counterintuitive: the maximum modulus (stiffness) at small strain is obtained with pastes which are also the most fluid in continuous flow.

Like for the viscoelastic shear modulus and the setting time, a third series of experiments was devoted to the influence of the polymer architecture and composition. The critical stress for permanent stationary flow τ_c and the corresponding viscosity η_c were measured as

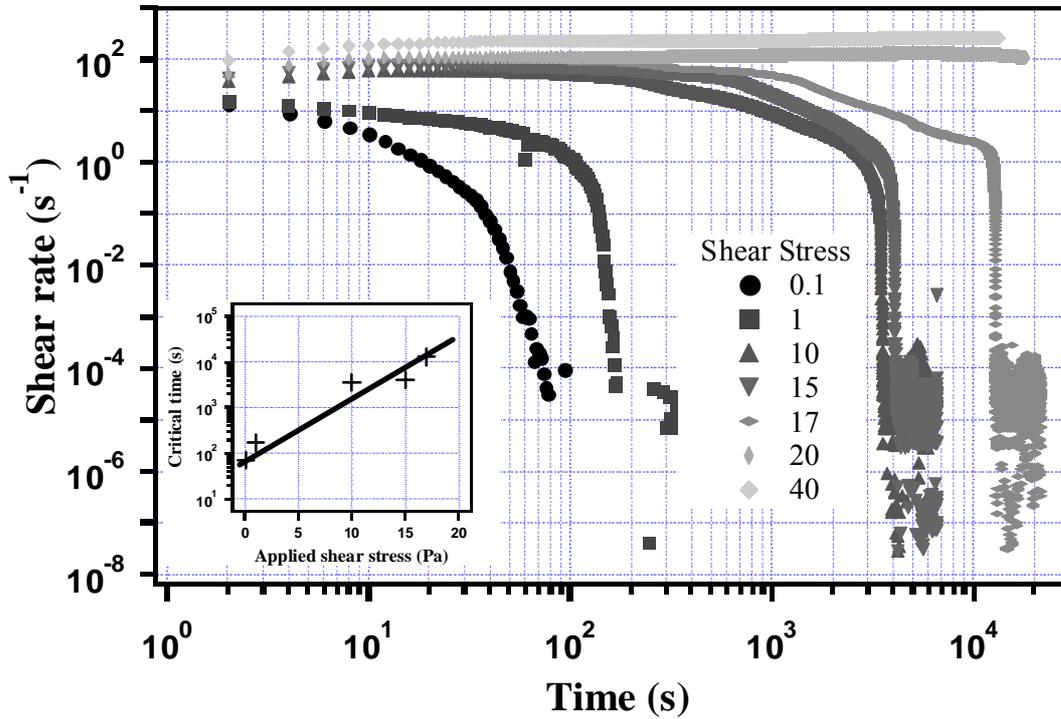


Figure 7: Evolution of the shear rate for different shear stresses (Pa) applied to a cement paste (cement C1 + polymer 161/22%/22PEO at W/C = 0.35) right after pre-shearing for 60s.

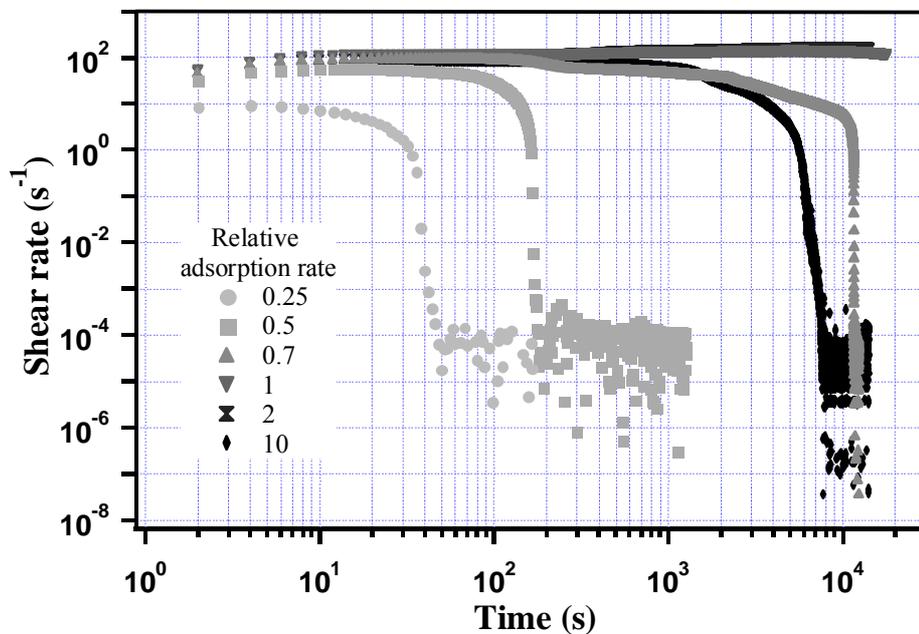
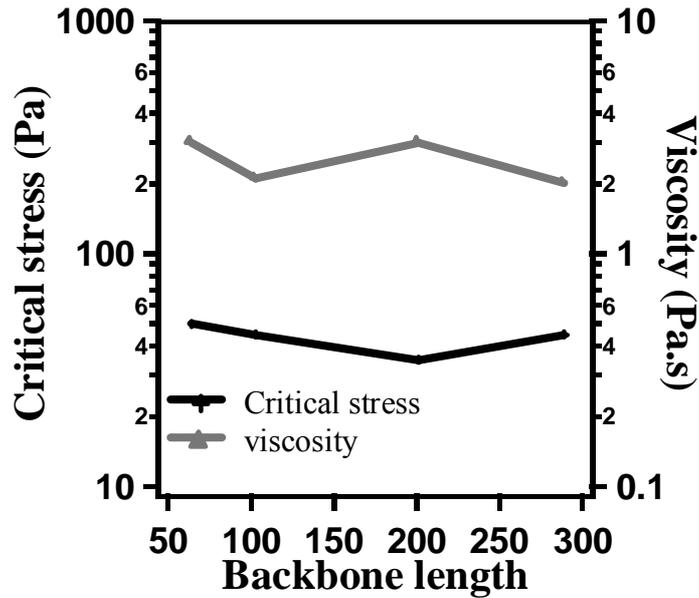
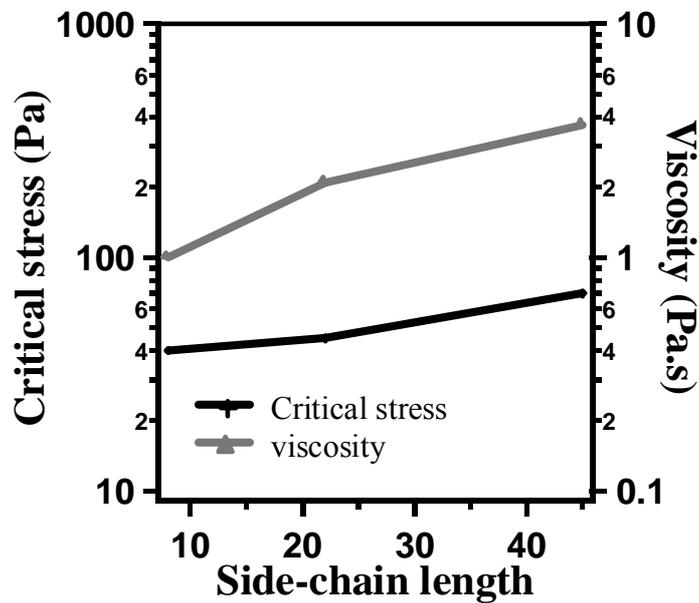


Figure 8: Evolution of the shear rate at constant shear stress (20 Pa) for cement pastes with different relative surface coverage in polymer (cement C1 + polymer 161/22%/22PEO at w/c=0.35).



