



**HAL**  
open science

**Interactions organo-aluminates dans les ciments.  
Intercalation de polyméthacrylate-g-PEO dans  
l'hydrocalumite.**

Claire Giraudeau

► **To cite this version:**

Claire Giraudeau. Interactions organo-aluminates dans les ciments. Intercalation de polyméthacrylate-g-PEO dans l'hydrocalumite.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00438620

**HAL Id: tel-00438620**

**<https://pastel.hal.science/tel-00438620>**

Submitted on 4 Dec 2009

**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'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Claire GIRAUDEAU-LENAIN

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Interactions organo - aluminates dans les ciments.  
Intercalation de polyméthacrylates-g-PEO dans l'hydrocalumite**

Soutenue le 5 février 2009

devant le jury composé de :

Dr. Jean-Baptiste d'ESPINOSE  
Dr. Laurent MICHOT  
Pr. Claude FORANO  
Dr. Robert FLATT  
Dr. André NONAT  
Dr. Xavier GUILLOT  
Pr. Jean-François LAMBERT

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur

# Remerciements

Cette étude a été réalisée dans les laboratoires de Physique Quantique puis de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'ESPCI. Je remercie M. J. Lesueur, M. Lequeux et M. Fréty de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. De plus une petite année s'est déroulée à l'Institut Carnot de Bourgogne dans l'équipe de Réactivité des Systèmes Granulaires, et je tiens à remercier M. Nonat pour son accueil. Enfin, des expériences ponctuelles ont eu lieu au laboratoire des Matériaux de Construction de l'EPFL. Merci à Mme K. Scrivener de m'avoir permis de les réaliser au sein de son laboratoire.

Merci à M. J. B. d'Espinose pour avoir dirigé cette thèse. Sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique m'a permis d'avancer et d'apprendre toujours plus au long de ces trois ans.

Cette thèse a été initiée et financée par le consortium européen Nanocem. J'en remercie tous les membres, en particulier ceux qui ont pris une part active dans ce travail, m'apportant leur connaissance et leur expérience : Mme K. Scrivener de l'EPFL, M. R. Flatt de Sika Technology, et Mme A. Vichot et M. X. Guillot de l'ATILH

J'exprime ma reconnaissance à messieurs C. Forano et L. Michot pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, et à messieurs R. Flatt, A. Nonat, X Guillot, J.F. Lambert qui ont bien voulu participer au jury.

Je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont aidée pour mes multiples analyses, en particulier Mme D. Perrey pour les analyses ICP, M. C. Plummer pour les images TEM, et M. Albouy pour la diffraction des rayons X à humidité

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres des différents laboratoires dans lesquels j'ai eu la chance de pouvoir travailler : leur intérêt et leur bonne humeur ont contribué à agrémenter ce travail de recherche et m'ont permis de passer ces trois ans dans une ambiance agréable. Important pour le moral !!!

Enfin, je me tourne vers ma famille et mes amis qui ont suivi mon parcours depuis bien longtemps et qui ont toujours été présents. On n'avance pas tout seul...

## Résumé

L'ajout de superplastifiants (SP) dans les ciments est utilisé pour améliorer la mise en œuvre du matériau. Les SP que nous étudions sont des polyélectrolytes anioniques, et plus précisément des polyméthacrylates greffés PEO. Il a été observé qu'une partie de ces SP est immobilisée dans une des premières phases résultant de l'hydratation du ciment : la phase OH-AFm, issue de l'hydratation de l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ). Ces phases appartiennent aux hydroxydes doubles lamellaires dont les feuillets sont chargés positivement et l'espace interfoliaire contient des espèces anioniques. Nous nous intéressons, à l'interaction entre les phases OH-AFm et ces SP, dont la longueur des greffons et le taux de greffage varient.

Nous avons prouvé l'intercalation des SP par DRX et RMN dans la phase AFm. La conformation des SP entre les feuillets peut être décrite à partir de l'adaptation d'un modèle de conformation en solution sous forme de chaînes de blobs, élaboré par de Gennes. Des mesures de rayon de giration des polymères en solution saturée en calcium, par diffusion de neutrons aux petits angles, ont permis de valider le modèle des blobs en solution. Nous avons suivi la vitesse de sorption des SP, réalisé des isothermes et étudié la stabilité de la phase SP-AFm vis-à-vis des sulfates, présents en quantité dans les ciments. Indépendamment de leurs caractéristiques, les SP sont fixés à la même vitesse par la phase AFm. Au maximum des isothermes, un SP compense d'autant mieux les charges du feuillet que sa densité de charge est élevée. La phase SP-AFm est plus stable que la phase OH-AFm, mais la présence de sulfates entraîne une libération retardée sur plusieurs heures du SP en solution.

L'hydratation du  $C_3A$  en présence de polymère mène à une structure similaire à celle des phases modèles que nous avons étudiées et les interactions SP-AFm peuvent donc être considérées comme identiques.

**Mots-clé :** hydrocalumite, polyméthacrylate-g-PEO, intercalation, ciment, superplastifiant, nanocomposite

Superplasticizers are used for cement hydration in order to increase the workability. Part of the SP is immobilized in one of the first hydrated phase: the OH-AFm phase, coming from the hydration of C<sub>3</sub>A. The OH-AFm phase is a lamellar double hydroxide presenting positively charged layers. The interlayer space then contains anionic species. The SP we are working with are polymethacrylates graft PEO polymers which are negatively charged and can thus interact with the AFm phase. In this work we focus on the interactions between the OH-AFm phases and these SP, varying the grafting ratio and the graft chains length of the polymers.

We established the intercalation of SP in the AFm phase by XRD and NMR. The SP conformation between the layers can be described from the adaptation of the blobs model, which describes the polymers in solution. This model in solution was validated by the measurement of radius of gyration of polymers from SANS curves. We followed the speed of polymer sorption, performed isotherms of SP adsorption and studied the stability of the composite in presence of sulfates anions. Whatever their graft chains length and their grafting ratio, the time necessary for the polymers to be adsorbed is the same. At the maximum of the isotherms, the compensation of the positive charge of the mineral layer increases with the charge density of the polymer. And finally, if the SP-AFm phase is more stable than the OH-AFm phase, it appears that, in presence of sulphates, the polymer is released after several hours in solution and the monosulfoaluminate is formed.

C<sub>3</sub>A hydration in presence of polymer leads to the formation of a compound having a similar structure than the SP-AFm phases synthesized by coprecipitation. We can thus expect the same kind of SP-AFm interaction in both compounds.

**Key words:** hydrocalumite, polymethacrylate-g-PEO, intercalation, cement, superplasticizer, nanocomposite

# Sommaire

Remerciements .....	0
Résumé .....	3
Sommaire .....	5
Liste des figures .....	9
Liste des tableaux .....	13
Introduction .....	15
<hr/>	
Chapitre I : Synthèse bibliographique .....	19
<hr/>	
I Le ciment .....	23
I.A Notation cimentière .....	23
I.B Ciment anhydre .....	24
I.C Ciment hydraté .....	25
I.C.1 Cinétique d'hydratation .....	26
I.C.2 Hydratation des phases anhydres .....	27
I.C.3 Conclusions .....	35
I.D Les adjuvants .....	35
I.D.1 Les principales propriétés des mortiers et bétons .....	35
I.D.2 Les différents adjuvants .....	36
I.D.3 Les fluidifiants et superplastifiants .....	37
II Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) .....	41
II.A Les composés de type AFm .....	42
II.A.1 Description de la structure .....	42
II.A.2 Différents états d'hydratation des phases AFm .....	44

II.B Synthèse d'HDL.....	45
II.B.1 Précipitation des HDL de type $C_4AH_x$ .....	45
II.B.2 Séparation des phases et séchage.....	48
II.C Propriétés d'intercalation.....	49
II.C.1 Méthodes de synthèse in-situ de composites HDL/polymère.....	50
II.C.2 Intercalation du polymère dans une suspension d'HDL.....	52
II.D Conclusions sur les voies de synthèse.....	55
Chapitre II : Partie Expérimentale.....	57
<hr/>	
I Introduction.....	59
II Matériel et méthodes.....	61
II.A Synthèse de la phase $C_4AH_x$ .....	61
II.B Polymères utilisés.....	62
II.C Synthèse de phases organo-minérales.....	67
II.C.1 Synthèse par addition immédiate.....	67
II.C.2 Synthèse par addition retardée.....	68
II.C.3 Réactivité vis-à-vis des sulfates.....	68
II.C.4 Hydratation du $C_3A$ .....	69
II.D Méthodes de caractérisation.....	69
II.D.1 Microscopie électronique.....	70
II.D.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	70
II.D.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	71
II.D.4 Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	72
II.D.5 Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (DRXPA).....	73
II.D.6 Diffusion de neutron aux petits angles (DNPA).....	73
II.D.7 Carbone Total.....	74
II.D.8 Plasma généré par couplage inductif - Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).....	75
III Caractérisation de la phase $C_4AH_x$ .....	77
III.A Caractéristiques structurales.....	77
III.B Etude de la vitesse de formation de la phase $C_4AH_x$ .....	79
III.C Conclusion.....	80



IV Structure des phases organo-minérales .....	81
IV.A Mise en évidence de l'intercalation du polymère .....	81
IV.A.1 Structure et morphologie.....	81
IV.A.2 RMN : A l'échelle moléculaire .....	89
IV.A.3 Influence du taux d'humidité du matériau .....	94
IV.B Conformation du polymère .....	99
IV.B.1 Synthèse bibliographique sur le comportement des polymères en solution et aux interfaces .....	99
IV.B.2 Conformation des polymères en solution : Confrontation des données expérimentales et du modèle des blobs. ....	102
IV.B.3 Conformation du polymère dans la phase AFm.....	112
IV.C Conclusions sur la structure des phases polymère-AFm.....	116
V Sorption des polymères .....	119
V.A Méthodologie.....	119
V.B Formation de la phase polymère-AFm .....	120
V.B.1 Sorption de chaînes PEO .....	120
V.B.2 Sorption de nos polyélectrolytes.....	121
V.C Isothermes.....	125
V.C.1 Isothermes en termes de masse.....	125
V.C.2 Compensation des charges.....	130
V.C.3 Caractéristiques de la phase organo-minérale au maximum de sorption .....	132
V.C.4 Conclusions sur les isothermes.....	141
V.D Pour une même masse initiale de polymère .....	142
V.D.1 Comparaison de la fixation du polymère pour une même masse introduite initialement.....	142
V.D.2 Addition de Sulfates .....	143
VI Etude des nanocomposites obtenus par hydratation du C <sub>3</sub> A.....	155
VI.A Méthodologie .....	155
VI.B Résultats .....	156
VI.B.1 Hydratation du C <sub>3</sub> A décrite par Plank.....	156
VI.B.2 Mêmes conditions que dans le cas de la coprécipitation.....	157

Conclusion..... 163

---

Bibliographie..... 169

## Liste des figures

Figure 1 : Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment.....	27
Figure 2 : Evolution des phases AFm en fonction des rapports $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le solide .....	30
Figure 3 : Cristaux d'ettringite obtenue par SEM dans un ciment de type CEM-I .....	32
Figure 4 : Schéma de principe de répulsion stérique des particules de ciment par l'interaction des chaînes de PCP-PEO.....	38
Figure 5 : Structure d'une AFm : le sel de Friedel [34] .....	41
Figure 6 : Image MEB de la phase OH-AFm synthétisée par coprécipitation d'hydroxydes de calcium et d'aluminium .....	43
Figure 7 : Montage mis en place pour la synthèse des phases OH-AFm et polymère-AFm .....	62
Figure 8 : Motif de base des polymères .....	63
Figure 9 : Spectre RMN $^1\text{H}$ du polymère x8,3(N5,5)P23 dissout à 5 g/L dans le $\text{D}_2\text{O}$ .....	64
Figure 10 : Caractéristiques des différents polymères .....	66
Figure 11 : Schéma de l'expérience TRAPDOR .....	72
Figure 12 : Image MEB obtenue en mode électrons secondaires de la phase formée par coprécipitation des hydroxydes de $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Al}^{3+}$ .....	77
Figure 13 : Diffractogramme de la phase formée par coprécipitation des hydroxydes de $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Al}^{3+}$ .....	78
Figure 14: Spectre $^{27}\text{Al}$ en impulsion unique sur la phase formée par coprécipitation des hydroxydes de $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Al}^{3+}$ .....	79
Figure 15 : Consommation de l'aluminium au cours du temps .....	80
Figure 16 : Diffractogrammes des poudres des différentes phases organo-minérales obtenues par addition immédiate et retardée de chacun des polymères .....	82
Figure 17 : Images MEB des poudres des phases organo-minérales obtenues par addition retardée des polymères x3,1(N8,3)P23 (a) et x5(N5)P23 (b), (c) .....	84
Figure 18 : Image TEM de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x6,4(N6,5)P46 .....	85

Figure 19 : Diffractogrammes aux bas angles obtenus sur les poudres des différentes phases organo-minérales obtenues par addition immédiate et retardée de chacun des polymères .....	86
Figure 20 : Spectres RMN de l'aluminium des composés obtenus par addition immédiate (a) et retardée (b) de 2g/L des polymères .....	90
Figure 21 : Spectres protons obtenus lors de l'expérience TRAPDOR sur le composé d'intercalation synthétisé par addition immédiate du polymère x <sub>3,1</sub> (N <sub>8,3</sub> )P23: sans irradiation de l'aluminium (a), avec irradiation de l'aluminium (b), spectre de différence (c) .....	91
Figure 22 : Différences obtenues lors de l'expérience TRAPDOR dans le cas de l'addition immédiate (a) et retardée (b) de chacun des polymères .....	92
Figure 23 : Diffractogrammes aux petits angles de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x <sub>2,3</sub> (N <sub>13,5</sub> )P23 immergée pendant différents temps dans une atmosphère à 100 % d'humidité : avant immersion (a), 24h après immersion (b), 3 jours après immersion (c) .....	95
Figure 24 : Diffractogrammes aux petits angles de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x <sub>5</sub> (N <sub>5</sub> )P23 immergée pendant différents temps dans une atmosphère à 100 % d'humidité : avant immersion (a), 30 min après immersion (b), 2 h après immersion (c), 3 jours après immersion (d) .....	95
Figure 25 : Diffractogrammes aux petits angles de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x <sub>5</sub> (N <sub>5</sub> )P23, humidifiée à 100 % et laissée sous argon à humidité ambiante pendant différents temps : avant immersion (a), à 100 % d'humidité (b), composé porté à 100% d'humidité puis laissé 30 min à humidité ambiante (c), composé porté à 100% d'humidité puis laissé 2h à humidité ambiante (d) .....	96
Figure 26 : Spectre RMN de l'aluminium dans les composés humidifiés au D <sub>2</sub> O, synthétisés par addition retardée .....	97
Figure 27 : Spectres de différence obtenus lors de l'expérience TRAPDOR effectuée sur les composés humidifiés au D <sub>2</sub> O, synthétisés par addition retardée des polymères .....	98
Figure 28 : Motif de répétition des polymères utilisés .....	101
Figure 29 : Intensité diffusée par les polymères x <sub>3,1</sub> (N <sub>8,3</sub> )P23 (a) et x <sub>5</sub> (N <sub>5</sub> )P23 (b) en solution dans le D <sub>2</sub> O-CaO en fonction du vecteur d'onde q, pour différentes concentrations : 2 g/L (noir), 5 g/L (rouge), 10 g/L (vert) et 20 g/L (bleu) .....	105
Figure 30 : Rayons de giration mesurés par diffusion de neutrons effectuée sur le polymère x <sub>3,1</sub> (N <sub>8,3</sub> )P23 dans différentes conditions de concentration et de force ionique.....	106
Figure 31 : Rayons de giration mesurés par diffusion de neutrons effectuée sur le polymère x <sub>5</sub> (N <sub>5</sub> )P23 dans différentes conditions de concentration et de force ionique.....	106

Figure 32 : Diagramme de phase des polymères peigne en solution selon le modèle de Gay et Raphaël. Les différents domaines sont chaînes décorées (Decorated Chains, DC), chaîne principale flexible (Flexible Backbone Worm, FBW), chaîne principale rigide (Stretch Backbone Worm, FBW), étoile rigide (Stretched Backbone Star, SBS), étoile flexible (Flexible Backbone Star, FBS), issu de la thèse de D. Platel [24].....	108
Figure 33 : Schéma du polymère dans le modèle des blobs.....	109
Figure 34 : Motif de base des polymères .....	109
Figure 35 : Schéma représentant l'intercalation du polymère dans le modèle d'une monocouche du polymère en conformation blobs entre les feuillets de la phase AFm .....	112
Figure 36 : Diffusion des rayons X obtenus sur les suspension des composés synthétisés par addition retardée des polymères .....	113
Figure 37 : Schéma d'intercalation du polymère dans le modèle de la bicouche de polymère en conformation de blobs hémisphériques.....	114
Figure 38 : Corrélation entre le rayon des blobs hémisphériques et la distances interfoliaires des composites à 100 % d'humidité.....	116
Figure 39 : Evolution de la concentration des polymères en solution au cours du temps, après l'addition des polymères .....	121
Figure 40 : Evolution de la concentration des ions $Ca^{2+}$ en solution au cours du temps, après l'addition des polymères .....	122
Figure 41 : Evolution de la concentration en ions $Al^{3+}$ en solution au cours du temps, après l'addition des polymères .....	122
Figure 42 : Evolution du rapport Ca/Al dans le solide au cours du temps, après addition des polymères .....	124
Figure 43 : Sorption des polymères à différents rapports massiques polymère/[ $Ca_2Al(OH)_6$ ] initiaux.....	126
Figure 44 : DRX aux petits angles des composés obtenus à partir de différents rapports polymère x3,1(N8,3)P23/[ $Ca_2Al(OH)_6$ ] initiaux .....	128
Figure 45 : Spectres RMN de l'aluminium des solides obtenus à partir de différents rapports polymère x3,1(N8,3)P23/[ $Ca_2Al(OH)_6$ ] initiaux .....	129
Figure 46 : Compensation des charges positives des feuillets par les groupements -COO- des polymères : isothermes de sorption.....	130
Figure 47 : Influence de la longueur de la chaîne principale (=N(x+1)) sur le rapport $n(COO^-)/n(Al^{3+})$ dans le solide.....	133

Figure 48 : Influence de la longueur des greffons sur le rapport $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide .....	134
Figure 49 : Influence du taux de greffage sur le rapport $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide.....	135
Figure 50 : Influence de la densité de charge du polymère sur le rapport $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide .....	136
Figure 51 : Schéma de l'intercalation du polymère dans le modèle des blobs hémisphériques latéralement comprimés .....	140
Figure 52 : Evolution du taux de compensation du feuillet par le polymère en fonction de la densité de charge surfacique du polymère dans le modèle des blobs hémisphériques .....	141
Figure 53 : Evolution des charges dans les phase polymère-AFm après addition de sulfates, pour les polymères x2,3(N13,5)P23 (a), x6,4(N6,5)P46 (b) et x5(N5)P23 (c).....	145
Figure 54 : Diffractogrammes des composés obtenus après addition de 2 mmol/L de sulfates dans les suspensions de phase polymèrex2,3(N13,5)P23-AFm (a) et polymèrex6,4(N6,5)P46-AFm (b).....	148
Figure 55 : Schéma de principe du mécanisme de libération du polymère lors de l'ajout de 2 mmol/L de sulfate à une suspension de phase polymère-AFm obtenue à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère.....	149
Figure 56 : Diffractogramme sur poudre de la phase obtenue par l'ajout de 12 mmol/L de sulfate à la suspension de la phase polymère-AFm synthétisée à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère.....	152
Figure 57 : DRX aux petits angles du composé issu de l'hydratation du $\text{C}_3\text{A}$ en présence du polymère x6,4(N6,5)P46 selon le mode de synthèse proposé par Plank .....	156
Figure 58 : Diffractogrammes du monocarboaluminate (JCPDS-041-0219), du $\text{C}_3\text{AH}_6$ , et du produit d'hydratation du $\text{C}_3\text{A}$ à 5 °C, pendant 4 jours .....	157
Figure 59 : Diffractogrammes du produit d'hydratation de $\text{C}_3\text{A}$ en condition diluée, à 5°C, pendant 10 jours, (a) sans polymère, (b) en présence du polymère x3,1(N8,3)P23, (c) en présence du polymère x6,4(N6,5)P46 .....	158
Figure 60 : Analyses thermogravimétriques des composés issus de l'hydratation du $\text{C}_3\text{A}$ en présence des polymères x3,1(N8,3)P23 et x6,4(N6,5)P46 .....	159
Figure 61 : Diffractogrammes aux petits angles du produit d'hydratation du $\text{C}_3\text{A}$ en présence du polymère x3,1(N8,3)P23 (a) et du polymère x6,4(N6,5)P46 (b) .....	160
Figure 62 : Spectres RMN de l'aluminium (a) et de l'effet TRAPDOR (b), obtenus sur le produit d'hydratation du $\text{C}_3\text{A}$ en présence du polymère x3,1(N8,3)P23, dans les mêmes conditions que dans le cas de la coprécipitation .....	161

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Phases anhydres présentes dans un ciment CEM-I {Taylor, 1990 #56}.....	24
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des principales phases constituant le ciment hydraté.....	25
Tableau 3 : Pourcentages massiques des phases constituant un ciment de type CEM-I hydraté.....	26
Tableau 4 : Condition de stabilité des différentes phases AFm.....	34
Tableau 5 : Récapitulatif des distances interfoliaires déterminées pour les composés AFm les plus courants.....	44
Tableau 6 : Différents états d'hydratation des phases $C_4AH_x$ .....	45
Tableau 7 : Déplacements chimiques ( $\delta$ ) des différents protons constituant les polymères ....	64
Tableau 8 : Caractéristiques des différents polymères.....	65
Tableau 9 : Distances interfoliaires des phases organo-minérales obtenue par addition immédiate et retardée de 2 g/L des différents polymères.....	87
Tableau 10 : Longueurs de cohérence obtenues sur les composés organo-minéraux synthétisés par coprécipitation.....	88
Tableau 11 : Déplacements chimiques des différents protons du polymère obtenus à partir du spectre $^1H$ du polymère dissout dans le $D_2O$ .....	93
Tableau 12 : Rayons hydrodynamiques des polymères mesurés par DLS.....	103
Tableau 13 : Rayons de giration des polymères $x_{2,3}(N_{13,5})P_{23}$ et $x_5(N_5)P_{23}$ mesurés par DNPA, dans des solutions de $D_2O$ à la limite de saturation en CaO et pour une concentration en polymère de 2 g/L.....	107
Tableau 14 : Rayons de giration mesurés par DNPA et paramètre ajustable calculé pour les polymères $x_{2,3}(N_{13,5})P_{23}$ et $x_5(N_5)P_{23}$ .....	110
Tableau 15 : Caractéristiques des polymères en solution, selon le modèle des blobs.....	111
Tableau 16 : Comparaison entre la taille des blobs et la distance interfoliaire des composés organo-minéraux à 100% d'humidité.....	112
Tableau 17 : Comparaison de la taille des rayons des blobs du polymère à la surface des particules de la phase AFm suivant que l'on considère le polymère fixé dans la conformation du polymère en solution ou dans le modèle des blobs hémisphériques.....	115

Tableau 18 : Quantités mises en jeu lors de la sorption des polymères x <sub>2,3</sub> (N <sub>13,5</sub> )P <sub>23</sub> , x <sub>6,4</sub> (N <sub>6,5</sub> )P <sub>46</sub> , x <sub>5</sub> (N <sub>5</sub> )P <sub>23</sub> , x <sub>8,3</sub> (N <sub>5,5</sub> )P <sub>23</sub> .....	123
Tableau 19 : Compensation des charges positives des feuillets par les groupements -COO <sup>-</sup> des polymères, au maximum de l'isotherme .....	132
Tableau 20 : Quantité des différentes espèces dans le solide, pour 1 L de solution .....	137
Tableau 21 : Compensation des charges du feuillet (c), surface couverte par un groupement -COO <sup>-</sup> dans le modèle des blobs hémisphériques et taux de recouvrement de la phase AFm par le polymère, au maximum de l'isotherme .....	138
Tableau 22 : Evaluation de la compression des rayons des blobs dans le modèle de blobs hémisphériques lors de la fixation du polymère aux feuillets de la phase AFm.	140
Tableau 23 : Caractéristiques des composés organo-minéraux avant l'ajout des sulfates .....	142
Tableau 24 : Quantités de charges présentes dans le composite à l'équilibre après addition de 2 mmol/L de sulfates .....	145
Tableau 25 : Quantités précipitées dans le solide à l'équilibre après l'ajout de 4 mmol/L de sulfate de sodium dans une suspension contenant la phase polymère AFm synthétisée à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère.....	151
Tableau 26 : Quantités précipitées dans le solide à l'équilibre après l'ajout de 8 mmol/L de sulfate de sodium dans une suspension contenant la phase polymère AFm synthétisée à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère.....	151
Tableau 27 : Comparaison des distances basales observées dans le composé synthétisé par coprécipitation et hydratation de C <sub>3</sub> A .....	160



# Introduction

Cette thèse, initiée par le consortium européen Nanocem, s'inscrit dans le contexte de l'utilisation de superplastifiants dans les bétons, pour améliorer certaines de leurs propriétés.

Le béton est un matériau très couramment utilisé dans le domaine de la construction. Ce matériau multi-échelle est obtenu par le mélange de calcaire et d'argile, c'est-à-dire le ciment. L'ajout d'eau à ce mélange mène au ciment hydraté. Lors de l'hydratation, il est possible d'ajouter du sable, ce qui conduit à la formation de mortier. Le béton est alors obtenu par l'addition de granulats. L'addition de sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) est courante, afin de réguler la prise. L'ajout d'eau permet l'hydratation du ciment, et le ciment hydraté confère au béton la majorité de ses propriétés. Parmi celles-ci, ses propriétés mécaniques, telles que la résistance à la contrainte ou à la fissuration, et l'ouvrabilité, c'est-à-dire la facilité avec laquelle le béton peut être gâché, transporté ou mis en œuvre.

L'ajout de polymères lors de l'hydratation du ciment permet d'améliorer certaines de ces propriétés. Ainsi, l'incorporation de polymère, matière molle, dans le ciment durci, matériau dur et fragile, permet par exemple de stopper la propagation de fissures, en absorbant l'énergie de propagation. D'autres polymères sont ajoutés lors de l'hydratation dans le but d'améliorer l'ouvrabilité du matériau, en créant une dispersion des particules de ciment, c'est-à-dire en augmentant la fluidité de la pâte. Ce sont des fluidifiants, encore appelés superplastifiants. L'action de tels produits est connue depuis les années 1930, mais leur étude a réellement commencé dans les années 1950 et leurs applications dans les chantiers en 1962 au Japon. Aux Etats-Unis et en Europe, l'ajout de superplastifiants a été plus tardif (1975), et ils sont maintenant utilisés dans le monde entier. Le mode d'action des superplastifiants pendant l'hydratation du ciment est le suivant : les particules de ciment ont une surface chargée positivement, en raison de la présence d'ion calcium sur la surface. Les superplastifiants sont des polymères présentant des charges négatives. Ils peuvent donc s'adsorber à la surface des particules de ciment. Ils sont ensuite à l'origine d'une répulsion entre les particules de ciment, améliorant ainsi la dispersion des grains et donc la fluidité de la pâte de ciment. Ces composés sont des polymères synthétiques sulfonés tels des condensas de mélamine sulfonée et de formaldéhyde, de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde et des lignosulfonates modifiés.

Récemment des polymères de types polyméthacrylate greffés ont été employés. Pour des quantités moindres ajoutées, les propriétés qu'ils confèrent au matériau sont équivalentes à celles apportées par des polymères sulfonés en plus grandes quantités. En effets, si les polymères sulfonés se fixent à la surface des particules de ciment, les chargeant ainsi négativement et créant donc une répulsion d'origine électrostatique entre les particules de ciment, les polyméthacrylates greffés combinent eux les effets électrostatiques et les effets stériques : la chaîne principale des polymères, chargée, s'adsorbe à la surface des particules, tandis que les greffons créent une répulsion stérique des particules. Ils sont ainsi plus efficaces dans leur rôle de fluidifiant, et sont donc plus intéressants du point de vue industriel. Ce sont ces superplastifiants que nous étudions dans ce travail de thèse.

Néanmoins, il se trouve que les fluidifiants peuvent présenter des inconvénients non négligeables ; des effets secondaires, tels que des retards à la prise, des phénomènes de raidissement ou encore des fluctuations de l'effet fluidifiant au cours du temps. Il a été envisagé que les premiers hydrates issus de l'hydratation du  $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ), de formule  $C_4AH_x$  ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ), appelés phase OH-AFm peuvent être à l'origine de la consommation massive de superplastifiants au début de l'hydratation et ainsi responsables de certains effets secondaires. La thèse de Valérie Fernon en 1997 [1] a mis en évidence la formation de composés organo-minéraux  $C_4AH_x$ -sulfonates aromatiques, dans certaines conditions de température et d'environnement chimique, qui pourraient être à l'origine de cette « surconsommation » de superplastifiants. Un mécanisme similaire est envisagé pour les superplastifiants de type polyméthacrylates greffés. De plus, l'ajout de sulfate de calcium dans les ciments, par la présence des ions  $SO_4^{2-}$  issus de sa dissolution, influe sur les propriétés de la pâte de ciment : la répartition des différentes phases par exemple et même leur composition, en particulier dans le cas des phases AFm (OH-AFm,  $SO_4$ -AFm...). De ce fait, la présence de sulfates et leur quantité en solution peut modifier les interactions entre les particules de ciment et les superplastifiants.

Nanocem est un consortium européen regroupant des partenaires industriels et académiques dans le but de joindre au mieux la recherche sur les matériaux cimentaires et les problématiques industrielles. L'étude des interactions ciment - superplastifiants devient un sujet d'ampleur et un projet a été mis en place dans le cadre de Nanocem pour étudier les interactions entre la phase OH-AFm et les superplastifiants développés par Sika, des polyméthacrylates (PC) greffés par des groupements PolyEthylèneOxide (PEO) : PC-PEO.

Le chapitre I de cette thèse est une synthèse bibliographique. Dans le paragraphe I nous y situerons tout d'abord le sujet : le ciment et les superplastifiants. Nous aborderons ensuite spécifiquement les phases AFm dans la pâte de ciment, c'est-à-dire leur formation et leur stabilité, ainsi que les résultats qui ont été obtenus précédemment sur l'étude de ces phases en présence de fluidifiants. La phase AFm appartient à la famille des Hydroxyde Doubles Lamellaires (HDL) dont la composition chimique est variée, mais qui présentent tous la propriété d'intercaler des espèces anioniques. Il est donc tout à fait envisageable que les PC-PEO puisse s'y intercaler. Le paragraphe II du chapitre I sera consacré à la structure et la synthèse des phases HDL Ca/Al, et les propriétés d'échange ionique connues pour les HDL y seront développées. Nous choisirons donc, à partir de ces références, une voie de synthèse pour former les composés PC-PEO-AFm, dans des conditions au plus proches de celles d'une pâte cimentaire, tout en simplifiant le problème en étudiant un système monophasique plus facile à appréhender : la phase AFm.

Le chapitre II est consacré à l'étude expérimentale que nous avons menée. Dans le paragraphe I de ce chapitre, les voies de synthèses que nous avons mises en place, puis les caractéristiques des polymères que nous avons utilisés et les paramètres structuraux que nous avons fait varier seront présentés. Puis, après une brève présentation des techniques de caractérisation que nous avons employées, nous rendrons compte des résultats obtenus, concernant tout d'abord l'existence et la structure des phases OH-AFm et polymère-AFm (respectivement Chapitre II, II et Chapitre II, III). Ensuite nous traiterons de leur formation et de leur caractéristiques en terme de composition chimique, en fonction du temps et de la concentration en polymère (Chapitre II, IV). Nous y discuterons également de l'impact des ions sulfate sur la stabilité des phases polymère-AFm dans nos conditions expérimentales. Enfin, dans le paragraphe V du Chapitre II, nous présenterons quelques résultats obtenus à partir de l'hydratation du  $C_3A$ , ce qui nous permettra de comparer nos résultats obtenus sur un système modèle et ceux issus de l'hydratation du  $C_3A$ , matériau réel, et de conclure ainsi sur l'importance de notre étude vis-à-vis des matériaux cimentaires.



# Chapitre I :

# Synthèse

# bibliographique



Cette partie est consacrée à un bref bilan des connaissances nécessaires à notre étude sur les phases hydratées du ciment et en particulier les HDL.

Dans un premier temps, afin de situer la thématique du sujet, nous présenterons brièvement le ciment et ses constituants majeurs. Dans cette partie nous nous attarderons spécialement sur les phases AFm hydroxylées qui sont les phases auxquelles nous nous intéressons dans cette thèse. Nous présenterons ensuite les adjuvants classiquement mis en œuvre dans les ciments et en particulier les superplastifiants de type polycarboxylates, utilisés dans cette thèse.

Dans un second temps je me focaliserai sur les composés de type Hydroxydes Doubles Lamellaires, auxquels appartiennent les phases AFm. Tout d'abord nous traiterons des caractéristiques et des voies de synthèse des HDL purs puis je présenterai les voies de synthèse employées dans la littérature pour obtenir des composés HDL modifiés par des molécules organiques et des polymères.

Enfin, nous concluerons sur la voie de synthèse que nous avons choisie dans le cadre de notre étude, aux vues des différents points abordés précédemment.

Nous ne traiterons pas de la conformation des polymères en solution et aux interfaces dans cette partie. Une brève synthèse bibliographique sur ce sujet sera présentée au chapitre IV.B. du Chapitre II.



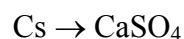
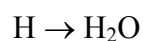
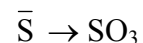
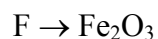
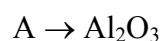
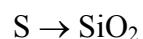
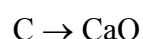


# I Le ciment

Cette partie est dédiée à situer la phase AFm dans les ciments, et en particulier ses conditions de formation et les raisons qui mènent à envisager une interaction entre ces phases AFm et les adjuvants ajoutés au ciment. Nous y introduirons en premier lieu la notation cimentière couramment utilisée dans les matériaux cimentaires et avec laquelle nos composés sont nommés. L'hydratation de la pâte de ciment ainsi que les phases hydratées formées seront ensuite traitées. Nous présenterons ensuite brièvement les adjuvants les plus couramment utilisés et nous nous pencherons plus spécifiquement sur la catégorie qui nous intéresse : les superplastifiants, auxquels les polymères que nous étudions dans ce travail appartiennent. Nous aurons alors situé précisément le domaine qui nous intéresse dans cette thèse : les polycarboxylates greffés PEO et la phase AFm.

## I.A NOTATION CIMENTIERE

Dans le but de faciliter l'écriture des réactions qui se produisent au sein du ciment, les cimentiers utilisent une notation particulière :



Dans le suite du rapport, cette notation sera utilisée pour nommer les constituants des ciments (clinker + additifs : phases anhydres) et ceux des pâtes de ciment.

## I.B CIMENT ANHYDRE.

Le ciment est un produit silico-calco-alumineux. Une fois hydraté, il constitue le liant hydraulique du béton et représente 15 à 30% en masse du béton durci.

Le clinker est obtenu par calcination à 1450°C d'un mélange homogène de marnes, calcaires et argiles. Il y a alors formation de quatre phases solides principales, aluminates et silicates de calcium. Ce mélange est ensuite refroidi à puis broyé avec du sulfate de calcium (<5 %) de sorte à obtenir des particules d'un diamètre inférieur à 200 µm ; on obtient alors le ciment portland ordinaire ou CEM-I, dans lesquels les proportions des différentes phases anhydres sont les suivantes.

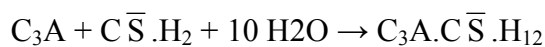
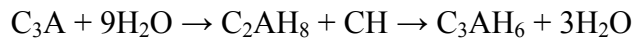
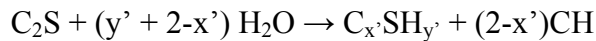
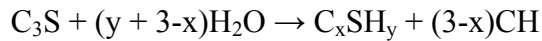
**Tableau 1 : Phases anhydres présentes dans un ciment CEM-I [2]**

Nom	Formule en oxyde	Notation cimentière	% massique
Silicate tricalcique ou alite	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	60 - 65
Silicate dicalcique ou belite	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	20 - 25
Aluminate tricacique ou célite	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	8 - 12
Aluminoferrite tetracalcique	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	8 - 10
Divers (dont chaux libre)	$\text{CaO}$	$\text{C}$	1 - 3
Gypse	$\text{CaO}.\text{SO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	Ajouté

Des minéraux, tels que les laitiers, les cendres volantes ou les fumées de silices, qui changent les propriétés du matériau, peuvent être ajoutés au clinker. Les laitiers et cendres volantes augmentent par exemple la maniabilité et la compacité de la pâte de ciment et diminuent ses capacités de transport. L'ajout de ces phases et la proportion qu'elles représentent détermine le type du ciment. D'autre part, dans les bétons, l'ajout d'adjuvants organiques peut être employé pour modifier les propriétés au jeune âge du matériau cimentaire (temps de prise, rhéologie...) ou celles du matériau durci (résistance, porosité, durabilité...).

## I.C CIMENT HYDRATE

En présence d'eau, les phases anhydres se dissolvent et des phases hydratées moins solubles précipitent selon les équations bilan ci-dessous [2] :



Avec  $C_4AF$ , on obtient les mêmes hydrates qu'avec  $C_3A$ , en substituant des aluminoferrites aux aluminates.

Le tableau 2 récapitule les différentes phases hydratées :

**Tableau 2 : Tableau récapitulatif des principales phases constituant le ciment hydraté**

Notation cimentière	Nom	Formule
CSH	Silicate de Calcium Hydraté	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$
CH	Portlandite	$Ca(OH)_2$
$C_3AH_6$	Katoïte	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
$C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32}$	Ettringite	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$
$C_4A\bar{S}H_{12}$	Monosulfoaluminate	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ $[Ca_2Al(OH)_6](SO_4)_{1/2} \cdot 12H_2O$
$C_4AH_x$	Aluminate de Calcium Hydraté	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ $[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot xH_2O$
$C_2AH_8$	Aluminate de Calcium Hydraté	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ $[Ca_2Al(OH)_6]Al(OH)_4 \cdot 8H_2O$

Après l'hydratation du ciment on trouve principalement les phases hydratées suivantes [2] :

**Tableau 3 : Pourcentages massiques des phases constituant un ciment de type CEM-I hydraté**

Silicates de Calcium Hydratés (CSH)	40 - 60 %
Portlandite (oxyde de calcium hydraté)	15 - 20 %
Aluminates et sulfoaluminates de calcium hydratés	10 - 20 %
Composés mineurs	0 - 5 %
Solution porale	10 - 20 %

Ces phases hydratées s'organisent en une structure mécaniquement résistante et confèrent au ciment ses propriétés de liant hydraulique.

### I.C.1 CINETIQUE D'HYDRATATION

La formation des espèces hydratées est basée sur la dissolution des phases anhydres et la précipitation de phases hydratées, due à la saturation en ions de la solution interstitielle. [3-5].

Lors de l'hydratation du ciment, le solide formé est constitué principalement de phases cristallines et quasi-amorphes (nanocristallines). Leur structure et leur composition varient au cours du temps et évoluent également en fonction de l'environnement. Les réactions d'hydratation commencent dès le contact avec l'eau par la dissolution initiale et rapide des phases aluminates et sulfates. La précipitation des phases trisulfoaluminate (ettringite) est alors prédominante. Cette période est communément appelée période initiale. Pendant les heures suivantes, la période dite dormante, les vitesses de réactions diminuent. On observe ensuite une dissolution accélérée des phase anhydres silicatées, donnant lieu à la formation des silicates de calcium hydratés et de la portlandite par hydratation de l'alite et de la belite. Parallèlement, tous les sulfates ayant été consommé, on observe une dissolution de l'ettringite et la précipitation des phases AFm. C'est à cette période qu'a lieu la prise du ciment. Enfin, après 48 h et pendant plusieurs jours ou années, l'hydratation du ciment est lente et continue, induisant le durcissement du système.

L'évolution des phases est représentée sur la Figure 1 ci-dessous :

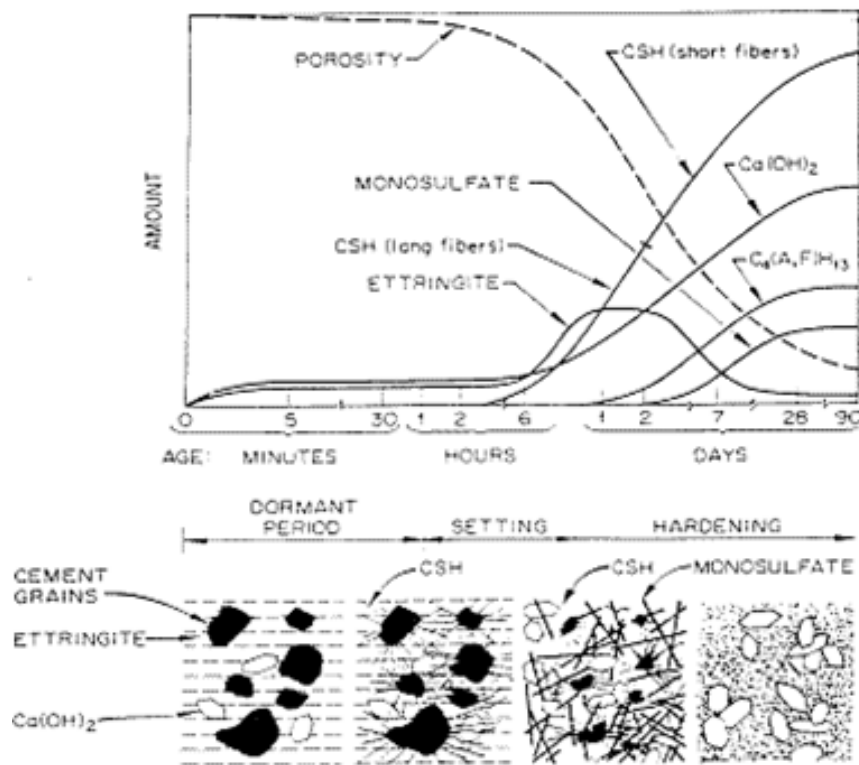


Figure 1 : Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment, extrait de [4]

En termes de rhéologie, la période initiale et la période dormante jouent un rôle primordial. Le tout début de l'hydratation détermine largement les propriétés finales du matériau. A ce moment de l'hydratation, la dissolution de phases aluminates et de sulfate de calcium est importante et mène à la formation des premières phases hydratées. Cependant, l'hydratation des aluminates continue pendant l'hydratation des silicates.