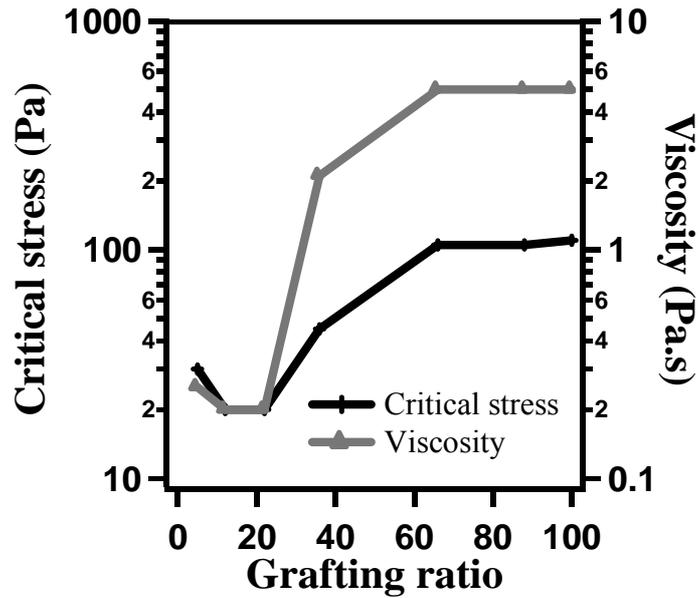
(A)

Figure 9: Evolution of the critical stress for stationary flow and the critical viscosity with the macromolecular parameters for cement C1: (A) backbone length, with polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) grafting ratio, with polymers 100/yy%/22PEO.



(B)

Figure 9: Evolution of the critical stress for stationary flow and the critical viscosity with the macromolecular parameters for cement C1: (A) backbone length, with polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) grafting ratio, with polymers 100/yy%/22PEO.



(C)

Figure 9: Evolution of the critical stress for stationary flow and the critical viscosity with the macromolecular parameters for cement C1: (A) backbone length, with polymers xxx/34%/22PEO; (B) side-chain length, with polymers 100/34%/zzPEO; (C) grafting ratio, with polymers 100/yy%/22PEO.

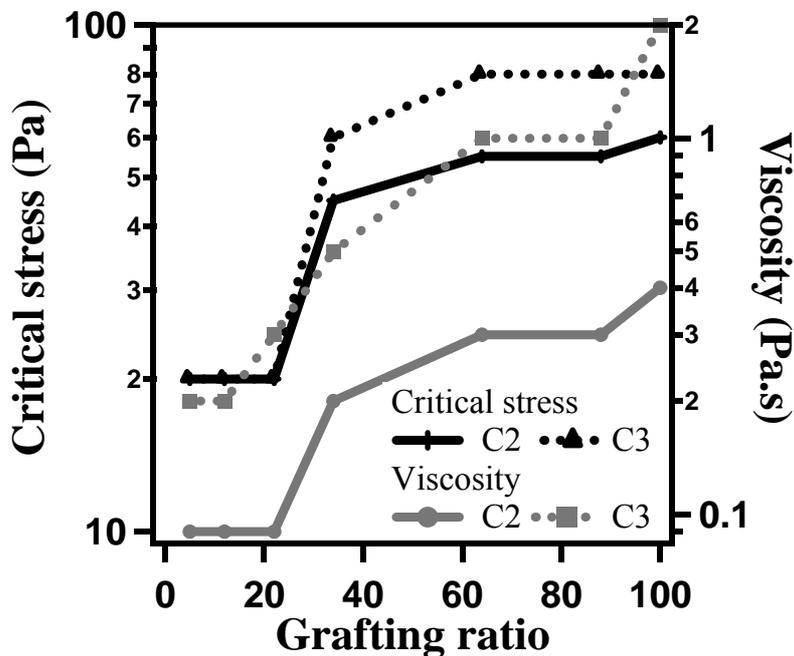


Figure 10: Influence of grafting ratio (polymers 100/yy%/22PEO) on the critical stress for stationary flow and the corresponding viscosity for cements C2 (low sulphate ion concentration in pore solution) and C3 (high sulphate ion concentration).

function of backbone length (figure 9A), side-chain length (figure 9B) and fraction of charged groups or grafting ratio (figure 9C), at $\theta = 1$ and $W/C = 0.35$, with cement C1. The general scheme is the same as for the modulus and the setting time: virtually no influence for the backbone length, moderate influence for the side-chain length, and strong influence for the charge (or grafting ratio). However, the sign of the evolution is different: τ_c and η_c are decreasing when the side-chain length and the fraction of charged groups increases or the grafting ratio decreases (G^* and t_{set} were increasing).

The influence of sulfate ions on τ_c and η_c was quantified by comparing cement C2 and cement C3 in a series of measurements with polymers of general formula 100/yy%/22PEO at variable charge, in $\theta = 1$ and $W/C = 0.35$ conditions. The results show that τ_c and η_c are more sensitive to the molecular charge density (or grafting ratio) than the setting time (compare figure 6 and figure 10). Whereas the setting time is sensitive to sulfate ion concentration at highest charge fraction (lowest grafting ratio) only, τ_c and η_c are sensitive to it over a broader range of charge values. As shown in figure 10, the critical viscosity of cement C3 pastes (higher $[\text{SO}_4^{2-}]$) is approximately a factor of three larger than that of cement C2 pastes (lower $[\text{SO}_4^{2-}]$), over the entire range of charge densities. The critical stress is approximately a factor of two larger, in a range of grafting ratio going from 20 to 100%.

3.4. AFM measurements

The results reported in the previous sections 3.2 and 3.3 show that the parameters which have the strongest influence on the viscoelastic and flow properties are the charge density (or grafting ratio) on the polymer backbone and the concentration of sulfate ions in the pore solution. In order to correlate this with the structure of the adsorption layer, we performed a few AFM measurements on C-S-H surfaces in contact with polymer solutions. Figure 11 illustrates the difference between a surface in contact with a solution of polymer 103/34%/22PEO and another one in contact with a solution of polymer 161/22%/22PEO. In both cases the concentration was adjusted in order to be at $\theta = 1$, i.e. at the maximum of irreversible adsorption. The obvious difference is the larger heterogeneity of the adsorbed polymer layer at high (34%) grafting ratio. The adsorbed layers appear somewhat porous in both cases but the size of the pores (polymer-free spots on the surface) is significantly larger in the first case. The adsorbed layer is much more homogeneous at high charge density (or low grafting ratio). Another difference is the larger average thickness (grey scale) of the adsorbed layer at high charge density.

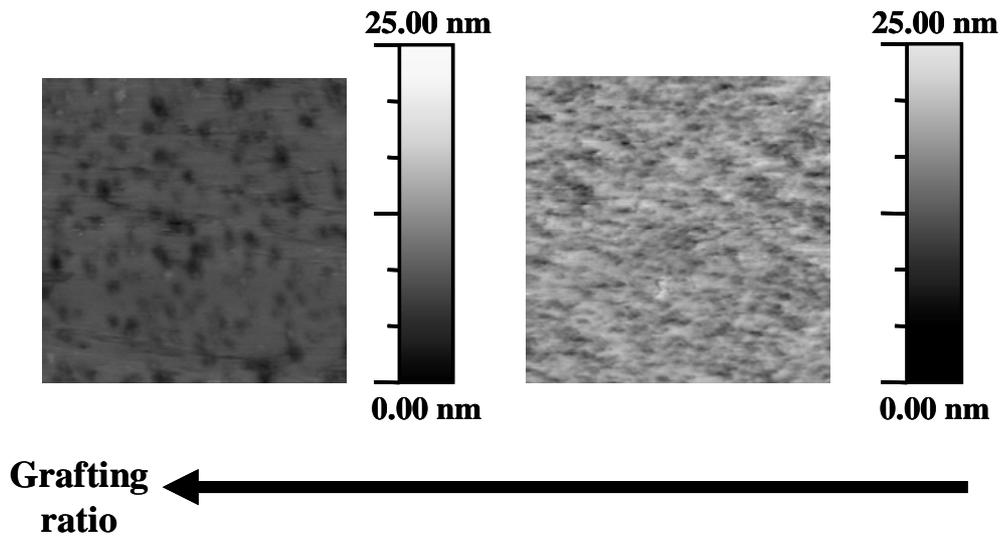


Figure 11: AFM images (500 nm x 500 nm) of an atomically smooth C-S-H surface in equilibrium with a solution of PMAA/PEO copolymer. Left: 34% of grafted side-chains (polymer 103/34%/22PEO). Right: 22% of grafted side-chains (polymer 161/22%/22PEO)