## I.C.2 HYDRATATION DES PHASES ANHYDRES

Ces phases se différencient par leur taille, leur structure, leur morphologie et leur composition chimique.

## I.C.2.1 LES PHASES SILICATEES.

### ➤ HYDRATATION DU $C_3S$

Le  $C_3S$  est la phase principale du ciment anhydre. Son hydratation conduit à la formation de deux composés principaux, le CSH (Silicate de Calcium Hydraté) et la portlandite ( $Ca(OH)_2$ ). Le CSH constitue le liant hydraulique du ciment. Sa structure n'est pas clairement identifiée, mais il apparaît qu'il forme avec l'eau un gel peu cristallin, dont la structure se rapproche de celle de la tobermorite. Le rapport Ca/Si dans les CSH dépend de la composition de la solution porale. D'autre part, un échange entre le silicium des silicates et des ions aluminium en solution est possible, menant à la formation de CSAH. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour comprendre l'hydratation du  $C_3S$  :

De Jong et al [6] proposent le mécanisme suivant : la période d'induction serait due à la formation d'une couche d'hydrates autour des grains anhydres, empêchant ainsi la poursuite de l'hydratation du  $C_3S$ . La structure, et en particulier la densité, de cet hydrate évoluerait au cours du temps et deviendrait de plus en plus perméable aux ions. La période d'induction s'achèverait lorsque la couche d'hydrate deviendrait suffisamment perméable pour permettre la suite de l'hydratation, permettant ainsi de commencer la période d'accélération. Le mécanisme d'évolution de la couche d'hydrate n'est pas encore bien compris à ce jour, bien que des modifications de structures aient été mises en évidence au cours du temps [7]. Powers [8] suggère que la couche d'hydrate pourrait se rompre sous un mécanisme de pression osmotique. Ce modèle a ensuite été repris par Double [9] pour expliquer la période d'induction du ciment.

Une autre explication à la cinétique d'hydratation du ciment est proposée par Maycock et al [10]. Elle repose sur l'augmentation de la formation de défauts de réseaux au cours du broyage, de la cuisson et de la trempe. La période d'induction serait alors liée à la diffusion solide des ions à l'intérieur des grains. Les défauts de réseaux seraient alors responsables de la nucléophilie des sites actifs de la surface des grains anhydres, facilitant ainsi la chimisorption des molécules d'eau à la surface des grains de  $C_3S$  et donc son hydratation.

Enfin, le troisième mécanisme proposé repose sur la nucléation des hydroxydes de calcium, la portlandite ([11, 12]), et consisterait en une nucléation retardée.

Néanmoins, le mode de dissolution du  $C_3S$  est toujours discuté. Taylor [2] propose un mécanisme qui rassemble la plupart des idées. Il consiste en un mécanisme en trois étapes, comprenant une réaction initiale entre le  $C_3S$  et la solution interstitielle, en particulier les ions  $Ca^{2+}$ , suivie d'une période d'induction conduisant à l'augmentation de la concentration en

$\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  dans la solution interstitielle. Enfin, la troisième étape de ce mécanisme est une période dite d'accélération durant laquelle on observe la nucléation puis la croissance de portlandite et de CSH.

#### ➤ HYDRATATION DU $\text{C}_2\text{S}$

L'hydratation du  $\text{C}_2\text{S}$  conduit aux mêmes hydrates que le  $\text{C}_3\text{S}$ , mais sa vitesse est plus faible. Elle ne joue donc pas un rôle important dans la structuration des pâtes de ciment au début de l'hydratation, mais intervient dans l'établissement des résistances mécaniques finales. Les mécanismes d'hydratation du  $\text{C}_2\text{S}$  sont similaires à ceux du  $\text{C}_3\text{S}$ , à la différence qu'il n'existe pas dans le cas du  $\text{C}_2\text{S}$  de sursaturation par rapport à la portlandite et le CSH développés lors son hydratation a une morphologie voisine de celle du CSH issu de l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$ .

Dans le cas de cette étude nous nous intéressons plus particulièrement aux hydrates obtenus par hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$ .

#### I.C.2.2 HYDRATATION DES PHASES ALUMINATE

L'hydratation des phases aluminates mène à la formation d'ettringite  $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$  si la concentration du milieu en sulfate est suffisante :  $\text{C}_3\text{A} + 3(\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2) + 26\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$  .

Si maintenant la concentration en sulfate dans le milieu est insuffisante, on observe la formation de monosulfoaluminate ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) ou de phases aluminate de calcium ( $\text{C}_4\text{AH}_x$ ) à la place de l'ettringite. [13].

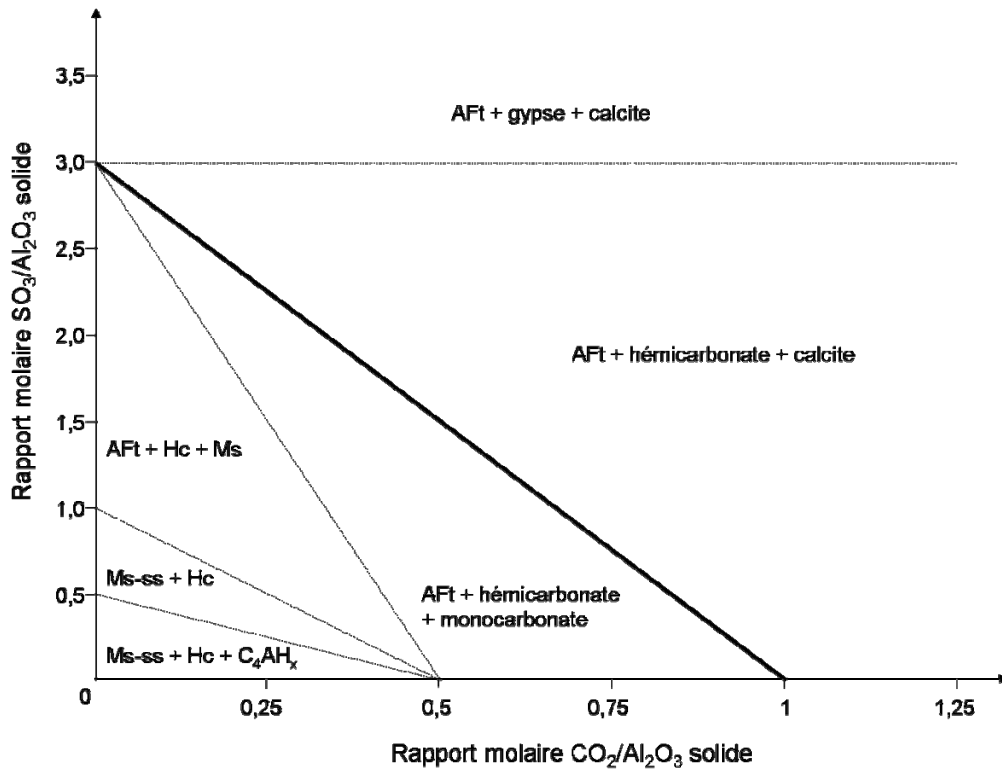


Figure 2 : Evolution des phases AFm en fonction des rapports  $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le solide, extrait de [13]

Dans ce diagramme obtenu à partir de calculs thermodynamiques, il n'est pas tenu compte des anions silicatés. Il en ressort que :

- Les phases AFt, monocarbonate, calcite et portlandite sont des phases présentant un grand domaine de stabilité dans les ciments contenant du calcaire.
- La phase  $\text{C}_4\text{AH}_x$  a un domaine d'existence limité : il ne se formera pas si le rapport initial  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieur à 0,5 et en présence de monocarbonate. La présence de  $\text{C}_4\text{AH}_x$  dans les ciments à long terme est donc peu probable.
- Une substitution significative des sulfates dans le monosulfoaluminate a lieu uniquement si le rapport initial  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur à 1. Dans les cas où ce rapport est supérieur à 1, la phase AFm formée présente la stoechiométrie du monosulfoaluminate, mais si la quantité de carbonates augmente ( $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,5$ ), le monosulfoaluminate n'est plus stable.
- $\text{C}_4\text{AH}_x$  est métastable : cette phase se décompose spontanément avec le temps en  $\text{C}_3\text{AH}_6$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Du sulfate de calcium (à différents états d'hydratation) est ajouté au mélange lors du broyage du ciment pour favoriser la formation d'ettringite. La prise du ciment dépend notamment de la

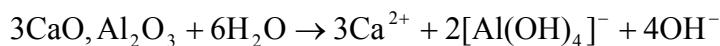


nature et de la quantité de sulfate de calcium introduite : gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ), hémihydrate ( $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), anhydrite naturelle ( $\text{CaSO}_4$ ). Leur vitesse de solubilisation est différente et joue donc un rôle important au niveau temps de prise du ciment et donc de son utilisation. Dans certaines conditions de rapports eau/ciment et/ou gypse/ciment, des phénomènes non souhaités peuvent se produire : fausse prise, prise rapide ou raidissement du matériau, qui empêchent l'ouvrabilité du ciment dans les minutes suivant l'hydratation et qui sont donc directement liées à l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$ . Dans ces deux cas, le phénomène est lié à la formation d'hydrates qui recouvrent les aiguilles d'ettringite : les  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  ou du gypse secondaire. Ces phénomènes sont généralement observés dans le cas des ciments sous-gypsés [1].

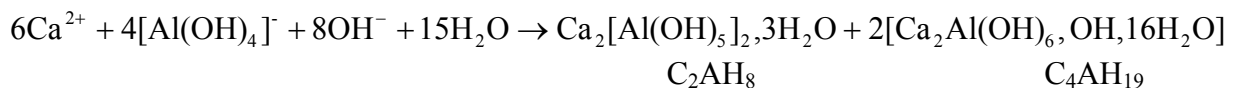
Le problème peut être simplifié en ne considérant deux cas de figure : l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  en absence ou en présence de gypse [1].

#### ➤ HYDRATATION DE $\text{C}_3\text{A}$ EN L'ABSENCE DE GYPSE

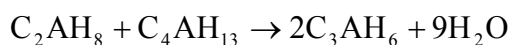
L'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  est basée sur un mécanisme de dissolution/reprécipitation. La première étape est une réaction entre la surface du grain solide et l'eau :



On arrive rapidement à la saturation de la solution en ions calcium et aluminate, et donc à la précipitation d'hydrate :



Ces composés présentent une structure lamellaire et une symétrie hexagonale. L'hydrate  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  peut évoluer en  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , de même structure et symétrie, par la perte de 6 molécules d'eau. Ces trois hydrates lamellaires sont thermodynamiquement instables vis-à-vis de l'hydrate cubique  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , et on observe donc un changement de symétrie des phases hexagonale en phase cubique :



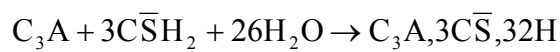
Les hydrates lamellaires de type  $\text{C}_4\text{AH}_x$  ont pour formule  $2[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6, (\text{OH}), x\text{H}_2\text{O}]$  où  $x = 6$  si l'hydrate est en équilibre avec la solution interstitielle ou une solution de composition appropriée, ou  $x = 3$ , voire 2 si l'humidité relative diminue. La maille est constituée de 6 feuillets de composition  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ , perpendiculaires à l'axe d'empilement,  $c$ . L'espace lamellaire est constitué d'espèces anioniques partiellement ordonnées, et les feuillets peuvent

être assimilés à des couches de type brucite distordue, composées d'un arrangement ordonné d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites cationiques [1].

La phase  $\text{C}_2\text{AH}_8$  présente une structure similaire à celle des phases  $\text{C}_4\text{AH}_x$  et la stœchiométrie  $\text{Ca}/\text{Al} = 1$  est obtenue car l'espèce anionique interfoliaire est  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

#### ➤ HYDRATATION DE $\text{C}_3\text{A}$ EN PRESENCE DE GYPSE

En raison de la rapidité avec laquelle le  $\text{C}_3\text{A}$  s'hydrate, l'ajout de gypse au clinker est nécessaire afin de réguler la prise. En présence d'eau, le gypse se dissout pour donner de l'ettringite en présence des ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{OH}^-$  :



gypse

ettringite

L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles de symétrie hexagonale, disposées autour des grains de  $\text{C}_3\text{A}$ , comme nous pouvons le voir sur l'image ci-dessous :

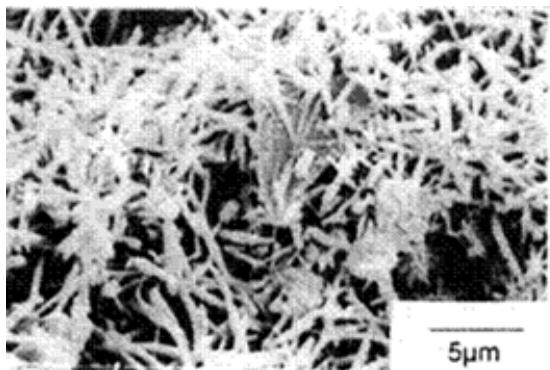
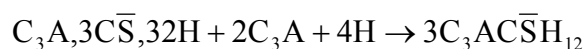


Figure 3 : Cristaux d'ettringite obtenue par SEM dans un ciment de type CEM-I, extraite de [3]

L'ettringite cristallise autour des grains anhydres dès les premières minutes de l'hydratation et est donc responsable de la diminution du volume poreux dans les premiers stades de l'hydratation.

Lorsque le gypse est totalement consommé, on observe une redissolution de l'ettringite qui devient ainsi une nouvelle source d'ions sulfates. En réagissant avec l'aluminate restant, ce phénomène est à l'origine de la formation du monosulfoaluminate de calcium :



ettringite

monosulfoaluminate de calcium

## ➤ LES PHASES AFM DANS LE CIMENT

La quantité de phases AFm dans les ciments est variable, mais est supérieure à 20 % dans les ciments alumineux.

La structure des phases AFm a été mise en évidence et passée en revue dans la littérature [14] [15, 16].

La structure détaillée des phases AFm et plus généralement des phases HDL est détaillée dans le paragraphe II Quelques éléments nécessaires à la compréhension de ce paragraphe sont donnés ici. Les phases AFm sont composées de feuillets de type brucitique ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) dans lesquels  $1/3$  des cations divalents  $\text{Ca}^{2+}$  est remplacé par des cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$ , conférant au feuillet une charge positive. Cette charge est alors compensée par la présence d'anions dans l'interfeuillet, ainsi que des molécules d'eau. Dans les ciments, l'espèce anionique dépend de la composition du ciment et de l'environnement dans lequel il se trouve. Ainsi dans un ciment Portland les anions de la phase AFm sont principalement les hydroxydes, les sulfates et les carbonates, alors que dans les ciments auquel du laitier a été ajouté, les anions intercalés sont de type alumino-silicates. Dans tous les cas, la présence d'ions chlorure empêche la formation de toute phase intercalée par d'autres anions.

L'intérêt va croissant pour les phases AFm dans les pâtes de ciment car leurs nature et stabilité est très sensible aux ions en solutions. Cependant, celles-ci sont apparues comme difficiles à caractériser, en raison de leur faible caractère cristallin, des différents types de phases existantes et de la variation de leur composition chimique.

Les phases AFm stables à 25 °C sont énumérées dans le tableau suivant [17-20]

**Tableau 4 : Condition de stabilité des différentes phases AFm**

Anion dans l'interfeuille	Formule	Nom	Stabilité à 25 °C, 1 bar
OH <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> A.Ca(OH) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	Hydroxy-AFm	Instable Se décompose en C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> et portlandite
OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>3</sub> A.Ca[(OH)(CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ].xH <sub>2</sub> O	Hemicarbonate	Stable
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>3</sub> A.CaCO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	Monocarbonate	Stable
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>3</sub> A.Ca SO <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O	Monosulfoaluminate	Calculées comme stable au dessus de 40 °C. En dessous, décomposition possible en AFt et C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
[AlSi(OH) <sub>8</sub> ]	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	Gehlenite, Strätlingite	Stable
Cl <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> A.CaCl.xH <sub>2</sub> O	Sel de Friedel	Stable

Ce tableau présente une vue simplifiée de la stabilité des différentes phases AFm. De plus, elle ne tient pas compte des effets cinétiques, comme par exemple ceux associés à la faible solubilité du gypse dans le ciment qui déstabilise temporairement la phase monosulfoaluminate en présence d'une importante concentration en ions OH<sup>-</sup> liée à un pH élevé, favorisant la formation de la phase hydroxy-AFm.

Dans les ciments, les carbonates sont introduits via différentes sources :

- Les sulfates alcalins présents dans le clinker sont en fait des solutions solides dans lesquelles une partie des sulfates est remplacées par des carbonates.
- Les carbonates apportés par l'air
- Les carbonates ajoutés sous forme de calcite dans le clinker
- Les carbonates présents en tant qu'impuretés dans le gypse

Si la concentration des carbonates en solution augmente, la phase hydroxy-AFm se transforme d'abord en hémicarbonate, puis en monocarbonate, et la stabilité du composé augmente avec l'intercalation des ions carbonates [19]. Il apparaît donc que dans le ciment certaines phases sont clairement instables et dépendent fortement de la présence des différents ions dans la

solution porale ; en particulier une faible concentration en carbonates suffit à déplacer l'équilibre hydroxy-AFm – hémi/monocarboaluminate vers les formes carbonatées.

### I.C.3 CONCLUSIONS

Les phases OH-AFm sont les premières à se former lors de l'hydratation du ciment. En effet, celles-ci n'existent que si les concentrations en espèces telles que les ions sulfates ou carbonates sont suffisamment faibles. Dans le cas contraire nous observons la formation de monosulfoaluminate et monocarbonate respectivement. D'autre part, pour éviter le passage de la phase lamellaire AFm, à la phase cubique, la katoïte  $C_3AH_6$ , un excès de calcium par rapport à l'aluminium est nécessaire. Les conditions très particulières de formation de la phase OH-AFm lors de l'hydratation du ciment rend sa présence minoritaire et passagère parmi les hydrates. Néanmoins, quand celle-ci se forme, les interactions dont elle est à l'origine avec les superplastifiants ne sont pas négligeables.

## I.D LES ADJUVANTS

### I.D.1 LES PRINCIPALES PROPRIETES DES MORTIERS ET BETONS

Les principales propriétés d'usage des mortiers et bétons sont leur ouvrabilité et leur résistance mécanique.

L'ouvrabilité d'un mortier/béton représente la facilité avec laquelle le matériau peut être mis en forme pour obtenir un matériau uniforme. Cette ouvrabilité dépend du rapport eau/ciment dans le matériau. Le problème de l'ouvrabilité se pose alors pour l'obtention des Bétons haute Performance (BHP). En effet, ces matériaux nécessitent des propriétés de résistance mécaniques supérieures aux bétons classiques ce qui signifie une densité du matériau plus importante. Ceci implique que le rapport eau/ciment dans le matériau doit être diminuée (l'eau est à l'origine de la porosité), et celui-ci perd alors son ouvrabilité. Une solution à ce problème consiste en l'ajout de superplastifiants au matériau cimentaire. Les superplastifiants sont donc des éléments ajoutés au béton dans le but d'en améliorer les propriétés, mais ne sont pas les seuls additifs possibles. Les paragraphes ci-dessous récapitulent les différents types d'additifs, dont les superplastifiants.

## I.D.2 LES DIFFERENTS ADJUVANTS

Le mode d'action de ces composés sur la pâte de ciment n'est pas encore bien connu. Néanmoins les adjuvants peuvent être classés en différentes catégories, en fonction des modifications que leur ajout entraîne :

### I.D.2.1 ADJUVANTS MODIFIANT LA PRISE DU CIMENT

Il s'agit des accélérateurs/retardateurs de prise ou de durcissement qui ont pour but de modifier le temps de début et/ou de fin de prise. Les produits les plus couramment utilisés sont le chlorure et le nitrate de calcium pour les accélérateurs, et les sucres, acides carboxyliques ou lignosulfonates pour les retardateurs de prise.

### I.D.2.2 ADJUVANTS MODIFIANT LA PERMEABILITE DU BETON

Ces adjuvants, dits hydrofuges modifient à la fois l'adsorption capillaire et le transport hydrique dans un béton saturé. Ce sont des composés insolubles dans l'eau tels que des savons naphthaléniques ou des silicones.

### I.D.2.3 ADJUVANTS AMELIORANT LA RESISTANCE AU GEL DU BETON DURCI

Ce sont des entraîneurs d'air qui permettent d'éviter les contraintes internes induites par les cycles gel-dégel, menant à l'écaillage ou l'éclatement du matériau. Ils agissent par la formation et la répartition homogène de microbulles d'air au sein du matériau. Ce sont en général des huiles minérales sulfonées ou végétales, ou des résines naturelles, ou encore des tensioactifs.

### I.D.2.4 ADJUVANTS AMELIORANT LA MISE EN PLACE DU BETON

Deux types de composés sont distinguables : les réducteurs d'eau ou plastifiants d'une part, et les fluidifiants ou superplastifiants d'autre part. Les premiers de ces composés permettent de donner une ouvrabilité au béton en maintenant une faible teneur en eau dans le matériau. Les

sels hydrocarboxyliques et les polymères hydroxylés sont couramment utilisés. Les seconds composés sont à l'origine des mêmes modifications de la pâte de ciment que les précédents, mais leurs effets amplifient les phénomènes. Ce sont généralement des polymères de synthèse, tels que de la mélamine sulfonée, du formaldéhyde, des lignosulfonates de calcium ou de sodium modifiés...

#### I.D.2.5 ADJUVANTS POUR INJECTION DES GAINES D'OUVRAGE DE BETON PRECONTRAINTS

Ils sont ajoutés aux coulis et mortiers d'injection dans le but d'éviter les phénomènes de décantation et d'augmenter leur fluidité. Ce sont généralement des composés de type plastifiants et peuvent contenir des agents entraînant un dégagement de gaz (hydrogène ou azote).

#### I.D.2.6 ADJUVANTS ASSURANT UNE PROTECTION DU BETON CONTRE LA DESSICATION AU JEUNE AGE

Ces produits sont ajoutés par pulvérisation à la surface du matériau mis en forme. Ils créent ainsi un film protecteur empêchant l'évaporation de l'eau contenue dans le béton et permettant donc le durcissement du matériau dans de meilleures conditions. Ce sont essentiellement des résines en solution.

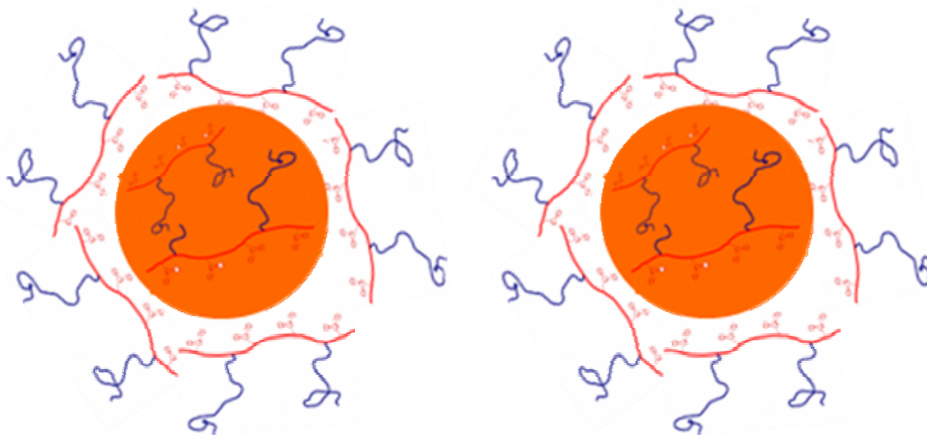
#### I.D.3 LES FLUIDIFIANTS ET SUPERPLASTIFIANTS

Les fluidifiants sont des « adjuvants qui, introduits dans le béton, mortier ou coulis peu avant sa mise en œuvre, ont pour fonction principale de provoquer, sans ségrégation, un accroissement important de l'ouvrabilité du mélange » (NF P18 – 103, juin 1981). Les trois utilisations possibles des fluidifiants sont : [21]

- L'augmentation de la fluidification sans modification de la teneur en eau
- La diminution de la quantité d'eau sans modification de la fluidité
- La combinaison des deux effets

### I.D.3.1 PRODUITS DE BASE DES FLUIDIFIANTS ET SUPERPLASTIFIANTS

Les groupements réactifs des premiers superplastifiants étaient des motifs de type acide sulfoniques, et les lignosulfonates étaient couramment utilisés. Leur mécanisme de dispersion des particules est basé sur le phénomène de répulsion électrostatique entre les surfaces sur lesquelles s'adsorbent les polymères. De nouveaux produits, de type polycarboxylates (PC) permettent d'obtenir de meilleurs résultats en termes de dispersion. Ces polymères présentent une structure en peigne, avec une chaîne principale chargée négativement en raison de la présence de groupements carboxyliques, totalement déprotonés au pH de la solution interstitielle dans les ciments ( $-\text{COO}^-$ ), et des greffons de type PEO (PolyEthylène Oxyde), non chargés, de taille variable (entre quelque dizaine et une centaine de motifs de répétition [22, 23]). Ainsi, ces polymères peuvent se fixer électrostatiquement à la surface des particules de ciment grâce à leur chaîne principale et engendrer une répulsion stérique des particules par répulsion entre les greffons de polymères adsorbés sur des particules différentes. Ainsi, en plus des répulsions électrostatiques, la répulsion stérique des particules permet une meilleure dispersion des particules du ciment, ainsi que le représente la figure ci-dessous :



**Figure 4 : Schéma de principe de répulsion stérique des particules de ciment par l'interaction des chaînes de PCP-PEO**

La quantité de polymère à ajouter est donc plus faible lorsque l'on compare les polycarboxylates et les autres polymères (lignosulfonates, naphthalène sulfonates...) [24, 25]. Les polymères de type polycarboxylates sont particulièrement intéressants car il est possible d'introduire un grand nombre de molécules par greffage sur le squelette d'acide polycarboxylique et ainsi de modifier les propriétés du polymère [25]. Dans ce cadre, les



polycarboxylates greffés avec des chaînes polyéthylène oxyde (PEO) sont parmi les plus performants en terme de dispersion des particules et permettent donc de pouvoir diminuer le rapport eau/ciment à l'origine d'une porosité élevée du ciment et donc de la fragilité du béton. D'autre part, il est possible de gérer le retard d'hydratation engendré par la présence de superplastifiants puisque dans le cas des polycarboxylates greffés PEO, celui-ci évolue presque linéairement avec la quantité de groupement  $\text{COO}^-$  introduits dans le système[24]. La variation du taux de greffage sur la chaîne principale peut donc être un moyen de réguler le temps de prise.

Les polycarboxylates greffés PEO semblent donc performants pour améliorer la mise en œuvre du ciment durant son hydratation, sans pour autant diminuer les propriétés mécaniques de celui-ci dans le temps. Néanmoins, l'adsorption des PC-PEO à la surface des grains de ciment, à l'origine de leur individualisation, n'est pas la seule possibilité d'interaction entre les PC-PEO et les hydrates de ciment.

#### I.D.3.2 INTERACTIONS CIMENT/SUPERPLASTIFIANT

Différents types de comportement des superplastifiants peuvent être envisagés, en plus de l'adsorption sur les particules de ciment [26] : une partie des polymères peut tout d'abord être consommée par intercalation dans un hydrate, coprécipitation ou micellation, ce qui correspond à la formation d'une phase organo-minérale. Enfin, une fraction du polymère en excès reste en solution.

L'étude de l'adsorption de polymères de type PCP a été étudiée sur le gypse par Neuville dans sa thèse [27]. Il en ressort que le mécanisme de sorption est basée sur l'interaction entre les PCP et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  d'une des faces des cristaux de gypse en raison de leur capacité à complexer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec les groupements carboxylate de la chaîne principale. Les mesures de pression osmotique et de potentiel dzêta prouvent que dans ce cas, les répulsions stériques sont à l'origine de la dispersion des particules. La couche de polymère adsorbée mesure entre 2 et 5 nm.

D'autre part, dans sa thèse, David Platel présente l'impact de la structure des polymères PCP-PEO sur les propriétés du ciment : plus les greffons sont courts et rares, plus la quantité de polymère adsorbée est importante. De ce fait, sa viscosité diminue et son temps de prise augmente, et donc la structuration de la pâte de ciment est plus lente [22]. Ces résultats sont corroborés par l'étude menée par Zingg [28] concernant l'interaction entre des superplastifiants de type PCP et des ciments contenant plusieurs teneurs en  $\text{C}_3\text{A}$ . Il montre de plus que la

quantité de  $C_3A$  initiale dans le ciment influe sur la quantité de superplastifiants à ajouter, ce qui implique que les phases obtenues par hydratation du  $C_3A$  jouent un rôle important dans la consommation des superplastifiants au début de l'hydratation. Ses résultats tendent à prouver que la consommation des superplastifiants est liée à son adsorption sur l'ettringite, présente en grande quantité.

Néanmoins, Valérie Fernon montre dans sa thèse la capacité de superplastifiants (lignosulfonates) à s'intercaler dans les phases AFm du ciment, pures, c'est-à-dire synthétisées à partir de d'hydroxydes de calcium et d'aluminium. Plank a lui travaillé sur l'hydratation de  $C_3A$  en présence de PCP-PEO, dans des rapports massiques polymère/ $C_3A$  bien supérieurs aux quantités présentes dans les ciments (1,6 dans son étude). Il en ressort que des phases lamellaires intercalées par des polymères sont observables au microscope électronique à transmission, et que des distances basales de 2 à 4 nm sont mesurées par DRX, en fonction de la longueur des greffons [29].

A partir de ces données, le but de notre étude est de mettre en évidence et de comprendre la formation éventuelle de phases organo-minérales à partir de polymères de types PCP-PEO et de la phase AFm des ciments. Les phases AFm ( $C_4AH_x$ ) appartiennent au groupe des Hydroxydes Doubles Lamellaires. La composition chimique de ces phases leur confère une structure et des propriétés particulières, décrites dans le paragraphe suivant.

## II Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Les phases AFm appartiennent à la famille des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). Ce sont des composés hydroxylés, existant en tant que composés minéraux, mais pouvant également être synthétisés.

Les HDL sont caractérisés par un empilement de feuillets cationiques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite, hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ , dans laquelle une partie des ions divalents (pouvant être de nature différente du Mg) a été aléatoirement substituée par des ions trivalents, conférant ainsi au plan d'octaèdres une charge positive. On notera cependant que Taylor[30] et Serna[31] ont mis en évidence des cas de répartition ordonnée des cations di- et trivalents. Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type  $M(OH)_6$ , où M est un cation divalent ou trivalent. Ces octaèdres sont liés entre eux par les arrêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. La présence d'espèces anioniques dans l'interfeuille permet de compenser la charge des feuillets, et le nombre de molécules d'eau dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [1].

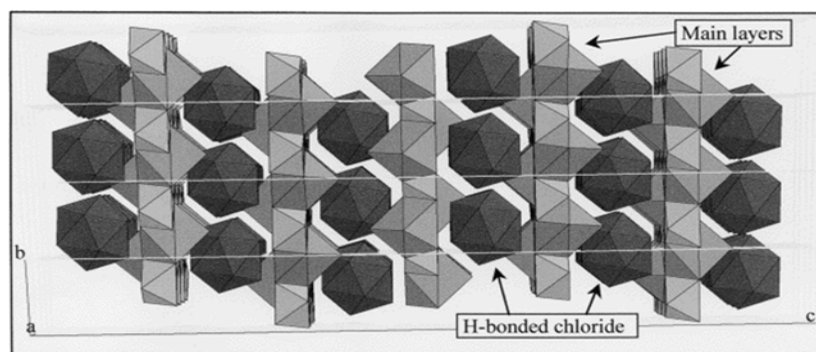


Figure 5 : Structure d'une AFm : le sel de Friedel [34]

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques on définit le composé par la formule suivante :  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-x/m.nH_2O}]^{x-}$ , où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  sont respectivement les cations di- et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire. Pour les composés naturels, le rapport  $M^{II}/M^{III}$  est généralement proche de 3, et on trouve  $x = [M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}])$ , taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives

des cations di- et trivalents peuvent varier et  $x$  prend généralement des valeurs comprises entre 0,2 et 0,33 [1, 32].

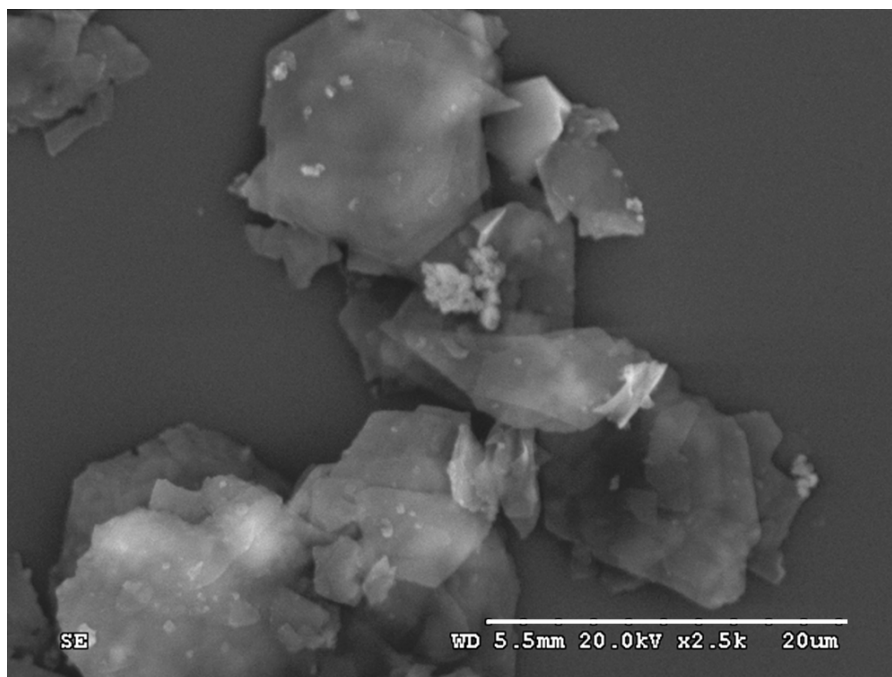
Les HDL diffèrent par leur composition chimique et on trouve un nombre important de composés, en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents. Les principaux cations composants des HDL sont  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $La^{3+}$  [33]. D'autre part, les espèces anioniques présentes dans l'interfeuillet sont échangeables et contribuent également à la diversité des composés HDL.

## II.A LES COMPOSES DE TYPE AFM

### II.A.1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les phase AFm sont des produits d'hydratation du ciment correspondant aux aluminates calciques hydratés, dont la formule générale est  $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6].X.nH_2O$ .  $X$  correspond à un anion monovalent ou à un demi anion divalent, permettant l'électroneutralité du solide. Dans les ciments, l'élément Fe est présent et peut substituer une partie des ions Al de la phases AFm. Dans notre étude, nous considérerons que les impuretés ne sont pas présentes et la formule de notre composé devient alors  $[Ca_2Al(OH)_6].X.nH_2O$ . Ces composés peuvent également être formulés de la façon suivante :  $3CaO.Al_2O_3.CaX_2.(6+m)H_2O$ .

La famille des composés de type AFm présente une symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale, et leur structure est basée sur celle de la brucite, de type  $CdI_2$ . Elles apparaissent comme des plaquettes fines hexagonales comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous :



**Figure 6 : Image MEB de la phase OH-AFm synthétisée par coprécipitation d'hydroxydes de calcium et d'aluminium**

Leur structure est lamellaire comme pour tous les composés de type HDL. Dans les composés de type AFm, le rapport Ca/Al est défini égal à 2 et la répartition des différents cations ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ) dans les feuillets est ordonnée. Cette substitution entraîne plusieurs conséquences sur la structure du composé :

- Une distorsion des feuillets du fait de la grande différence de taille des cations mis en jeu ( $r_{\text{Ca}} = 0,99 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Al}} = 0,51 \text{ \AA}$ ) ; les atomes de calcium se trouvent décalés d'environ  $0,5 \text{ \AA}$  du plan défini par les  $\text{Al}^{3+}$ , parfaitement au centre de l'octaèdre.
- L'apparition d'une charge positive au sein des feuillets, chaque fois qu'un  $\text{Al}^{3+}$  remplace un  $\text{Ca}^{2+}$  ; il est alors nécessaire de compenser ces charges positives :
- L'écartement des feuillets cationiques, du à l'intercalation d'espèces anioniques, permettant l'insertion de molécules d'eau dans la structure.

Les atomes d'aluminium dans les feuillets sont au centre des sites octaédriques, entourés de six groupes hydroxyle, alors que les atomes de calcium sont éloignés de leur position centrale au sein des octaèdres et peuvent donc se rapprocher d'un septième atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau de l'interfeuillelet : chaque atome de calcium est lié à une molécule d'eau interfoliaire. On obtient alors la composition suivante pour les feuillets :  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ . Cette structure de feuillet est quasiment invariante dans le cas des phases HDL.

L'épaisseur entre les feuillets, et donc la distance basale des composés, définie comme la distance de répétition de l'empilement  $d_0$ , dépend du type d'anion intercalé et de la quantité d'eau. L'espacement entre les feuillets est donc fortement sensible à l'humidité relative. La maille de ces composés de symétrie hexagonale est alors définie par deux distances :  $a$ , dans le plan  $(x,y)$ , perpendiculaire à l'axe d'empilement et  $d_0$  selon l'axe d'empilement  $z$ . Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à cette distance, caractéristique de la distance interfoliaire. Selon l'anion intercalé, le degré de symétrie peut varier, de la symétrie triclinique à la symétrie rhomboédrique. De même,  $d_0$  varie. Le tableau 5 ci-dessous présente les différentes valeurs de  $d_0$  en fonction de l'espèce anionique et de la quantité d'eau interfoliaire pour les AFm les plus couramment rencontrés.

**Tableau 5 : Récapitulatif des distances interfoliaires déterminées pour les composés AFm les plus courants**

Phase	Distance basale $d_0$ (Å)	Contenu de l'espace interfoliaire
$C_4AH_{19}$	10,68	$OH^-$ , 6 $H_2O$
$C_4AH_{13}$	7,94	$OH^-$ , 3 $H_2O$
$C_3A.CaSO_4.H_{12}$	8,93	$\frac{1}{2} SO_4$ , $H_2O$
$C_3A.CaCl_2.H_{10}$	7,88	$Cl^-$
$C_3A.CaCO_3.H_{11}$	7,56	$\frac{1}{2} CO_3^{2-}$ , $\frac{1}{2} H_2O$
$C_3A.1/2CaCO_3.1/2Ca(OH)_2.H_{12}$	8,20	$\frac{1}{4} CO_3^{2-}$ , $\frac{1}{2} OH^-$ , $H_2O$

## II.A.2 DIFFERENTS ETATS D'HYDRATATION DES PHASES AFM

L'aluminate calcique en équilibre avec sa solution mère est le  $C_4AH_{19}$ , alors que le produit stable hors de sa solution mère est le  $C_4AH_{13}$ . Ce dernier est obtenu simplement à partir du  $C_4AH_{19}$  par la perte de 6 molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. On trouve alors dans ce composé 7  $H_2O$  sous forme de groupement hydroxyle, et 6  $H_2O$  plus ou moins fortement liés aux feuillets. Les hydrates  $C_4AH_7$  et  $C_4AH_{11}$  existent aussi, et nous pouvons donc en déduire que dans l'hydrate  $C_4AH_{19}$ , si nous ne considérons pas les 7  $H_2O$  sous forme d'hydroxyde, 6  $H_2O$  ne sont pas liées (passage de  $C_4AH_{19}$  à  $C_4AH_{13}$ ), 2 le sont faiblement (passage de  $C_4AH_{13}$  à  $C_4AH_{11}$ ) et les 4 restantes le sont fortement ( $C_4AH_{11}$  à  $C_4AH_7$ ).

En résumé, la déshydratation des phases  $C_4AH_x$  est un phénomène réversible, dépendant du taux d'humidité de l'environnement dans lequel se trouve la phase.

Le tableau ci-dessous résume les différents états d'hydratation et leur conditions d'obtention [2] :

**Tableau 6 : Différents états d'hydratation des phases  $C_4AH_x$**

Composé	Conditions d'humidité	Distance basale (Å)
$C_4AH_{19}$	HR > 88 %, 25 °C	10,68
$C_4AH_{13}$	HR > 88 %, 25 °C 81 % > HR > 11 %, 25 °C	7,9
$C_4AH_{11}$	Sous $CaCl_2$ , 25 °C 50 – 90 °C	7,4
$C_4AH_7$	Sous $P_2O_5$ , 25 °C 110 – 120 °C	7,2

Les phases AFm présentent donc des caractéristiques différentes en fonction de leur composition chimique (espèce anionique interfoliaire) ou de leur état d'hydratation. De plus, leur stabilité dépend de leur nature, leur environnement. Ceci est particulièrement vrai pour la phase intercalée par des anions  $-OH^-$ . Les voies de synthèse pour ces composés sont donc très précises et sont décrites dans le paragraphe ci-dessous.

## II.B SYNTHÈSE D'HDL

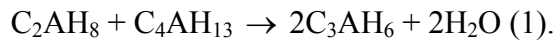
Plusieurs modes de synthèse des phases de types HDL existent dans la littérature. Ceux-ci sont présentés dans ce paragraphe. En ce qui concerne les phases  $C_4AH_x$ , elles précipitent en milieu basique. Ceci est d'autant plus vrai que, pour former la phase hydroxylée, les seuls anions qui doivent être présent sont les  $OH^-$ .

### II.B.1 PRÉCIPITATION DES HDL DE TYPE $C_4AH_x$ .

La synthèse des HDL de type  $C_4AH_x$  peut se faire selon les procédés suivants :

La formation de tels composés est observée dans les premiers temps de l'hydratation de  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ) [1, 34], sous la forme de  $C_4AH_{19}$  ( $[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot 19H_2O$ ), puis  $C_4AH_{13}$

( $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) par déshydratation, mais sont thermodynamiquement instables et se transforment sous l'effet de la chaleur d'hydratation en une phase de symétrie cubique, la katoite,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  selon :



Il semble que le système d'hydrates obtenu par ce biais soit réellement complexe. On trouve néanmoins des synthèses basées sur l'hydratation ou le processus de dissolution–reprécipitation de mélanges stœchiométriques d'anhydres. Suivant la nature du produit que l'on souhaite obtenir, la synthèse peut avoir lieu dans des conditions hydrothermales ou non. En effet, des synthèses hydrothermales semblent adéquates pour l'obtention de monocristaux [35, Renaudin, 1999 #72], alors que l'obtention de poudres ne nécessite pas de telles conditions.

Un second ensemble de modes de synthèse consiste à faire précipiter en milieu alcalin des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  avec des ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$ . Dans ce cas, on distingue la synthèse par réaction entre  $\text{CaO}$  et une solution d'aluminate et par réaction entre un sel de calcium et un sel d'aluminium (chlorure ou nitrate, principalement).

Dans tous les cas, il est nécessaire d'effectuer les synthèses, lavages et séchages sous Ar ou  $\text{N}_2$  afin d'éviter toute contamination du produit par le  $\text{CO}_2$  de l'air, et d'utiliser de l'eau décarbonatée et déionisée.

## II.B.1.1 SYNTHÈSE A PARTIR DE PHASES ANHYDRES

### ➤ HYDRATATION D'ALUMINATES DE CALCIUM DANS LES CONDITIONS NORMALES DE TEMPERATURE ET DE PRESSION.

La bibliographie concernant les synthèses de poudres monophasées d'HDL intercalés par des anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) est assez homogène. Il s'agit de faire un mélange de phases anhydres puis de l'hydrater. Quelques différences de protocole existent cependant. Glasser *et al*, Kuzel et Pöllmann, Renaudin, et Carazeanu *et al* (respectivement [36], [37], [35], [38]) proposent l'hydratation de  $\text{C}_3\text{A}$  et du sel d'intérêt par un excès d'eau décarbonatée. La température est maintenue inférieure à  $25^\circ\text{C}$ , mais l'augmentation de la taille des cristaux semble favorisée par des températures de l'ordre de  $5^\circ\text{C}$  [36]. Les rapports eau/solide diffèrent ([36], [37], [35], [16]). Bonavetti [39] propose une synthèse basée sur l'hydratation d'un mélange stœchiométrique d'anhydres, obtenu par calcination à  $800^\circ\text{C}$  d'un mélange de  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tel que  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ ) pendant 10h, puis à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 20 h, auquel on ajoute le sel de calcium d'intérêt (ici  $\text{CaSO}_4$ ), par l'ajout d'une solution de chaux saturée jusqu'à obtenir



un ratio eau/solide de 1. Pour avoir une réaction quantitative, il est nécessaire de laisser l'hydratation se faire pendant au moins un mois.

Le phénomène de dissolution-reprécipitation se fait de la façon suivante : un excès d'eau est ajouté aux composés anhydres, entraînant leur dissolution, puis le mélange est laissé sous flux d'azote, et il y a donc évaporation naturelle de l'eau ; les phases  $C_4AH_x$  précipitent alors.

➤ SYNTHÈSE HYDROTHERMALE : FORMATION DE MONOCRISTAUX [35] [16]

L'obtention de monocristaux est favorisée par une synthèse dans des conditions hydrothermales. Les oxydes ( $CaO$  et  $Al(OH)_3$ ) et le sel de calcium d'intérêt, mélangés à de l'eau décarbonatée (eau/solide= 2) sont introduits dans une capsule en argent (100mm de long, 5mm de diamètre, et 0,5mm d'épaisseur). La capsule est alors placée dans un four en autoclave, à  $100^\circ C$  et 2 kbar pendant un mois. Le mélange eau+réactifs se trouve dans la partie chaude du four, et la cristallisation se situe dans la partie froide. Après la synthèse, les capsules sont ouvertes en boîte à gant.

Rmq [35] :

- La capsule est fermée par soudure. Celle-ci doit avoir lieu sous atmosphère inerte, sinon, il y a formation d'un oxyde d'argent poreux, et le système n'est alors plus étanche.
- La température influe sur la morphologie des composés obtenus : à  $100^\circ C$  les composés sont organisés alors que si la synthèse se fait à  $120^\circ C$ , on obtient des composés désordonnés.

## II.B.1.2 PRECIPITATION PAR REACTION ENTRE LES OXYDES DE CALCIUM ET D'ALUMINIUM [1, 15]

La précipitation des hydrates de type  $C_4AH_x$  nécessite que le rapport Ca/Al soit supérieur à 2. L'excès de chaux permet d'une part de maintenir le pH aux alentours de 12 durant toute la synthèse et d'autre part de stabiliser l'hydrate  $C_4AH_{13}$  : un excès de chaux suffisant évite la formation du composé  $C_2AH_8$  par sursaturation locale, et la réaction (1) ne peut pas avoir lieu. Par ailleurs, la croissance des cristaux est favorisée par une température inférieure à  $5^\circ C$  [1, 15], mais il est impératif d'effectuer les synthèses à moins de  $25^\circ C$  pour éviter la formation d'hydroxyde d'aluminium et d'aluminate hydraté cubique  $C_3AH_6$ . De ce fait, comme le précise Renaudin [35], il est nécessaire d'hydrater la chaux vive 24h avant l'introduction de l'oxyde

d'aluminium, puisque l'hydratation de CaO est exothermique et défavoriserait alors la formation de la phase  $C_4AH_x$ .

Trois modes opératoires sont décrits par V. Fernon et C. Vernet :

- L'addition de  $NaAlO_2$  (environ 600 mL/h) dans une solution de chaux saturée à 20°C sous  $N_2$  avec  $Ca/Al \approx 3$ .
- L'introduction simultanée de la solution de chaux et de  $NaAlO_2$  (500 mL/h) dans le réacteur, à 20°C sous  $N_2$  avec  $Ca/Al \approx 3$ .
- Le mélange à 5°C des solutions de chaux et d'aluminate (préalablement refroidies), sous flux de  $N_2$  ou Ar avec un rapport  $Ca/Al = 4$ .

Buttler et *al* [15] proposent d'autres procédures : de petits cristaux assez purs sont obtenus par l'ajout d'un excès de CaO à une solution supersaturée d'aluminate de calcium (telle que  $CaO/Al_2O_3 = 1$ ). Des cristaux plus gros ont été obtenus par l'hydratation d'alumine avec une solution de chaux à la limite de concentration à 5°C, mais la synthèse donnant les cristaux de la taille la plus importante consiste à introduire un mélange  $CaO.2Al_2O_3$  dans une solution de chaux à la limite de la saturation, et de laisser le système 200 jours à 5°C.

### II.B.1.3 REACTION ENTRE SELS DE CALCIUM ET D'ALUMINIUM.

Les sels (rapport  $Ca/Al$ ) = 2 sont introduits goutte à goutte dans une solution de  $Na(OH)$ ,  $Na(NO_3)$ [32, 33, 40-43] ou dans un mélange eau-éthanol de rapport 2:3 [44, 45]. Les solutions sont alors laissées 24h sous forte agitation à 65°C dans la majorité des synthèses ou à 80°C [32], avant de séparer le précipité obtenu de la solution surnageante.

Dans ces conditions, le pH des suspensions varie entre 9 et 11,5, et le composé obtenu contient les anions compensateurs  $NO_3^{2-}$ .

### II.B.2 SEPARATION DES PHASES ET SECHAGE.

Après au moins 24h d'agitation, les solides sont séparés de la solution surnageante par centrifugation [33, 43-49] ou filtration (0,22 $\mu$ m ou 0,45 $\mu$ m) [32, 40, 42, 50], lavés à l'eau déionisée, parfois suivie d'un lavage à l'acétone[32, 40] (Rmq : toujours après une filtration).

Les précipités obtenus sont ensuite séchés. Les protocoles de séchage sont très variables (sous vide et/ou à température ambiante ou à 40 °C, 65 °C, 100 °C, ou en présence d'une solution saturée de CaCl<sub>2</sub> [15]).

## II.C PROPRIETES D'INTERCALATION

L'insertion de molécules organiques et/ou de polymères dans des phases de type HDL est traitée dans la littérature. Les expériences d'intercalation de molécules organiques dans une phase HDL consistent à étendre le principe d'échange anionique caractéristique de ces phases à des ions organiques. On considère alors qu'une molécule ou un cluster anionique peut jouer le rôle de contre ions. Il devient alors possible d'intercaler des molécules portant des groupements sulfonate, phosphonate ou carboxylate par échange avec les ions hydroxy de l'interfeuillet minéral [32-34, 51-53]. Néanmoins, si les processus menant à des phases organo-minérales sont bien compris dans le cas de molécules organiques, les études concernant l'interaction entre HDL et des polymères montrent que la nature de ces interactions reste mal connue.

L'intérêt pour l'intercalation de molécules entre les feuillets des hydroxydes doubles lamellaires est lié à la diversité des applications possibles pour les composés formés. En effet, on trouve dès les années 80 l'intercalation de molécules organiques ou de clusters organo-métalliques en vue d'applications liées à la catalyse et il devient alors nécessaire d'optimiser les voies de synthèse de sorte à obtenir des composés de structure contrôlée. On trouve donc des méthodes d'intercalations liées à l'échange ionique entre les espèces de l'espace interfoliaire : les phases HDL formées sont remises dans une solution concentrée en molécules organiques. Les conditions expérimentales (température...) varient en fonction du composé minéral et des molécules à intercaler, et on obtient ainsi le composé organo-minéral. Dans tous les cas, en raison de la grande stabilité des phases HDL carbonatées, il est nécessaire de s'affranchir de l'intercalation des ions carbonates, provenant de l'air. Une méthode couramment utilisée consiste à déshydroxyler le composé par un traitement en température (environ 500-800 °C) afin d'obtenir l'oxyde mixte, homologue de la phase HDL puis à intercaler le composé calciné en le plongeant dans la solution concentrée en molécules à intercaler [54]. Cette voie de synthèse est rendue possible par l'effet mémoire des composés HDL. Cependant, l'intercalation de grosse molécules et à fortiori de polymères entre les feuillets de phases de type HDL reste difficilement réalisable : en effet, il apparaît que, contrairement au

cas des argiles qui peuvent être facilement exfoliées afin de laisser rentrer de grosses molécules, les HDL, qui présentent une densité de charge plus importante (entre 2,5 et 4 nm<sup>2</sup>/charge) [41], sont moins favorables à l'espacement des feuillets. Afin de faciliter l'intercalation, on trouve différentes méthodes : la première consiste à pré-intercaler la phase HDL avec une molécule de taille moins importante qui agira comme espaceur ou qui permettra la délamination des feuillets, tels le dodécylsulfate [55]. De plus, l'intercalation des polymères est également rendue possible via un processus de polymérisation in situ.

L'intercalation de polymère dans les phases HDL peut avoir lieu dans différentes conditions. On distingue deux catégories de voie de synthèse pour obtenir des nanocomposites polymère-HDL : les voies de synthèse in-situ et l'échange ionique en solution.

## II.C.1 METHODES DE SYNTHESE IN-SITU DE COMPOSITES HDL/POLYMERE

### II.C.1.1 CONSTRUCTION DU COMPOSITE AUTOUR DU POLYMERE : INTERCALATION

#### DIRECTE

Par cette méthode la phase HDL est précipitée dans une solution contenant le polymère et la chaînes de polymères s'intercalent ainsi pendant la construction de la phase HDL. La méthode utilisée pour cette voie de synthèse consiste généralement à dissoudre les sels de métaux dans une solution de polymère, puis à induire la précipitation des sels pour former la phase HDL. Messersmith et Stupp réalisent de cette façon l'intercalation de l'alcool poly(vinyl) (PVA) dans une phase HDL Ca-Al [56]. Pour cette synthèse, le PVA est dissout dans une solution contenant Ca(OH)<sub>2</sub> à laquelle on ajoute une solution contenant les hydroxydes de calcium et d'aluminium. Cette expérience tend à montrer que le PVA favorise la nucléation et la croissance des phases HDL. Oriakhi et al. [42] ont pu intercaler de l'acide poly(acrylique), du poly(vinyl sulfonate) et du poly(styrène sulfonate) dans des HDL de type M<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>x+</sup> (ou M est Mg, Ca, Co) et Zn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>x+</sup> (ou M est Al ou Cr), en précipitant la phase HDL par augmentation du pH d'une solution contenant le mélange des sels de nitrate des différents métaux et le polymère dissout. On trouve ainsi de nombreux exemples de préparation d'HDL intercalés par intercalation directe du polymère dans le cas des HDL de type Mg/Al : intercalation de poly(styrène sulfate) [57], poly(vinyl sulfonate) [58], poly(aspartate) et poly(ethylene glycol) [59].

## II.C.1.2 POLYMERISATION IN SITU

La polymérisation in-situ est la méthode la plus couramment référencée pour l'intercalation de polymères dans les phases HDL. Cette technique se fait en solution, principalement en milieu aqueux. Le principe repose sur l'intercalation du monomère dans la phase HDL préformée, puis à la polymérisation dans l'espace interfoliaire à la suite d'une excitation par un apport de chaleur [58, 59] [60], un réactif chimique [61] ou une radiation lumineuse. La première étape d'intercalation du monomère consiste en général à un échange ionique entre les ions de phase HDL et les monomères. Ceci nécessite la dispersion de la phase HDL en milieu aqueux [43]. Le mélange est mis sous agitation et légèrement chauffé pendant plusieurs heures. Afin que l'échange ionique ait lieu, il est nécessaire que les monomères présentent une fonctionnalité favorable à la stabilisation de la structure intercalée par les monomères, notamment en compensant les charges positives du feuillet minéral. On trouve par exemple l'intercalation d'ions acrylate et de sulfonate d'acryloamidométhylpropane dans des phases HDL de type Mg-Al, par échange ionique avec les  $\text{Cl}^-$  ou les  $\text{NO}_3^{2-}$  initialement présents [61]. Ces matériaux hybrides sont ensuite placés dans une solution de monomères neutralisée par la présence d'alcalins et la polymérisation est induite par la présence d'un initiateur. D'autre part, Isupov et al. ont travaillé sur l'intercalation puis la polymérisation in-situ de plusieurs isomères d'anions aminobenzoate dans des phase HDL Li-Al [62].

La méthode la plus communément utilisée pour obtenir les phases monomères-HDL est la synthèse par coprécipitation des ions métalliques en présence de monomères dissous. Pour cette voie de synthèse, comme dans les cas précédents, il est nécessaire de minimiser les interactions avec les  $\text{CO}_3^{2-}$ , et les mélanges sont le plus souvent, protégés de l'air par un flux d'azote. On peut citer comme exemple l'intercalation puis la polymérisation d'amido acide dans des HDL de type Mg-Al [58], de sulfonate de styrène dans des phases de type Ca-Al et Zn-Al [48, 50] et de méthacrylate de sulfopropyle dans des HDL Zn-Al [63]...

Une autre possibilité pour permettre l'intercalation des monomères consiste à utiliser l'effet mémoire des phases HDL : on calcine la phase HDL puis on la réhydrate dans une solution de monomères dissous. L'étape de polymérisation est ensuite appliquée de même que précédemment.

Enfin, des monomères moins favorables à l'intercalation peuvent être introduits dans l'espace interfoliaire grâce à l'utilisation d'espaceurs qui permettent d'augmenter l'espace interfoliaire avant l'entrée du monomère. Dans ce cas, les monomères peuvent interagir avec les HDL « espacés ». Ainsi, Wang et al. intercalent des monomères de méthacrylate de méthyle dans un

HDL de type Mg-Al espacé par du 10-undecenoate (obtenu par la voie de coprécipitation) [64] en l'introduisant sous agitation dans une solution de monomères dissous ; la polymérisation est ensuite effectuée. De même, Challier et Slade forment un composite poly(aniline)-HDL par intercalation puis polymérisation de molécules d'aniline sur une phase HDL de type Cu-Cr ou Ca-Al espacée par des anions téréphtalate ou hexacyanoferrate [65]. On trouve également dans la littérature la polymérisation de poly(acrylonitrile) et poly(acrylate) dans une phase HDL de type Mg-Al après intercalation des monomères respectifs HDL espacée par du dodécyl sulfate [66, 67].

## II.C.2 INTERCALATION DU POLYMERE DANS UNE SUSPENSION D'HDL

Une autre voie de synthèse envisagée consiste à prendre en compte le caractère échangeable des anions présents dans l'espace interfoliaire des HDL, comme dans le cas de l'intercalation de molécules organiques.

### II.C.2.1 INTERCALATION DANS UNE PHASE PREFORMEE

L'intercalation directe de polymères possédant des fonctions capables d'interagir avec la phase HDL est également possible. En effet, nous pouvons envisager d'appliquer aux polymères les méthodes d'intercalation utilisées pour l'intercalation de monomères ou d'oligomères. Néanmoins, en raison du faible écart entre les feuillet minéraux et de la densité de charge importante de la phase HDL l'intercalation directe de chaînes de polymère reste difficile. En général, l'intercalation est rendue possible en passant par un composé intercalé par de plus petites molécules organiques, que l'on disperse dans une solution contenant le polymère que l'on souhaite intercaler. Le mélange est alors mis sous agitation sous atmosphère d'azote le temps nécessaire à l'intercalation du polymère.

Qu et al. ont synthétisé de cette façon des composés polyéthylène/LDH [68, 69], en utilisant du dodécyl sulfate comme espaceur et en faisant mûrir la phase HDL ainsi modifiée dans une solution de xylène contenant le polymère. De même, Buniak forme un composé d'intercalation à partir de la phase HDL Mg-Al modifiée par le dodécyl-sulfate (obtenu par échange ionique)

introduit dans une solution aqueuse de poly(oxyde d'éthylène) [70]. On trouve dans la littérature d'autres exemples d'intercalation de polymères à partir de phases HDL préalablement modifiées, dispersées dans des solutions contenant le polymère dissout.

D'autre part, l'intercalation de polymères dans des phases HDL non modifiées, c'est-à-dire par échange ionique avec les anions de la phase minérale est également observée : l'intercalation de poly(éthylène oxyde) sulfate et de poly(éthylène glycol) de petite taille ( $M = 370-460$  g/mol) dans des HDL de type Mg-Al a été réalisée par Yang et al. en laissant sous agitation une suspension aqueuse du mélange polymère/HDL pendant 4 jours à  $65^{\circ}\text{C}$  [71]. L'intercalation de dendrimères de type poly(amido amide) possédant des groupements carboxylates en bout de chaîne a également été réalisée dans l'hydrotalcite (phase HDL de type Mg-Al) [72]. L'intercalation a été mise en évidence par diffraction des rayons X et la diffusion de neutrons aux petits angles a mis en évidence la conformation ellipsoïdale des chaînes de polymère dans l'interfeuillet. Enfin, nous pouvons citer l'intercalation de poly(éthylène oxyde) de petite taille ( $M_w < 1000$  g/mol) dans un HDL de type Cu-Cr, par échange entre les anions initiaux  $\text{Cl}^-$  et le polymère [59]. Dans ce cas, la phase HDL est soumise aux ultrasons dans de l'eau ultrapure décarbonatée puis la solution de polymère neutralisée est ajoutée de sorte que la quantité de charges négatives apportée par le polymère soit le double de la capacité d'échange de la phase HDL.

Il apparaît que l'intercalation de polymère dans des phases HDL est possible par échange direct de l'espèce anionique, mais ceci n'est actuellement réalisable que sur des polymères de petite taille. Une méthode permettant l'intercalation de polymères de taille plus importante en solution consiste à délaminer la phase HDL dans un solvant adéquat puis à reconstruire le composite autour du polymère.

## II.C.2.2 DELAMINATION

La délamination des phases HDL puis la reconstruction de l'empilement autour d'une espèce anionique d'intérêt permet d'obtenir des matériaux présentant une plus grande cristallinité que les composés obtenus par les autres voies de synthèse. En effet, cette voie de synthèse permet de travailler à partir des phases HDL carbonatées très stables (et ainsi faciles à synthétiser) et présentant des cristallites de taille micrométrique. De plus, lors de la délamination les feuillets ne sont pas endommagés : seul l'empilement des feuillets est détruit. Cette méthode est alors exploitée pour des applications spécifiques telles l'obtention de films orientés : Okamoto et al [73] synthétisent un film orienté de toluène sulfonate intercalé dans une phase HDL de type

Mg-Al par différentes méthodes ; la première consiste à former un composé de type  $\text{ClO}_4^-$ -HDL à partir de la phase  $\text{CO}_3^{2-}$ -HDL par échange ionique, puis à délaminer cette phase  $\text{ClO}_4^-$ -HDL dans le formamide pour la reconstruire sur une plaque de verre afin d'obtenir un film orienté. L'échange entre les ions  $\text{ClO}_4^-$  et le toluènesulfonate est alors effectué sur le film préformé. La seconde méthode consiste à former le composite toluènesulfonate-HDL et à lui appliquer la délamination puis la reconstruction sur le substrat de verre. Il s'avère que le composé obtenu par la seconde méthode présente une structure plus dense et un aspect plus transparent, caractéristique d'une meilleure organisation. Un second exemple est mis en évidence par Liu et al. [74] : la délamination d'une phase HDL de type Co-Al, puis sa reconstruction sur une plaque de verre en présence de poly(styrène sulfonate) conduit à la formation d'un film présentant un degré d'orientation élevé, les plaquettes étant orientées parallèlement à la plaque de verre, et des propriétés magnéto-optiques dans l'ultraviolet à température ambiante.

D'autre part, l'intercalation par délamination permet l'immobilisation de plus grosses molécules, suscitant un intérêt dans le domaine de la biologie : Choy [75] présente ainsi l'intercalation d'ADN entre des feuillets d'HDL, permettant à celui-ci de ne pas réagir à différentes enzymes et qualifie ainsi la phase minérale de « réservoir de gènes ». De même, il présente l'immobilisation puis la libération de la vitamine C, la phase HDL jouant le rôle d'agent vecteur.

Enfin, la présence d'une phase de type HDL sous sa forme délaminée, répartie dans une matrice de polymère permet d'améliorer les propriétés de celle-ci, comme par exemple sa tenue en température [76]. On trouve donc cette voie de synthèse pour des applications spécifiques : cette méthode a été mise en place pour la formation de films orientés.

La délamination permet donc de nombreuses applications dans des domaines divers et précis. Néanmoins le processus de délamination nécessite de changer de solvant de sorte que celui-ci soit favorable à la délamination. Le solvant le plus couramment employé est le formamide. De plus la nature des ions dans l'espace interfoliaire influe également sur la capacité du composé à se délaminer.

L'intercalation de polymère dans les phases HDL n'apparaît donc pas comme un processus simple et nécessite souvent plusieurs étapes.



## II.D CONCLUSIONS SUR LES VOIES DE SYNTHÈSE

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté les différentes méthodes mises en place dans la littérature pour l'intercalation de molécules organique ou de polymères dans des phases HDL. Parmi toutes les possibilités énoncées ci-dessus, nous choisirons deux voies de synthèse, qui conviennent mieux au contexte auquel cette étude est liée : dans le cadre de l'hydratation des ciments, il est hors de propos d'envisager un mode de synthèse par délamination imposée, par polymérisation in situ ou par pré-intercalation d'un agent espaceur. De plus, dans le but de ne travailler que sur la phase OH-AFm ( $C_4AH_x$ ), et ainsi d'éviter les interactions avec la formation d'autres phase issues de l'hydratation du ciment, nous choisissons de ne pas travailler par hydratation de la phase  $C_3A$ , mais en coprécipitant les phases AFm. Parmi les voies de synthèse menant à la formation de composites ci-dessus, nous avons mis en évidence les conditions nécessaires à la formation de la phase  $C_4AH_x$  pure :

- Synthèse par coprécipitation d'oxyde de calcium et d'aluminium
- Basse température
- Protection vis-à-vis du  $CO_2$
- Large excès de calcium par rapport à l'aluminium

Ainsi, pour notre étude, nous travaillerons par coprécipitation des oxydes de calcium et d'aluminium, et l'ajout du polymère se fera pendant ou après la coprécipitation. Nous pourrions alors étudier les composés analogues à ceux formés par addition immédiate ou retardée des polymères dans une pâte de ciment. Le protocole de synthèse est détaillé dans le paragraphe II.C du Chapitre II.



# Chapitre II :

## Partie

### Expérimentale



# I Introduction

Dans le paragraphe II de ce chapitre, nous présentons les modes de synthèse mis en œuvre pour précipiter les phases OH-AFm et polymères-AFm, la structure des polymères étudiés est explicitée et les principes des méthodes de caractérisations que nous avons employées sont donnés.

Dans les deux paragraphes suivants (III et IV) nous nous intéressons à la structure des composés synthétisés en présence ou non de polymère. Le premier de ces paragraphes, traitant de la formation de la phase minérale en l'absence de polymère permet de valider la voie de synthèse et de mettre en évidence les caractéristiques de la phase minérale, utiles lors de la comparaison avec les caractéristiques des phases organo-minérales. Nous déterminons la morphologie, la structure cristalline et la structure à l'échelle moléculaire des matériaux, respectivement par MEB, DRX et RMN. D'autre part, la vitesse de formation des phases  $C_4AH_x$  est étudiée par suivi de la concentration en aluminium en solution, afin de mettre en place le protocole de synthèse des phases organo-minérale.

Nous étudions ensuite la structure et la morphologie des phases organo-minérales formées par addition immédiate ou retardée de 2 g/L de chacun des polymères. De même que dans le cas de la phase minérale pure, l'existence et les caractéristiques des composés organo-minéraux sont obtenues par les techniques de microscopie électronique, de DRX et de RMN. Nous accédons ainsi à la morphologie et à la structure de ces composés. Par les techniques de microscopie électronique et de DRX nous obtiendrons des informations sur les modifications engendrées par le polymère sur la phase minérale. La RMN nous donne accès à des informations sur la phase minérale et le polymère, en effectuant respectivement des spectres d'aluminium et du proton. De plus, par l'expérience TRAPDOR nous pouvons coupler l'aluminium et le proton, et ainsi mettre en évidence la proximité spatiale du polymère et des feuilletts minéraux. Nous pouvons alors conclure à l'intercalation des polymères dans l'espace interfoliaire des phases  $C_4AH_x$ . La fin de ce paragraphe est dédiée aux hypothèses envisagées pour la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire. Pour ce faire, nous étudions la conformation du polymère en solution, dans le but d'obtenir ses tailles caractéristiques par des mesures de rayons de giration et rayon hydrodynamique (respectivement par DNPA et DLS) que nous confrontons au modèle de blobs issu des travaux de Gay et Raphaël [77] et au modèle qui en découle,

développé par Flatt [78]. D'autre part, les résultats des expériences TRAPDOR et de DRX nous permettent d'apporter des éléments de réponse quand à la conformation de tels polymères dans l'espace interfoliaire de phases polymère- $C_4AH_19$ .

Le paragraphe V de ce chapitre traite de la fixation du polymère dans la phase AFm, en terme de vitesse de réaction tout d'abord, puis par la réalisation d'isothermes de sorption et de réactivités vis-à-vis de la présence de sulfate. Trois résultats principaux sont issus de cette étude : tout d'abord l'ajout de polymère dans la suspension de phase OH-AFm préformée mène à un processus de dissolution/reprécipitation de la phase minérale. D'autre part, la forme atypique des isothermes met en évidence un mécanisme de fixation du polymère différent d'une simple adsorption, ce qui est en bon accord avec le phénomène de dissolution/reprécipitation. Au maximum de fixation des polymère, il apparaît que les charges du feuillet sont d'autant plus compensées par le polymère que sa densité de charge est élevée. Enfin, l'ajout de sulfate mène à une libération du polymère préalablement intercalé, en solution.

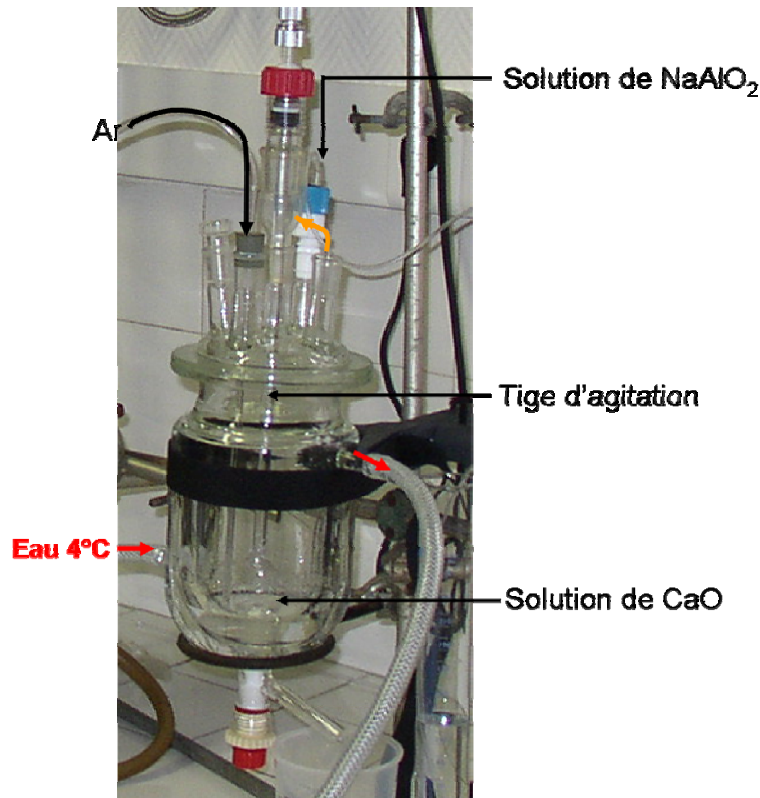
Le dernier paragraphe de ce chapitre traite de l'hydratation du  $C_3A$  en présence de polymère. Ces expériences montrent que la structure des composés obtenus sur ce système réel est similaire à celle des composites formés par coprécipitation et nous pouvons alors envisager le même type d'interaction entre le polymère et la phase AFm dans les deux cas.

## II Matériel et méthodes

### II.A SYNTHÈSE DE LA PHASE $C_4AH_x$

L'instabilité de la phase  $C_4AH_x$  vis-à-vis des phases aluminates carbonatées (hémi- et monocarbonate de calcium) d'une part et de la phase  $C_3AH_6$ , dite phase cubique d'autre part, nécessitent de travailler dans des conditions particulières. En effet, la formation des phases carbonatées est plus favorable que celle de la phase hydroxylée [55] ; il est donc nécessaire de protéger la synthèse de l'air et les phases sont synthétisées dans un réacteur clos, sous flux continu d'argon. De plus, afin de stabiliser la phase  $C_4AH_x$  vis-à-vis de la phase  $C_3AH_6$  de symétrie cubique, il est nécessaire de travailler en large sous stœchiométrie de l'aluminium par rapport au calcium (ici  $n(Ca)/n(Al) = 5$ ) et d'abaisser la température de la suspension à 5 °C. Enfin, comme il est impossible d'obtenir la phase  $C_4AH_x$  pure en présence d'un autre anion que les  $OH^-$  en solution, la coprécipitation est effectuée à partir de solutions de chaux ( $CaO$ ) et d'aluminate de sodium ( $NaAlO_2$ ). Ainsi, la concentration des ions en solution est limitée par la solubilité de la chaux dans l'eau (20 mmol/L à température ambiante) et nous travaillons donc en milieu dilué, afin d'éviter d'obtenir de la chaux résiduelle à la fin de la synthèse ou des phénomènes parasites liés à la différence de vitesse entre la dissolution de la chaux et la formation de la phase  $C_4AH_x$ .

Deux réacteurs (d'un litre et de deux litres) permettant de contrôler la température, l'agitation, et l'atmosphère ont été mis en place.



**Figure 7 : Montage mis en place pour la synthèse des phases OH-AFm et polymère-AFm**

Lors de la synthèse des phases pures, on y introduit 20mmol/L de chaux vive préalablement calcinée 2 h à 1200 °C dans 80 % du volume total d'eau ultrapure décarbonatée. On ajoute ensuite lentement (1 mL/min) la solution d'aluminate obtenue par dissolution de 20 mmol/L de  $\text{NaAlO}_2$  dans 20 % du volume total d'eau ultrapure décarbonatée.

Le solide formé est séparé de la phase aqueuse par filtration sous Ar (0,45  $\mu\text{m}$ ), et lavée trois fois à l'eau ultrapure. Il est ensuite séché sous vide à température ambiante ou par lyophilisation et stocké à 5 °C

## II.B POLYMERES UTILISES

Les polymères industriels utilisés pour l'application ciment sont des polymères de type polycarboxylates greffés. Les structures de ces polymères diffèrent selon le mode de synthèse choisi et les constituants chimiques utilisés. Néanmoins il contiennent tous les fonctions les plus importantes pour leur applications : les groupements carboxylates sur la chaîne principale et les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (POE).

Dans l'industrie des adjuvants, deux méthode de synthèse sont couramment utilisées pour la synthèse de tels polymères : la copolymérisation de différents monomères (donnant lieu à des



copolymères) et le greffage des chaînes de POE sur une chaîne de type polycarboxylate préformée, aboutissant à des polymères greffés.

Dans le cadre de notre étude, les polymères sont de type polyméthacrylates greffés par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) via des ponts de type ester. Ce sont des polymères statistiques, synthétisés par Sika. Les polymères ont été purifiés par ultrafiltration. Les polymères sont conditionnés en solution concentrée (8 à 18 % en masse dans l'eau ultrapure), à pH acide (environ 5). Dans ces conditions, les charges négatives des groupes carboxylates sont majoritairement compensées par des ions  $H^+$ , bien que des ions  $Na^+$  soient également présents en solution (entre 0,036 et 0,22 % en masse, ce qui correspond à une compensation des charges entre 4 et 40 % en fonction des polymères) et susceptibles de jouer aussi le rôle d'ion compensateur.

L'unité de base des polymères est la suivante :

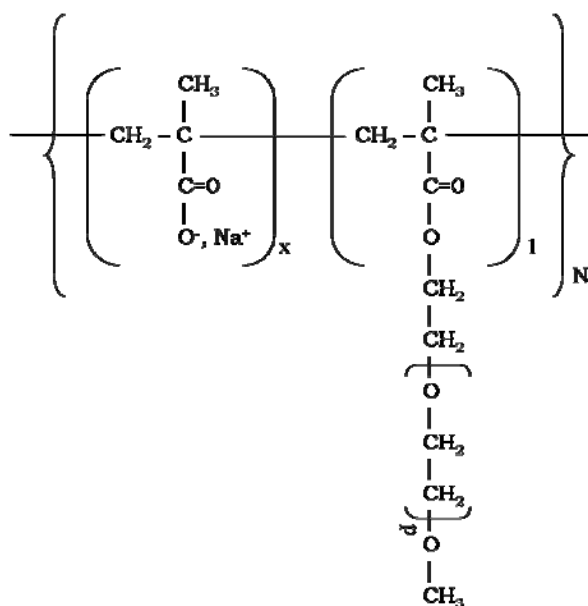


Figure 8 : Motif de base des polymères

Les polymères sont nommés en fonction de ces caractéristiques :  $x(N)P$ , c'est-à-dire en fonction de leur taux de greffage, des longueurs de leur chaîne principale et de celle de leur greffons.

Les polymères  $x_{2,3}(N_{13,5})P_{23}$ ,  $x_{8,3}(N_{5,5})P_{23}$ ,  $x_{6,7}(N_{3,8})P_{114}$  et  $x_3(N_{13,7})P_{23}OH$  ont été caractérisés par RMN liquide du proton, après séchage de la solution initiale sous vide, puis dissolution dans le  $D_2O$ , à des concentrations de l'ordre de 5 g/L, dans le but de déterminer la position des différents protons en RMN. Le spectre du polymère  $x_{8,3}(N_{5,5})P_{23}$  est présenté ci-dessous, afin de déterminer les déplacements chimiques des différents protons des polymères.

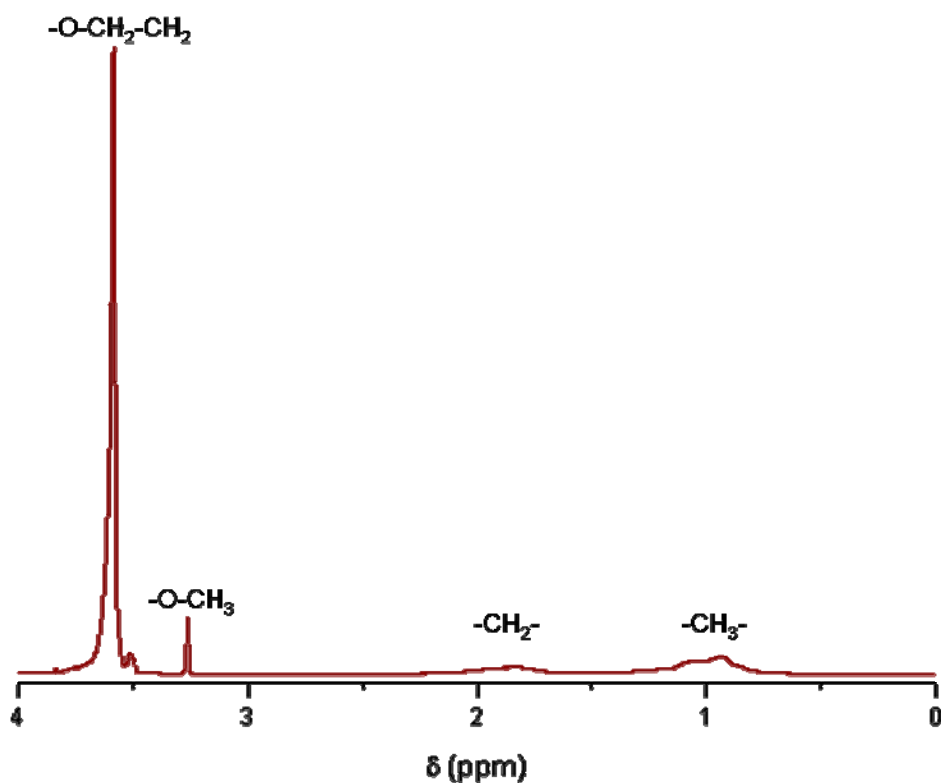


Figure 9 : Spectre RMN 1H du polymère x8,3(N5,5)P23 dissout à 5 g/L dans le D<sub>2</sub>O

Nous pouvons alors déterminer le déplacement chimique des différents protons :

Tableau 7 : Déplacements chimiques ( $\delta$ ) des différents protons constituant les polymères

$\delta$ (ppm)	Protons
0,5 - 1,4	-CH <sub>3</sub> - de la chaîne principale
1,6 - 2,3	-CH <sub>2</sub> - de la chaîne principale
3,2 - 3,3	-OCH <sub>3</sub> des greffons
3,4 - 3,8	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -

Les polymères diffèrent par

- leur taux de greffage sur la chaîne principale (=  $1/(x+1)$ )
- leur densité de charge (quantité de groupements carboxylate par gramme de polymère, en meq (COO<sup>-</sup>/g))
- la longueur des greffons, déterminée par le nombre de motifs -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, P.

- la taille de la chaîne principale ( $N*(x+1)$ ).

Le Tableau 8 résume les caractéristiques des polymères utilisés.

**Tableau 8 : Caractéristiques des différents polymères**

Polymère	N	x*N	P	Taux de greffage (%)	Densité de charges (meq/g)	Mn	Mw	Mn/Mw
x3,1(N8,3)P23	26	8	23	24	2,1	12000	20900	1,7
x2,3(N13,5)P23	31	14	23	30	1,7	17900	35604	1,9
x6,4(N6,5)P46	43	7	46	14	2,3	13134	26217	1,9
x5(N5)P23	26	5	23	17	3,0	9875	18619	1,8
x8,3(N5,5)P23	48	6	23	11	4,1	10880	22346	2
x6,7(N3,8)P114	26	4	114	13	1,2	70747	127803	1,8
x3(N13,7)P23OH	44	15	23	25	2,2	14941	43282	2,8

Le taux de greffage, la densité de charge nominale et la longueur des greffons sont les trois paramètres pris en considération pour interpréter l'influence des caractéristiques des polymères sur le composite obtenu.