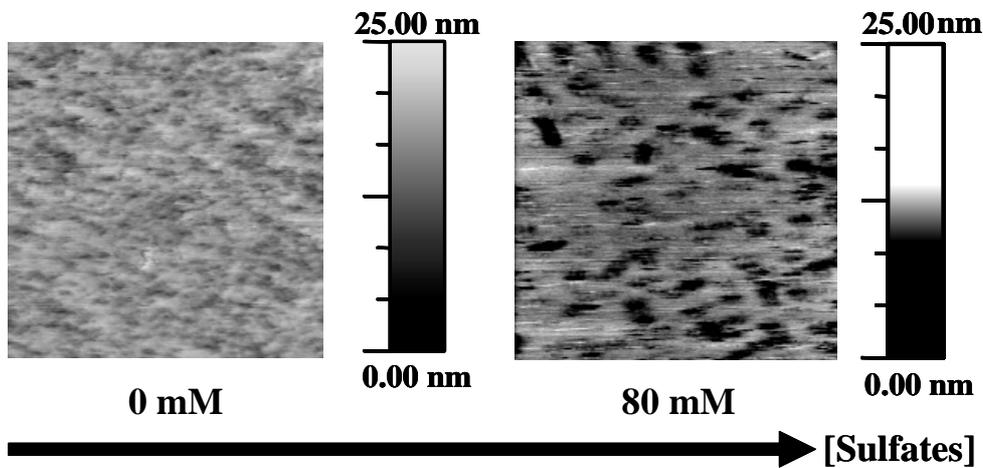


Figure 12: AFM images (500 nm x 500 nm) of an atomically smooth C-S-H surface in equilibrium with a solution of PMAA/PEO copolymer (161/22%/22PEO). Left: no sulfate ions added. Right: 80 mM sulfate ions added.

Figure 12 illustrates the consequences of sulfate addition on the previous surface. In spite of the low grafting ratio on the polymer backbone (22%), addition of sulfate ions introduces large voids and decreases dramatically the thickness of the adsorbed layer. Desorption has clearly taken place.

4. Discussion

From a general point of view, our results reveal several non intuitive aspects of the influence of PMAA/PEO superplasticizers on the small and large strain rheological behavior of cement pastes. The most significant results may be summarized as follows. (a) It is confirmed once more that the first step in the rheological evolution of a fresh cement paste at rest is a coagulation (or gelation) process, which is initiated in the very first minutes or even seconds after mixing and which imparts to the paste a large modulus. This modulus is strongly frequency-dependent, being several orders of magnitude larger at MHz frequencies than at Hz frequencies. (b) Surprisingly, addition of PMAA/PEO superplasticizer polymers is reinforcing the stiffness of the coagulated network by several orders of magnitude, rather than weakening it. However, there is an optimum amount of polymer for this effect, which corresponds to the maximum of irreversibly adsorbed macromolecules. (c) Simultaneously to their stiffening effect (higher modulus) at small strain, PMAA/PEO polymers decrease the critical stress to be applied for imposing a permanent (no stoppage as long as the stress is applied) and stationary (constant viscosity) flow. There is also an optimum amount of polymer for this, which is the same as for the stiffening effect at small strain. (d) The molecular variable which has the strongest impact on the rheological behavior and also on the setting time is the fraction of charged carboxylic groups on the backbone (or the grafting ratio). AFM observations on C-S-H surfaces suggest that low graftings improve the homogeneity and the thickness of the adsorbed layer. The backbone length has a negligible influence and the side-chain length (in the range investigated here) has but a second order influence. (e) Addition of sulfate ions strongly counteracts the fluidizing effect of the polymer, except at the highest fractions of charged groups (or the lowest grafting ratio). AFM observations on C-S-H surfaces suggest that this is due to desorption of polymer (equilibrium behaviour) [45]. In the following, we discuss briefly some of these points.

4.1. Network formation

The stiffening process which takes place at very early times in fresh cement pastes is now a well documented process [4,10,12,14,21]. However, its nature is still unclear. The

nature of forces involved has not been determined unambiguously, although there are strong arguments pointing to a major contribution of dispersion forces [1]. In this respect, the fact that the modulus measured by ultrasonic techniques is dramatically higher than the modulus measured by dynamic mode rheometry is an informative point. In truly elastic networks (extensively and covalently crosslinked polymer gels or rubber), the modulus is independent of the measurement frequency [47,48]. Our results strongly suggest that this is not the case in cement pastes. The shear modulus at 1 MHz is several orders of magnitude larger than at 1 Hz. However, the situation is not as simple as that, because the strain is also vastly different. The linear viscoelastic domain of cement pastes is notoriously very small: of the order of 10^{-4} for C_3S pastes [16,18] and 10^{-2} in the present case. This is far above the extremely small strains induced by ultrasonic transducers but close to the strain sensitivity limit of most rheometers. Thus, it cannot be discarded that the smaller modulus values measured by dynamic mode rheometry are partly due to a non-linear contribution. However, it is very unlikely that the huge difference between ultrasonic and rheometric results would be entirely due to this. Thus, it is reasonable to assume that there is some real frequency dependence. In other words, the structure formed at rest (or under very small strain) during the dormant period is better considered as a viscoelastic network of reversible bonds, with long relaxation times, than as a true gel. This is in agreement with the conclusions of previously reported experiments [4,14,16] in which macroscopic reversibility was demonstrated after disruption of the network.

More puzzling is the fact that adsorption of the PMAA/PEO polymers – supposed to have a dispersing action – leads to an *increase* of the modulus of the medium in the viscoelastic linear regime (very small strain) by more than two orders of magnitude. This cannot be assigned to interparticle bringing by the polymer molecules since the modulus is quasi-independent of the macromolecular backbone length (figure 5A). Similarly, it can hardly be explained in terms of entanglement between the PEO chains. Indeed, the high frequency modulus of entangled chains in the semi-dilute regime is basically independent of molecular weight and chain length [47,48]. The only relevant parameter is the number of entanglement points per unit volume. This is in contradiction with the observed decrease of the modulus by a factor of 5 when the PEO chain length increases from 8 to 45 EO units (figure 5B).

Direct association of the PEO chains by micro phase separation is another process which should be considered *a priori*. Indeed, like aqueous solutions of PEO, aqueous

solutions of PAA/PEO copolymers are characterized by a Lower Critical Solution Temperature (LCST) [49-51]. At temperatures above the LCST, water becomes a poor solvent for the PEO chains. In the semi-dilute concentration regime, i.e. when the polymer molecules start to overlap, intermolecular associations are formed, leading to hydrophobic (or less hydrophilic) microdomains which effectively cross-link adjacent polymer chains. This can be described as a microscopic phase separation. Concomitantly, the solution viscosity may increase by as much as two decades. The effect is very much dependent on the PEO chain length. Interestingly, the phase diagram of PAA/PEO polymers is basically the same as that of free PEO [51]. For short chain lengths, aqueous solutions of PEO remain monophasic whatever the temperature and the polymer concentration. As the PEO chain reaches a length of ~ 50 EO units, a closed solubility gap is observed, with an UCST and a LCST. As the chain length increases, the UCST increases while the LCST decreases. With a PEO side-chain length of the order of 500 units, the LCST is close to 100°C (this depends also on the grafting ratio). An important point is that the LCST is dramatically decreased further by adding salt [49,50]. In $1\text{M K}_2\text{CO}_3$, the same polymer sees its association temperature brought down to less than 20°C .