La Figure 10 présente les polymères en fonction de leur taux de greffage et de la longueur des greffons, c'est-à-dire les deux paramètres d'intérêt dans cette thèse :

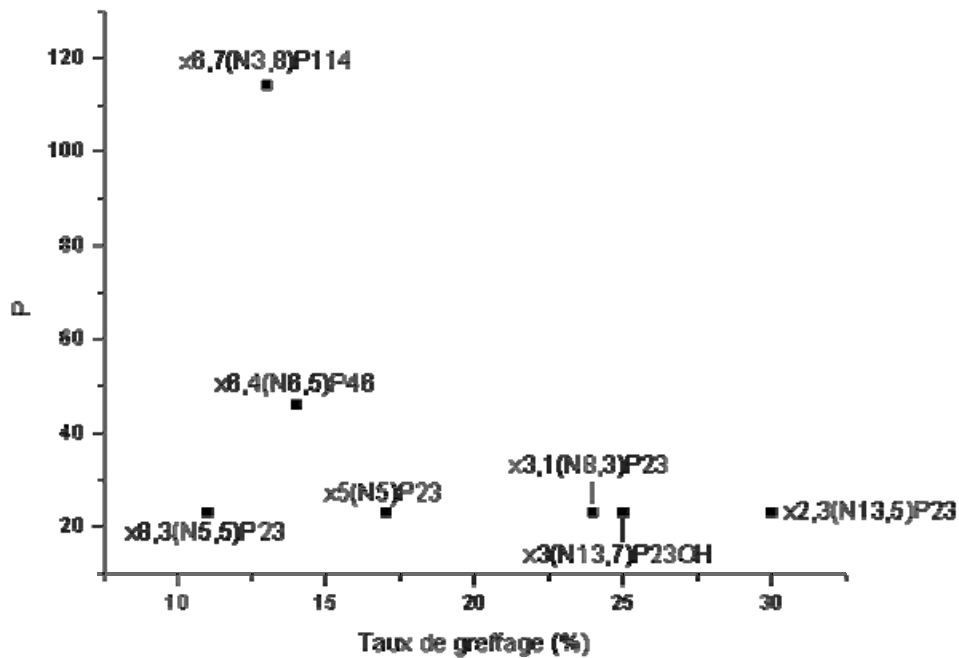


Figure 10 : Caractéristiques des différents polymères

En ne considérant que les polymères qui présentent des greffons de même taille (valeur de  $P$  identique), le taux de greffage augmente dans l'ordre suivant : polymères x8,3(N5,5)P23, x5(N5)P23, x3,1(N8,3)P23, x3(N13,7)P23OH et x2,3(N13,5)P23. Le polymère x6,4(N6,5)P46 a des chaînes latérales deux fois plus longues que les autres polymères. Son taux de greffage est proche (mais néanmoins inférieur) de celui de x5(N5)P23, et sa densité de charge est identique à celle du polymère x3,1(N8,3)P23. Il présente le même taux de greffage que le polymère x6,7(N3,8)P114, dont les greffons sont trois fois plus longs. Ce choix de polymères nous permet d'étudier l'influence sur la sorption du polymère sur la phase OH-AFm de :

- la structure du polymère indépendamment de sa densité de charge (x3,1(N8,3)P23 et x6,4(N6,5)P46)
- la longueur des greffons (x6,4(N6,5)P46, x6,7(N3,8)P114 et x5(N5)P23)
- la densité de charge du polymère en modifiant que le taux de greffage (x3,1(N8,3)P23, x2,3(N13,5)P23, x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23)
- la longueur de la chaîne principale et le rôle des bouts de chaînes greffées (x3,1(N8,3)P23 et x3(N13,7)P23OH)

Enfin, l'étude de la sorption de POE seuls, ayant la même taille que les greffons des polymères x3,1(N8,3)P23, x2,3(N13,5)P23, x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23 (1000 g/mol) est effectuée pour rendre compte de l'impact des greffons sur la sorption du polymère.

## II.C SYNTHÈSE DE PHASES ORGANO-MINÉRALES

Ce travail ayant pour contexte l'étude des interactions entre les polymères de type polycarboxylate et la phase OH-AFm du ciment, nous envisageons deux possibilités pour l'interactions entre le polymère et la phase inorganique : soit le polymère interagit au cours de l'hydratation du  $C_3A$  et nous avons alors précipitation de la phase OH-AFm en présence de polymère, soit le polymère interagit après la formation de la phase OH-AFm, auquel cas l'intercalation du polymère serait rendue possible par échange ionique avec les ions  $OH^-$  présents dans l'interfeuille. Du point de vue de notre étude, afin de travailler uniquement sur la phase  $C_4AH_x$ , la formation de celle-ci est obtenue par précipitation à partir de sels de calcium et d'aluminium, comme présenté au paragraphe II.A, l'hydratation du  $C_3A$  menant à la formation de plusieurs phases et ainsi à un système complexe. Ainsi, deux modes de synthèse sont retenus pour la formation des phases organo-minérales : la méthode dite d'addition immédiate : les sels de calcium et d'aluminium précipitent en présence de polymère, et la méthode d'addition retardée du polymère : le polymère est ajouté après la formation de la phase OH-AFm.

### II.C.1 SYNTHÈSE PAR ADDITION IMMÉDIATE

Dans un réacteur de 1L, préalablement purgé à l'argon, puis fermé sous flux d'argon, 0,89 g de CaO (soit 20 mmol) préalablement calcinée à 1200 °C pendant deux heures sont introduits dans 850 mL d'eau millipore, bouillie puis refroidie sous agitation et bullage d'argon. Une fois toute la chaux dissoute et la solution refroidie à 5°C, on introduit la solution de polymère fournie par Sika (typiquement de façon à obtenir 2 g de polymère par litre de suspension). 200 mL d'une solution de  $NaAlO_2$  d'une concentration de 20 mmol/L est alors ajoutée goutte à goutte dans le réacteur. A la fin de l'ajout de la solution, 4 mmol/L d'aluminium ont été introduits dans le réacteur.

Le mélange est maintenu dans ces conditions expérimentales pendant 10 jours. A la fin de la synthèse, le pH de la solution est supérieur à 11. Le solide est ensuite séparé de la solution par centrifugation (6000 tours/min, 15 min), lavé trois fois avec 10 mL d'eau milliQ, puis séché sous vide ou par lyophilisation, sous atmosphère inerte. Durant les opérations de séparation et de séchage les composés sont protégés de l'air autant que possible. Les échantillons solides obtenus sont stockés à 5 °C, sous atmosphère inerte. Une partie de la solution est prélevée et

passée en milieu acide afin d'éviter la carbonatation de la solution par le CO<sub>2</sub> de l'air, afin de pouvoir mesurer les teneurs en ions et en polymère.

### II.C.2 SYNTHÈSE PAR ADDITION RETARDEE

Dans le cas de la synthèse par addition retardée du polymère, le protocole est le même que précédemment mais on précipite tout d'abord la phase C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> et on ajoute ensuite le polymère en solution, à la concentration souhaitée. Ce mélange est laissé sous agitation dans le réacteur. Après 10 jours, le polymère est ajouté, conformément à l'étude de la vitesse de formation de la phase C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> présentée dans le paragraphe III.B et le mélange est laissé sous agitation une semaine, à 5°C, et sous flux continu d'argon.

La séparation, le séchage et le stockage des phases liquides et solides se font de la même façon que dans le cas de la synthèse par addition immédiate du polymère.

### II.C.3 REACTIVITE VIS-A-VIS DES SULFATES

La réactivité de la phase C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> vis-à-vis des sulfates a été réalisée sur les phases organo-minérales contenant les polymères x<sub>2,3</sub>(N<sub>13,5</sub>)P<sub>23</sub>, x<sub>6,4</sub>(N<sub>6,5</sub>)P<sub>46</sub> et x<sub>5</sub>(N<sub>5</sub>)P<sub>23</sub>.

Les premières expériences mises en place pour étudier la stabilité de la phase polymère-AFm vis-à-vis d'anions consiste à synthétiser la phase polymère-C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> par addition retardée de 2 g/L de polymère. Une fois l'équilibre atteint entre les phases solide et liquide, les sulfates sont ajoutés en solution, sous la forme d'une solution concentrée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, afin de minimiser la variation de volume. La phase polymère-C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> n'est pas séparée de sa solution d'équilibre lors de l'ajout des sulfates. La quantité de sulfates que nous avons choisi d'ajouter correspond à la stœchiométrie du monosulfoaluminate par rapport à l'aluminium. Dans cette phase, le rapport SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sup>3+</sup> est de 0,5. Dans notre expérience, 4 mmol/L d'Al sont consommées pour la formation du composite, et il faut donc ajouter 2 mmol/L de sulfates pour atteindre la stœchiométrie du monosulfoaluminate.

Dans un second temps, nous nous intéressons à ce qu'il se passe lorsque la quantité de sulfates introduite en solution augmente : une quantité de sulfates est ajoutée en solution de sorte à obtenir des concentrations initiales de 4 mmol/L puis 8 mmol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en solution. Une fois les sulfates ajoutés, nous suivons l'évolution de la concentration en polymère et en sulfates

en solution au cours du temps, respectivement par TC et ICP-OES. D'autre part les solides sont analysés par DRX et RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

#### II.C.4 HYDRATATION DU $\text{C}_3\text{A}$

Dans le but de rapporter notre étude à un contexte réel, nous avons étudié la structure des composés obtenus par hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  en présence de polymère. Dans un premier temps, nous avons reproduit les expériences menées par Plank [29]. Cette voie de synthèse consiste à ajouter 1,5 g  $\text{C}_3\text{A}$  dans 100 mL d'une solution aqueuse de polymère (2,5 % en masse). Dans un second temps, nous hydratons du  $\text{C}_3\text{A}$  dans les mêmes conditions de concentrations et de température que dans le cas de la formation des phases organo-minérales par coprécipitation : dans 1 L d'eau ultrapure, 1 g de  $\text{CaO}$ , préalablement calcinée à 1200 °C est ajouté. Une fois la chaux dissoute, 2 g de polymère sont introduits, puis et 0,57 g de  $\text{C}_3\text{A}$ . Dans ces conditions, la quantité totale d'aluminium introduite est de 4 mmol/L, et de calcium de 20 mmol/L. Ces conditions sont les mêmes que celles de la coprécipitation. Le mélange est laissé 10 jours à 5 °C et sous flux d'argon. Les phases sont ensuite séparées par centrifugation, et la phase solide est séchée sous vide.

#### II.D METHODES DE CARACTERISATION

Après la synthèse des phases  $\text{C}_4\text{AH}_x$ , nous nous intéressons d'une part au composé solide et d'autre part à l'analyse des solutions. On accède ainsi à la morphologie et à la structure du matériau à différentes échelles, et aux conditions de formation de la phase organo-minérale.

Lors de la caractérisation des phases solides, on s'intéresse d'une part à la morphologie et la structure des composés obtenus par chacune des voies de synthèse, mises en évidence respectivement par MEB (Microscopie Electronique à Balayage), MET (Microscopie Electronique à Transmission) et DRX (Diffraction des Rayons X). D'autre part la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et la DNPA (Diffusion des Neutrons aux Petits Angles) sont utilisées pour mettre en évidence les conformations du polymère, à l'origine de la structure des composés observée. Dans tous les cas, les caractérisations des phases solides sont réalisées sur les poudres obtenues après séchage et broyage, dans les conditions atmosphériques.

L'analyse des solutions d'équilibre permet de mesurer la quantité de polymère consommée par la phase minérale par COT (mesure du Carbone Organique Total en solution) et des

concentrations ioniques qui nous intéressent :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , qui nous mènent à la stœchiométrie de la phase minérale, et  $\text{Na}^+$ , liés à la concentration du polymère et à la quantité de sulfate d'autre part.

## II.D.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le MEB a été utilisé pour obtenir des informations sur la morphologie des matériaux. Il a été utilisé en mode électrons secondaires, à différentes tensions d'application et différentes distance échantillon/récepteur. L'appareil utilisé est un HITACHI 3600N, avec un filament en tungstène, fonctionnant à des tensions comprises entre 2 kV et 20 kV. Les poudres sont dispersées dans l'acétone puis une goutte de la suspension est déposée sur un wafer de carbone et séchée à l'air. L'échantillon ainsi préparé est alors métallisé à l'or (1kV, 12 mA, 2 min) puis introduit dans le microscope.

Le TEM est utilisé pour observer la structure des composés à une échelle nanométrique. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Technologie des Composites et Polymères de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) avec l'aide de M Plummer, sur un microscope Philips CM20 équipé d'un filament LaB6, en champ clair, à une tension de 200 kV. Pour faire les images le mode "low dose" a été utilisé en raison de l'instabilité des composés sous le faisceau. Les échantillons sont préparés par dispersion de la poudre dans une résine époxy (environ 5 % en masse). Une fois la résine durcie, des lamelles de quelques dizaines de nanomètres sont coupées par un microtome et déposée sur la grille.

## II.D.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La DRX permet de mettre en évidence la structure cristalline des matériaux. Elle est effectuée sur les poudres séchées et humidifiées. Plusieurs appareils sont utilisés pour réaliser la caractérisation des solides :

Un diffractomètre Phillips PW 1700. Le faisceau est généré par la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre (1,5 Å), portée à une tension et une intensité de 40 kV et 40 mA respectivement. La géométrie du diffractomètre est en  $\theta - 2\theta$ . Sur cet appareil la caractérisation par DRX nécessite des conditions différentes en fonction de la gamme d'angle à couvrir. Entre  $2\theta = 5^{\circ}$  et  $2\theta = 65^{\circ}$  le faisceau est focalisé sur l'échantillon et restreint au niveau du détecteur par des fentes de 1 mm de largeur et la vitesse de balayage de  $0,5^{\circ}/\text{min}$ . Pour les valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $1,3^{\circ}$  et



10 ° les fentes utilisées ont une largeur de 0,25 mm et la vitesse de balayage est de 0,024 °/min. Les poudres sont étalées sur des lames de verre amorphe.

Un diffractomètre INEL XRG 3000 est également utilisé. Le faisceau incident est provient aussi de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre, et le détecteur est un détecteur courbe permettant d'acquérir les réflexions à tous les angles simultanément.

Enfin, les mesures aux tout petits angles à 100 % d'humidité ont été réalisés sur un montage mis ne place au Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay. Le diffractogramme est obtenu à partir du traitement d'une image-plot. Le rapport signal sur bruit est amélioré en augmentant le temps de pause de l'échantillon sous le faisceau incident.

Dans ces deux dernier cas, les échantillons pulvérulents sont placés dans des capillaires de 0,5 mm de diamètre. Cette technique est utilisée lors de la caractérisation des composés organo-minéraux humidifiés : la poudre sèche est introduite dans le capillaire. Un diffractogramme est réalisé dans ces conditions comme « contrôle ». Le capillaire est alors placé dans un tube purgé à l'argon en présence d'un réservoir d'eau ultrapure, hermétiquement fermé et laissé au frigidaire 3 jours. Le capillaire est ensuite fermé, puis la DRX est effectuée sur l'échantillon.

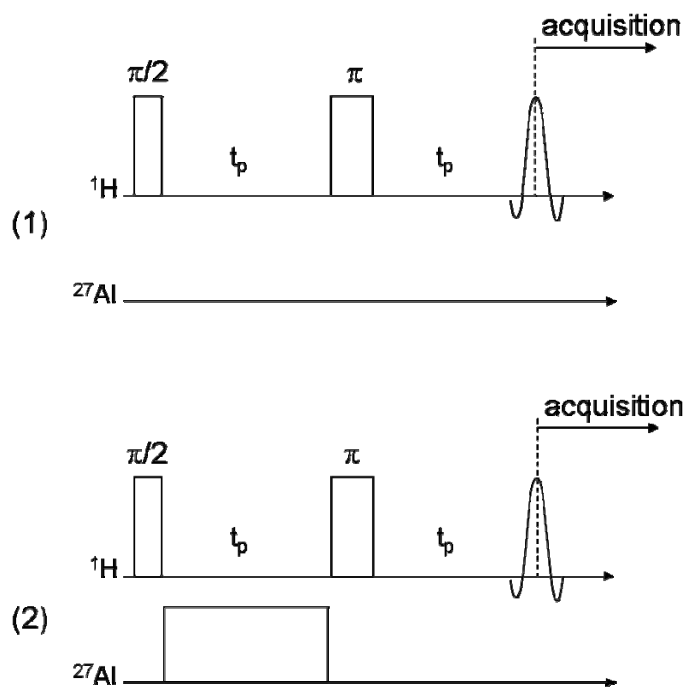
### II.D.3 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

La RMN permet de rendre compte des interactions à l'échelle moléculaire. De plus cette technique de caractérisation nous donne accès à la structure des phases amorphes, non observables par la DRX.

Des expériences de RMN à l'angle magique (MAS) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker à 11,74 T. Les rotors de 4 mm de diamètre sont mis en rotation à une vitesse ( $\rho$ ) de 12 kHz. La RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) et de l'aluminium 27 ( $^{27}\text{Al}$ ) sont réalisées en impulsion unique, avec un pulse de  $\pi/2$  pour le proton et de  $\pi/12$  pour l'aluminium. Entre deux pulses, un délai de 15 s est mis en place pour que l'échantillon retrouve son état d'équilibre. Par cette méthode, il est possible de rendre compte de l'environnement chimique de l'aluminium et du proton à courte distance.

Les expériences TRAPDOR (TRANSfert de Population par DOuble Résonance) sont réalisées afin d'observer les positions relatives de l'aluminium des phases  $\text{C}_4\text{AH}_x$  et des protons du polymère. En effet l'expérience TRAPDOR utilise le couplage dipolaire hétéronucléaire entre

un quadropole ( $^{27}\text{Al}$ ) et un noyau de spin  $\frac{1}{2}$  ( $^1\text{H}$ ) pour établir leur proximité spatiale. Le principe de l'expérience est schématisé sur la figure ci-dessous :



**Figure 11 : Schéma de l'expérience TRAPDOR**

Le pulse à  $180^\circ$  et le début de l'acquisition sont synchronisés avec la vitesse de rotation du rotor ( $t_p$  est un multiple de  $1/\rho$ ). Les spins  $^{27}\text{Al}$  sont irradiés pendant la moitié de la période d'écho du schéma (2), le schéma (1) correspondant au blanc. Dans le schéma (2) l'irradiation continue des noyaux de  $^{27}\text{Al}$  pendant les  $N$  périodes de rotation du rotor modifie la population des niveaux Zeeman de l' $^{27}\text{Al}$ , ce qui affecte par suite l'aimantation des dipôles  $^1\text{H}$  auxquels ils sont couplés. Le spectre de proton obtenu dans les conditions du schéma (2), d'intensité  $S$  est alors comparé au spectre obtenu dans les conditions du schéma (1), d'intensité  $S_0$  et le spectre TRAPDOR, défini comme  $(S_0 - S)/S_0$  met en évidence les protons couplés à l'aluminium [79, 80].

#### II.D.4 DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DLS)

Les rayons hydrodynamiques des polymères ont été déterminés par DLS, dans des solutions de chaux saturée, à  $25^\circ\text{C}$ . Les mesures ont été réalisées sur les solutions à une longueur d'onde de  $632,8\text{ nm}$  (laser d'ions He-Ne, modèle 1145P Uniphase) avec un goniomètre, un corrélateur et

un détecteur de type AVL. Chaque solution a été filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$ . Dans chaque cas, les mesures ont été effectuées pour trois concentrations en polymère : 0,02, 0,05 et 0,1 g/L.

Les rayons hydrodynamiques sont calculés à partir de la loi de Stokes-Einstein  $R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}$ ,

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\eta = 8,9 \times 10^{-4}$  Ps la viscosité du solvant et  $T = 298$  K la température. Le coefficient de diffusion  $D_0$  est obtenu par extrapolation à concentration nulle des coefficients de diffusion, calculés à partir des corrélations de fonction de l'intensité diffusée.

#### II.D.5 DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (DRXPA)

La diffusion de rayons X aux petits angles a été réalisée au Laboratoire de Physique du Solide de la faculté d'Orsay, par M. Imperor, sur les suspensions polymère-AFm de synthèse et directement introduites dans des capillaires de 1 mm de diamètre. La source de rayon X est une anode tournante (50kV, 50 mA) au Cuivre. Le rayonnement est filtré par une optique multicouche focalisante Ni/C Osmic. La longueur d'onde est de 0,154 nm. Trois systèmes de fentes sous vide permettent d'obtenir un faisceau faiblement divergent. L'échantillon est placé également sous vide. Un piège (ou beamstop) de 2 mm de diamètre est placé juste avant la caméra. L'image de diffraction est collectée sur une caméra CCD. Le capteur CCD est refroidi à  $-40^\circ\text{C}$ . La distance échantillon-caméra est de 10 cm.

#### II.D.6 DIFFUSION DE NEUTRON AUX PETITS ANGLES (DNPA)

Les mesures de diffusion de neutron aux petits angles ont été réalisées sur des solutions de polymère au laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay avec l'aide de Laurence Noirez. Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles PAXY. Les cellules contenant les échantillons, le solvant et une cellule vide sont placées dans le passeur d'échantillon à température ambiante. L'épaisseur des cellules utilisées est de 2 mm. Les neutrons sont détectés sur un détecteur de type BF<sub>3</sub> XY, avec une résolution latérale de 5x5 mm<sup>2</sup>. La longueur d'onde du faisceau de neutrons incident est de 10 Å. L'intensité diffusée est mesurée pour une distance détecteur - échantillon de 1,3 m. On peut ainsi explorer des valeurs du vecteur de diffusion  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  comprises entre  $2,9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  et  $1,7 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Le solvant utilisé est du D<sub>2</sub>O saturé en CaO (noté D<sub>2</sub>O-CaO). Les mesures sont effectuées pour trois concentrations en polymère : 5, 10 et 20 g/L. Les polymères utilisés ont été séchés sous vide et dissous dans le solvant quelques minutes avant la mesure. De plus l'intensité de chaque solvant en fonction de q a été mesurée afin de pouvoir corriger le bruit de fond.

Pour le traitement des données, la transmission de chaque échantillon a été déterminée à partir de l'atténuation du faisceau direct. Ceci correspond au rapport de l'intensité diffusée par l'échantillon à angle nul sur le faisceau primaire. La variation de la sensibilité spatiale du détecteur est mesurée en utilisant un échantillon de plexiglas de 1 mm d'épaisseur. Toutes les données sont corrigées par cette contribution incohérente  $I(q)_{\text{plexiglas}}$ . Pour chaque échantillon l'intensité du signal est corrigée de la façon suivante :

$$I(q) = \frac{I(q)_{\text{échantillon}}}{I(q)_{\text{plexiglas}}} - (1 - \phi) \frac{I(q)_{\text{solvant}}}{I(q)_{\text{plexiglas}}},$$

et tracée en fonction de q. Dans cette expression  $I_{\text{échantillon}}$ ,  $I_{\text{solvant}}$  et  $I_{\text{plexiglas}}$  sont les intensités diffusées respectivement par l'échantillon, le solvant et le plexiglas ;  $T_{\text{échantillon}}$ ,  $T_{\text{solvant}}$  et  $T_{\text{plexiglas}}$  les coefficients de transmission de l'échantillon, du solvant et du plexiglas respectivement ; e l'épaisseur de l'échantillon et  $\phi$  la proportion massique de polymère en solution.

La courbe obtenue est fittée aux bas q par l'équation de Debye :

$$I(q) = \frac{A}{q^4 Rg^4} (e^{-q^2 Rg^2} - 1 + q^2 Rg^2)$$

où A est une constante tenant compte du facteur de contraste

entre le solvant deutéré et la chaîne de polymère hydrogénée, et de la concentration de ces deux espèces. Le fit des courbes par cette équation aux petits q nous permet d'obtenir le rayon de giration des polymères dans chacun des cas.

## II.D.7 CARBONE TOTAL

L'évaluation de la quantité de polymère immobilisé dans la phase HDL se fait par méthode indirecte, en mesurant la quantité restante de polymère en solution par mesure du carbone total en solution. Il faut alors éviter la dissolution de CO<sub>2</sub> dans les échantillons et les solutions sont acidifiées avec de l'acide orthophosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) concentré à 40 % en masse : 0,5 mL de la solution à analyser sont filtrés sur des filtres présentant des pores de 0,45 µm de diamètre, acidifiés avec 0,1 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et diluées dans de l'eau ultrapure pour obtenir 5 mL de solution à analyser. Les mesures sont effectuées sur un instrument Shimadzu 5050 à

température ambiante, pour des concentrations en carbone en solution comprises entre 50 et 500 ppm. Des échantillons de concentration connue en polymère sont utilisés comme étalons.

#### II.D.8 PLASMA GENERE PAR COUPLAGE INDUCTIF - SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE (ICP-AES)

La concentration des ions en solution est mesurée par ICP-AES sur un appareil Vista Pro (Varian). 1 mL des solutions à analyser est acidifié avec 0,5 ml d'acide chlorhydrique concentré (40% en masse) et dilué quatre fois dans de l'eau ultrapure. La calibration est effectuée à partir d'étalons commerciaux, préparés de sorte à avoir une composition chimique proche de celle des échantillons.

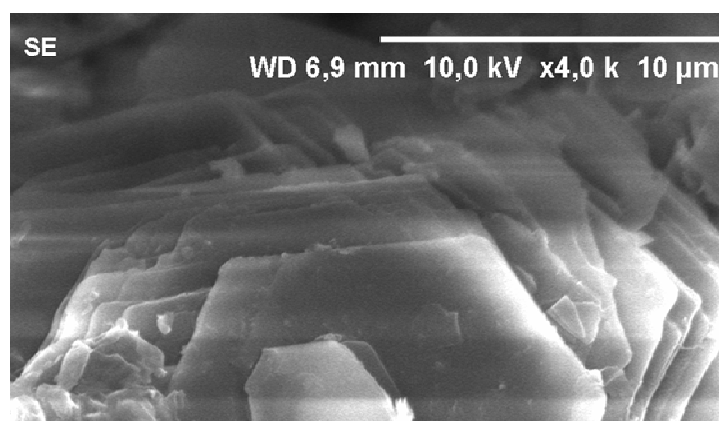


### III Caractérisation de la phase $C_4AH_x$

Les caractéristiques structurales et morphologiques de la phase minérale synthétisée selon notre méthode de coprécipitation, obtenues respectivement par MEB et DRX nous permettent de définir le composé formé comme une phase de type  $C_4AH_x$ , et ainsi de valider notre mode de synthèse. De plus, nous suivons l'évolution de l'aluminium en solution au cours du temps afin de déterminer le temps nécessaire à la formation de cette phase dans nos conditions de synthèse.

#### III.A CARACTERISTIQUES STRUCTURALES

Les images obtenues par MEB (Figure 12) mettent en évidence la morphologie du composé obtenu : des plaquettes hexagonales de quelques micromètres de diamètre sont observées, ainsi caractéristiques des composés de type HDL auxquels appartiennent les phases  $C_4AH_x$  [40].



**Figure 12 : Image MEB obtenue en mode électrons secondaires de la phase formée par coprécipitation des hydroxydes de  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$**

De plus, les réflexions observées sur le diffractogramme Figure 13 permettent d'identifier le composé obtenu comme un mélange de phase  $C_4AH_{19}$  ( $[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot 19H_2O$ ) (fiche ASTM 0042-0487) et d'hémi-carbonate (hc, 0041-0221). Nous pouvons déterminer la distance basale de la phase  $C_4AH_{19}$  que nous avons synthétisée comme égale à 10,37 Å à partir des réflexions de types 00l obtenues sur le diffractogramme. Cette distance basale est caractéristique de la phase  $C_4AH_{19}$  qui est la forme la plus hydratée des composés de type

$C_4AH_x$ . Ceci met en évidence le caractère hygroscopique des composés que nous synthétisons, puisque le maximum d'hydratation est atteint par simple contact avec l'air.

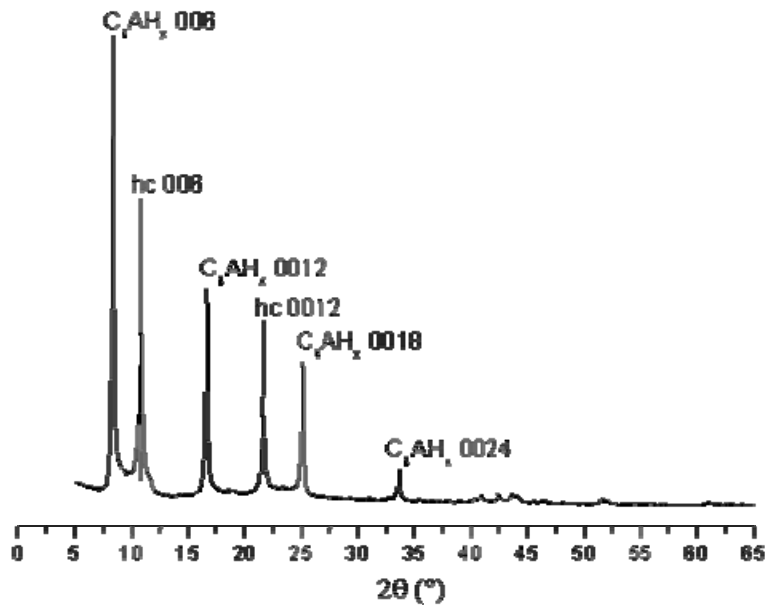


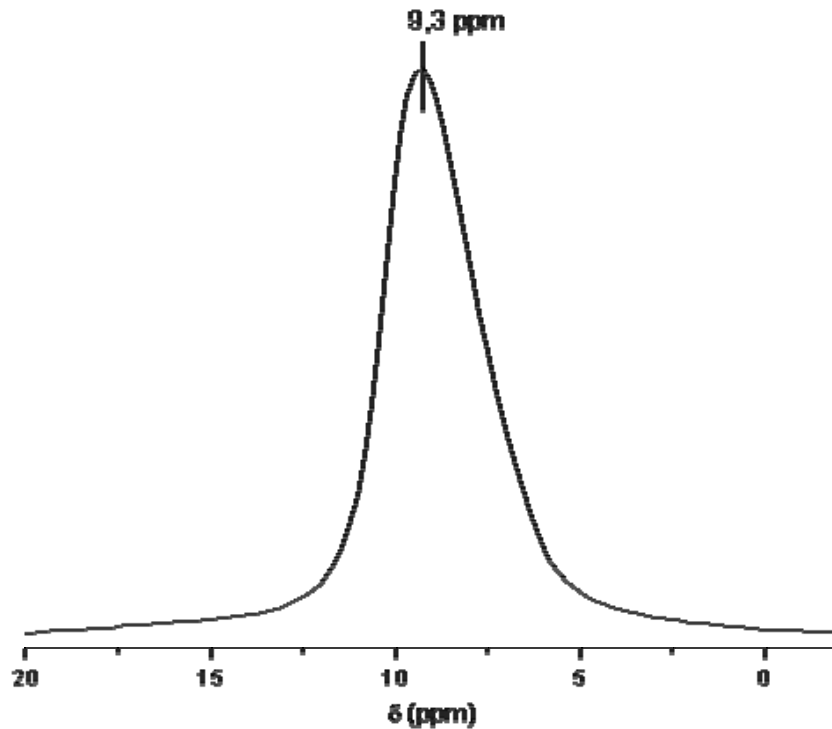
Figure 13 : Diffractogramme de la phase formée par coprécipitation des hydroxydes de  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$

Aux vues des précautions prises lors de la synthèse de la phase  $C_4AH_x$  dans le réacteur, nous considérons que la carbonatation du matériau a eu lieu lors des étapes de séparation, séchage et/ou stockage. On peut néanmoins remarquer la faible intensité des réflexions de la phase hémicarbonate. Les ions  $CO_3^{2-}$  sont donc minoritaires dans le composé synthétisé.

Nous pouvons noter que la réflexion caractéristique de la distance basale de la phase  $C_4AH_x$  est indexée 006. Cette notation vient du fait que la phase  $C_4AH_x$  présente une surstructure, correspondant à un ordre d'empilement de trois feuilletts. Cet empilement est répété sur l'ensemble du matériau [35]. Ainsi, la distance correspondant à la réflexion 006 est en fait celle de la distance basale entre deux feuilletts. Il convient de noter que la surstructure n'apparaît que dans un matériau ordonné. De ce fait, par la suite, lorsque nous formerons des composés d'intercalation, la surstructure ne sera plus définie et la réflexion caractéristique de la distance basale du matériau organo-minéral sera indexée 001.

Enfin, le pic observé à 9,3 ppm sur le spectre RMN de l'aluminium présenté sur la Figure 14 correspond au pic de l'aluminium en environnement octaédrique, symétrie de l'aluminium dans les phase  $C_4AH_{19}$  [81].





**Figure 14: Spectre  $^{27}\text{Al}$  en impulsion unique sur la phase formée par coprécipitation des hydroxydes de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$**

L'ensemble des résultats obtenus sur la morphologie et la structure de la phase synthétisée par coprécipitation d'hydroxydes de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  à basse température et sous flux d'argon montre que le choix de cette voie de synthèse est fiable pour obtenir le composé  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ . Cette voie de synthèse est donc validée, et nous nous intéressons maintenant à la vitesse de formation de ce composé.

### III.B ETUDE DE LA VITESSE DE FORMATION DE LA PHASE $\text{C}_4\text{AH}_X$

La vitesse de formation de la phase pure est suivie en mesurant la concentration d'aluminium en solution à des échéances de 2, 6, 12, 17 et 24 jours. Les prélèvements de la suspension sont filtrés puis les solutions sont analysées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). On obtient l'évolution de la concentration d'aluminium en solution.

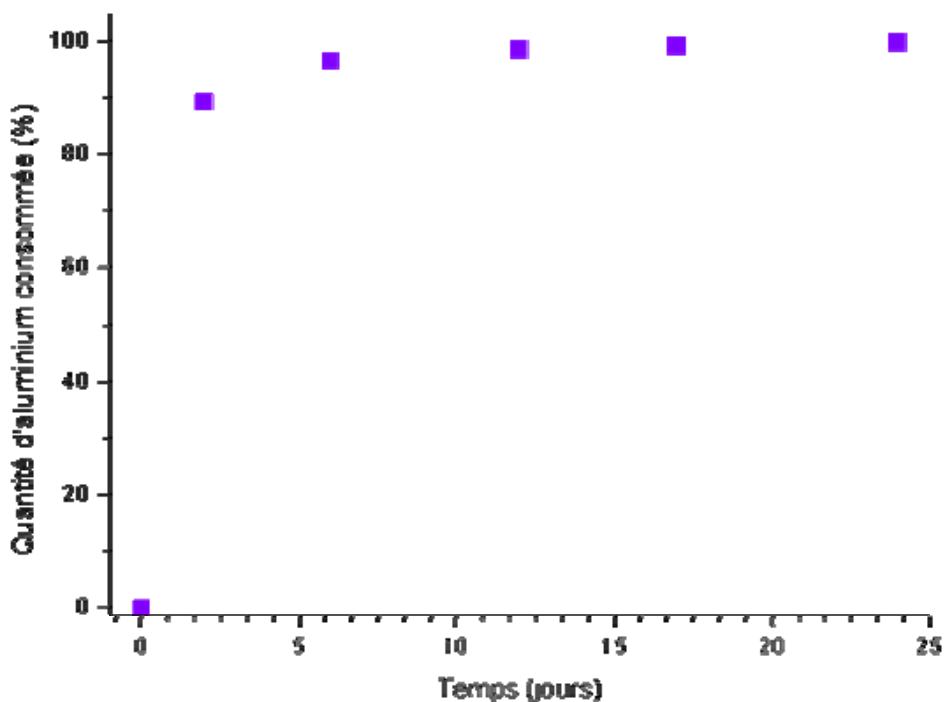


Figure 15 : Consommation de l'aluminium au cours du temps

La quasi-totalité de l'aluminium est consommée entre 6 et 12 jours. Nous considérons que la synthèse est alors terminée, la morphologie et la structure des phases obtenue étant caractéristiques de la phase  $C_4AH_x$ . (Figure 12, Figure 13, Figure 14). Les mélanges pour les synthèses de phases organo-minérales sont donc laissés 10 jours dans le réacteur avant la séparation des phases, et le polymère est ajouté au bout de 10 jours dans le cas de la synthèse par addition retardée du polymère.

### III.C CONCLUSION

La synthèse de la phase AFm par coprécipitation dans les conditions que nous avons choisies permet de synthétiser de manière sélective la phase  $C_4AH_{19}$  en s'affranchissant des problèmes de métastabilité de ce composé vis-à-vis du  $C_3AH_6$  en travaillant à basse température et en large excès de calcium, et vis-à-vis du monocarboaluminate en effectuant la synthèse sous argon. Nous choisissons donc ce procédé pour synthétiser les phases organo-minérales. De plus, en suivant l'évolution de la concentration des ions  $Al^{3+}$  en solution au cours du temps, nous avons déterminé qu'il fallait 10 jours pour que la phase  $C_4AH_{19}$  se forme dans nos conditions de synthèse. Ce résultat nous permet de mettre en place le protocole de synthèse des phases organo-minérales.

## IV Structure des phases organo-minérales

La structure des phases organo-minérales est mise en évidence sur les poudres séchées des composés synthétisés selon les voies de synthèse d'addition immédiate ou retardée présentées au II.C

### IV.A MISE EN EVIDENCE DE L'INTERCALATION DU POLYMERE

#### IV.A.1 STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

Les diffractogrammes des phases polymère- $C_4AH_x$  sont obtenus sur poudres, après séchage et broyage. Les diffractogrammes ont été obtenus sur plaque ou en capillaire, en fonction des composés. La bosse large autour de  $2\theta = 19^\circ$  est liée au capillaire utilisé lors de la caractérisation et n'est donc pas caractéristique du composé.

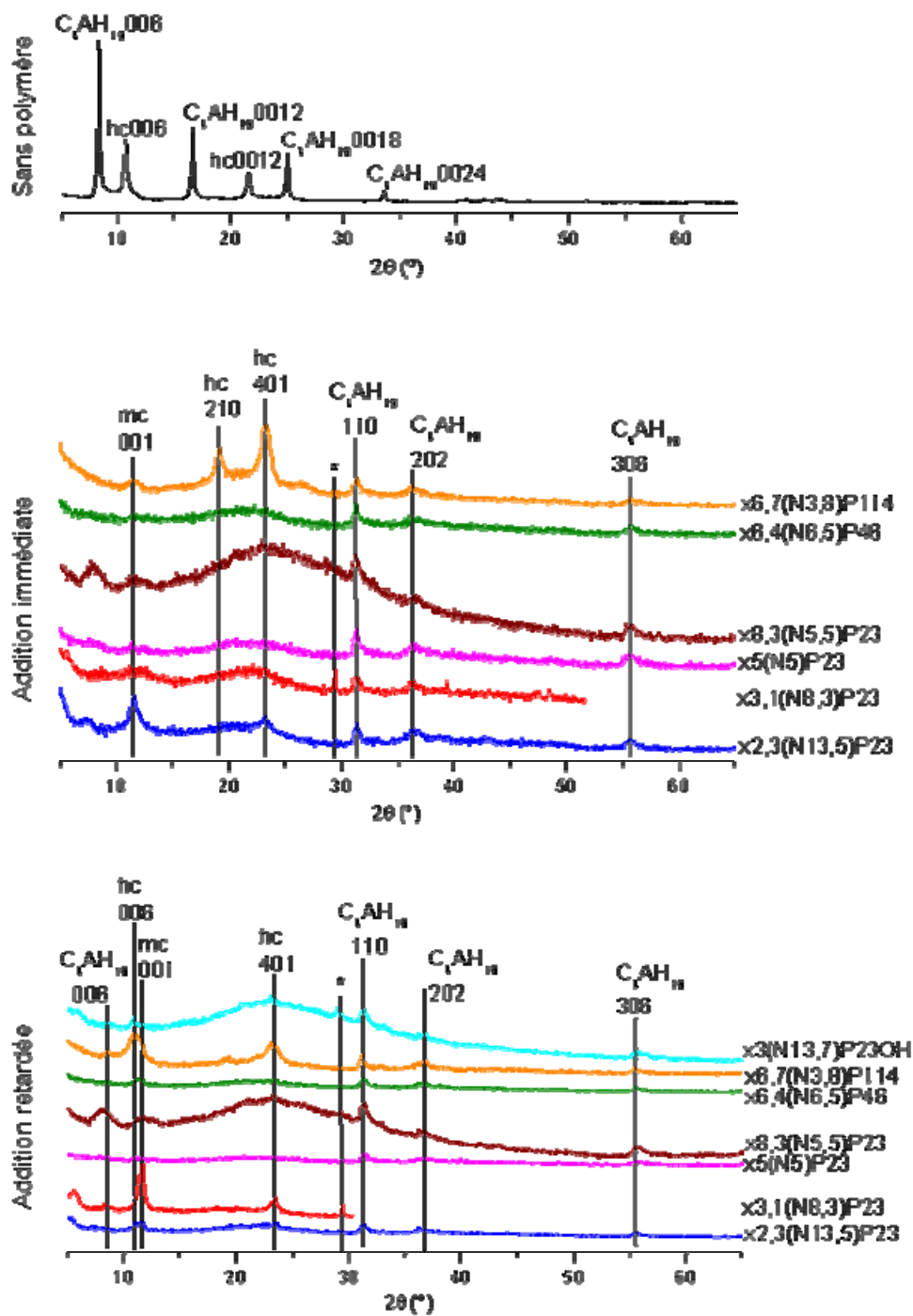
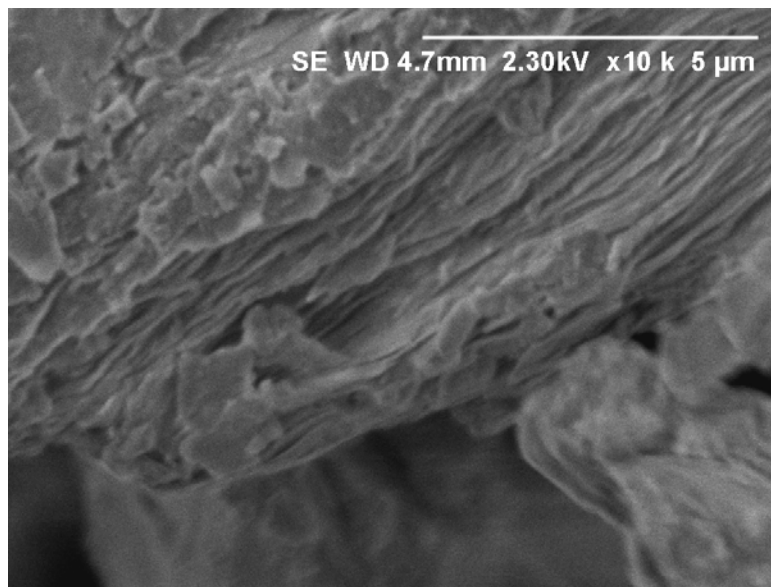


Figure 16 : Diffractogrammes des poudres des différentes phases organo-minérales obtenues par addition immédiate et retardée de chacun des polymères

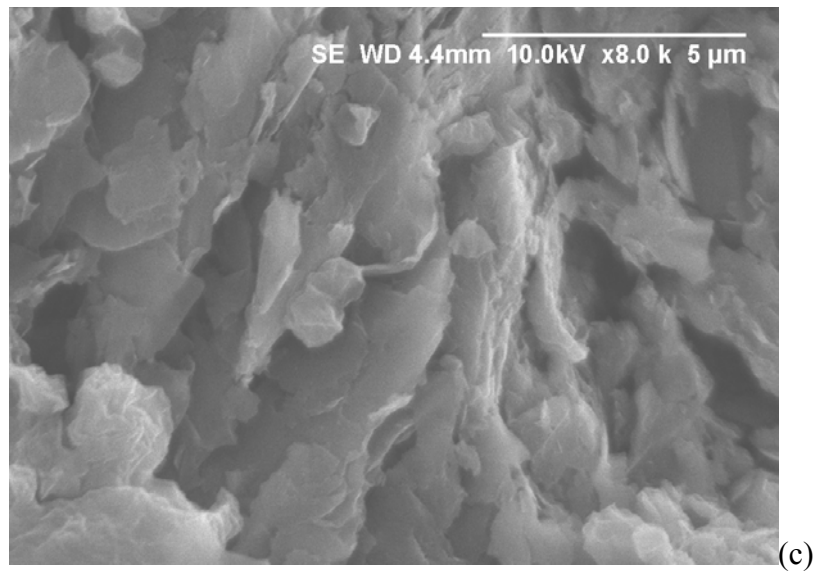
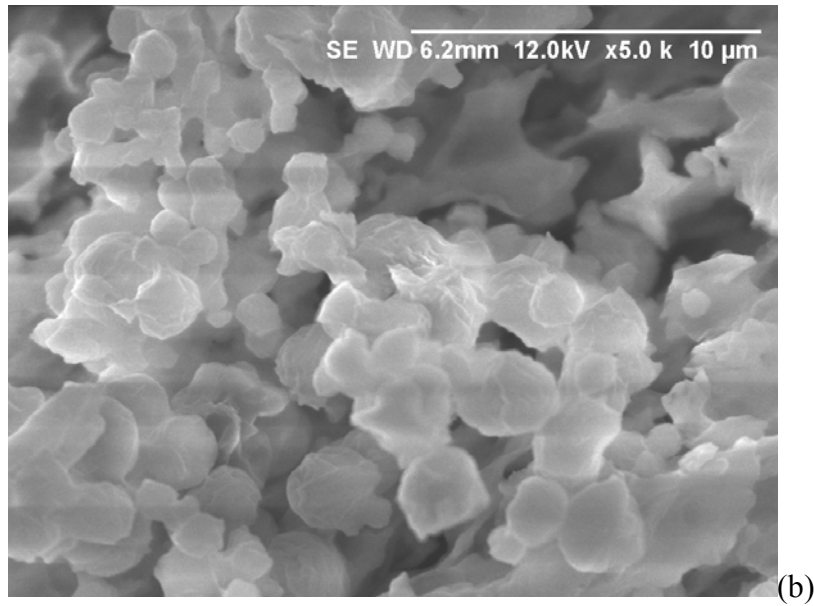
Tout d'abord, il apparaît que les composés formés sont partiellement carbonatés. Aux vues des précautions prises lors de la synthèse, il est très probable que cette carbonatation ait eu lieu lors des opérations de rinçage, séchage et/ou stockage, c'est-à-dire une fois le composé organo-minéral formé. Les diffractogrammes de la Figure 16 mettent en évidence que le mode

d'addition du polymère n'influe pas en première analyse sur la structure du minéral formé. Dans tous les cas, nous observons la disparition des réflexions caractéristiques de la distance basale de la phase  $C_4AH_{19}$ , mais les réflexions dans le plan, caractéristiques de l'arrangement atomique au sein des feuillets, persistent (fiche ASTM 042-0487) : les phases organo-aluminate formées sont composées de feuillets dont la structure est celle de  $C_4AH_{19}$ , sur des distances suffisamment importantes pour diffracter les rayons X.

D'autre part, la morphologie du composé organo-minéral est mise en évidence par MEB (Figure 17) en mode électrons secondaires. La présence du polymère modifie la taille et la forme des objets précipités, que ce soit par la voie d'addition immédiate ou retardée. En effet, la phase  $C_4AH_x$  se présente sous forme de plaquettes hexagonales régulières, d'un diamètre compris entre 5 et 10  $\mu m$  (Figure 12) alors que les phases organo-minérales sont composées d'objets moins symétriques, tels des flocons, s'associant pour former des objets sphériques ou des empilements de feuillets. La taille de ces objets est moins importante que celle des plaquettes du composé purement minéral (2 à 5  $\mu m$ ). Néanmoins, l'assemblage de ces flocons aboutit à des objets qui apparaissent comme des lamelles de grande taille, traduisant un ordre à grande distance dans le composé, en accord avec les résultats de DRX.



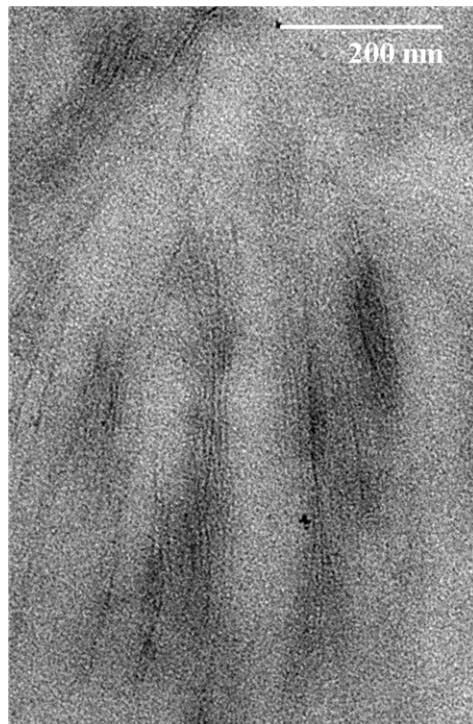
(a)



**Figure 17 : Images MEB des poudres des phases organo-minérales obtenues par addition retardée des polymères x3,1(N8,3)P23 (a) et x5(N5)P23 (b), (c)**

Les images obtenues par MEB permettent donc d'observer une morphologie lamellaire, sur quelques micromètres. Ceci suggère que le composé organo-minéral puisse présenter une structure ordonnée. Cependant, par DRX aucune distance basale caractéristique de la phase  $C_4AH_x$  n'a été mise en évidence. La morphologie lamellaire observée en MEB ne peut donc pas être engendrée par un amas de phase  $C_4AH_x$ . Nous nous intéressons alors à la caractérisation des composés organo-minéraux à plus petite échelle, par MET et DRX aux bas

angles. Les images MET ont été obtenues sur les échantillons de composites formés par addition retardée des polymères x2,3(N13,5)P23 et x6,4(N6,5)P46.



**Figure 18 : Image TEM de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x6,4(N6,5)P46**

La Figure 18 met en évidence une morphologie lamellaire au sein de laquelle les lamelles de la phase minérale sont espacées de quelques nanomètres.

Dans le cas d'un matériau présentant une cristallinité suffisante, il est possible de mesurer des distances basales de quelques nanomètres par DRX aux bas angles. Cette méthode a été appliquée pour la caractérisation des différentes phases organo-minérales et les diffractogrammes suivants ont été obtenus sur les poudres séchées, dans les conditions atmosphériques :

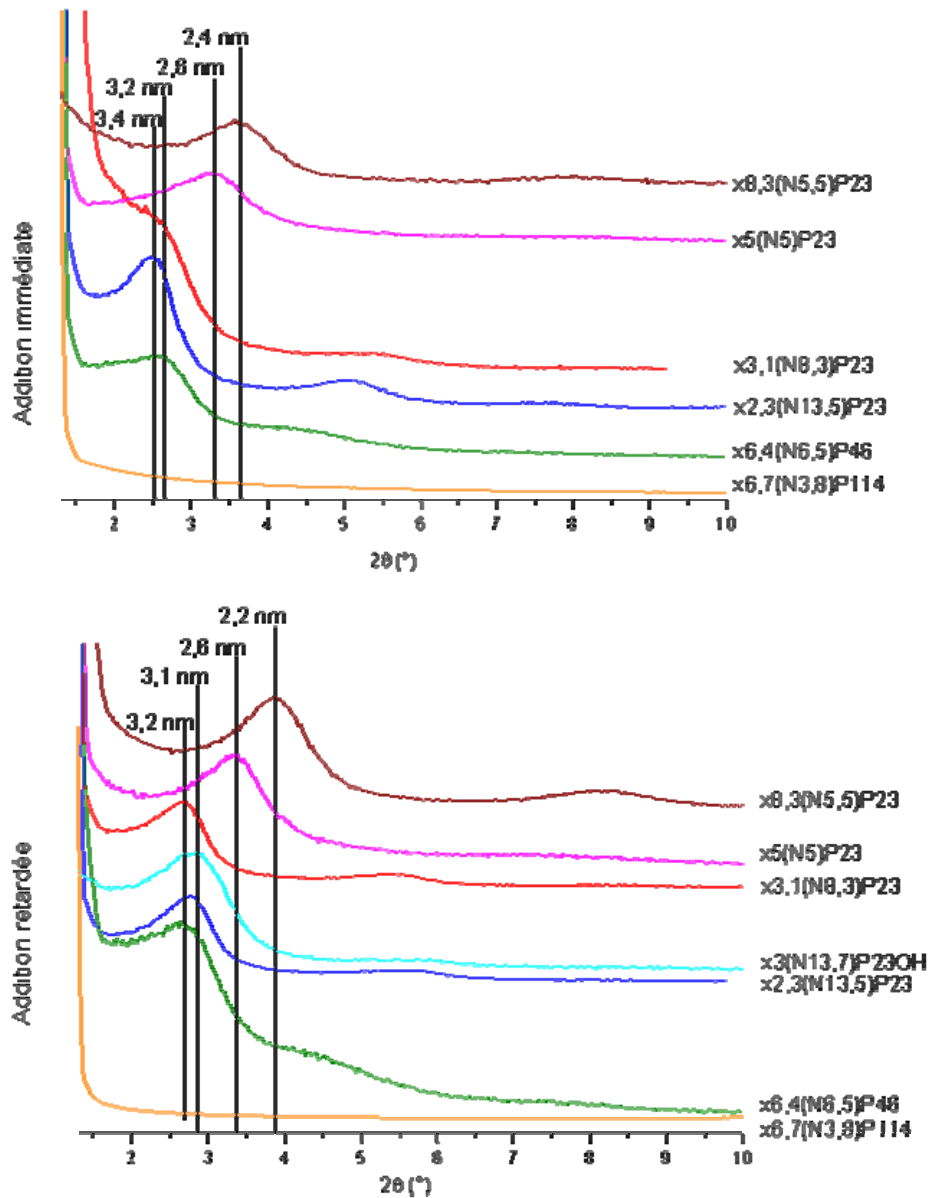


Figure 19 : Diffractogrammes aux bas angles obtenus sur les poudres des différentes phases organo-minérales obtenues par addition immédiate et retardée de chacun des polymères

La DRX aux petits angles met en évidence des réflexions caractéristiques de distances basales nanométriques : l'augmentation de la distance interfoliaire des phases organo-minérales par rapport à la distance interfoliaire mesurée pour la phase  $C_4AH_{19}$  formée en l'absence de polymère est confirmée. Cette augmentation est observable sur les composés obtenus par addition immédiate ou retardée du polymère. Si l'on retire l'épaisseur du feuillet minéral (0,48 nm) [35] aux distances basales mesurées par DRX, nous obtenons les distances interfoliaires



des composés organo-minéraux après intercalation de chaque polymère, obtenus par addition immédiate ou retardée des polymères :

**Tableau 9 : Distances interfoliaires des phases organo-minérales obtenue par addition immédiate et retardée de 2 g/L des différents polymères**

Polymère intercalé	Addition immédiate	Addition retardée
x3,1(N8,3)P23	2,2 nm	2,2 nm
x2,3(N13,5)P23	2,4 nm	2,2 nm
x6,4(N6,5)P46	2,2 nm	2,2 nm
X5(N5)P23	1,6 nm	1,6 nm
x8,3(N5,5)P23	1,4 nm	1,2 nm
x6,7(N3,8)P114	-	-
x3(N13,7)P23OH	Non synthétisé	2,2 nm

Ces résultats nous permettent de conclure sur l'intercalation du polymère entre les feuillets minéraux pour l'addition immédiate et retardée de 2g/L de tous les polymères, excepté le polymère x6,7(N3,8)P114. Dans ce cas, nous ne pouvons actuellement pas dire si nous ne voyons pas l'intercalation en ne descendant pas aux suffisamment petits angles en DRX ou si celle-ci n'a pas lieu.

Il apparaît que le mode de synthèse (addition retardée ou immédiate) influe peu sur les distances basales observées. Par contre, indépendamment de la nature du polymère, la distance interfoliaire varie sensiblement avec le taux d'humidité du matériau, ainsi que le prouvent les mesures effectuées à différents taux d'humidité pour les polymères x2,3(N13,5)P23, x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23 qui seront présentées dans le paragraphe IV.A.3. Néanmoins, si de faibles différences du taux d'humidité de l'atmosphère peuvent justifier de l'écart de 0,2 nm observé entre les phase organo-minérales obtenues par additions immédiate et retardée des polymères x2,3(N13,5)P23 et x8,3(N5,5)P23, elles ne peuvent pas être à l'origine de la différence de distance interfoliaire observée entre les polymères x3,1(N8,3)P23, x2,3(N13,5)P23, x6,4(N6,5)P46 et x3(N13,7)P23OH d'une part, et les polymères x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23 d'autre part. La structure du polymère est donc un paramètre qui entre en compte dans la structure du composé d'intercalation.

Enfin, à partir des diffractogrammes aux bas angles, il est possible d'estimer la taille des domaines selon l'axe d'empilement : la longueur de cohérence de la structure, et donc le nombre de feuillets sur lequel l'ordre est respecté dans la direction de l'empilement. La formule de Scherrer nous permet d'accéder à la longueur de cohérence ( $L_c$  en Å) à partir des données des diffractogrammes selon :  $L_c = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$ , où  $K = 0,91$ ,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident :  $\lambda = 1,5404$  Å,  $\Delta(2\theta)$  la largeur de la raie 001 à mi-hauteur, en radians, et  $\theta$  l'angle correspondant à la distance basale de la réflexion 001.

Nous calculons cette longueur de cohérence pour les composés d'intercalation dans le cas de l'addition retardée et de l'addition immédiate des polymères, et nous pouvons en déduire le nombre de répétitions de l'ensemble feuillet-polymère par domaine dans chaque cas :  $n_{\text{feuillets}} = L_c/d_{001} + 1$ . Nous obtenons les valeurs suivantes :

**Tableau 10 : Longueurs de cohérence obtenues sur les composés organo-minéraux synthétisés par coprécipitation**

Polymère intercalé	Addition immédiate			Addition retardée		
	$L_c$ (nm)	$d_{001}$ (nm)	Nombre de répétitions feuillet-polymère	$L_c$ (nm)	$d_{001}$ (nm)	Nombre de répétitions feuillet-polymère
x3,1(N8,3)P23	11,4	3,2	4	13,2	3,2	4,1
x2,3(N13,5)P23	13,2	3,4	3,5	13,2	3,4	3,8
x6,4(N6,5)P46	9,6	3,2	3	12,2	3,2	3,8
x5(N5)P23	7,9	2,6	3	10,7	2,6	4,1
x8,3(N5,5)P23	9,9	2,4	4,1	9,46	2,4	4,3
x6,7(N3,8)P114	-	-	-	-	-	-
x3(N13,7)P23OH	-	-	-	8,8	3,1	2,8

Aux vues de ces résultats, il semble que l'empilement des feuillets intercalés par le polymère soit régi par le nombre de motifs « feuillet-polymère » plus que par la longueur de cohérence. En effet, celle-ci varie d'un polymère à l'autre, alors que le nombre de motifs « feuillet-polymère » est sensiblement le même pour tous les polymères de cette étude, entre 3 et 4. Le

résultat est à rapprocher de celui de Valérie Fernon qui, dans sa thèse portant sur l'intercalation de polysulfonates, obtient un composé présentant également l'empilement de quatre à huit motifs [1]. Il convient de noter que le mode de synthèse ne défavorise pas la qualité de l'empilement.

D'autre part, la distance interfoliaire est plus importante pour les composés organo-minéraux obtenus avec les polymères  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$ ,  $x_{2,3}(N_{13,5})P_{23}$ ,  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$  et  $x_{3}(N_{13,7})P_{23}OH$  que pour ceux obtenus par intercalation des polymères  $x_{5}(N_{5})P_{23}$  et  $x_{8,3}(N_{5,5})P_{23}$ . Dans un premier temps, le cas de l'intercalation du polymère  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$  est exclu afin de comparer les distances interfolaires des composés organo-minéraux obtenus à partir de polymères dont les greffons ont la même longueur : il apparaît que l'intercalation des polymères les plus greffés mènent à une distance interfoliaire plus importante. Si maintenant nous tenons compte de la longueur des greffons, il apparaît que le composé intercalé par le polymère  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$  présente une distance interfoliaire supérieure à celui intercalé par le polymère  $x_{5}(N_{5})P_{23}$ , bien que le taux de greffage du polymère  $x_{5}(N_{5})P_{23}$  soit supérieur à celui du polymère  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$ . La longueur des greffons est donc également un paramètre influençant la structure du composé organo-minéral. Ce résultat est confirmé par la caractérisation par DRX du composé obtenu en présence du polymère  $x_{6,7}(N_{3,8})P_{114}$  : le polymère  $x_{6,7}(N_{3,8})P_{114}$  est identique au polymère  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$ , mais ses greffons sont 2,5 fois plus long. Quelque soit le mode d'addition du polymère, on n'observe en DRX, avec nos appareils, aucune intercalation menant à un ordre du matériau à grande distance cas du polymère  $x_{6,7}(N_{3,8})P_{114}$ . La taille des greffons est donc un facteur important pour l'organisation du composé organo-minéral.

#### IV.A.2 RMN : A L'ECHELLE MOLECULAIRE

Afin de comprendre les interactions à l'échelle moléculaire, les composites sont caractérisés par RMN de  $^{27}Al$ , et nous réalisons des expériences TRAPDOR sur les composés obtenus : en couplant l'aluminium et les protons, il est possible de mettre en évidence la localisation relative de ces deux noyaux. La RMN de l'aluminium permet de rendre compte de l'environnement de l'aluminium à l'échelle nanométrique. Les spectres sont obtenus sur les composés synthétisés par addition immédiate et retardée de 2g/L des différents polymères.

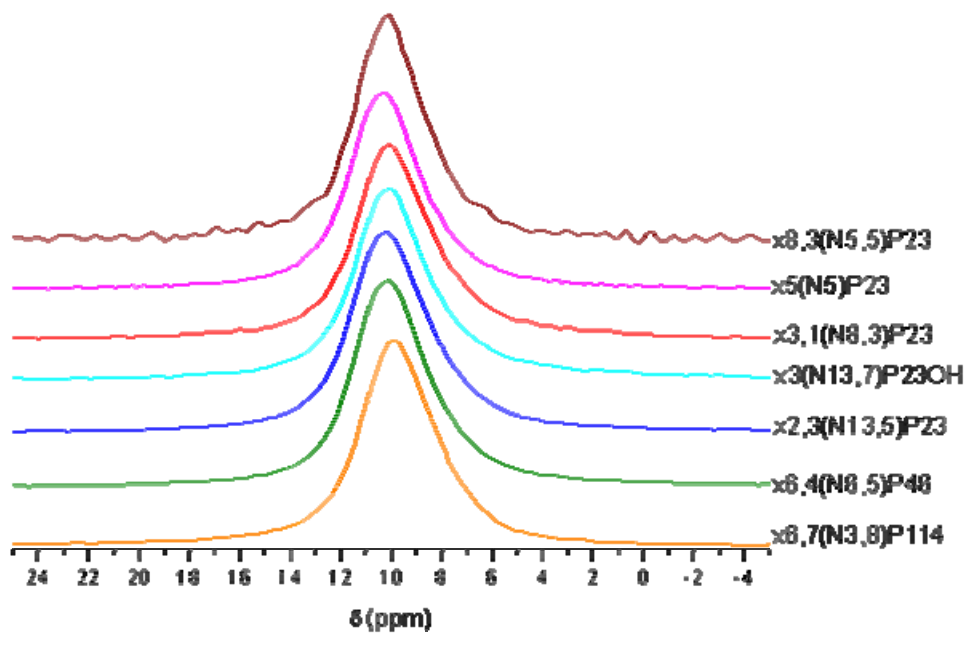
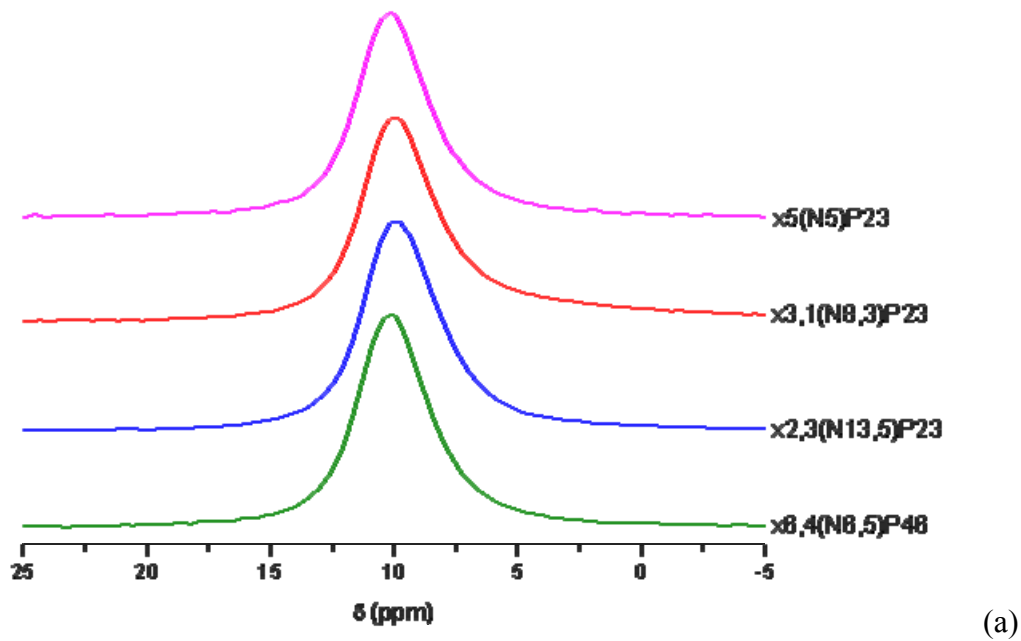
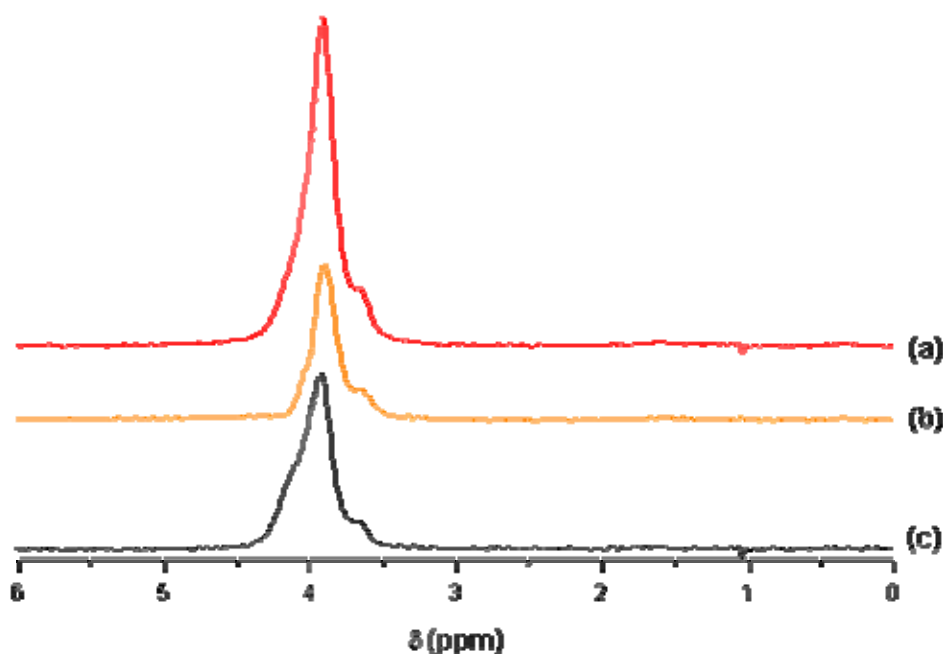


Figure 20 : Spectres RMN de l'aluminium des composés obtenus par addition immédiate (a) et retardée (b) de 2g/L des polymères

Dans la phase OH-AFm, le spectre caractéristique de l'aluminium présente un pic unique à 9,3 ppm (cf paragraphe III.A). L'ajout de polymère, par voie immédiate ou retardée, est à l'origine d'un shift de ce pic, de 9,3 ppm à environ 10,2 ppm. Un pic à environ 10 ppm est caractéristique de l'aluminium dans un environnement octaédrique. Nous n'observons pas d'aluminium en environnement tétraédrique, et nous pouvons donc en déduire que, comme

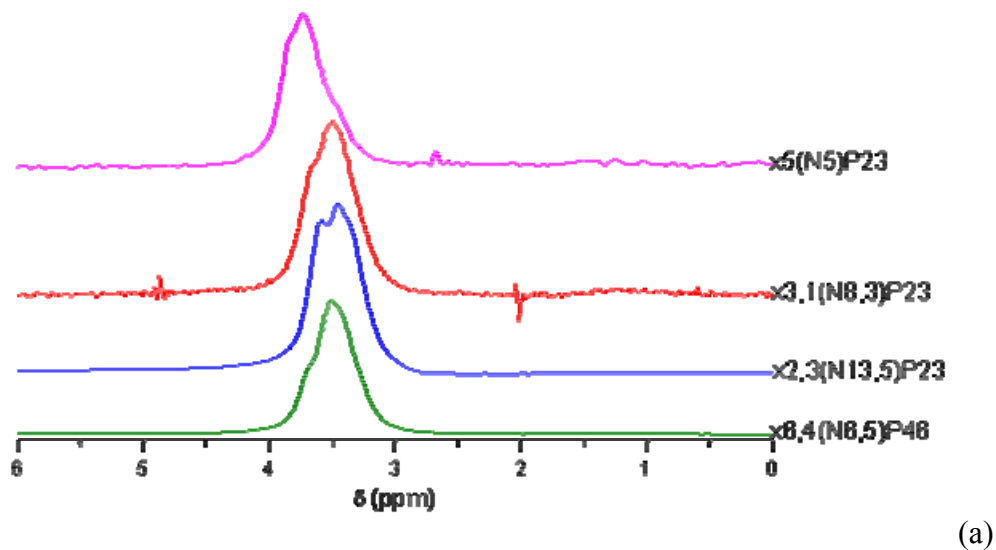
prévu, tout l'aluminium se trouve dans les feuillets de la phase AFm. Le déplacement du pic d'aluminium de 9,3 à 10,2 est la preuve que l'ajout de polymère modifie l'environnement de la totalité des atomes d'aluminium, ce qui est favorable à l'hypothèse de l'intercalation de la phase AFm par le polymère.

De plus, la proximité entre le feuillet et le polymère a été mise en évidence du point de vue du polymère par la méthode de TRAnsfert de Population par DOuble Résonance. Cette technique de RMN consiste à acquérir un spectre du proton en irradiant les atomes de  $^{27}\text{Al}$  pendant le temps de relaxation du proton. Ainsi, le signal des protons proches d'atomes d'aluminium, c'est-à-dire proches des feuillets, est modifié par l'irradiation de l'aluminium. L'expérience consiste donc à acquérir un spectre protons sans irradiation de l'aluminium, puis un spectre protons avec irradiation de l'aluminium. Le spectre de différence permet de localiser les protons dont le signal est modifié par l'irradiation de l'aluminium, c'est-à-dire les protons proches des feuillets.

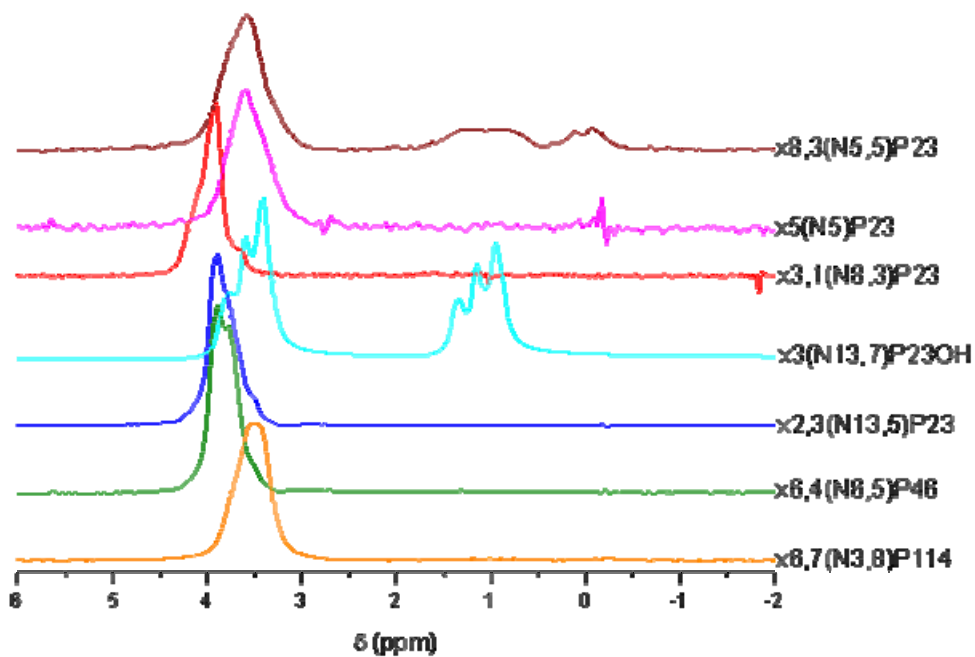


**Figure 21 : Spectres protons obtenus lors de l'expérience TRAPDOR sur le composé d'intercalation synthétisé par addition immédiate du polymère x3,1(N8,3)P23: sans irradiation de l'aluminium (a), avec irradiation de l'aluminium (b), spectre de différence (c)**

Les conditions d'expérience sont les suivantes : la puissance d'irradiation est de 166 kHz, les temps notés  $t_p$  dans le paragraphe sont de 8,3 ms et la vitesse de rotation du rotor de 12000 Hz. Nous obtenons les spectres de différence suivants :



(a)



(b)

**Figure 22 : Différences obtenues lors de l'expérience TRAPDOR dans le cas de l'addition immédiate (a) et retardée (b) de chacun des polymères**

Les déplacements chimiques exacts varient d'un polymère à l'autre. Cependant, en comparant les spectres de différence obtenus avec ceux du polymère en solution nous pouvons attribuer chacun des pics du spectre de différence. Les déplacements chimiques des protons observés en RMN du liquide sont rappelés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 11 : Déplacements chimiques des différents protons du polymère obtenus à partir du spectre  $^1\text{H}$  du polymère dissout dans le  $\text{D}_2\text{O}$**

$\delta$ (ppm)	Protons
0,5 - 1,4	$-\text{CH}_3-$ de la chaîne principale
1,6 - 2,3	$-\text{CH}_2-$ de la chaîne principale
3,2 - 3,3	$-\text{OCH}_3$ des greffons
3,4 - 3,8	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Aux déplacements chimiques correspondant aux protons de la chaîne principale, entre 0,5 et 2,3 ppm, il apparaît que le spectre de différence est très faible, voire inexistant. Ceci vient du fait que ces protons ne sont déjà pas détectés en impulsion unique dans les conditions de notre expérience, n'étant pas toujours assez mobiles, comme nous pouvons le voir sur le spectre proton du polymère x3,1(N8,3)P23 présenté Figure 21. Néanmoins, quand ceux-ci sont détectés, ils apparaissent également sur le spectre de différence (cas du polymère x8,3(N5,5)P23), ce qui prouve une proximité spatiale entre les protons de la chaîne principale du polymère et les feuillets de la phase minérale. Si nous nous intéressons maintenant aux protons des chaînes greffées, tous les protons des greffons se trouvent à proximité du feuillet minéral : ceux appartenant aux groupements  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , dont le déplacement chimique est compris entre 3,4 et 3,8 ppm et ceux appartenant aux groupements de fin de chaînes,  $\text{O}-\text{CH}_3$  dont les déplacements chimiques sont compris entre 3,2 et 3,3 ppm.

La proximité entre les groupements  $-\text{OCH}_3$  et les feuillets remet en cause le modèle dans lequel la chaîne principale des polymères serait accolée aux feuillets et les greffons perpendiculaires. La conformation du polymère entre les feuillets reste à déterminer. Il apparaît qu'un modèle en « pelote » des polymères semble plus probable. En effet, par un tel modèle, les protons des greffons et les protons de la chaîne principale pourraient tout deux se trouver à proximité des feuillets ; ceci expliquerait que l'effet TRAPDOR ait un impact sur chacun de ces deux groupes de protons.

### IV.A.3 INFLUENCE DU TAUX D'HUMIDITE DU MATERIAU

L'objet de ce paragraphe est d'observer les modifications structurales liées à l'augmentation du taux d'humidité des phases organo-minérales. En effet, il apparaît que le composé obtenu sans polymère est identifié par DRX comme la phase  $C_4AH_{19}$ , c'est-à-dire la phase la plus hydratées des composés de type  $C_4AH_x$ , bien que la caractérisation ait eu lieu sur la poudre obtenue après séchage sous vide. La phase  $C_4AH_x$  présente donc un caractère hygroscopique important, et la quantité d'eau dans l'interfeuille est à l'origine d'une augmentation de la distance interfoliaire. De même, dans les composés organo-minéraux l'hydratation mène à un gonflement du matériau, observable à l'œil et lié par une augmentation de la distance basale mesurée par DRX. Nous avons réalisé l'expérience d'hydratation sur les composés obtenus par addition retardée des polymères  $x_{2,3}(N_{13,5})P_{23}$  et  $x_5(N_5)P_{23}$ . Pour l'étude de l'avancement de l'hydratation dans les premières 24 heures, les poudres séchées issues de la synthèse sont introduites dans un dessiccateur sous argon et dans milieu à 100 % d'humidité sur les supports utilisés lors de la caractérisation par DRX. Ils en sont sortis à différents temps, la surface de l'échantillon est aplaniée et l'échantillon est caractérisé par DRX. Dans le cas de l'hydratation après trois jours, la poudre séchée est placée dans un capillaire, lui-même introduit dans le milieu humide. Le capillaire est fermé après les trois jours et l'échantillon est alors caractérisé dans la gamme de  $2\theta$  telle que  $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ . Nous verrons dans le paragraphe IV.B.3 que cette gamme n'est pas suffisante pour détecter la réflexion caractéristique de la phase polymère-AFm au maximum d'hydratation. Nous ne pouvons alors interpréter les résultats ci-dessous qu'en termes de modification de la taille de l'espace interfoliaire au cours du temps, par rapport à la phase séchée : les réflexions caractéristiques de la distance interfoliaire sont en réalité des harmoniques de la réflexion correspondant à la distance basale du matériau. Nous constatons par cette expérience que l'hydratation est progressive au cours du temps et que le maximum est atteint au bout de trois jours. Les diffractogrammes suivants sont obtenus :



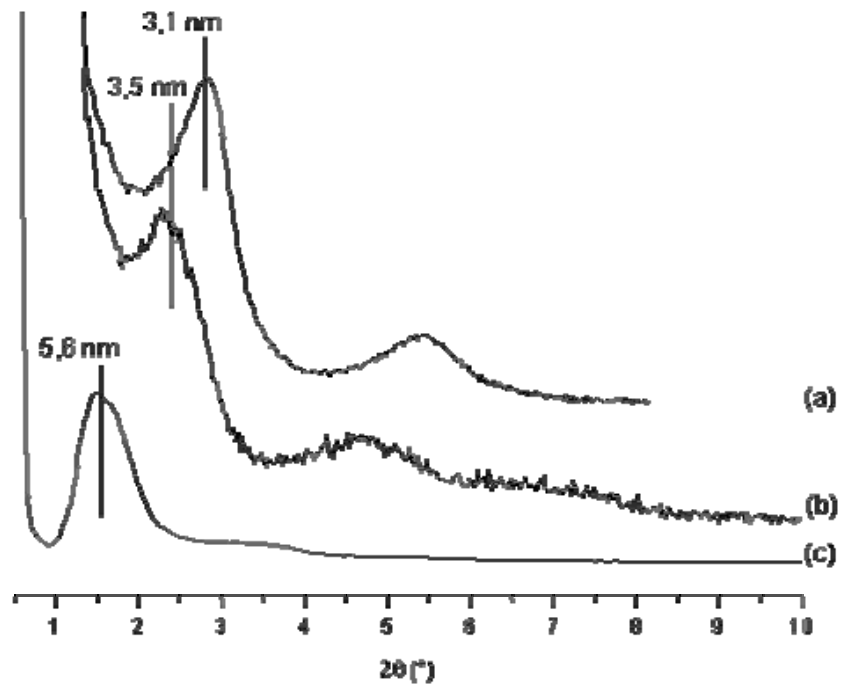


Figure 23 : Diffractogrammes aux petits angles de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x2,3(N13,5)P23 immergée pendant différents temps dans une atmosphère à 100 % d'humidité : avant immersion (a), 24h après immersion (b), 3 jours après immersion (c)

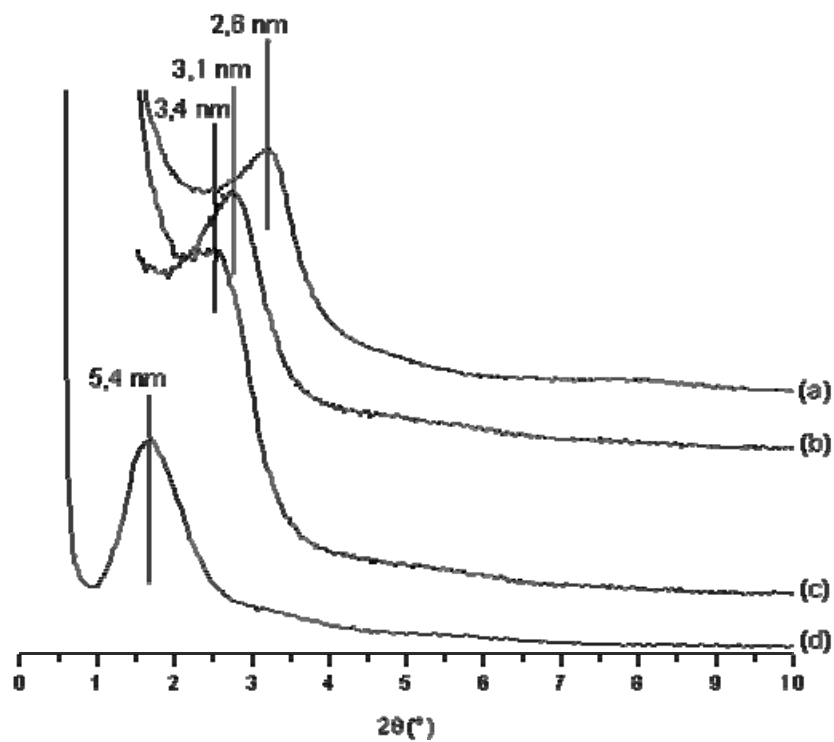
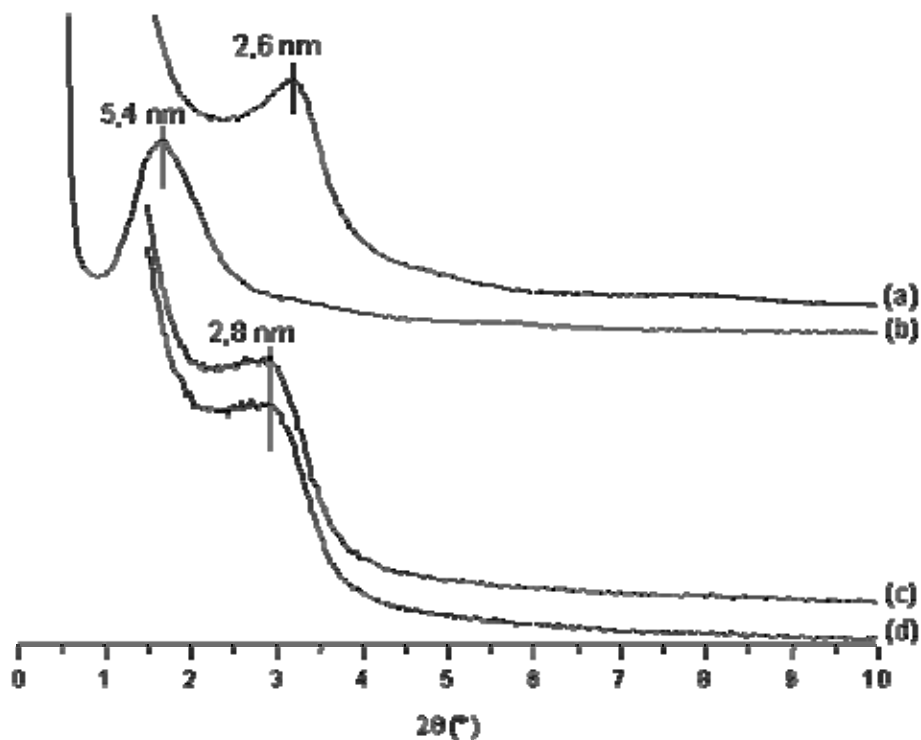


Figure 24 : Diffractogrammes aux petits angles de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère x5(N5)P23 immergée pendant différents temps dans une atmosphère à 100 % d'humidité : avant immersion (a), 30 min après immersion (b), 2 h après immersion (c), 3 jours après immersion (d)

On observe que l'hydratation des phases organo-minérales est progressive et n'engendre pas de dégradation de la structure lamellaire du matériau. Par DRX dans ces conditions, on observe une augmentation de la distance basale dans le cas de l'intercalation des polymères  $x_{2,3}(N_{13,5})P_{23}$  et  $x_5(N_5)P_{23}$ .