With PEO side-chain lengths of less than 50 units and a total ionic concentration of less than 0.3M (table III), we are *a priori* not in conditions where self-aggregation could occur. However, one has to take into account the *local* ion concentration in the electrical double layer around the cement particles, which may be much higher than in the bulk solution. Monte Carlo simulations show that at high surface charge densities the accumulation of divalent cations in the solution close to the surface overcompensates the surface charge of the solid, that is to say, a net positive charge is obtained when the total accumulated charge is calculated, including the surface charge, the counterions and the co-ions [10]. Most of this overcompensation occurs within less than 2nm . With a surface charge density of the order of $2.5\text{ e}^-/\text{nm}^2$, which is the estimated surface charge of C-S-H particles at $\text{pH } 12.5$ [6], and a background bulk concentration in calcium ions of the order of 10^{-2} M , which is the concentration of calcium ions in equilibrium with portlandite crystals, the overcompensation is weak, of the order of 1% [10]. A simple calculation shows then that the average calcium concentration in a volume extending 2 nm away from the surface is $\sim 0.75\text{ M/l}$, to which the contribution of the monovalent cations ($\geq 0.3\text{ M}$, table III) has to be added. This brings us to a concentration range where intermolecular association of PEO side-chains cannot be excluded. However, a strong argument against this is that, as already invoked for entanglements, the

extra modulus observed with PMAA/PEO superplasticizers gets smaller as the PEO chain length increases (figure 5B). This is the opposite of what should have been observed.

This then raises the question of the nature of the polymer-reinforced attractive forces between particles which are involved in the coagulation process and in the development of the elastic properties. Dispersion forces are the first to consider [1]. However, an increase of modulus by adsorption of a polyelectrolyte layer can hardly be explained in terms of dispersion forces. Indeed, the electronic polarisability of a swollen polymer layer is much smaller than that of a solid layer of the same thickness. Hence, the opposite trend is expected in the case of van der Waals interactions.

At this point, we are left with only one possible type of attractive forces: ionic electrostatic forces, which can be either very short-range direct ion-bridging forces (“calcium bridges”), or the longer range and more diffuse ion-correlation forces. Multivalent ion-bridging by calcium ions between COO^- groups of polymer molecules at the contact points between particles has been proposed to explain the PAA-induced rise of G' in cement-PAA suspensions [34]. Although this is a reasonable explanation in the case of a linear polyelectrolyte like PAA, it appears questionable in the case of PMAA/PEO comb polymers. In particular, it is not clear how polymers with PEO chains as long as 45 EO units could still make calcium bridges between the PMAA backbones. The gyration radius of the side-chains is expected to follow a Flory scaling law, $R = a \cdot N^{3/5}$, where a is the size of an EO unit and N the number of units [47]. With 8 EO units it is close to 1.7 nm but with 45 EO units approaches 5 nm. At charge densities (i.e. fraction of COO^- groups with respect to the total number of carboxylic groups) as high as 66% (or the grafting ratio as low as 34%) (figure 5B), this is significantly larger than the statistical distance between charged groups on an isolated molecule. Hence, each COO^- group is screened by a neutral mushroom large enough to prevent the PMAA backbones from approaching each other at distances where ion-bridging can occur.

Ion-correlation forces provide a more consistent framework to explain the action of PMAA/PEO superplasticizers on the rheology of cement pastes. Similarly to van der Waals dispersion forces, which stem from fluctuations of the electronic clouds of neighboring atoms, ion-correlation forces stem from fluctuations in the distribution of counterions in the gap between two charged surfaces. When two particles approach each other, correlated fluctuations of the counterion concentration in the gap (any instantaneous excess of ions at some place generates a transient deficit of ions at another place) generate an attractive

electrostatic pressure which interferes with the repulsive entropic pressure (i.e. the classical ideal gas double layer repulsion) and the hard core repulsion [52,53]. At high surface charge density, which is the case for C-S-H surfaces, the correlation pressure may overcompensate the repulsive entropic pressure and the hard core repulsion, generating a net attractive pressure, even with monovalent ions [52-56]. It has been repeatedly suggested on the basis of Monte Carlo simulations [6-10] and confirmed by direct force measurements [57] that this is a significant contribution to the cohesion of cementitious materials. Of particular importance for the present discussion is the fact that, due to the interplay between the repulsive ideal gas pressure and the attractive correlation pressure, energy barriers may arise between two or more equilibrium positions at interparticle distances as large as 1 or 2 nm [6,7], that is, much larger than calcium ion bridges and close to the gyration radius of a PEO chain with a few tens of EO units.. It is in this interaction landscape that the influence of the anionic PMAA/PEO polymers has to be considered.

The inclusion of PMAA/PEO molecules in this scheme may be rationalized as follows. Clinker is a multi-mineral material and clinker grains have a very heterogeneous surface. However, due to their dominant presence in Portland cement, C_3S and C_2S impose to a large extent their own surface properties to the cement particles. In particular, the zeta potential of cement particles in equilibrium with their pore solution ($pH \cong 12$) is positive, like that of the calcium silicate particles [17,58,59]. As discussed above, this positive charge stems from the overcompensation of the intrinsically negative surface charge of the calcium silicates by an accumulation layer of calcium ions, leading to a reversal of the particle charge [10]. This accumulation layer with a net positive charge may be considered as the diffuse interface on which the negatively charged PMAA/PEO molecules adsorb. In turn, thanks to the background concentration in divalent calcium ions, the adsorbed layer of anionic polyelectrolyte may generate ion-correlation forces if the charge density on the backbone is high enough, as sketched in figure 11. In agreement with this, the small strain modulus increases dramatically with the charge density on the PAA backbone (figure 5C). Thanks to the large range of the ion-correlation interaction (1-2 nm), the attraction remains effective even with PEO chains in the gap (contrary to ion-bridging) but, as observed, should decrease as the size of the chain increases.

Another possible explanation which has to be considered a priori and which involves also ionic interactions is the intrinsically heterogeneous character of the cement particle surface and the interaction with aluminate phases. Although the electrochemical properties of

the cement/water are dominated by those of the silicate phases, as discussed above, local fluctuations cannot be discarded since a clinker particle is always a polycrystalline multiphase material. In particular, aluminate phases of the AFm type are known to form extremely rapidly (a matter of seconds) after contacting the cement with water [60]. AFm phases are layered double hydroxides (LDH) with an electric charge which is the opposite of that of C-S-H (that is to say, positive). This may confer to the cement particle surface a large roughness and an electrochemical Janus character leading to interparticle associations between spots of opposite charges [61]. It is difficult to predict what would be the influence of anionic superplasticizer molecules on this phenomenon, but the formation of an ill-organized organo-mineral compound may be expected [62,63]. If this interaction with aluminate phases happens to be the mechanism for the superplasticizer-induced enhanced coagulation, then one may expect strong variations depending on the type of cement and on the concentration of soluble sulfate.

Finally, there is one last explanation which is worth being considered, in spite of its unusual character in the world of granular pastes. It is related to the possibility of having stiffening due to *repulsive* interactions. In colloidal suspensions of charged particles, there are two ways of having a system exhibiting a finite elastic modulus at low frequency. The first is to flocculate the system in such a way as to form a hollow but continuous network of particles. This is a gel. The second way is to increase the range of the repulsive interactions to a point where the suspensions becomes a compact packing of virtual objects which are the particles surrounded by their Debye sphere. In this statically jammed state, the system is best considered as a soft colloidal glass (if disordered) or crystal (if ordered). At low ionic strength (thick electric double layers), the Debye sphere may be much larger than the particle itself, so that this state may be reached at low solid volume fractions. It has been obtained with silica and with clays.