Ce phénomène est réversible : le composé hydraté à 100 % est placé dans une atmosphère à humidité ambiante. On observe des craquelures macroscopiques sur l'échantillon et la diminution des distances basales mesurées par DRX pour retrouver la distance basale du composé avant hydratation : des diffractogrammes sont acquis à différents temps sur des composés laissés à l'air après une humidification à 100 %, on observe une diminution de la distance basale sur des temps courts : quelques dizaines de minutes (une demi heure) suffisent au composé à perdre son excédent d'eau :



**Figure 25 : Diffractogrammes aux petits angles de la phase organo-minérale obtenue par addition retardée du polymère  $x_5(N_5)P_{23}$ , humidifiée à 100 % et laissée sous argon à humidité ambiante pendant différents temps : avant immersion (a), à 100 % d'humidité (b), composé porté à 100% d'humidité puis laissé 30 min à humidité ambiante (c), composé porté à 100% d'humidité puis laissé 2h à humidité ambiante (d)**

Le taux d'humidité du milieu joue donc un rôle important.

On note que, pendant ces expériences, le composé est placé sous argon et ne subit pas la carbonatation par l'air.

D'autre part, la caractérisation des phases a été effectuée par RMN, comme précédemment sur les phases  $C_4AH_x$  modifiée par l'ajout retardé de 2g/L des polymères x5(N5)P23, x8,3(N5,5)P23, x6,7(N3,8)P114 et x3(N13,7)P23OH. Pour ce faire, la poudre du composite est introduite dans le rotor et humidifié par l'ajout d'une goutte de  $D_2O$ , de sorte à former une pâte. Les spectres d'aluminium et de TRAPDOR obtenus sont présentés sur les Figure 26 et Figure 27 :

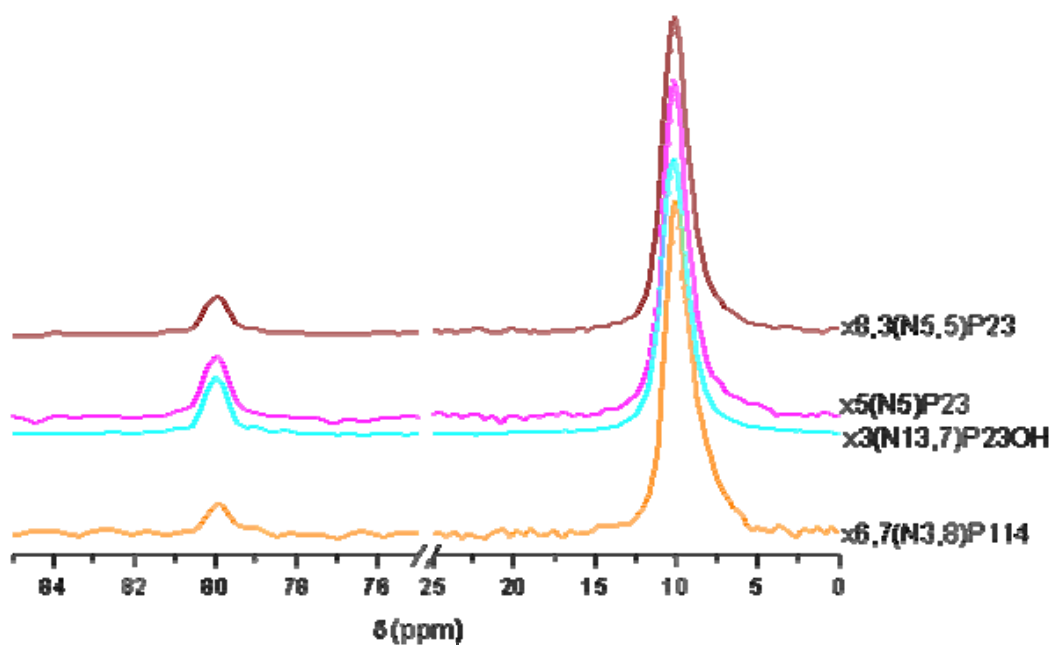
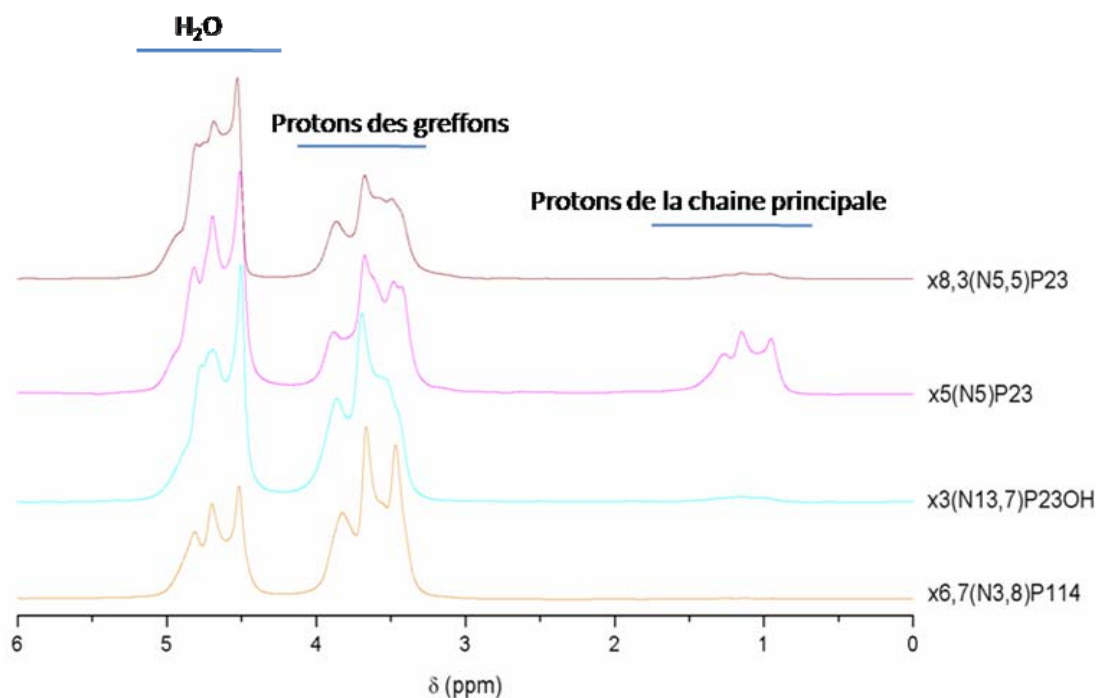


Figure 26 : Spectre RMN de l'aluminium dans les composés humidifiés au  $D_2O$ , synthétisés par addition retardée



**Figure 27 : Spectres de différence obtenus lors de l'expérience TRAPDOR effectuée sur les composés humidifiés au D<sub>2</sub>O, synthétisés par addition retardée des polymères**

La RMN de l'aluminium met en évidence que la position du pic d'aluminium ne dépend pas non plus du polymère en présence de D<sub>2</sub>O : dans tous les cas, le maximum du pic est à 10,1 ppm. Cette valeur du déplacement chimique du pic de l'aluminium reste supérieure à celle observée dans la phase AFm sans polymère (9,3 ppm) et la présence de polymère influe sur l'environnement chimique de l'aluminium : le polymère reste à proximité des feuillets. D'autre part, nous observons la formation d'aluminium en environnement tétraédrique ( $d = 80$  ppm) ce qui est caractéristique d'une dissolution de phase AFm dans les conditions de notre expérience. Ceci est un phénomène mineur et nous pouvons considérer que la majeure partie de l'aluminium reste dans les feuillets, et que nous continuons à travailler sur la phase polymère-AFm. Du point de vue des polymères, nous constatons un affinement des pics en TRAPDOR par rapport aux spectres de différences obtenus sur les composés séchés. Néanmoins, de même que dans le cas des phases polymère-AFm séchées, les protons dont le spectre est modifié par l'irradiation de l'aluminium restent préférentiellement ceux des greffons. Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse que le polymère prend, dans le composé humidifié, une configuration dans laquelle la chaîne principale serait « entourée » par les greffons. Ce sont ainsi les protons des greffons qui se trouvent préférentiellement à proximité de la phase minérale.

La phase HDL intercalée est donc sensible à l'humidité ambiante. La question est de savoir si l'augmentation de la taille de l'espace interfoliaire dans un milieu humide est directement liée au gonflement du polymère ou au caractère hygroscopique des feuillets minéraux. La phase  $C_4AH_{19}$  est la phase connue la plus hydratée des composés de type  $C_4AH_x$ . En effet, les fortes interactions électrostatiques au sein de ce composé impliquent que la distance entre les feuillets est limitée. La distance basale ne mesure pas plus de 10 Å : le composé n'accepte pas la présence de plus de molécules d'eau dans son espace interfoliaire. Néanmoins, une fois que le polymère est introduit entre les feuillets, le réseau des liaisons hydrogène est bouleversé et l'insertion des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire devient alors plus facile. Les molécules d'eau pourraient alors gonfler le polymère et la distance interfoliaire augmenterait sous l'effet de la pression. Dans cette hypothèse, nous pouvons envisager que la pelote gonfle jusqu'à ce que le polymère ait atteint sa taille maximum : celle qu'il a en solution. Il convient alors de s'intéresser à la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire. Ceci est l'objet du paragraphe IV.B.

## IV.B CONFORMATION DU POLYMERE

### IV.B.1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE COMPORTEMENT DES POLYMERES EN SOLUTION ET AUX INTERFACES

Les polymères que nous étudions sont des copolymères statistiques de type peigne, composés d'une chaîne principale de nature polyméthacrylate et des greffons de type poly(éthylène glycol) méthyl ether. Leur masse molaire  $M_n$  est comprise entre 12000 et 71000 g/mol et ils se différencient par leur taux de greffage et la longueur des greffons. Chacun des constituants de ces copolymères présente des propriétés différentes en solution, et la conformation de ces polymères dépend donc du comportement de la chaîne principale d'une part et des greffons d'autre part en solution.

Dans les solutions avec lesquelles nous travaillons la force ionique est élevée et le pH toujours supérieur à 11. Par conséquent l'effet polyélectrolyte de ce polymère est négligeable, puisque les charges de la chaîne principale sont écrantées [82] : la répulsion entre les groupements carboxylates n'existe plus et la chaîne peut donc pas être maintenue étendue par cette répulsion. La présence de sels inorganiques modifie la stabilité thermique des systèmes PEO. Bailey et al [83] ont étudié les variations de la température critique inférieure de démixtion, température à

laquelle les chaînes PEO ne sont plus soluble en solution, pour des solutions de PEO à 0,5 % en masse, avec une masse molaire de  $4 \cdot 10^6$  g/mol, en fonction de la nature et de la concentration en sel. Lorsque la concentration en sel augmente, la température de démixtion diminue, et l'amplitude de cet effet dépend du sel. La dépendance de la température de démixtion par rapport aux cations est plus faible que dans le cas des anions, à concentration et nature du sel équivalentes. De plus, la température de démixtion diminue avec la valence des anions. Cependant, dans notre cas, les greffons PEO que nous utilisons présentent de petites tailles et les concentrations ioniques ne sont pas suffisantes pour abaisser la température de démixtion aux températures auxquelles nous travaillons [84].

Pour ce qui est des propriétés de la fonction carboxylate, sa principale caractéristique est sa capacité à complexer des ions multivalents tels que les ions calcium [84-87]. Dans le cas des polyméthacrylates, cette complexation donne lieu à une précipitation, mais il a été montré que la présence de PEO sur un squelette de type polycarboxylates empêche cette précipitation [84]. Ainsi le phénomène de précipitation de nos polymères n'est pas envisageable, malgré la présence d'ions en solution.

La conformation de polymères peigne en solution peut être en partie déterminée en se basant sur le volume exclu entre les chaînes latérales : les répulsions entre greffons induisent une diminution de la flexibilité de la macromolécule et donc, plus les greffons sont gros et nombreux plus le squelette est étiré.

Dans notre cas, les charges de la chaîne principale sont écrantées et nous pouvons considérer notre polymère comme neutre et en bon solvant. Nous pouvons alors décrire nos polymères à partir du modèle de Gay et Raphaël [77]. Ce modèle repose sur le découpage du polymère en unités, dont les paramètres sont spécifiés sur la figure ci-dessous :

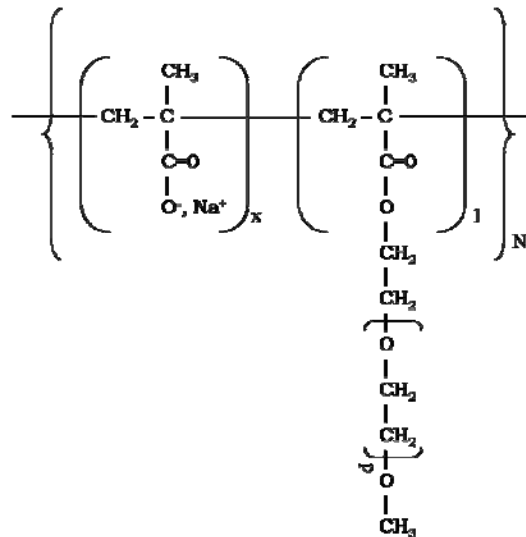


Figure 28 : Motif de répétition des polymères utilisés

En considérant cette figure, les polymères sont constitués de N segments, contenant chacun x groupements carboxylate et un greffon PEO constitué par P unités  $-O-CH_2-CH_2$  et un groupement final  $-OCH_3$ . A partir de ces paramètres la conformation du polymère en solution peut être déterminée : si les greffons sont courts, ( $P < (x+1)$ ), le polymère consiste en une chaîne décorée par des pelotes de PEO. Si par contre le greffon est très grand, le polymère ressemble à un polymère en étoile, le cœur étant constitué par la chaîne principale et les greffons tenant place des bras de l'étoile. De ce fait, l'augmentation du nombre de monomères x par segment conduit à former un polymère peigne plus flexible. La variation de la composition molaire du polymère est le paramètre qui a le plus d'influence sur la conformation du polymère. La longueur des greffons influence de façon moins importante la flexibilité de la chaîne. Nous pouvons, à partir de ce modèle, déterminer la conformation de nos polymères et les tailles qui le caractérisent. Ceci est l'objet du paragraphe IV.B.

La conformation des polymères aux interfaces est encore mal connue. Hoeve propose une description complète des polymères formant à l'interface de nombreuses boucles et queues dans les années 60 [88], mais cette approche trop détaillée n'a pas permis d'obtenir des résultats généraux. La première description des couches de polymère adsorbés repose sur la théorie de champs moyen, développée par Edwards à cette même époque : cette théorie utilise la relation qui existe entre une conformation de chaîne et la trajectoire d'une particule quantique. Dans la limite des chaînes infinies, on résout l'équation d'Edwards et on obtient le profil de la fraction volumique en monomères près de la surface [89].

Cette approche plus générale peut s'appliquer à différents types d'interfaces, mais ne tient pas compte des corrélations entre monomères, importantes dans le cas où le polymère se trouve en

bon solvant. De Gennes a proposé une approche fondée sur une description de type loi d'échelle qui inclut les effets du solvant [90]. Elle repose sur la nature fractale des polymères et permet de déterminer les caractéristiques des couches, telles que sa taille en fonction de la taille des chaînes, ou encore le profil de concentration dans la couche. Ce modèle a été vérifié expérimentalement [91]. Puis Guiselin a repris les notions de boucles et queues et décrit la couche adsorbée comme un ensemble thermodynamique de boucles en interaction [92, 93]. Cette approche permet de retrouver les résultats de De Gennes par minimisation d'une énergie libre, fonction de la distribution en taille des boucles.

Dans ce travail nous proposons un modèle issu du modèle des blobs décrivant le polymère en solution. Ce modèle est basé sur le modèle des blobs proposé par Gay et Raphaël [77], qui découle des travaux de De Gennes. Dans ce modèle nous décrivons le polymère à la surface des particules dans une conformation en hémisphères.

#### IV.B.2 CONFORMATION DES POLYMERES EN SOLUTION : CONFRONTATION DES DONNEES EXPERIMENTALES ET DU MODELE DES BLOBS.

Dans cette thèse nous nous intéressons à la conformation du polymère dans l'interfeuillet afin de mieux comprendre l'interaction polymère-feuillet dans le composé organo-minéral.

Nous nous sommes intéressés à la conformation du polymère en solution dans un premier temps. A partir de ces données nous avons posé des hypothèses quand à la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire.

Expérimentalement deux tailles sont caractéristiques du polymère en solution : leur rayon hydrodynamique et leur rayon de giration. Le rayon hydrodynamique des polymères est mesuré par diffusion dynamique de la lumière, et le rayon de giration par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA), la taille des polymères étant trop faible pour que le rayon de giration soit mesuré par diffusion statique de la lumière sur l'appareil dont nous disposons au laboratoire. Les données que nous obtenons ont été confrontées au modèle de la chaîne de blobs flexible (FBW), mis en place par Gay et Raphaël [77].

La mesure du rayon hydrodynamique a été effectuée pour tous les polymères dans le but d'observer les différences de taille liées au taux de greffage, et à la longueur des greffons sur le rayon hydrodynamique mesuré. Pour des raisons de temps, les mesures de rayon de giration ont été effectuées uniquement sur les polymères x3,1(N8,3)P23 et x5(N5)P23, dans le D<sub>2</sub>O pur et dans du D<sub>2</sub>O saturé en CaO, à différentes concentrations.



Le but de la confrontation entre les mesures expérimentales de rayons hydrodynamiques et de giration, et les valeurs obtenues via le modèle est de valider celui-ci : il sera est alors applicable à nos polymères et pourra être extrapolé pour la discussion de la conformation des polymères intercalés.

#### IV.B.2.1 DETERMINATION DU RAYON HYDRODYNAMIQUE DES POLYMERES (DLS) :

Le rayon hydrodynamique des polymères est mesuré par diffusion dynamique de la lumière. Afin de s'approcher au plus des conditions expérimentales, les polymères sont étudiés dans une solution de chaux à 20 mmol/L, à 25 °C pour des concentrations de 2, 5 et 10 g/L en polymère. Les mesures sont effectuées sur les solutions à une longueur d'onde de 632,8 nm. Les solutions sont préalablement filtrées sur des filtres dont le diamètre des pores est de 0,45 µm. Les rayons hydrodynamiques sont calculés selon la loi de Stokes, à partir du coefficient de diffusion extrapolé à concentration nulle, obtenu à partir de la fonction de corrélation de l'intensité diffusée (paragraphe II.D.4).

Les tailles de rayons suivantes sont obtenues :

**Tableau 12 : Rayons hydrodynamiques des polymères mesurés par DLS**

Polymère	Rayon hydrodynamique (nm, ± 2 nm)
X3,1(N8,3)P23	5,2
X2,3(N13,5)P23	5,6
X6,4(N6,5)P46	5,4
x5(N5)P23	4,6
X8,3(N5,5)P23	4,8
X6,7(N3,8)P114	8,1
x3(N13,7)P23OH	6,3

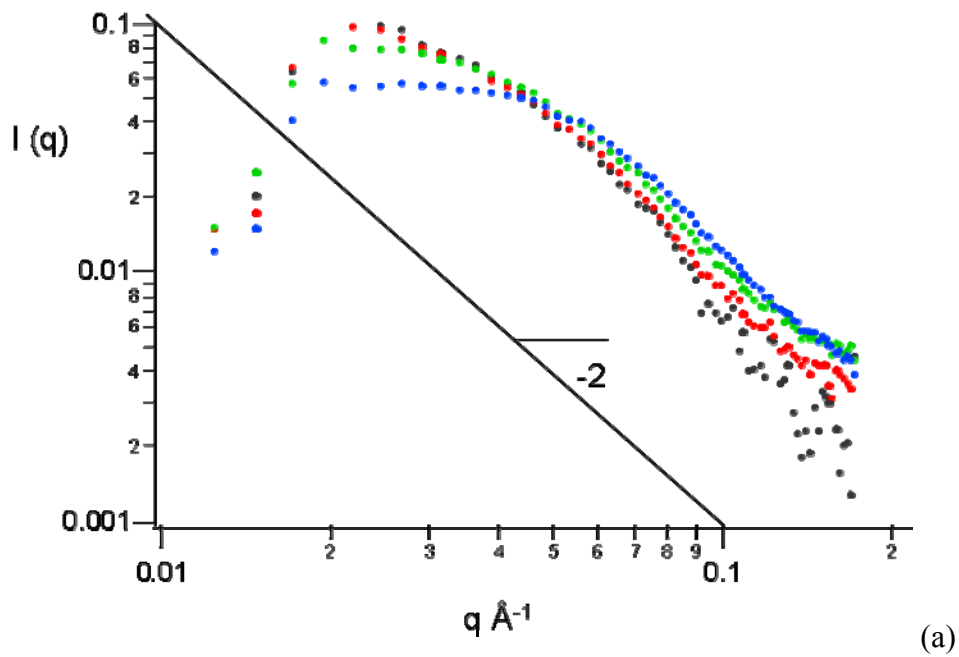
Cependant, la taille des polymères que nous étudions est petite et nous nous trouvons à la limite de l'appareil. L'incertitude sur les mesures est d'environ 2 nm. Ainsi, les différences de taille des rayons hydrodynamiques mesurés par DLS ne sont pas significatives. Seul le polymère x6,7(N3,8)P114 apparaît clairement plus gros que les autres. Une mesure plus précise

de la taille des polymères est nécessaire. Des mesures de diffusion de neutrons sont réalisées dans cet objectif.

#### IV.B.2.2 MESURE DU RAYON DE GIRATION DES POLYMERES (DNPA)

La diffusion de neutrons aux petits angles a été réalisée au Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay, sur la ligne PAXY sur les polymères x3,1(N8,3)P23 et x5(N5)P23, à trois concentrations (20, 10, 5 et 2 g/L) dans le D<sub>2</sub>O saturé en CaO (noté D<sub>2</sub>O-CaO).

Les courbes de I en fonction de q sont tracées après correction du bruit de fond. Nous obtenons les courbes suivantes :



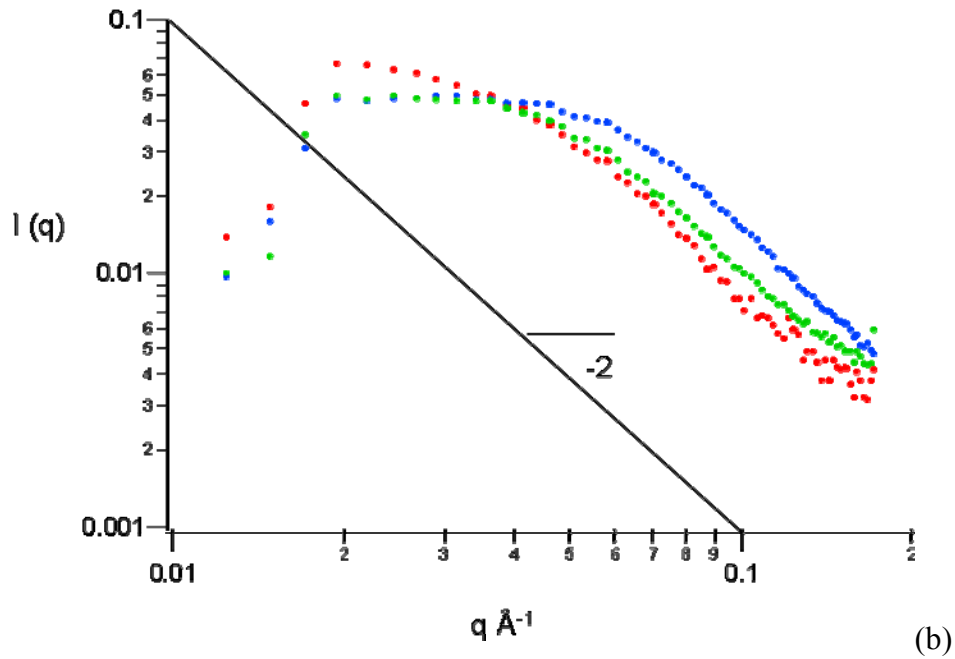


Figure 29 : Intensité diffusée par les polymères x3,1(N8,3)P23 (a) et x5(N5)P23 (b) en solution dans le D<sub>2</sub>O-CaO en fonction du vecteur d'onde  $q$ , pour différentes concentrations : 2 g/L (noir), 5 g/L (rouge), 10 g/L (vert) et 20 g/L (bleu)

A partir de ces courbes, nous pouvons tout d'abord conclure au caractère gaussien des chaînes de polymère, caractérisé par une pente de valeur -2 au grands  $q$ . Ceci signifie que le polymère ne se trouve pas en solution dans une configuration de chaîne principale et de greffons étirés, validant le modèle des blobs envisagé.

Dans un second temps, les valeurs aux petits  $q$  des courbes sont fittées par l'équation :

$$I(q) = \frac{A}{q^4 R g^4} (e^{-q^2 R g^2} - 1 + q^2 R g^2),$$

qui permet de décrire des chaînes gaussiennes en solution. Nous obtenons ainsi les rayons de giration suivant :

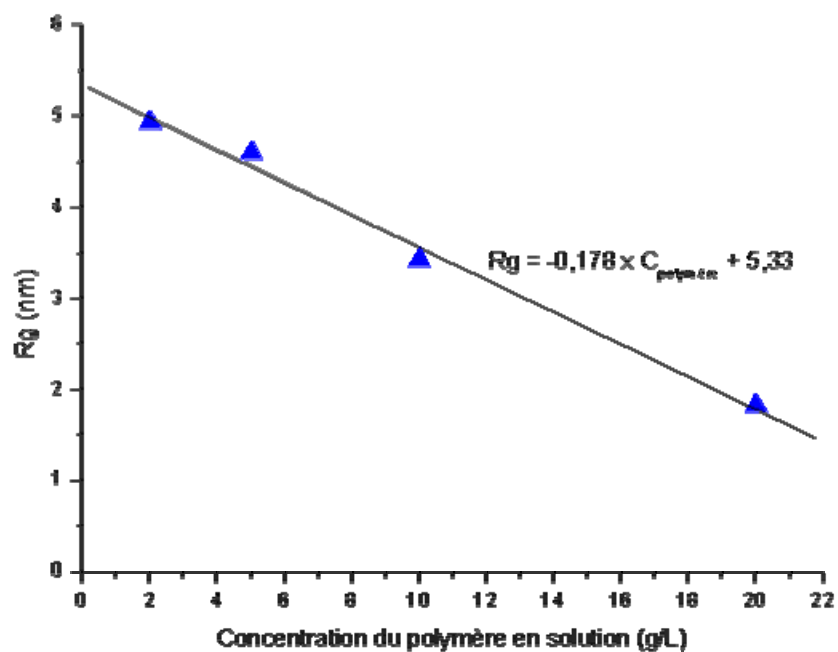


Figure 30 : Rayons de giration mesurés par diffusion de neutrons effectuée sur le polymère x3,1(N8,3)P23 dans différentes conditions de concentration et de force ionique

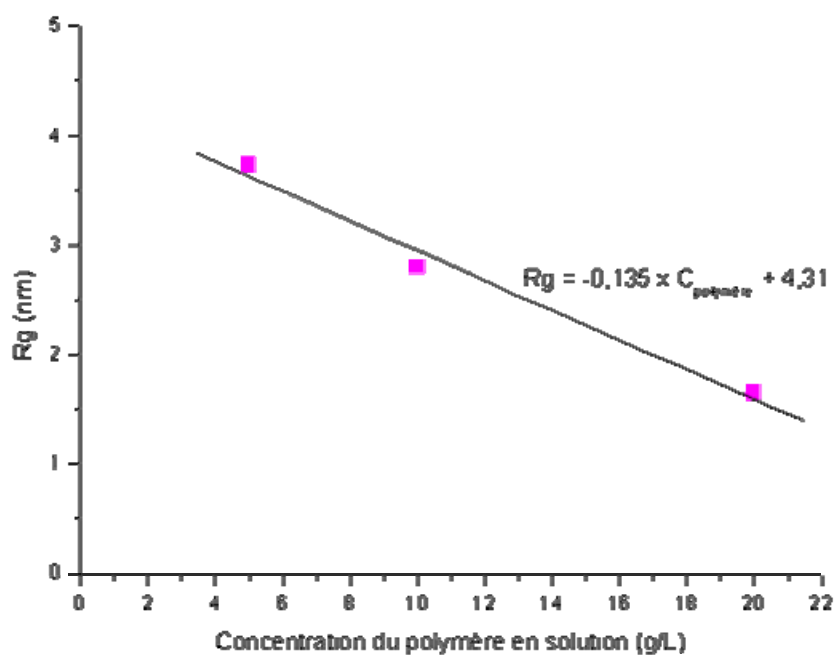


Figure 31 : Rayons de giration mesurés par diffusion de neutrons effectuée sur le polymère x5(N5)P23 dans différentes conditions de concentration et de force ionique

Nous constatons que le rayon de giration des polymères varie avec la concentration du polymère : dans tous les cas, plus la concentration du polymère augmente et plus son rayon de giration diminue. Cette évolution est caractéristique de polyélectrolytes en bon solvant [94]. De tels résultats sont observés par M. Neuville dans sa thèse [27], sur des polymères similaires aux nôtres, pour la même gamme de concentration et en présence de CaO. Dans les conditions de nos synthèses, nous travaillons à 2g/L de polymère en solution, dans de l'eau ultrapure contenant 20 mmol/L de CaO. La taille des polymères en solution est donc celle mesurée par DNPA dans le mélange D<sub>2</sub>O - CaO. De plus, comme le rayon de giration du polymère varie linéairement avec sa concentration en solution, nous pouvons déterminer son rayon de giration à 2 g/L dans chacun des cas. Nous obtenons les rayons de giration suivants :

**Tableau 13 : Rayons de giration des polymères x2,3(N13,5)P23 et x5(N5)P23 mesurés par DNPA, dans des solutions de D<sub>2</sub>O à la limite de saturation en CaO et pour une concentration en polymère de 2 g/L**

Polymère	Rg (nm)
x2,3(N13,5)P23	5,1
x5(N5)P23	4,9

Nous connaissons à présent les tailles caractéristiques des polymères en solution et nous nous intéressons alors à la conformation du polymère en solution. Le modèle des blobs est largement admis pour la conformation des polymères greffés en solution [22, 95]. Afin de valider ce modèle dans le cas de nos polymères dans les conditions de synthèse mises en place pour la coprécipitation de composites, nous comparons les valeurs mesurées de rayon de giration aux valeurs calculées à partir du modèle développé par Gay et Raphaël, présenté dans le paragraphe suivant.

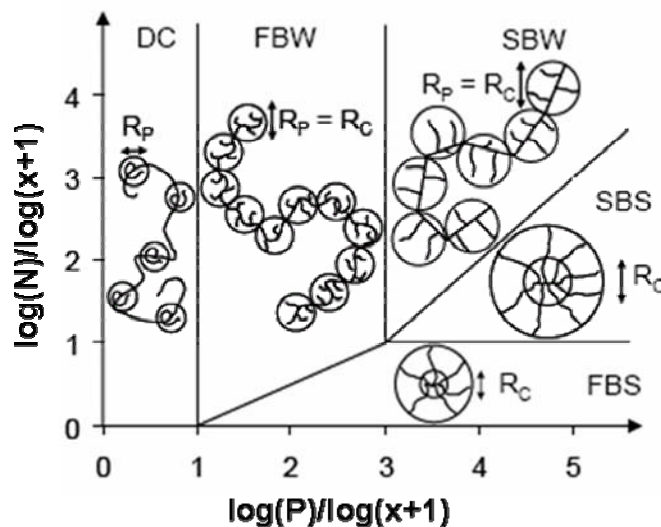
#### IV.B.2.3 MODELE DE BLOBS

Le modèle développé par Gay et Raphaël [77] et Flatt [80] s'applique à des polymères peigne non chargés. Nos polymères étant utilisés dans des solutions basiques, à concentration élevée en calcium, nous posons l'hypothèse que les charges des groupements carboxylate sont écrantées. En première approximation, on considère alors les polymères comme des chaînes flexibles non chargées. Dans sa thèse, D. Platel utilise les mêmes hypothèses pour appliquer ce

modèle de conformation à des polymères similaires aux nôtres, dans des solution dont le pH et les concentrations en ions sont du même ordre de grandeur que dans ce travail [22].

Ce modèle consiste à assimiler une conformation au polymère en solution, en fonction de la taille de sa chaîne principale, de son taux de greffage et de la longueur des greffons. Il repose sur l'hypothèse que les polymères se trouvent en bon solvant, et est dérivé de l'approche de l'énergie libre de Flory et sur les interactions monomère-monomère et monomère-solvant. Ainsi, pour les polymères qui présentent un taux de greffage faible et des greffons courts, leur conformation en solution consiste en une chaîne décorée par des sphères de PEO. Dans le cas où les greffons sont très longs par rapport à la chaîne principale, le polymère apparaît sous la forme d'une étoile, constituée de N bras de longueur P, la partie centrale de l'étoile contenant la chaîne principale. Si la quantité de monomères sur la chaîne principale est faible ( $(x+1) < N$ ), la chaîne est complètement étendue, et pour des valeurs de  $(x+1)$  supérieures, la chaîne est flexible en solution.

Le diagramme de phase dans ce modèle est présenté ci-dessous :



**Figure 32 : Diagramme de phase des polymères peigne en solution selon le modèle de Gay et Raphaël. Les différents domaines sont chaînes décorées (Decorated Chains, DC), chaîne principale flexible (Flexible Backbone Worm, FBW), chaîne principale rigide (Stretch Backbone Worm, FBW), étoile rigide (Stretched Backbone Star, SBS), étoile flexible (Flexible Backbone Star, FBS), issu de la thèse de D. Platel [24]**

Dans cette dernière conformation, les polymères sont considérés comme un assemblage de blobs, et non plus comme une chaîne principale linéaire et des greffons perpendiculaires, caractérisés par trois grandeurs : le rayon de la sphère occupé par la pelote de PEO,  $R_{PEO}$ , celui d'un blob,  $R_B$  et le rayon de giration du polymère  $R_g$ .

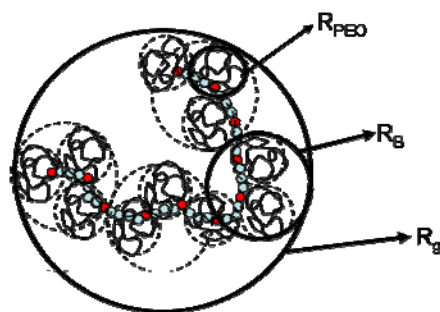


Figure 33 : Schéma du polymère dans le modèle des blobs

Ce modèle nous permet d'obtenir une loi d'échelle du rayon de giration en fonction du nombre de monomères non greffés par motif,  $x$ , du nombre total de monomères par motifs,  $N = x + 1$ , et du nombre de monomères constituant le greffon,  $P$ . La formule du polymère et ses grandeurs caractéristiques sont rappelées ci-dessous :

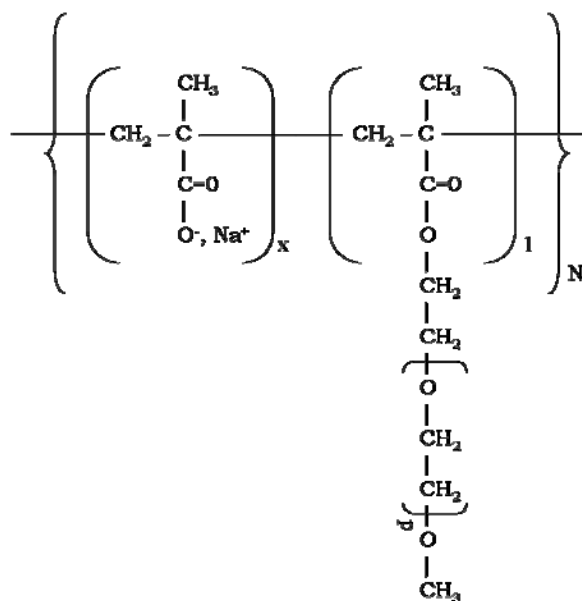


Figure 34 : Motif de base des polymères

Connaissant  $x$  et  $P$ , il est possible de calculer :

- le nombre de chaînes PEO par blobs :  $nc = \frac{a_p}{a_N} \sqrt{\frac{P}{x+1}}$
- le rayon des blobs :  $R_B = \left( \frac{a_p (1-2\chi)}{a_N 2} \right)^{1/5} a_p P^{7/10} (x+1)^{-1/10}$

A partir de la masse molaire du polymère  $M_n$  et de la masse molaire du motif  $M_{\text{motif}}$ , on détermine le nombre moyen de motifs pour chaque polymère :

$$N = \frac{Mn}{M_{\text{motif}}}.$$

Le rayon de giration des polymères est alors calculé de la façon suivante :

$$Rg = \left( \left( \frac{a_N}{a_P} \right)^2 \frac{(1-2\chi)}{2} \right)^{1/5} a_P N^{3/5} P^{2/5} (x+1)^{1/5}.$$

$a_N$  et  $a_P$  sont les longueurs de monomères constituant respectivement la chaîne principale et les greffons.  $a_N = 0,25$  nm et  $a_P = 0,36$  nm

Le préfacteur  $a = \left( \left( \frac{a_N}{a_P} \right)^2 \frac{(1-2\chi)}{2} \right)^{1/5} a_P$ , est un paramètre ajustable. Nous ajustons ce

paramètre à partir des rayons de giration mesurés ( $Rg_{\text{DNPA}}$ ) et calculés ( $Rg_{\text{modèle}}$ ) :

$$Rg_{\text{DNPA}} = Rg_{\text{modèle}} \Rightarrow a = \frac{Rg_{\text{DNPA}}}{N^{3/5} P^{2/5} (x+1)^{1/5}}.$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

**Tableau 14 : Rayons de giration mesurés par DNPA et paramètre ajustable calculé pour les polymères x2,3(N13,5)P23 et x5(N5)P23**

Polymère	$Rg_{\text{DNPA}}$ (nm)	a
x2,3(N13,5)P23	5,1	0,30
x5(N5)P23	4,9	0,23

Nous déterminons ainsi le facteur d'échelle  $a = 0,26 \text{ nm} \pm 0,04 \text{ nm}$ .

Les valeurs de  $R_B$  sont obtenues de la façon suivante à partir de  $Rg$  :

$$\frac{R_B}{Rg} = \frac{\left( \frac{a_P}{a_N} \frac{(1-2\chi)}{2} \right)^{1/5} a_P P^{7/10} (x+1)^{-1/10}}{\left( \left( \frac{a_N}{a_P} \right)^2 \frac{(1-2\chi)}{2} \right)^{1/5} a_P P^{2/5} (x+1)^{1/5} N^{3/5}}$$

$$\Rightarrow R_B = \left( \frac{a_P}{a_N} \right)^{3/5} P^{3/10} (x+1)^{-3/10} N^{-3/5} Rg,$$

$Rg$  étant calculé à partir du préfacteur  $a$  obtenu par diffusion de neutrons.

Les tailles suivantes sont obtenues :



**Tableau 15 : Caractéristiques des polymères en solution, selon le modèle des blobs**

Polymère	P	Ratio acide/ester	X	x+1	Mn (g/mol)	M <sub>motif</sub> (g/mol)	N	nc	R <sub>B</sub> (nm)	R <sub>g</sub> (nm)
x3,1(N8,3)P23	23	3,1:1	3,1	4,1	12000	1446,8	8,3	4,8	2,5	4,4
x2,3(N13,5)P23	23	2,3:1	2,3	3,3	18300	1360,4	13,5	5,4	2,6	5,6
x6,4(N6,5)P46	46	6,4:1	6,4	7,4	18300	2815	6,5	5,1	3,9	5,7
x5(N5)P23	23	5,0:1	5	6	8300	1652	5,0	4,0	2,4	3,6
x8,3(N5,5)P23	23	8,25:1	8,3	9,3	11000	2003	5,5	3,2	2,3	4,2
x6,7(N3,8)P114	114	6,7:1	6,7	7,7	22300	5839	3,8	7,8	7,3	5,9
x3(N13,7)P23OH	23	3,0:1	3,0	4,0	20000	1369	14,6	4,9	2,5	6,0

D'après ce modèle, la taille des polymères varie entre 3,6 et 6 nm et augmente avec le taux de greffage, la longueur des greffons, et la taille de la chaîne principale du polymère. De plus, nous venons de voir que la comparaison des valeurs de rayons de giration calculées à partir du modèle avec celles mesurées par DNPA, nous permet d'obtenir un facteur d'échelle unique :  $a = 0,26$ , proche de la taille des monomères constituant le polymère :  $a_{\text{PEO}} = 0,36$  nm et  $a_{\text{polyméthacrylate}} = 0,25$  nm. Ainsi, la valeur de  $a$  que nous obtenons est compatible avec les tailles connues pour les monomères constituant notre polymère. Nous pouvons en déduire que le modèle décrit correctement la conformation de nos polymères en solution.