The suggestion which may be considered here is that the large elastic modulus induced by some PMAA/PEO molecules – those, precisely, which have a large negative charge – could be due to this phenomenon. It is hard to tell which electric charge exactly should be considered since, with highly charged polymers, there is most probably charge overcompensation. On the other hand, due to the high ionic strength, formation of a repulsive glass is not expected to occur at low solid volume fraction. Small W/C ratios would be needed. In this respect, it would be interesting to perform the same type of measurements that were performed in this work, in a broad range of W/C ratios. Finally, an interesting feature of

repulsive colloidal glasses is that they are very fragile. Beyond a small strain, they start flowing in a very abrupt way, and they also stop in a very abrupt way below a critical stress. This is in agreement with what was observed in our case, as discussed in the next section.

4.2. *Stationary flow*

The question which immediately comes out after the previous suggestion is to know why the critical stress for flow does not follow the same trends as the modulus. The critical stress increases when the PEO chain length increases, and decreases when the charge density on the backbone increases. The small strain modulus is following the opposite trend. Thus, the polymer which are the most effective to stiffen the network of particles at rest are also those which are the most effective to fluidize the mixture in flowing conditions. At the moment we see one main possible explanation to this surprising behavior: the polymer molecules might adopt a different conformation at rest and under shear. A reasonable conjecture is that the PEO side-chains stretch out under shear, increasing the repulsive osmotic component of the interparticle force. If this is true, then it should depend very much on the molecular deformability. Since the most deformable P(MAA-g-EO) comb polymer molecules are those with the lowest grafting density (the highest charge density) on the backbone, the anticipated trend is that the those molecules should also stretch out the most readily under shear. This is in agreement with the observed enhanced fluidizing character under shear.

Alternatively, the results might possibly be interpreted in terms of adsorbed layer heterogeneity. As shown by AFM, the most homogeneous adsorbed layers are those of the most charged molecules (figure 11), in low sulfate concentration conditions (figure 12). On the other hand, decreasing the charge density and/or increasing the sulfate concentration leads to a larger layer porosity and heterogeneity. How this heterogeneity affects the properties at rest and under flow is an open question. It is likely that it influences the nucleation and the growth of the hydrate nano- or micro-crystals. However, in the present state of our knowledge, this remains to be investigated.

A final point to address is the polymer surface coverage dependence of the rheological properties. We found that the coverage defined as " $\theta = 1$ " corresponds to the maximum effect, not only on the critical stress for stationary flow but also on the small strain shear modulus. Once again, this may be interpreted in terms of surface homogeneity. As shown by the AFM images, the state " $\theta = 1$ " does not correspond to a compact monolayer. The adsorbed layer is still porous, due to steric repulsions between polymer chains [45]. In spite of this porous

character, the “ $\theta = 1$ ” state may well represent the most homogeneous surface state. Indeed, at lower coverage, porosity is even higher, and at $\theta > 1$ double layer roughness would start.

4.3. *Setting*

An interesting correlation which comes out from the comparison of the present results with those of the adsorption study [45] is that between the setting time and the charge density. It was shown previously that the amount adsorbed at $\theta = 1$ is strongly increasing with the charge density. In this work, it was shown that, similarly, the setting time is following the same trend. Actually, as shown in the inset of Fig. 5C, there is a very good correlation between the setting time and the amount of irreversibly adsorbed polymer at $\theta = 1$, $N_{ad}(\theta = 1)$. The relationship is $t_{set} \sim [N_{ad}(\theta = 1)]^{2.2}$. This suggests that the retardation effect of the polymer may be interpreted in terms of a barrier for dissolution, retarding the time at which massive precipitation of hydrates occurs. This dissolution barrier should not necessarily be interpreted in terms of physical shielding of the surface (in which case a linear relationship would be expected). It may also arise by blocking of the surface sites due to the complexation by the carboxyl groups

5. Conclusion

The rheological behavior of cement pastes in the presence of poly(methacrylate)-poly(ethylene oxide) comb polymer superplasticizers has been studied as a function of the molecular parameters. Both the elastic properties at rest and the time-dependent viscous properties in flow conditions were measured during the so-called dormant period. The main result is that the primary molecular variable controlling both elastic and flow properties is the density of charge on the molecules. The larger the charge density on the backbone (the lower the grafting ratio), the larger the elastic modulus at rest or, equivalently, the stronger the coagulated network is. Surprisingly, those conditions (large charge density, small grafting ratio) were found to be also those leading to the lowest viscosities under flow and to the smallest critical stress to be applied for permanent flow. With respect to this, the PEO chain length has a weaker influence but, once more, with opposite effects on static and on flow properties. Long PEO side chains tend to decrease the modulus at rest whereas they increase the steady state viscosity.

A first conclusion of our work is that the homogeneity of the adsorbed polymer layer, as controlled by the polymer architecture, by the amount adsorbed and by external parameters

such as the presence of sulfate ions for instance, is an important parameter for the inter-particle interactions and for the flow properties. Another conclusion is that the conformation of the adsorbed polymer layer may be significantly different when the suspension is at rest and when it is flowing. This may be the reason why the same molecules may, on one hand, strengthen the coagulated network at rest and, on the other hand, fluidize the flowing slurry. This ambivalent behavior may be described in terms of two characteristic stresses. The first is the classical yield stress to be applied to collapse the network at rest. The second is the critical stress to be applied to keep the slurry flowing. Intermediate values correspond to forbidden stationary flow regimes. The direct observation of these possible conformation changes in concentrated suspensions seems difficult, but it may be possible using fluorescent or spin labeling techniques. Further work in this direction is in progress.

Acknowledgments

We wish to thank ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) for financial support and particularly Dr A. Vichot for helpful discussions. Moreover, we wish to thank the companies which gave me the cements and particularly the Analysis Department.

1. Flatt, R.J., *Dispersion forces in cement suspensions*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(3): p. 399-408.
- Yang, M., Neubauer, C.M. and Jennings, H.M., *Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions*. Advances Cement Based Materials, 1997. **5**: p. 1-7
2. Lewis, J.A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morisette, S. and Young, F., Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated suspensions. J. of the American Ceramic Society, 2000. **83**(8), p. 1905-1913
3. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., Rheological property evolution in concentrated cement-polyelectrolyte suspensions. J. of the American Ceramic Society, 2002. **85**(12), p. 2989-2994
4. Choplin, L. and P. Marchal. Mixer-type rheometry for food products. 1997: 1st Int. Symp. Food Rheol. Struct.
5. Pellenq, R.J.-M., Delville, A. and Van Damme H., Cohesive and Swelling Behaviour of Charged Interfaces: A (NVT) Monte-Carlo Study, in "Characterization of Porous Solids IV", B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquérol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing and K.K. Unger, Eds., The Royal Society of Chemistry, 1997. p. 596-603
6. Van Damme, H., Colloidal Chemo-Mechanics of Cement Hydrates and Smectite Clays : Cohesion vs Swelling, in « Encyclopedia of Surface and Colloid Science », A. Hubbard, Ed., Marcel Dekker, Inc., 2002. p. 1087-1103.
7. Pellenq, R.J.-M. and Van Damme, H., Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials. MRS (Materials Research Society) Bulletin, 2004. **29**(5): p. 319-323
8. Gmira, A., Zabat, M., Pellenq, R.J.-M. and Van Damme, H., Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials. Materials and Structures / Concrete Science and Engineering, 2004. **37**(1): p. 3-14
9. Jönsson, B., Wenneström, H., Nonat, A. and Cabane B., Onset of cohesion in cement paste. Langmuir, 2004. **20**(16): p. 6702-6709.
10. Van Damme, H., Mansoutre, S., Colombert, P., Lesaffre, C. and Picart, D., Pastes: lubricated and cohesive granular media. Comptes Rendus Physique, 2002. **3**(2): p. 229-238.
11. Lootens, D., Hébraud, P., Lécolier, E. and Van Damme, H., Gelation, shear-Thinning and shear-thickening in cement slurries. Oil & Gas Science and Technology, 2004. **59**(1): p. 31-40
12. Garrault-Gauffinet, S. and Nonat, A., Experimental investigation of calcium silicate hydrate (CSH) nucleation. J. of Crystal Growth, 1999. **200**: p. 565-574
13. Jiang, S.P., Mutin, J.Cl. and Nonat, A., Studies on mechanisms and physico-chemical parameters at the origin of cement setting, I. The Fundamental Processes involved during Cement Setting. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(4): p. 779-786
14. Jiang, S.P., Mutin, J.Cl. and Nonat, A., Studies on mechanisms and physico-chemical parameters at the origin of cement setting, II. Physico-Chemical Parameters determining the Coagulation Process. Cement and Concrete Research, 1996. **26**(3): p. 491-500
15. Nachbaur, L., Mutin, J.C., Nonat, A. and Choplin, L., Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 183-192

16. Nachbaur, L., Nkinamubanzi, P.C. and Nonat, A., Electrokinetic properties which control coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration. *J. of Colloid and Interface Science*, 1998. 202: p. 261-268
17. Mansoutre, S., Colombet, P. and Van Damme, H., Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration. *Cement and Concrete Research*, 1999. 29: p. 1441-1453
18. Lootens, D., Van Damme, H. and Hébraud, P., Giant stress fluctuations at the jamming transition. *Physical Review Letters*, 2003. 90: paper 178301
19. Lootens, D., Van Damme, H. and Hébraud, P., Giant stress fluctuations at the jamming transition. *Physical Review E*, 2005. Submitted
20. Atzeni, C., Massidda, L. and Sanna, U., Comparison between rheological models for Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1985. 15: p. 511-519
21. Tattersall, G.H. and Banfill, P.F.G., *The rheology of fresh concrete*. Pitman Advanced Publishing Program, London, 1985
22. Lei, W.-G. and Struble, L.J., Microstructure and flow behavior of fresh cement paste. *J. of the American Ceramic Society*, 1997. 80(8) p. 2021-2028
23. Otsubo, Y., Miyai, S. and Umeya, K., Time dependent flow of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1980. 10: p. 631-638
24. Banfill, P.F.G. and Saunders, D.C., On the viscosimetric determination of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1981. 11: p. 363-370
25. Roussel, N., Le Roy, R. and Coussot, P., Test of thixotropy model by comparison with local and macroscopic flow properties. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004. 18: p. 327-341
26. Jarny, S., Roussel, N., Le Roy, R. and Coussot, P., Magnetic Resonance Imaging measurements of steady state and transient behaviour of fresh cement pastes. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 2004. 12: p.
27. Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T. and Bonn, D., Avalanche behaviour in yield stress fluids. *Physical Review Letters*, 2002. 88: paper 218301
28. Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T. and Bonn, D., Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. of Rheology*, 2002. 46(3) p. 573-589
29. Uchikawa, H., Function of organic admixture supporting high performance concrete, in "Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, Cabrera, J.G. and Rivera-Villarreal, R., Eds., RILEM Publications, Cachan, France, 1999, p. 69-96
30. Uchikawa, H., Hanehara, S. and Sawaki, D., The role of steric repulsive forces in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(1) p. 37-50
31. Flatt, R.J., Polymeric dispersants in concrete, in "Polymers in Particulate Systems", Hackley, V.A., Somasundaram, P. and Lewis, J.A., Eds., Marcel Dekker, Inc., 2002, p. 247-294
32. Flatt, R.J., Houst, Y.F., Bowen, P. and Hofmann, H., Electrosteric repulsion induced by superplasticizers between cement particles – an overlooked mechanism? In "Proceedings of the 6th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers

- and Other Chemical Admixtures in Concrete, Malhotra, V.M., Ed., American Concrete Institute, Detroit, 2000, p. 29-42, SP-195-33
33. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions. *J. of the American Ceramic Society*, 2004. 87(9) p. 1643-1652
 34. Nawa, T., Ichiboji, H. and Kinoshita, M., Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains. In "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Malhotra, Ed., American Concrete Institute, Farmington Hill, 2000, p. 195-210
 35. Kinoshita, M., Nawa, T., Lida, M. And Ichiboji, H., Effect of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains. In "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Malhotra, Ed., American Concrete Institute, Farmington Hill, 2000, p. 163-179
 36. Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S. And Matsushita, M., Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 2000. 30: p. 197-207
 37. Kreppelt, F., Weibel, M., Zampini, D. and Romer, M., Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces: a study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures. *Cement and Concrete Research*, 2002. 32: p. 187-198
 38. Kirby, G.H. and Lewis, J.A., Cement composition effects on the rheological property evolution in concentrated cement-polyelectrolyte suspensions. *J. of the American Ceramic Society*, 2004. 87(10) p. 1836-1842
 39. Platel, D., Lafuma, F.
 40. Nonnet, E., Lequeux, N. and Boch, P., Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600[deg]C. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19(8): p. 1575-1583
 41. Kulmyrzaev, A. and McClements, D.J., High frequency dynamic shear rheology of honey. *Journal of Food Engineering*, 2000. 45(4): p. 219-224
 42. Aït-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A. and Bousmina, M., Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy. *Canadian J. of Chemical Engineering*, 2002. 80: p. 1166-1174
 43. Lesko, S, Lesniewska, E., Nonat, A., Mutin, J.C. and Goudonnet, J.P., Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion. *Ultramicroscopy*, 2001. 86: p. 11-21
 44. Platel, D., Fafuma, F., Van Damme, H., Adsorption...
 45. Allen, J.R.L., *Principles of Physical Sedimentology*, Chapman & Hall, London, 1992
 46. de Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1993, chapter 8
 47. Larson, R.G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York, 1999, chapter 3
 48. L'Alloret, F., Hourdet, D. and Audebert, R., Aqueous solution behaviour of new thermoassociative polymers. *Colloid & Polymer Science*, 1995. 273: p. 1163-1173