La question est maintenant de savoir si la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire change radicalement de celle en solution. Les résultats de l'expérience TRAPDOR, présentés au paragraphe IV.A, mettent en évidence une proximité spatiale entre les feuillets et chacun des protons des polymères. Ce résultat s'accorde avec la proposition d'un modèle du polymère en pelote à l'intérieur de la phase AFm, et non un modèle dans lequel la chaîne principale serait étirée le long des feuillets, et les greffons perpendiculaires à celle-ci. Nous avons donc comparé les valeurs de taille de blobs calculées à partir du modèle et les distances interfoliaires des composés obtenus à 100% d'humidité, dans le but de définir une conformation possible dans l'espace interfoliaire. Nous avons réalisé ces mesures de distance interfoliaire au Laboratoire de Physique du Solide de l'université d'Orsay, sur un montage permettant de mettre en évidence des distance basales jusqu'à 16 nm.

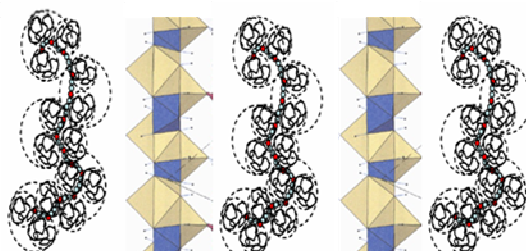
### IV.B.3 CONFORMATION DU POLYMERE DANS LA PHASE AFM

Le tableau ci-dessous établit une comparaison entre les tailles des différents rayons obtenus à partir du modèle, et la taille de l'espace interfoliaire :

**Tableau 16 : Comparaison entre la taille des blobs et la distance interfoliaire des composés organo-minéraux à 100% d'humidité**

Polymère	Distance basale (nm)	Distance interfoliaire $d_{\text{humide}}$ (nm)	$R_B$ (nm)
x8,3P23	7,9 nm	7,4	2,3
x5P23	8,5 nm	8,0	2,4
x3P23OH	8,9 nm	8,4	2,5
x6,4P46	12,7 nm	12,3	3,9

Il apparaît que l'espace interfoliaire est de l'ordre de quatre fois le rayon des blobs, mais reste néanmoins inférieure. En première analyse, nous pourrions donc envisager l'intercalation d'une couche de polymère en configuration blob entre les feuillets.

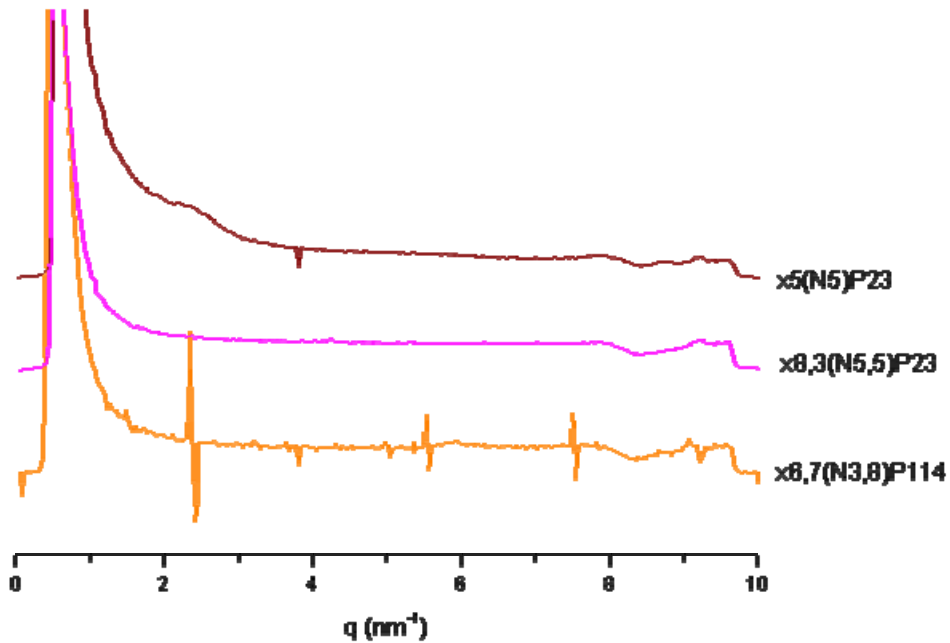


**Figure 35 : Schéma représentant l'intercalation du polymère dans le modèle d'une monocouche du polymère en conformation blobs entre les feuillets de la phase AFm**

Cependant nous allons voir que ce modèle est remis en question par les résultats obtenus par SAXS.

En effet, nous avons mis en évidence jusqu'ici l'intercalation des polymères dans les phases organo-minérales séchées. Néanmoins, il est envisageable que la structure des composés avant séchage soit différente. Afin de rendre compte de la structure en suspension, nous avons analysé la suspension des phases organo-minérales dans leur solution d'équilibre, à la fin de la

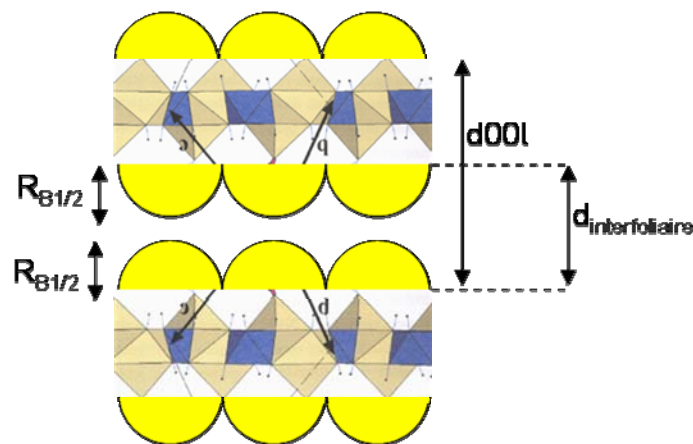
synthèse par SAXS. Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Physiques des Solides de la faculté d'Orsay, avec l'aide de Marianne Impéror, sur les composés synthétisés en présence des polymères x5(N5)P23, x8,3(N5,5)P23 et x6,7(N3,8)P114. Les courbes de diffusion obtenues après soustraction du bruit de fond sont présentées ci-dessous :



**Figure 36 : Diffusion des rayons X obtenus sur les suspensions des composés synthétisés par addition retardée des polymères**

D'après ces courbes, nous constatons qu'aucun ordre n'est franc en suspension. Une bosse est cependant observée sur la courbe correspondant à l'ajout du polymère x5(N5)P23. Elle apparaît pour une valeur de  $q$  de  $2,4 \text{ nm}^{-1}$ , c'est à dire pour une distance basale  $d = 2,6 \text{ nm}$ , ce qui correspond à la distance basale observée sur le composé séché. Néanmoins, l'intensité de cette bosse est très faible : il apparaît donc que la phase organo minérale est, sinon délaminiée, puisque la suspension n'est pas transparente, du moins désorganisée, et que l'ordre n'apparaît qu'au moment du séchage, en raison de la géométrie des particules qui favorise alors l'empilement parallèle des plans formés par les octaèdres de calcium et d'aluminium. En suspension, nous devons donc considérer que les feuillettes sont indépendants. La sorption du polymère correspond alors à de l'adsorption sur une surface, et nous ne tenons pas compte des processus spécifiques de l'intercalation du polymère lors de sa fixation sur la phase minérale. A partir de cette hypothèse, si nous considérons la phase séchée étudiée par RMN et DRX nous pouvons envisager un modèle en bicouche du polymère entre les feuillettes : en suspension, le

polymère s'adsorbe indifféremment de part et d'autre des particules de phase AFm. Au moment de la centrifugation et du séchage, les particules s'orientent parallèlement les unes aux autres et les polymères fixés chacun à une particule de la phase AFm se retrouvent en vis-à-vis. Cependant, les distances interfoliaires que nous avons mesurées par DRX sur les composés à 100% d'humidité correspondent à deux rayons et non deux diamètres. De plus, un schéma dans lequel les polymères garderaient la même conformation en solution et à la surface des particules semble peu probable, compte tenu des interactions électrostatiques avec le feuillet chargé qui ne sont pas considérées dans le modèle des blobs sphériques. Nous envisagerons donc plutôt que les polymères s'adsorbent sous forme d'hémisphères à la surface des phases AFm. En effet, Flatt et son équipe [78] ont pu montrer de façon théorique et expérimentale, par microscopie à force atomique, que le polymère se place sous forme de blobs hémisphériques à la surface de particules de CSH, ce qui aboutirait, dans notre cas, après séchage et réhydratation à un empilement similaire à celui présenté ci-dessous :



**Figure 37 : Schéma d'intercalation du polymère dans le modèle de la bicouche de polymère en conformation de blobs hémisphériques**

Cette observation a pu être modélisée théoriquement à partir de la modification du modèle de Gay et Raphaël.

Dans ce modèle, le rayon des blobs est donné par :

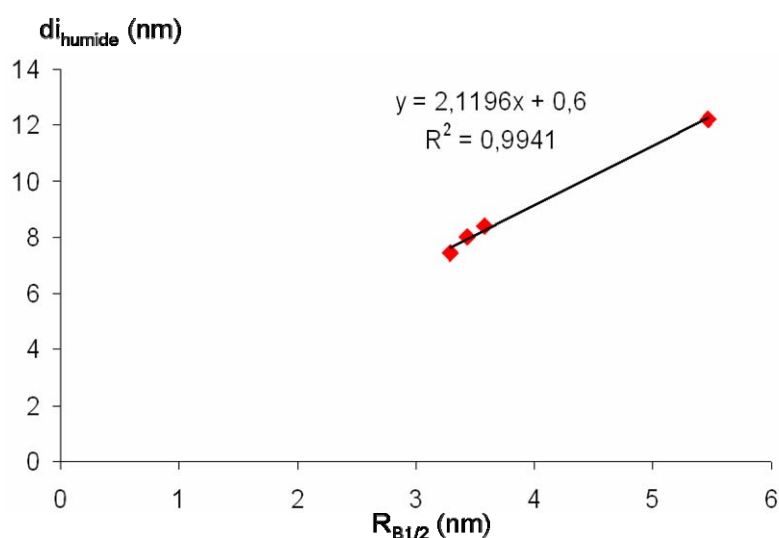
$$R_{B1/2} = \sqrt{2}R_B .$$

Nous pouvons alors calculer la taille des rayons des blobs hémisphériques à la surface des particules de phase AFm :

**Tableau 17 : Comparaison de la taille des rayons des blobs du polymère à la surface des particules de la phase AFm suivant que l'on considère le polymère fixé dans la conformation du polymère en solution ou dans le modèle des blobs hémisphériques**

Polymère	R <sub>B</sub> (nm)	R <sub>B1/2</sub> (nm)
x3,1(N8,3)P23	2,5	3,6
x2,3(N13,5)P23	2,6	3,6
x6,4(N6,5)P46	3,9	5,5
x5(N5)P23	2,4	3,4
x8,3(N5,5)P23	2,3	3,3
x6,7(N3,8)P114	7,3	10,3
x3(N13,7)P23OH	2,5	3,6

Dans ce cas, dans l'hypothèse d'une bicouche de polymère en conformation de blobs hémisphériques entre les feuillets minéraux est tout à fait envisageable : les distances interfoliaires mesurés par DRX obtenues sur les composés synthétisés à partir des polymères x6,4(N6,5)P46 et x5(N5)P23, x8,3(N5,5)P23 et x3(N13,7)P23OH séchés puis réhydratés à 100 % sont légèrement supérieures à deux fois le rayon des polymères dans le modèle des blobs hémisphériques. De plus si nous représentons le rayon des blobs hémisphériques en fonction de la distance basale des composés organo-minéraux à 100 % d'humidité nous obtenons le résultat suivant :



**Figure 38 : Corrélation entre le rayon des blobs hémisphériques et la distance interfoliaire des composites à 100 % d'humidité**

Nous pouvons constater une corrélation linéaire entre le rayon des blobs hémisphériques et la distance interfoliaire des composites à 100 % d'humidité. De plus la valeur de la pente de cette droite est de l'ordre de 2, ce qui est en bon accord avec une hypothèse de bicouche de polymère et la valeur de son ordonnée à l'origine (ce qui correspond à une phase AFm sans polymère intercalé) est de 0,6 nm, ce qui correspond à la valeur de la distance interfoliaire de la phase OH-AFm au maximum d'hydratation.

De ce fait, nous pouvons conclure que le polymère dans l'espace interfoliaire peut être décrit à partir d'un modèle de double couche de polymère en configuration de blobs hémisphériques, représenté Figure 37.

#### IV.C CONCLUSIONS SUR LA STRUCTURE DES PHASES POLYMERE-AFM

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre l'intercalation des polymères entre les feuillets de phase AFm sur le composé séché. Cette intercalation a lieu quelque soit le mode d'addition du polymère (formation de la phase AFm en présence de polymère ou addition de polymère sur la phase AFm préformée). La distance interfoliaire mesurée à partir des diffractogrammes des poudres séchées varie entre 2,4 et 1,2 nm, en fonction du taux de greffage et de la longueur des greffons du polymère. D'autre part, nous avons mis en évidence la proximité des feuillets avec l'ensemble des protons du polymère, et en particulier ceux des greffons. Nous avons alors dû envisager une autre conformation du polymère dans l'espace interfoliaire que celle dans laquelle la chaîne principale se trouve adsorbée sur la surface des particules et les greffons perpendiculaires à celle-ci.

Pour ce faire, nous avons commencé par décrire le polymère en solution à partir du modèle des blobs, communément admis pour des polyméthacrylates greffés dans une solution aqueuse présentant une concentration ionique élevée. Nous avons pu déterminer les tailles caractéristiques de nos polymères en solution, en confrontant, pour deux polymères, le rayon de giration calculé à partir du modèle à celui mesuré expérimentalement par diffusion de neutrons. Dans un second temps nous avons estimé la conformation du polymère à la surface des particules de phase AFm. Notre première hypothèse reposait sur l'intercalation d'une monocouche de polymère dans la conformation de blobs sphériques de rayon  $R_B$ , entre les feuillets minéraux. Cependant, les résultats de SAXS montrent des feuillets indépendants en

suspensions. Il est alors nécessaire de considérer la fixation du polymère de part et d'autre de chacun des feuillets en suspension. L'empilement des feuillets, provoqués par les étapes de centrifugation et/ou de séchage mène à la formation d'un composé lamellaire entre les feuillets duquel deux couches de polymères se trouvent en vis-à-vis. Si nous considérons un modèle de blobs sphériques, après réhydratation, nous devrions donc observer des distances interfoliaires de l'ordre de quatre fois le rayon des blobs,  $R_B$ . Or les distances interfoliaires que nous mesurons sont inférieures. La conformation du polymère dans l'espace interfolaire doit donc être réenvisagée : la formation de blobs hémisphériques est proposée aux vues de résultats obtenus par microscopie à force atomique par Flatt sur des surfaces de CSH [78], qui valident ce modèle. De même que dans le modèle des blobs sphériques de polymères, nous pouvons déterminer le rayon de ces blobs hémisphériques ( $R_{B1/2}$ ). Si nous comparons ces valeurs à celles de l'espace interfolaire mesurées à partir des diffractogrammes de rayons X sur les composés à 100 % d'humidité, il apparaît que l'espacement interfolaire est légèrement supérieur à  $2R_{B1/2}$ , et que la corrélation entre la distance interfolaire et le rayon des blobs est parfaitement linéaire. De plus le coefficient 2 de la pente de la droite valide un modèle en double couche et la valeur de l'ordonnée à l'origine de cette droite correspond à la distance interfolaire d'une phase OH-AFm au maximum d'hydratation. Dès lors nous pouvons envisager que ce modèle décrit correctement la conformation du polymère dans l'espace interfolaire.

En tout état de cause, l'intercalation du polymère dans la phase minérale a donc été mise en évidence, et nous nous intéressons dans le chapitre suivant à la formation des phases organo-minérale d'un point de vue mécanistique.





## V Sorption des polymères

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence l'intercalation de tous les polymères sauf le polymère x7(N4)P114, présentant des greffons plus long que les autres entre les feuillets de la phase minérale. Néanmoins nous ne pouvons pas considérer qu'un second phénomène de fixation du polymère à la surface des particules soit absent [26] et nous ne pouvons différencier ces deux phénomènes avec les mesures que nous avons effectuées. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la fixation des polymères sur la phase  $C_4AH_x$ , sans discriminer si elle provient de l'intercalation du polymère ou de sa fixation en surface des particules. Nous regroupons les différents types de fixation sous le terme de sorption. En effet, les polymères de type polycarboxylate ont montré leur capacité à se fixer sur les surfaces de CSH [22] [95], d'ettringite ou d'hématite [96], et nous pouvons envisager un phénomène similaire dans le cas des phases AFm.

### V.A METHODOLOGIE

Pour étudier précisément uniquement la sorption du polymère, il est nécessaire de travailler dans des situations d'équilibre. Les phases polymère-AFm sont synthétisées à partir de la phase OH-AFm préformée, par le mode d'addition retardée du polymère. Conformément à l'étude de la vitesse de formation de la phase AFm présentée au paragraphe III.B, la phase AFm est formée au bout de 10 jours. Le polymère est alors ajouté à la suspension. En utilisant cette méthode de synthèse, nous nous affranchissons des phénomènes liés à la formation de la phase AFm lors de la sorption du polymère.

Nous cherchons à rendre compte des paramètres structuraux des polymères qui influent sur leur sorption. Dans un premier temps nous nous intéressons à la sorption de PEO seuls, présentant 23 unités de répétition, comme c'est le cas dans les polymères x(N)P23. Nous travaillons ensuite sur les différents polymères fournis par Sika Thechnology, donc les caractéristiques sont présentées au chapitre II.B.

La formation de la phase polymère-AFm est suivie en mesurant la concentration en polymère et les concentrations en  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$  au cours du temps par TOC et ICP respectivement. Cette étude a été effectuée pour le polymère x6,4(N6,5)P46 les polymères P23, à l'exception du

polymère x3(N13,7)P23OH, avec une concentration initiale de 2g/L (cette valeur correspond à la concentration en solution lorsque 0,1 % en masse de polymère par rapport au ciment est ajouté, pour un rapport e/c de 0,5).

Nous avons ensuite fait varier les concentrations initiales de polymère pour les polymères, x2,3(N13,5)P23, x6,4(N6,5)P46, x5(N5)P23, x8,3(N5,5)P23 et x6,7(N3,8)P114. En effet, pour une même masse de polymère introduite, la quantité de groupements  $\text{-COO}^-$  introduite diffère en fonction du polymère. Ainsi, pour discriminer les phénomènes liés à la quantité de  $\text{-COO}^-$  de ceux liés au taux de greffage des polymères, faire varier la concentration initiale en polymère est nécessaire.

Dans la suite de l'étude, nous nous placerons à la concentration correspondant au maximum d'adsorption de chacun des polymères et déterminerons les caractéristiques de la phase organo-minérale formée dans ces conditions : masse de polymère adsorbée, compensation des charges positives des feuillets par les charges négatives  $\text{-COO}^-$  en fonction des différentes caractéristiques des polymères.

Pour toutes les considérations concernant la compensation de charge des feuillets par les groupements  $\text{-COO}^-$  des polymères, la quantité de  $\text{-COO}^-$  est déterminée à partir de la quantité de polymère, selon les données de densité de charge fournies par Sika : nous considérons que les polymères sont statistiques c'est à dire que nous pouvons considérer une répartition moyenne des charges  $\text{-COO}^-$  sur la chaîne principale, et nous faisons l'approximation que la densité de charge des polymères est la même pour toutes les chaînes d'un même polymère.

## V.B FORMATION DE LA PHASE POLYMERE-AFM

### V.B.1 SORPTION DE CHAINES PEO

2 g/L de PEO ont été ajoutées à une suspension de phase OH-AFm dans sa solution d'équilibre. Après 5 jours la mesure de la concentration en polymère par mesure du Carbone Organique Total (TOC) montre que la totalité des chaînes de PEO est restée en solution : les chaînes de PEO seules ne se fixent pas sur la phase AFm. Ceci montre l'importance de la chaîne principale et donc, a priori, des charges  $\text{-COO}^-$  portées par celle-ci.

## V.B.2 SORPTION DE NOS POLYELECTROLYTES

La vitesse de sorption des polymères a été mesurée pour les polymères x3,1(N8,3)P23, x2,3(N13,5)P23, x6,4(N6,5)P46, x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23. La phase OH-AFm est synthétisée, puis le polymère est ajouté dans la suspension. Les mesures à différents temps de la concentration en polymère ont été effectuées par TOC selon la procédure décrite dans le paragraphe II.D.7. Les courbes ci-dessous sont obtenues :

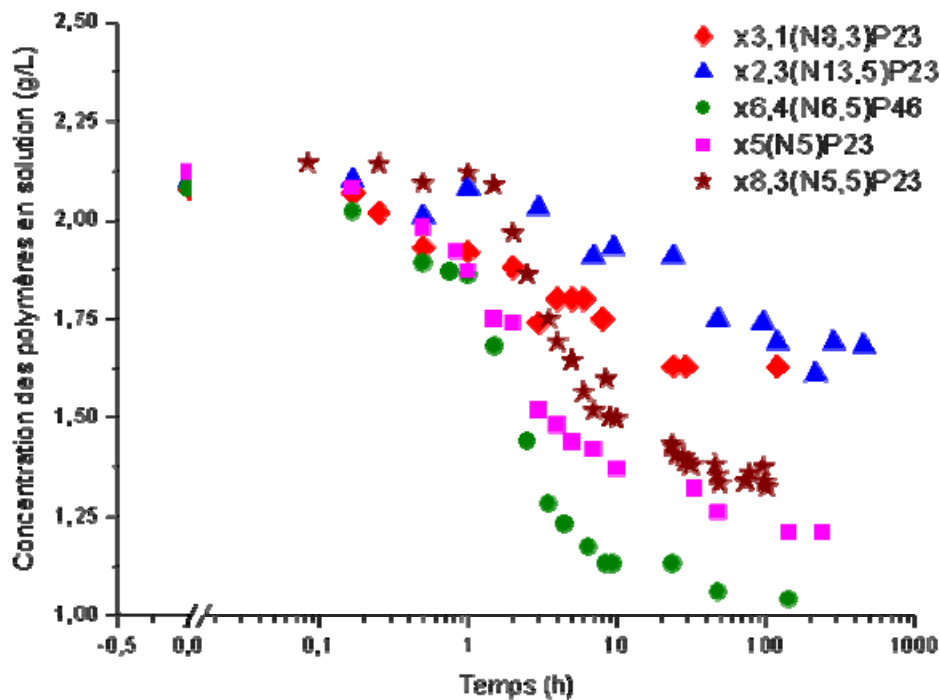


Figure 39 : Evolution de la concentration des polymères en solution au cours du temps, après l'addition des polymères

La Figure 39 présente la disparition du polymère en solution, en fonction du temps, après l'addition retardée de 2 g/L de chacun des polymères. Ces courbes mettent en évidence que la sorption du polymère n'est pas immédiate, et devient significative au bout d'un quart d'heure, quelque soit le polymère utilisé, excepté le polymère x8,3(N5,5)P23 pour lequel la sorption est nette à partir d'une heure après l'ajout du polymère. De même, il apparaît que l'équilibre polymère fixé / polymère en solution est atteint au bout du même temps, environ 48 h, pour tous les polymères.

D'autre part, les concentrations en solution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  au cours du temps ont été suivies par ICP-AES dans le cas de l'ajout des polymères x2,3(N13,5)P23, x6,4(N6,5)P46,

x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23. Le temps 0 est défini comme le temps auquel le polymère a été ajouté dans le mélange.

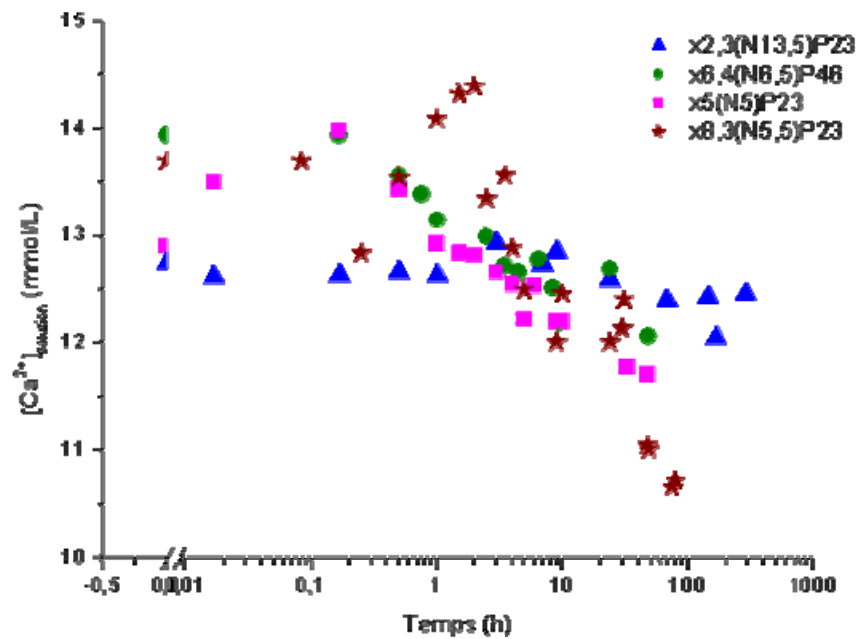


Figure 40 : Evolution de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution au cours du temps, après l'addition des polymères

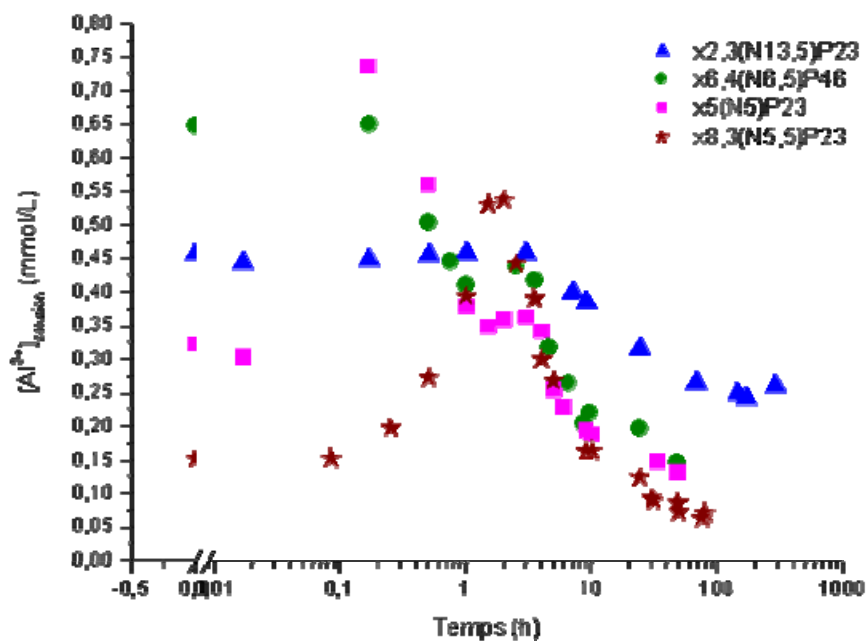


Figure 41 : Evolution de la concentration en ions  $\text{Al}^{3+}$  en solution au cours du temps, après l'addition des polymères

Tout d'abord, nous constatons que la concentration finale des ions en solution est toujours inférieure à la concentration initiale (au moment de l'ajout du polymère). Ceci confirme que la phase organo-minérale formée est plus stable que la phase OH-AFm.

De plus, l'évolution des concentrations en calcium et aluminium en solution présente plusieurs étapes dans le cas des polymères x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23. En effet, dans les premières minutes suivant l'ajout du polymère, nous observons l'augmentation des concentrations des ions en solution jusqu'à un maximum. Celles-ci diminuent ensuite jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ces variations ont lieu en même temps pour le calcium et l'aluminium, et la diminution des concentrations commence avec la consommation du polymère observée sur la Figure 39. Nous pouvons en conclure que l'ajout de polymère à la suspension de phase OH-AFm en équilibre engendre une dissolution de celle-ci. Quand les concentrations de calcium et d'aluminium en solution deviennent trop élevées, la phase AFm reprécipite autour du polymère qui présente une affinité supérieure aux ions OH<sup>-</sup> pour la phase AFm.

A partir des courbes des Figure 40 et Figure 41, nous pouvons déterminer les quantités d'ions mises en jeu lors de la dissolution (entre le temps 0 et le temps au bout duquel les concentrations maximales sont atteintes) d'une part, et les quantités mises en jeu lors de la reprécipitation (entre le temps au bout duquel les concentrations maximales sont atteintes et la fin de la réaction) d'autre part. On obtient les valeurs suivantes :

**Tableau 18 : Quantités mises en jeu lors de la sorption des polymères x2,3(N13,5)P23, x6,4(N6,5)P46, x5(N5)P23, x8,3(N5,5)P23**

Polymère	Quantités mises en jeu lors de la dissolution (mmol/L)		Quantités mises en jeu lors de la reprécipitation (mmol/L)		Quantités consommées lors de la sorption (mmol/L)
	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	
					-COO <sup>-</sup>
x2,3(N13,5)P23	-	-	0,4	0,2	0,72
x6,4(N6,5)P46	-	-	1,84	0,5	2,31
x5(N5)P23	1,07	0,42	1,78	0,60	2,44
x8,3(N5,5)P23	0,7	0,44	3,73	0,47	3,35

La quantité de phase minérale [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> formée est égale à la quantité d'aluminium précipitée. Nous constatons que les quantités d'aluminium mises en jeux dans ce processus sont nettement inférieures aux quantités de groupements -COO<sup>-</sup> consommés. La consommation des

polymères ne peut donc pas être expliquée uniquement par la précipitation de la quantité phase AFm correspondant aux variations des concentrations en aluminium observées. En revanche, un processus continu de dissolution/reprécipitation est plus raisonnable et l'amorce du phénomène est observable. D'autre part, les quantités de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $-\text{COO}^-$  mise en jeu sont comparables. Nous pouvons raisonnablement envisager une complexation des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par les groupements  $-\text{COO}^-$  des polymères [27], et donc leur incorporation dans la phase solide lors de la fixation du polymère. Ce phénomène de complexation permet d'expliquer l'augmentation du rapport Ca/Al dans le solide (déterminé par différence à partir des quantités de calcium et d'aluminium mesurées en solution) au fur et à mesure que la quantité de polymère fixée augmente (Figure 42) :

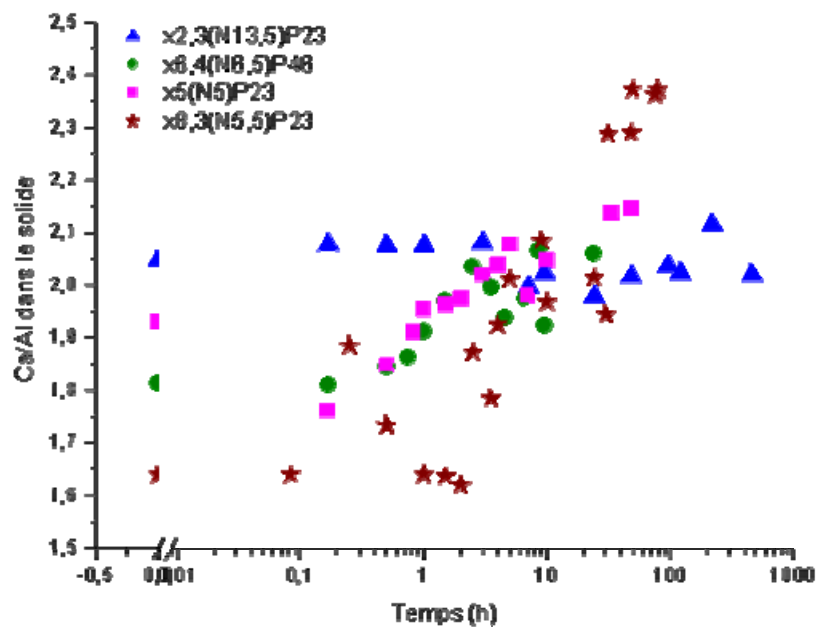


Figure 42 : Evolution du rapport Ca/Al dans le solide au cours du temps, après addition des polymères

Nous constatons que le rapport Ca/Al final est largement supérieur à 2 pour les polymères x5(N5)P23 et x8,3(N5,5)P23. Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse de complexation des ions calcium par le polymère : ces polymères sont les moins greffés et présentent les greffons les plus courts, ils seraient donc susceptibles de fixer plus de calcium que les autres polymères par unité de masse.

Suivre les concentrations des différents ions et du polymère en solution nous a permis de mettre en évidence un mécanisme de dissolution/précipitation qui permet d'expliquer l'intercalation des phase AFm par le polymère dans le cas de l'addition retardée du polymère,

alors que dans les études courantes, l'intercalation des polymères sur des phase lamellaires préformées nécessite une étape de délamination par un changement de solvant ou par l'intercalation de précurseurs.

Nous nous intéressons ensuite aux caractéristiques de la composition des phases polymère-AFm formées, dans le cas de l'addition des différents polymères à différentes concentrations.

## V.C ISOTHERMES

Les isothermes de sorption ont été réalisées pour chacun des polymères. Les résultats sont exprimés selon deux points de vue : les masses de polymère fixé et la compensation des charges du feuillet par les groupements  $-\text{COO}^-$  des polymères.

### V.C.1 ISOTHERMES EN TERMES DE MASSE

#### V.C.1.1 ANALYSE EN SOLUTION

Les polymères ont été ajoutés selon le mode d'addition retardée à différentes concentrations en solution. Au bout de 5 jours, une partie de la suspension est prélevée, filtrée, puis analysée par TOC. On obtient la courbe suivante, représentant la quantité de polymère fixée par rapport à la quantité de polymère ajoutée en solution. Les résultats sont présentés sous la forme d'un rapport massique :  $m(\text{polymère})/m([\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6])$  dans le solide à l'équilibre en fonction du rapport  $m(\text{polymère})/m([\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6])$  initial. Nous obtenons les courbes suivantes :

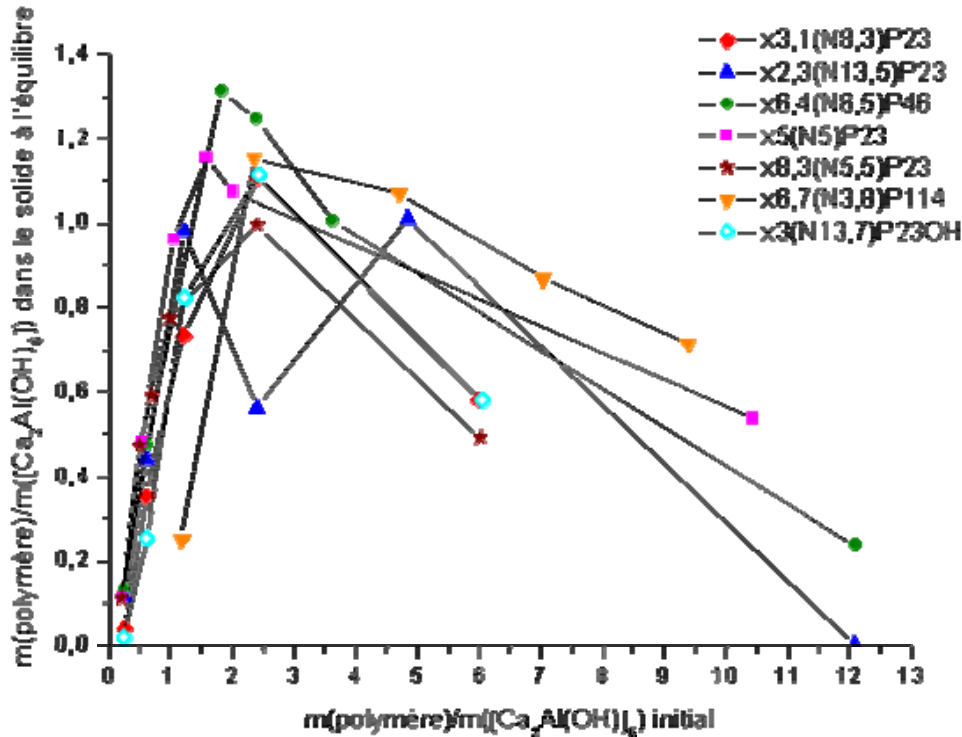


Figure 43 : Sorption des polymères à différents rapports massiques polymère/[Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>] initiaux

La Figure 43 représente la quantité de polymère fixée par le solide en fonction de la quantité de polymère initialement introduite. Nous pouvons tirer plusieurs conclusions de ces résultats.

Tout d'abord, nous observons que la masse maximale de polymère fixé dépend peu du polymère, et dans tous les cas, plus de la moitié du polymère reste en solution : le rapport massique polymère/[Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>] obtenu au maximum de sorption varie entre 1 et 1,3.

De plus, un résultat remarquable consiste en la forme de la courbe : la variation attendue pour ce type de résultats est tout d'abord une augmentation de la quantité fixée avec l'augmentation de la quantité initiale de polymère, puis un plateau une fois que la quantité de polymère fixée est maximale. Dans notre cas, nous observons un phénomène plus complexe : la quantité de polymère fixée augmente puis, après avoir passé un maximum, diminue. Leroux et al ont observé un phénomène similaire lors de l'intercalation de diether de polyéthylène glycol sulfopropyl dans des phases HDL de formule Cu<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>Cl.H<sub>2</sub>O [59]. Ils expliquent ce phénomène par la dissolution de la phase HDL quand la concentration en polymère est trop élevée. Dans notre cas, des mesures par ICP des ions en solution n'ont pas permis de mettre en évidence un phénomène de dissolution de la phase AFm suffisamment important pour expliquer une telle « non sorption » du polymère. Etant donné le résultat de dissolution puis précipitation de la phase AFm lors de l'ajout des polymères, nous pouvons envisager que la présence du polymère en quantité trop importante gêne la croissance de la phase AFm et



l'empêche de reprécipiter. En tout état de cause, la forme complexe des courbes de la Figure 43 montre que nous ne sommes pas en présence d'un isotherme d'adsorption mais que des réactions concurrentes en solution ont bien lieu, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. D'autre part, la comparaison polymères  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  et  $x_{3}(N_{13,7})P_{23}OH$ , qui ne diffèrent que par la longueur de la chaîne principale et le groupe de fin de chaînes des greffons ( $-OCH_3$  pour  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  et  $-OH$  pour  $x_{3}(N_{13,7})P_{23}OH$ ) nous permet d'affirmer que ces deux paramètres n'influencent pas sur la quantité de polymère fixé. Le fait que la longueur de la chaîne principale n'ait pas d'impact sur la quantité fixée est en bon accord avec les travaux effectués par D. Platel dans sa thèse, qui conclut au même résultat [22]. Enfin, ces courbes mettent en évidence une consommation du polymère  $x_{6,7}(N_{3,8})P_{114}$ . Nous ne pouvons actuellement pas conclure sur l'intercalation de ce polymère : il est possible que celui-ci soit intercalé mais que nous ne l'ayons pas observé, faute de descendre à des angles suffisamment petits par DRX. Nous ne savons donc pas si cette consommation est liée à un phénomène d'intercalation ou à de la l'adsorption en surface.

#### V.C.1.2 ANALYSE DES PHASES SOLIDES

Si nous nous intéressons à présent aux phases solides, nous pouvons déterminer leur structure par DRX aux bas angles et par RMN de l'aluminium. Les diffractogrammes du composite formé à partir de différentes concentrations initiales de polymère  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  sont présentés Figure 44.

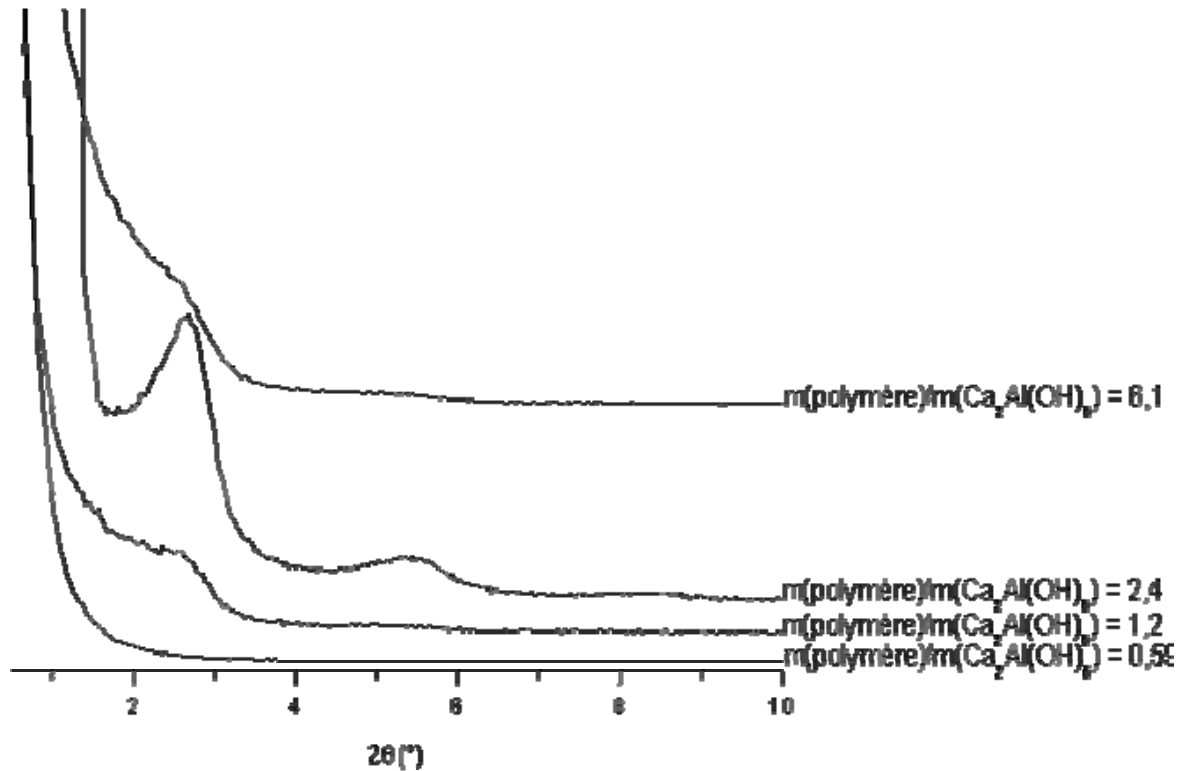


Figure 44 : DRX aux petits angles des composés obtenus à partir de différents rapports polymère x3,1(N8,3)P23/[Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>] initiaux

Aucune intercalation n'est mise en évidence pour les faibles concentrations de polymères ajoutées à la suspension. L'intercalation est la mieux définie au maximum de sorption, puis diminue aux fortes concentrations en polymère ajoutées. La longueur de cohérence

$L_c = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$  est plus faible qu'au maximum de sorption et nous calculons l'empilement de

2,2 motifs feuillet-polymère en moyenne. Il se peut que la présence d'une quantité trop importante de polymère empêche un bon empilement des feuillets de la phase minérale.