49. L'Alloret, F., Maroy, P., Hourdet, D. and Audebert, R., Thermoassociative water-soluble polymers. In "Chemicals in the Oil Industry: Recent Developments", Cookson, L., Ed., Preston Scientific Ltd., Blackburn, UK, p. 80-93, 1997
50. Hourdet, D., L'Alloret, F., Durand, A., Lafuma, F. and Audebert, R., Small-angle neutron scattering study of microphase separation in thermoassociative copolymers. *Macromolecules*, 1998. 31: p. 5323-5335
51. Kjellander, R. and Marcelja, S., Correlation and Image Charge Effects in Electric Double Layers. *Chem. Phys. Lett.*, 1984. 112: p. 49-53
52. Guldbrand, L., Jönsson, B., Wennerström, H. and Linse, P., Electrical Double Layer Forces. A Monte Carlo Study. *J. Chem. Phys.* 1984. 80: p. 2221-2228
53. Delville, A., Pellenq, R.J.-M. and Caillol, J.M., A Monte Carlo (N,V,T) Study of the Stability of Charged Interfaces: A Simulation on a Hypersphere. *J. Chemical Physics*, 1997. 106: p. 7275-7285
54. Pellenq, R.J.-M., Caillol, J.M. and Delville, A., Electrostatic Attraction between Two Charged Surfaces : A (N,V,T) Monte Carlo Simulation. *J. Physical Chemistry*, 1997. 101: p. 8584-8594
55. Delville, A. and Pellenq, R.J.-M., Electrostatic Attraction and/or Repulsion between Charged Colloids. *Molecular Simulation*, 2000. 24: p. 1-24
56. Lesko, S., Lesniewska, E., Nonat, A., Mutin, J.C. and Goudonnet, J.P., Investigation by Atomic Force Microscopy of Forces at the Origin of Cement Cohesion. *Ultramicroscopy*, 2001. 86: p. 11-21
57. Yang, M., Neubauer, C.M., Jennings, H.M., Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions. *Advanced Cement Based Materials*, 1997. 5: p. 1-7
58. Terrasse-Viallis, H., Nonat, A., Petit, J.C., Zeta Potential Study of Calcium Silicate Hydrate interacting with Alkaline Cations. *J. Colloid Interface Science*, 2001. 244: p. 58-65
59. Sakai, E., Yamada, K. and Ohta, A., Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2003. 1(1): p. 16-25.
60. Van Damme, H., Et si Le Chatelier s'était trompé? *Annales des Ponts et Chaussées*, 1994. 71 : p. 30-41
61. Fernon, V., Vichot, A., Le Goanvic, N., Colopmbet, P., Corrazza, F., Costa, U., Interaction between portland cement hydrates and polynaphtalene sulfonates. In « Proc. 5th Canmet/ACI Int. Conf. On Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete », V.M. Malhotra, Ed., American Concrete Institute, Framington Hills, SP-173, 1997, pp. 225-248
62. Flatt, R.J., Houst, Y.F., A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cem. Concr. Res.*, 2001. 31 : p. 1169-1176

3. Influence du type de charges sur l'adsorption des polymères et sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.

3.1. Adsorption

L'influence du type de charges sur l'adsorption est étudiée sur le ciment C1 avec les polymères "sulfonés" (100/34%/22PEO/SO₃%) synthétisés dans le chapitre. Le tableau ci-dessus donne les caractéristiques de ces polymères.

Paramètres moléculaires	AMPS introduit AMPS+MAA	Mn (g mol ⁻¹)	Mw (g mol ⁻¹)	Ip	Ratio SO ₃ /CO ₂	%AMPS dans le terpolymère	τ_{ester}	DPw	DPw/ τ_{ester} /PEO/SO ₃
Ratio AMPS/MAA	0.00	20 500	45 200	2.2	0%	0	34.3%	103	103/40%/22PEO/0%
	0.25	25 000	39 700	1.6	19%	11	33.0%	91	91/32%/22PEO/19%
	1.00	24 400	40 300	1.7	100%	69	31.0%	82	82/34%/22PEO/100%

Le protocole utilisé est le même que dans le chapitre 2 pour obtenir les isothermes d'adsorption qui ont une allure semblable qu'à celles obtenues précédemment. Nous avons tracé sur la figure 4 : la quantité adsorbée et les affinités des régimes irréversibles et réversibles (A1 et A2), en maintenant la même échelle pour faciliter la comparaison.

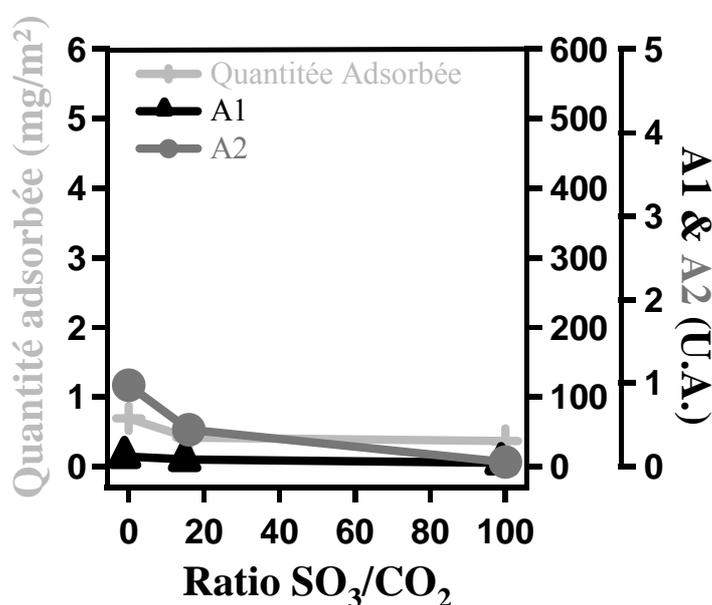


Figure 4 : Quantité adsorbée et affinités A1 et A2 des polymères 100/34%/22PEO/SO₃% sur le ciment C1 à e/c = 0,35.

La variation du type de charges n'a pas d'influence sur l'affinité A1 entre le polymère et la surface des particules de ciment. Par ailleurs, l'augmentation du taux de groupements sulfonés diminue la quantité adsorbée et l'affinité A2. Compte tenu de ces résultats, l'affinité A1 ne change pas car le taux de charges globales est constant. Par ailleurs, la nature de la charge influence la quantité adsorbée. Plus le polymère contient des fonctions carboxylates, plus il s'absorbe. Ce résultat confirme bien l'affinité "sélective" des fonctions carboxylates pour les sites d'adsorption contrairement aux fonctions sulfonés (le calcium est complexé par les fonctions carboxylates).

3.2. Propriétés physico-chimiques des coulis de ciment

Après avoir contrôlé la formulation des polymères "sulfonés" (100/34%/22PEO/SO₃%) sur le ciment C1, nous avons regardé l'influence du type de charges sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.

3.2.1. Temps de prise et coagulation

Le protocole utilisé pour suivre le module élastique des coulis de ciment par les ultrasons est le même que dans la partie précédente. Nous observons deux sauts de module dont le premier correspond à la coagulation des particules de ciment et le deuxième correspond à la prise du ciment.

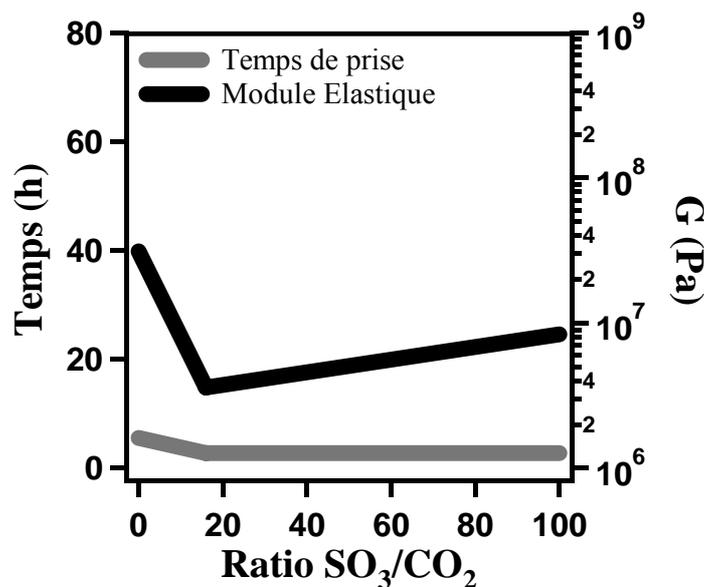


Figure 5 : Temps de prise et module élastique des particules coagulés du ciment C1 en présence des polymères "sulfonés" 100/34%/22PEO/SO₃% à e/c = 0,35

D'après la figure 5, la variation du type de charges a une faible influence sur le temps de prise et le module élastique. Comme nous l'avons constaté dans les parties précédentes, le temps de prise dépend de la quantité adsorbée, plus le polymère s'adsorbe plus le plus temps est retardé (effet barrière de la couche du polymère). La variation du module élastique dépend aussi de la quantité adsorbée, le module augmente avec l'adsorption.

3.2.2. Propriétés d'écoulement

Pour mesurer les propriétés d'écoulement, nous avons comme précédemment, imposé différentes contraintes.

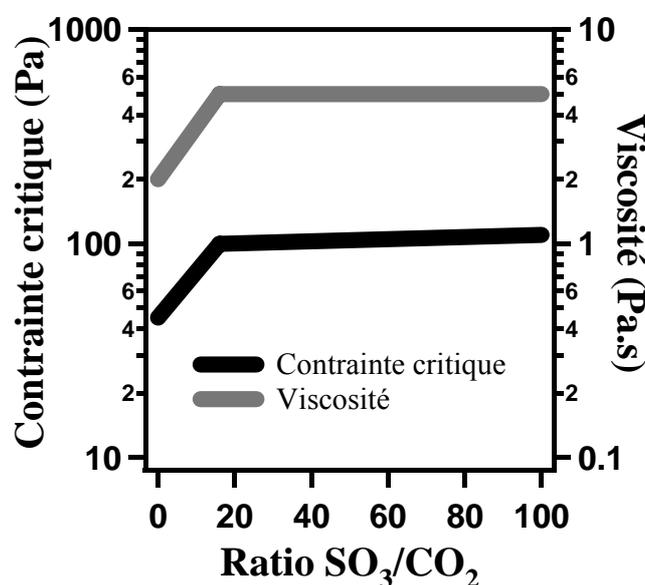


Figure 6 : Contrainte critique et viscosité des formulations polymères "sulfonés" 100/34%/22PEO/SO₃% et du ciment C1 à e/c = 0,35

La contrainte critique à imposer pour avoir une viscosité constante augmente avec le nombre de fonctions sulfonées. Ces résultats sont accord avec ceux obtenues dans les parties précédentes. Plus le polymère s'adsorbe, plus le temps de prise est retardé plus la viscosité et la contrainte critique à appliquer pour avoir un écoulement constant sont faibles.

3.3. Conclusion

Dans ces conditions, la variation du type de charges a un faible impact les propriétés physico-chimiques du ciment. L'incorporation de monomères dans les superplastifiants permet de créer de "nouveaux superplastifiants" sans pour autant apporter de nouvelles propriétés. Toutefois, il n'est pas exclu que le type de charges ait un impact plus important à des taux de

greffage plus faible (ou à des densités de charges plus grandes) et nous permettrait de contrôler les propriétés physico-chimiques tels que le temps de prise et l'écoulement.

Conclusion

Conclusion

Dans cette thèse, il a été démontré que l'architecture macromoléculaire des superplastifiants a un impact sur les propriétés physico-chimiques des pâtes de ciment. Pour parvenir à ce résultat, nous avons dans un premier temps contrôlé la synthèse et caractérisé les polymères obtenus. En effet, la recherche des meilleures conditions d'expérimentales compte tenu des rapports de réactivité, de la nature du solvant et du contrôle de la taille du squelette, nous a permis de synthétiser une grande famille de superplastifiants de type polycarboxylate. Les paramètres macromoléculaires que nous avons fait varier lors de ces synthèses sont la longueur du squelette, la longueur du greffon et le taux de greffage. Une caractérisation de ces polymères a été nécessaire pour mettre en évidence la pureté des polymères, la composition et la répartition statistique des comonomères.

La compréhension du mécanisme de fluidification des pâtes de ciment en présence de superplastifiants nécessite une bonne connaissance du système global (particules de ciment, solution interstitielle et additifs polymères). De nombreuses études nous ont permis de définir les caractéristiques principales des pâtes de ciment : (i) le ciment au contact de l'eau est une suspension réactive, (ii) la prise dépend de la nature du ciment, (iii) les espèces présentes dans le liquide interstitiel sont les ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- et SO_4^{2-} , (iv) leurs concentrations sont constantes mais dépendent de la composition du ciment, (v) le pH de cette suspension est très basique et (vi) les particules sont chargées positivement grâce à la présence de calcium à l'interface. Par ailleurs, il existe peu d'études concernant les propriétés physico-chimiques pour ce type de polymères peignes. Par conséquent, nous avons utilisé une approche théorique développée par Gay & Raphaël qui permet d'obtenir une tendance de l'adsorption de ces polymères. Grâce à ce modèle, nous pouvons définir la flexibilité de la chaîne polymère : plus les greffons sont grands et nombreux plus le squelette est étiré. Il a été démontré par des techniques macroscopiques (COT) et microscopiques (AFM) que la quantité adsorbée en polymère augmente avec la flexibilité de la chaîne (diminution du taux de greffage et de la longueur des greffons). En utilisant les caractéristiques spécifiques d'adsorption de ces polymères (Régimes d'adsorption irréversible et réversible), nous avons observé une augmentation de la porosité de la couche de polymère avec la diminution de la flexibilité. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en sulfates dans la solution interstitielle augmente cette porosité.

Afin de comprendre l'impact de ces superplastifiants sur la mise en œuvre des coulis de ciment, nous avons mesuré leurs propriétés physico-chimiques comme le temps de prise, la structuration de la pâte au repos et sous écoulement. Les résultats obtenus montrent, tout à la fois, une augmentation du temps de prise, de la structuration de la pâte et de la fluidité lorsque la quantité adsorbée en polymère augmente.

Par conséquent, l'architecture macromoléculaire gouverne la flexibilité du polymère qui engendre les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment : plus le polymère est flexible, plus il s'absorbe, moins la couche est poreuse, plus le temps de prise augmente, plus la pâte se structure et plus la viscosité est faible.

Cependant, certaines propriétés de ces coulis de ciment restent à éclaircir. En particulier, le comportement rhéologique des pâtes au repos et sous écoulement car il est assez surprenant que l'augmentation de la quantité de polymère adsorbé améliore la structuration de la pâte mais aussi la fluidification. Pour répondre à ces questions, une étude plus approfondie du comportement interfacial des chaînes de polymères au repos et sous écoulement est nécessaire tout en contrôlant les paramètres physico-chimiques du ciment responsables de la variation du module élastique.

D'un point de vue pratique, la mise en application des résultats obtenus nécessite une étude préalable sur mortier et béton avec des ciments d'origines différentes. Cependant, les principales tendances seront certainement identiques. D'un autre côté, les études développées dans ce manuscrit renforcent la compréhension du mécanisme d'action des superplastifiants dans les coulis de ciment. Par conséquent, les données nécessaires pour l'amélioration et la conception des superplastifiants de demain sont désormais rassemblées.

Résumé

La mise en œuvre des matériaux cimentaires est facilitée par l'ajout d'additifs polymères appelés superplastifiants. Dans notre étude, nous regardons l'impact de l'architecture macromoléculaire de ces polymères sur les propriétés physico-chimiques d'un coulis de ciment. Dans un premier temps, nous nous concentrons sur le contrôle de la synthèse et sur la caractérisation des polyméthacrylates de sodium greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène). Puis, nous observons l'adsorption de ces superplastifiants sur différents types de ciment avec l'aide de techniques macroscopiques et microscopiques. Finalement, nous mesurons le temps de prise, la structuration au repos et l'écoulement de différents coulis de ciment grâce à de nouveaux outils d'analyses comme la géométrie ruban et les ultrasons.

Mots clés : ciment, polymère, conformation, flexibilité, adsorption, rhéologie, écoulement, structuration, pâte, sulfate.

Abstract

The implementation of cement materials is improved by addition of polymer as called superplasticizer. In this study, we look for the impact of the polymer architecture on the physico-chemistry properties of cement slurries. At first, we focused on the synthesis and characterization of sodium polymethacrylates grafted by poly(ethylene oxide) chains. Then, we observe the adsorption of these superplasticizers on different types of cement using macroscopic and microscopic techniques. Finally, we measure the setting time, the behavior at rest and the fluidity of different cement slurries with the use of new tools such as the helicoidal ribbon geometry and the ultrasound technique.

Keywords: cement, polymer, conformation, flexibility, adsorption, rheology, fluidity, behavior at rest, slurry, sulfate.