De même, les spectres d'aluminium présentent un shift en fonction de la concentration en polymère, ainsi que nous pouvons le constater sur la Figure 45 ci-dessous :

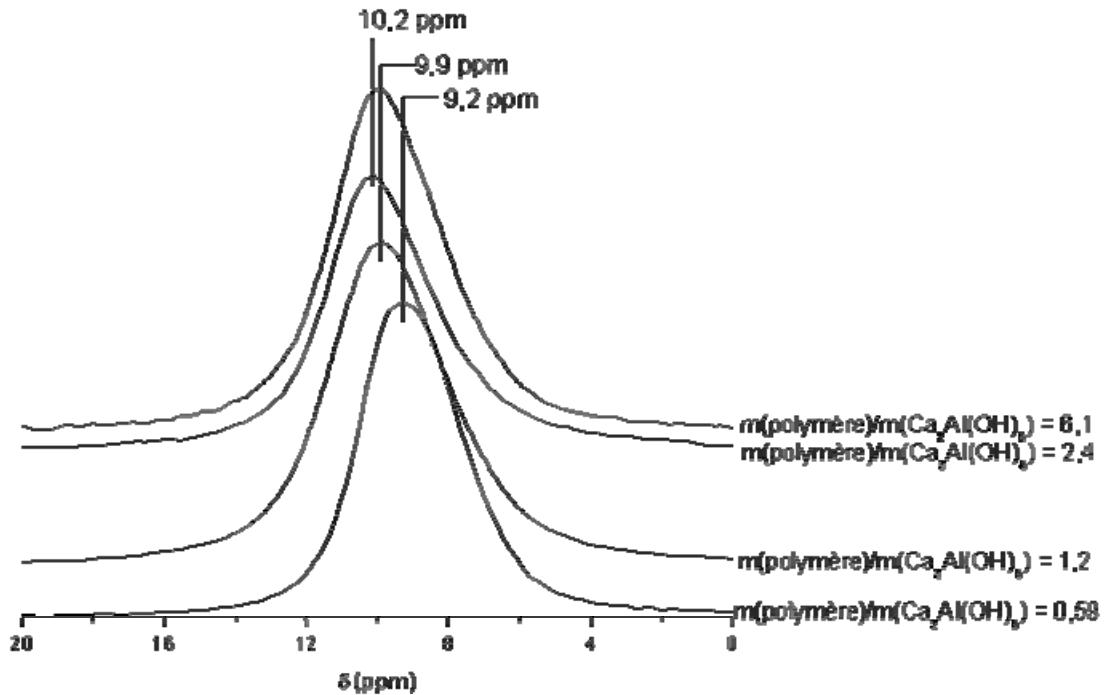


Figure 45 : Spectres RMN de l'aluminium des solides obtenus à partir de différents rapports polymère  $\times 3,1(\text{N}8,3)\text{P}23/[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$  initiaux

Malgré la faible différence de déplacement chimique observée sur les spectres de la Figure 45, l'évolution des déplacements chimiques est en bon accord avec le fait la quantité de polymère influe sur l'environnement chimique de l'aluminium : aux rapports polymère/ $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$  faibles ou élevés, le déplacement chimique du pic d'aluminium est inférieur à celui de la phase organo-minérale au maximum de sorption ; l'importance du shift dépend de la quantité de polymère fixée à la surface des particules.

Nous pouvons constater que la quantité de polymère sorbée influe sur la structure du composé organo-minéral. Il existe un rapport polymère/phase AFm optimal pour l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire.

Dans le paragraphe suivant nous nous intéressons à l'aspect lié à la compensation des charges des feuillets minéraux par le polymère. En effet, le fait que les PEO seuls ne se sorbent pas met en évidence le rôle important de la chaîne principale et donc des groupement  $-\text{COO}^-$ .

## V.C.2 COMPENSATION DES CHARGES

De même que nous avons étudié la sorption des polymères en terme de masse nous considérons maintenant la capacité des polymères à compenser les charges des feuillets minéraux. Dans les feuillets, la charge positive est apportée par l' $Al^{3+}$ . De plus, en RMN, nous n'observons qu'un seul pic, caractéristique de l'environnement octaédrique, et nous pouvons donc en conclure que tout l'aluminium se trouve dans les feuillets. Chaque atome d'aluminium consommé est donc à l'origine d'une charge positive dans le feuillet.

Les isothermes ci-dessous sont obtenues :

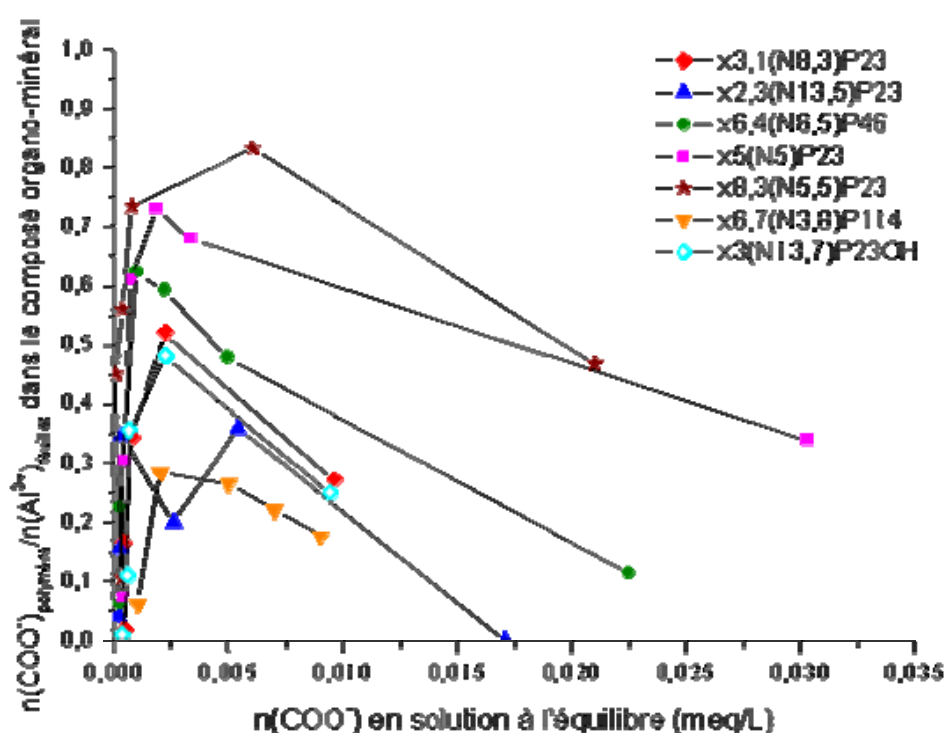


Figure 46 : Compensation des charges positives des feuillets par les groupes -COO- des polymères : isothermes de sorption

Tout d'abord, nous pouvons noter qu'aucun polymère ne compense à 100 % les feuillets. Il reste donc des ions  $OH^-$  dans l'espace interfoliaire. De plus, le maximum de sorption est atteint de la même façon quelque soit le polymère intercalé. Ce dernier résultat est en bon accord avec la thèse de David Platel [22] qui stipule que le comportement de PC-PEO lors de leur sorption sur les surfaces dépend principalement du taux de greffage. Plus précisément, l'affinité du polymère pour les surfaces ne varie pas significativement avec le taux de greffage, jusqu'à un taux de greffage seuil, (environ 30 %) pour lequel le polymère ne s'adsorbe pas à la surface. Il

apparaît cependant que plus le polymère est greffé, et moins la compensation est importante. Ce résultat découle directement du fait que la masse de polymère fixée au maximum de sorption est la même pour tous les polymères : moins le polymère est greffé, plus il compense la charge de feuillet. D'autre part il apparaît que la longueur des greffons est également un facteur limitant pour la compensation des charges, au vu des résultats obtenus sur les polymères x6,4(N6,5)P46 et x6,7(N3,8)P114, et sur les polymères x6,4(N6,5)P46 et x5(N5)P23 : x6,7(N3,8)P114 présente des greffons de 114 motifs  $-O-CH_2-CH_2$  alors que x6,4(N6,5)P46 en présente 46 et ce dernier compense mieux les charges du feuillet. De même, le polymère x6,4(N6,5)P46 est moins greffé que le polymère x5(N5)P23 et compense pourtant moins les charges des feuillets, alors que, pourtant, la masse de polymère x6,4(N6,5)P46 fixée est plus importante. Ce résultat montre également que la longueur des greffons est un paramètre influençant la sorption des polymères : il constitue un gêne stérique pour la sorption du polymère.

Enfin, il apparaît que le polymère x8,3(N5,5)P23 est le polymère qui compense le plus les charges du feuillet, alors qu'il est le moins fixé en masse. Ce résultat prouve que, même si la quantité massique des polymères fixés semble un facteur limitant de la sorption, la compensation des charges du feuillet joue également un rôle, bien que le rapport  $COO^-/Al^{3+}$  soit toujours inférieur à 1.

Nous pouvons envisager de discuter ces résultats sous deux formes : soit en se plaçant au maximum de sorption et en regardant les caractéristiques de la phase organo-minérale, soit en se plaçant à une masse initiale de polymère donnée et en comparant les caractéristiques de la phase organo-minérale formée. Le premier cas permet de caractériser la phase polymère-AFm dans le but de comprendre la sorption des polymères, et en particulier ses limites. Dans le second cas, nous nous plaçons du point de vue des intérêts industriels : quelles différences sont observées lors de l'ajout de différents polymères, à une quantité correspondant à la concentration en solution lorsque 0,1 % en masse de polymère par rapport au ciment est ajouté, pour un rapport eau/ciment de 0,5 ?

### V.C.3 CARACTERISTIQUES DE LA PHASE ORGANO-MINERALE AU MAXIMUM DE SORPTION

Au maximum de sorption des polymères, on trouve la composition suivante pour les phases organo-minérales :

**Tableau 19 : Compensation des charges positives des feuillets par les groupements -COO<sup>-</sup> des polymères, au maximum de l'isotherme**

Polymère	m(polymère)/m([Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ]) (g/g)	Taux de compensation $c = \frac{n_{\text{COO}^-}}{n_{\text{Al}^{3+}}}$	Rapport molaire Ca/Al dans le solide
x3,1(N8,3)P23	1,1	0,52	2,3
x2,3(N13,5)P23	0,9	0,35	1,5
x6,4(N6,5)P46	1,3	0,62	2,2
x5(N5)P23	1,2	0,73	1,9
x8,3(N5,5)P23	1,0	0,76	2,4
x6,7(N3,8)P114	1,6	0,29	-
x3(N13,7)P23OH	1,1	0,48	-

La compensation à 100 % des charges de la phase minérale n'est jamais atteinte. Nous pouvons discuter des résultats de compensation des charges en fonction des différents paramètres des polymères : la longueur de la chaîne principale, la longueur des greffons, la densité de charge des polymères et leur taux de greffage. Ces quatre cas sont illustrés dans les paragraphes suivants.

### V.C.3.1 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE PRINCIPALE

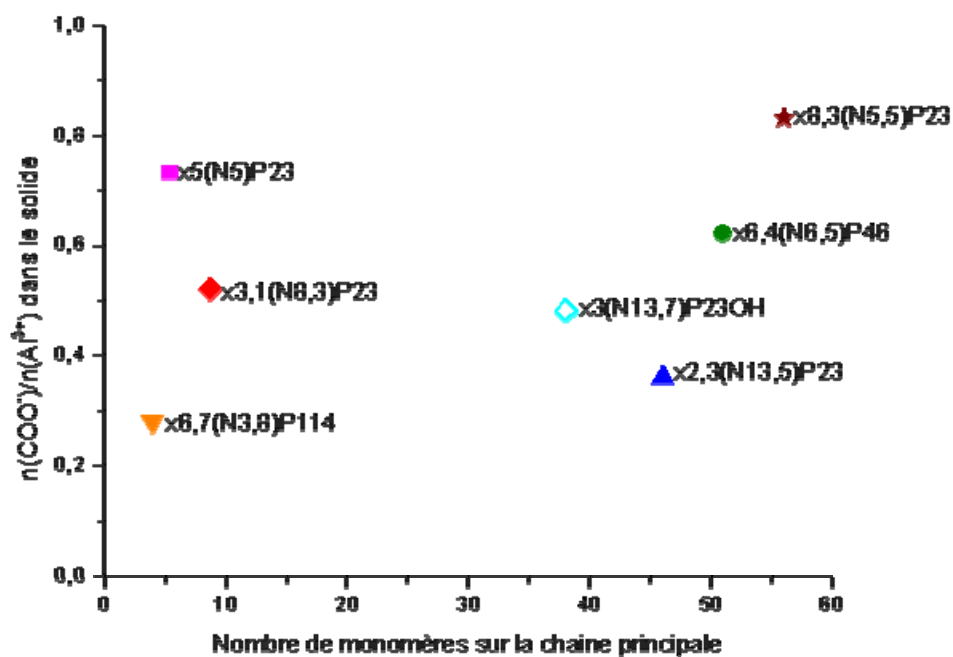


Figure 47 : Influence de la longueur de la chaîne principale ( $=N(x+1)$ ) sur le rapport  $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$  dans le solide

La Figure 47 présente la compensation des feuillettes en fonction de la longueur de la chaîne principale. Nous ne constatons aucune évolution évidente de la compensation des charges du feuillet en fonction de la longueur de la chaîne principale, en bon accord avec les résultats de Platel [22].

### V.C.3.2 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES GREFFONS

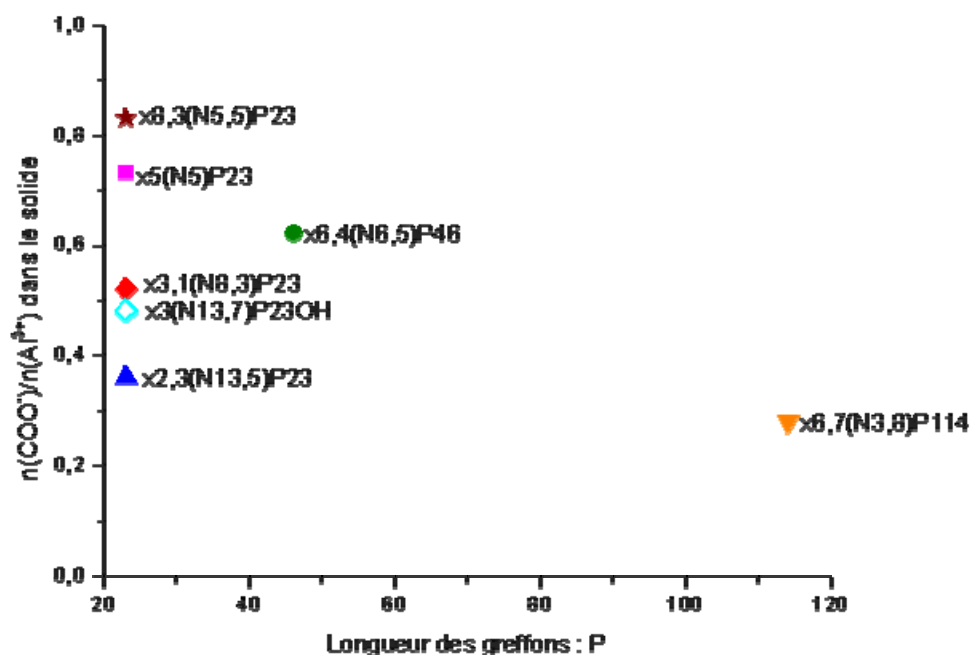


Figure 48 : Influence de la longueur des greffons sur le rapport  $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$  dans le solide

La Figure 48 présente l'évolution de la compensation du feuillet en fonction de la longueur des greffons ( $P = \text{nombre de groupements } -\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ). Nous pouvons tirer deux conclusions de cette courbe : la première est qu'à  $P$  constant, la compensation du feuillet n'est pas la même et que, par conséquent, la longueur des greffons n'est pas le paramètre unique régissant la sorption des polymères. Le second résultat est obtenu en comparant les polymères  $x5(\text{N}5)\text{P}23$ ,  $x6,4(\text{N}6,5)\text{P}46$  et  $x6,7(\text{N}3,8)\text{P}114$  : La longueur des greffons du polymère  $x6,4(\text{N}6,5)\text{P}46$  est deux fois plus longue que celle du polymère  $x5(\text{N}5)\text{P}23$  et, bien que son taux de greffage soit inférieur, il compense moins les feuillets que le polymère  $x5(\text{N}5)\text{P}23$ . De même, avec un taux de greffage égal à celui du polymère  $x6,4(\text{N}6,5)\text{P}46$ , mais possédant des greffons environ 2,5 fois plus long, le polymère  $x6,7(\text{N}3,8)\text{P}114$  compense moins les charges du feuillet que le polymère  $x6,4(\text{N}6,5)\text{P}46$ . Dans ces cas, il apparaît clairement que la sorption est limitée par la taille des greffons, c'est-à-dire par un encombrement stérique.

Ces deux résultats sont en bon accord avec l'hypothèse de l'intercalation d'une bicouche de polymère dans le modèle des blobs hémisphériques : la longueur de la chaîne principale n'influe pas sur la sorption des polymères, elle ne modifierait alors que la surface couverte par



une macromolécule unique. La taille des greffons par contre est un facteur limitant la sorption par encombrement stérique en raison de l'influence de la taille des greffons sur la taille des blobs.

### V.C.3.3 INFLUENCE DU TAUX DE GREFFAGE DU POLYMERE

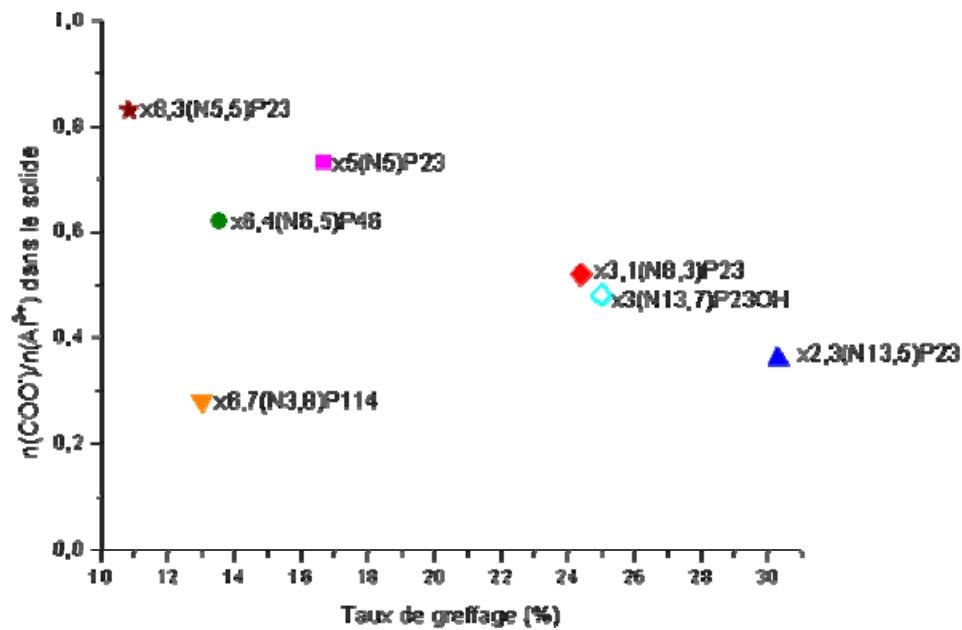


Figure 49 : Influence du taux de greffage sur le rapport  $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$  dans le solide

Nous considérons à présent la compensation de la charge des feuillettes en fonction du taux de greffage du polymère. En ne comparant que les polymères ayant la même longueur de greffons, nous constatons que plus le polymère est greffé, moins il compense les charges de la phase minérale. Nous pouvons encore envisager une gêne stérique : les greffons plus nombreux sont à l'origine d'une taille de blobs supérieure à charge similaire, et permettent donc à moins de polymère de se sorber à la surface des particules de phase AFm.

Enfin, nous voyons clairement qu'à des taux de greffage similaires, plus les polymères possèdent des greffons de grande taille, moins la compensation des charges de la phase AFm par les groupements  $-\text{COO}^-$  est importante.

### V.C.3.4 INFLUENCE DE LA DENSITE DE CHARGES DU POLYMERE

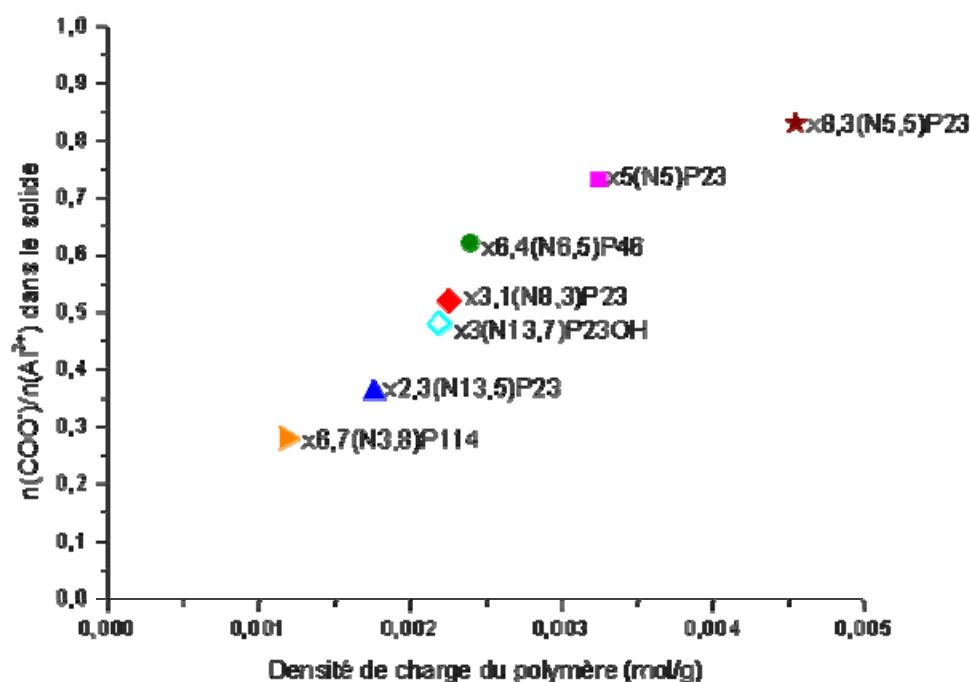


Figure 50 : Influence de la densité de charge du polymère sur le rapport  $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$  dans le solide

Le dernier paramètre caractérisant les polymères est leur densité de charge, c'est-à-dire le nombre de moles de  $-\text{COO}^-$  par gramme de polymère. La Figure 50 met en évidence une évolution continue du rapport  $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$  en fonction de la densité de charge du polymère, indépendamment de tous les autres paramètres caractéristiques des polymères. De faibles densités de charge entraînent une faible sorption du polymère en solution, alors que des densités de charge élevées sont à l'origine d'un rapport  $n(\text{COO}^-)/n(\text{Al}^{3+})$  important. La sorption des polymères n'apparaît plus dès lors comme un phénomène de compensation de charge locale, mais comme un phénomène de compensation de charge globale. Ce résultat est en bon accord, une fois encore avec une configuration du polymère en bobs dans l'espace interfoliaire : en effet, dans un modèle où le polymère dans l'interfeuillet est considéré comme fixé au feuillet par les groupements  $-\text{COO}^-$ , et les chaînes latérales en peigne, le taux de greffage (et non la charge massique) serait le paramètre unique influençant la sorption. Dans le modèle des blobs, nous pouvons considérer le polymère comme un ensemble de blobs globalement chargés négativement.

Les résultats obtenus à partir des figures ci-dessus sont encourageants pour considérer la configuration du polymère à partir du modèle des blobs hémisphériques, présenté au paragraphe IV.B.3. Nous choisissons donc de travailler à partir de cette configuration pour aborder le recouvrement de la phase AFm par le polymère en termes de surface. Le Tableau 20 récapitule la quantité de chacune des espèces présentes dans le solide lors de l'intercalation de chacun des polymères.

**Tableau 20 : Quantité des différentes espèces dans le solide, pour 1 L de solution**

Polymère	$n(-\text{COO}^-)$ (mmol) dans le solide	$n(\text{Al}^{3+})$ (mmol) dans le solide	Taux de compensation de charges $c = \frac{n_{\text{COO}^-}}{n_{\text{Al}^{3+}}}$	$n(\text{Ca}^{2+})$ (mmol) dans le solide
X3,1(N8,3)P23	2,08	4,2	0,52	9,7
x2,3(N13,5)P23	1,38	4,7	0,35	7,1
X6,4(N6,5)P46	2,49	4,1	0,62	8,9
x5(N5)P23	2,92	4,4	0,73	8,3
X8,3(N5,5)P23	3,05	3,9	0,76	9,4
x6,7(N3,8)P114	1,14	Non mesurée	0,29	Non mesurée
x3(N13,7)P23OH	1,92	Non mesurée	0,48	Non mesurée

D'après Meyn [33], la surface couverte par un  $\text{Al}^{3+}$  dans la phase AFm est

$$S_{\text{Al}} = 0,57 \text{ nm}^2/\text{charge}.$$

Nous cherchons maintenant à comparer cette valeur avec celle de la charge couverte par un groupement  $-\text{COO}^-$ , pour chaque polymère, dans le modèle des blobs hémisphériques. Nous considérons un blob hémisphérique dont la surface de contact avec le feuillet est :

$$S_{\text{B}/2} = \pi (R_{\text{B}/2})^2$$

Dans cette expression,  $R_{\text{B}/2} = \sqrt{2} R_{\text{B}}$ , où

$$R_{\text{B}} = a \left( \frac{a_{\text{P}}}{a_{\text{N}}} \right)^{3/5} P^{7/10} (x+1)^{-1/10}, \text{ défini selon le modèle de Gay et Raphaël.}$$

La quantité de groupement  $\text{COO}^-$  dans le blob hémisphérique est définie par :

$$n_{\text{COO}^-/\text{blob hémisphérique}} = n_{\text{peo}/\text{blob hémisphérique}} \times x$$

Où  $x$  est le nombre de groupements  $-\text{COO}^-$  par motif et  $n_{\text{peo}/\text{blob hémisphérique}}$  est défini, selon le modèle des blobs, de la façon suivante ([79], [80]) :

$$n_{\text{PEO}/\text{blob}} = \frac{a_p}{a_N} \sqrt{\frac{2P}{x+1}}$$

La surface couverte par la charge d'un groupement  $-\text{COO}^-$  dans le modèle des blobs hémisphériques est définie par :

$$S_{-\text{COO}^-} = \frac{S_{\text{BI}/2}}{n_{-\text{COO}^-/\text{blob hémisphérique}}}$$

$$\text{Soit: } S_{-\text{COO}^-} = \frac{S_{\text{BI}/2}}{x \left( \frac{a_N}{a_p} \right) \sqrt{\frac{2P}{x+1}}} = \left( \frac{a_p}{a_N} \right)^{1/5} \frac{\sqrt{2\pi} a^2}{x} P^{9/10} (x+1)^{3/10}$$

$a = 0,26 \text{ nm}$  d'après la confrontation du modèle des blobs et des mesures DNPA au paragraphe IV.B.2.3 du chapitre II.

Nous pouvons alors déterminer la surface couverte par un groupement  $-\text{COO}^-$ , et, à partir du taux de compensation des charges, évaluer le taux de recouvrement  $\tau$  de la phase AFm par le polymère :

$$\tau = c S_{-\text{COO}^-} / S_{\text{Al}}$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

**Tableau 21 : Compensation des charges du feuillet (c), surface couverte par un groupement  $-\text{COO}^-$  dans le modèle des blobs hémisphériques et taux de recouvrement de la phase AFm par le polymère, au maximum de l'isotherme**

Polymère intercalé	c	$S_{-\text{COO}^-}$ (nm <sup>2</sup> /charge)	$\tau$
x3,1(N8,3)P23	0,52	2,7	2,4
x2,3(N13,5)P23	0,35	3,4	2,1
x6,4(N6,5)P46	0,62	2,9	3,1
x5(N5)P23	0,73	1,9	2,4
x8,3(N5,5)P23	0,83	1,3	1,9
x6,7(N3,8)P114	0,29	6,3	3,2
x3(N13,7)P23OH	0,48	2,7	2,3

Les quantités d'aluminium précipité n'ont pas été mesurées dans le cas des polymères x6,7(N3,8)P114 et x3(N13,7)P23OH. Les taux de compensation de charge  $c$  ont été déterminés en considérant 4 mmol d'aluminium précipité, ce qui correspond aux quantités que nous avons introduites lors de la coprécipitation de la phase AFm. Si nous considérons le modèle des blobs, dans les conditions du maximum de sorption des polymères sur l'isotherme, et en considérant une bicouche de polymère entre les feuillets, la surface développée par les polymères est toujours très supérieure à celle développée par la phase AFm. Il apparaît donc que ce modèle doit être revu et que les chaînes de blobs sont très fortement contraintes dans leur extension latérale, probablement par les interactions électrostatiques avec le feuillet. Nous pouvons estimer le taux de compression latéral des blobs, en considérant dans un système « idéal » un taux de recouvrement  $\tau_{\text{idéal}} = 1$ .

Nous pouvons alors déterminer la différence de surface, entre la surface de nos blobs hémisphérique et la surface couverte par un blob pour un recouvrement idéal :

$$\Delta S = \frac{S_{-\text{COO}^-} - S_{-\text{COO}^- \text{ idéal}}}{S_{-\text{COO}^-}},$$

Comme  $\tau = c S_{-\text{COO}^-} / S_{\text{Al}}$ ,

Et  $\tau_{\text{idéal}} = c S_{-\text{COO}^- \text{ idéal}} / S_{\text{Al}} = 1$ , nous obtenons :

$$\Delta S = \frac{S_{-\text{COO}^-} - \frac{S_{\text{Al}}}{c}}{S_{-\text{COO}^-}}$$

Et un taux de gêne stérique :

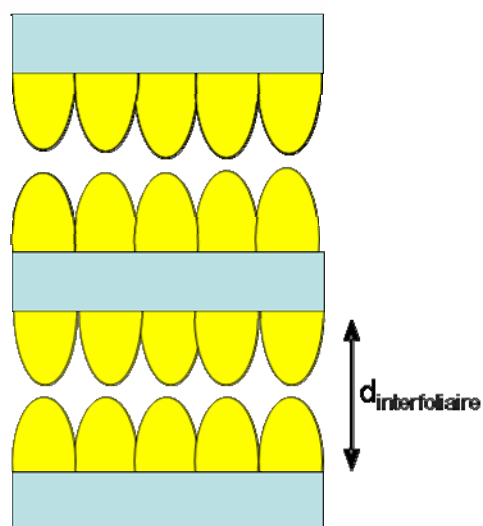
$$\Delta R_{\text{B1/2}} = \frac{R_{\text{B1/2}} - R_{\text{B1/2idéal}}}{R_{\text{B1/2}}} = \frac{\sqrt{S_{-\text{COO}^-}} - \sqrt{\frac{S_{\text{Al}}}{c}}}{\sqrt{S_{-\text{COO}^-}}}, \text{ puisque } R_{\text{B1/2}} \propto \sqrt{S_{-\text{COO}^-}}.$$

Les valeurs suivantes sont obtenues :

**Tableau 22 : Evaluation de la compression des rayons des blobs dans le modèle de blobs hémisphériques lors de la fixation du polymère aux feuillets de la phase AFm**

Polymère intercalé	$S_{-COO^-}$ (nm <sup>2</sup> /charge)	c	$\Delta S$	$\Delta R$
x3,1(N8,3)P23	2,7	0,52	0,59	0,36
x2,3(N13,5)P23	3,4	0,35	0,52	0,31
x6,4(N6,5)P46	2,9	0,62	0,68	0,44
x5(N5)P23	1,9	0,73	0,58	0,35
x8,3(N5,5)P23	1,3	0,83	0,46	0,27
x6,7(N3,8)P114	6,3	0,29	0,69	0,44
x3(N13,7)P23OH	2,7	0,48	0,57	0,34

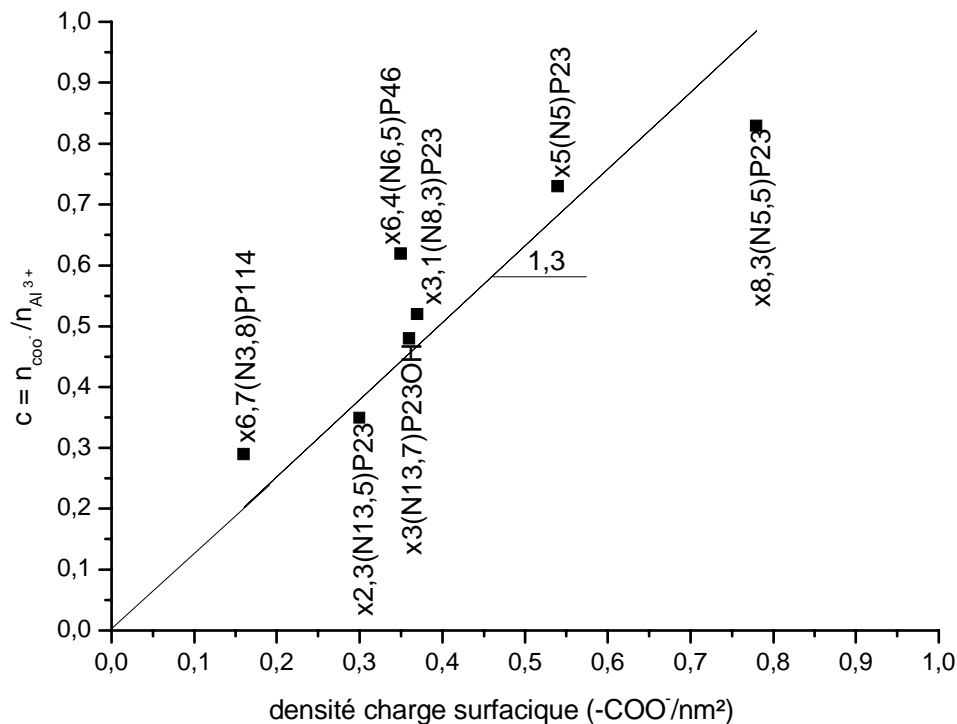
La compression des blobs est donc très importante, et nous devons décrire le polymère dans un modèle de blobs allongés dans l'espace interfoliaire :



**Figure 51 : Schéma de l'intercalation du polymère dans le modèle des blobs hémisphériques latéralement comprimés**

Il reste que le modèle des blobs (hémi)sphériques capture bien la tendance du polymère à compenser la charge. En effet, si nous présentons compensation de charge  $c$  en fonction de la densité de charge surfacique des blobs hémisphériques ( $d_{-COO^-} = 1/S_{-COO^-}$ ), la compensation

augmente continûment avec cette densité surfacique, comme nous pouvons le constater sur la Figure 52 :



**Figure 52 : Evolution du taux de compensation du feuillet par le polymère en fonction de la densité de charge surfacique du polymère dans le modèle des blobs hémisphériques**

#### V.C.4 CONCLUSIONS SUR LES ISOTHERMES

Les résultats que nous avons obtenus sur les polymères au maximum de l'isotherme tendent à prouver que le modèle des blobs hémisphériques seul ne peut pas décrire la conformation du polymère à la surface des particules d'AFm avant séchage, mais fournit un moyen d'apprécier quantitativement la capacité du polymère à s'intercaler. De plus, la forme des isothermes met en évidence un phénomène plus complexe qu'une simple adsorption des polymères à la surface des particules minérales. Ce résultat est en bon accord avec le phénomène de dissolution/reprécipitation mis en évidence lors du suivi de la vitesse de sorption du polymère. Nous pouvons raisonnablement envisager qu'à la suite de la dissolution de la phase AFm liée à l'ajout du polymère en suspension, la reconstruction du matériau est gênée par la présence du polymère. Une explication possible à la « non sorption » du polymère peut être la complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ions par les polymères.

Reste maintenant à étudier le composite du point de vue plus intéressant pour les applications industrielles. Nous introduisons une masse de polymère identique pour tous les polymères à la suspension. La concentration choisie correspond à l'ajout de 0,1 % en masse de polymère par rapport au ciment, pour un rapport eau/ciment de 0,5. De plus, du point de vue industriel, le rôle des sulfates est important dans la problématique de l'ajout de superplastifiants pour améliorer l'ouvrabilité des ciments. La fin de ce paragraphe sera donc consacrée à l'impact de l'ajout de sulfates sur le composé organo-minéral formé.

## V.D POUR UNE MEME MASSE INITIALE DE POLYMERE

Ce paragraphe est traité à partir des polymères x2,3(N13,5)P23, x6,4(N6,5)P46 et x5(N5)P23. Nous nous intéresserons tout d'abord aux caractéristiques des phases organo-minérales formées, en termes de masses de polymère fixées, de compensation des charges des feuillettes, de rapports Ca/Al dans le solide. Dans un second temps, nous étudierons l'impact de l'ajout de sulfates dans la suspension contenant la phase organo-minérale.

### V.D.1 COMPARAISON DE LA FIXATION DU POLYMERE POUR UNE MEME MASSE INTRODUITE INITIALEMENT

2 g/L de chacun des polymères est introduit dans la suspension de la phase AFm en équilibre avec sa solution, selon le mode de synthèse d'addition retardée du polymère. A la fin de l'addition nous obtenons les résultats suivants :

**Tableau 23 : Caractéristiques des composés organo-minéraux avant l'ajout des sulfates**

Polymère	m(polymère fixé) (g)	n(COO <sup>-</sup> ) (mmol)	n(Al <sup>3+</sup> ) (mmol)	n(Ca <sup>2+</sup> ) (mmol)	n(Ca)/n(Al)	n(COO <sup>-</sup> )/n(Al)
x2,3(N13,5)P23	0,48	0,72	3,76	7,56	2,01	0,19
x6,4(N6,5)P46	1,04	2,4	3,84	7,94	2,07	0,65
x5(N5)P23	0,92	2,9	3,87	8,3	2,14	0,75

Comme précédemment, nous observons que pour une même masse de polymère introduite, moins le polymère est greffé, et plus il compense les charges de la phase minérale, et plus le



rapport Ca/Al dans le solide augmente. Une fois le composé organo-minéral à l'équilibre, les sulfates sont ajoutés en solution. Cette expérience et les résultats qui en sont issus sont présentés dans le paragraphe ci-dessous.

## V.D.2 ADDITION DE SULFATES

### V.D.2.1 METHODOLOGIE

Les expériences mises en place pour étudier la stabilité de la phase polymère-AFm vis-à-vis des ions sulfates consiste à synthétiser la phase polymère-AFm par addition retardée de 2 g/L de polymère. Une fois l'équilibre atteint entre les phases solides et liquides, les sulfates sont ajoutés en solution, sous la forme d'une solution concentrée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, afin de rendre négligeable la variation de volume liée à l'addition des sulfates en solution. La phase polymère-AFm n'est pas séparée de sa solution d'équilibre lors de l'ajout des sulfates : comme nous l'avons vu dans le paragraphe V.D.1, au moins la moitié du polymère reste en solution.

La méthodologie que nous avons mise en place consiste dans un premier temps à ajouter une quantité de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> correspondant à la stœchiométrie du monosulfoaluminate par rapport à l'aluminium. Dans cette phase, le rapport SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sup>3+</sup> est de 0,5. Dans notre expérience, 4 mmol/L d'Al<sup>3+</sup> sont consommées pour la formation du composite, et il faut donc ajouter 2 mmol/L de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour atteindre la stœchiométrie du monosulfoaluminate. Une fois les sulfates ajoutés, nous suivons l'évolution de la concentration du polymère et des sulfates en solution au cours du temps, respectivement par TOC et ICP-AES.

Dans un second temps, nous augmentons la concentration des sulfates en solution à 4 puis 8 mmol/L. Dans ces deux cas, nous nous intéressons uniquement aux compositions à l'équilibre, la réaction n'est pas suivie au cours du temps.

Dans le but de déterminer les caractéristiques des phases solides et liquides, des prélèvements sont effectués, filtrés à 0,3 µm et les filtrats sont analysés. Les quantités de -COO<sup>-</sup> et de sulfates dans la phase solide sont calculées par différence à partir des concentrations mesurées en solution.

Les résultats présentés ci-dessous traitent tout d'abord de l'évolution des -COO<sup>-</sup>, des charges apportées par les sulfates, et la somme des charge négatives apportées par les -COO<sup>-</sup> et les sulfates dans la phase solide, au cours du temps, pour les polymères, x<sub>2,3</sub>(N<sub>13,5</sub>)P<sub>23</sub>, x<sub>6,4</sub>(N<sub>6,5</sub>)P<sub>46</sub> et x<sub>5</sub>(N<sub>5</sub>)P<sub>23</sub>, après l'ajout de sulfates tel que la quantité de sulfate ajouté

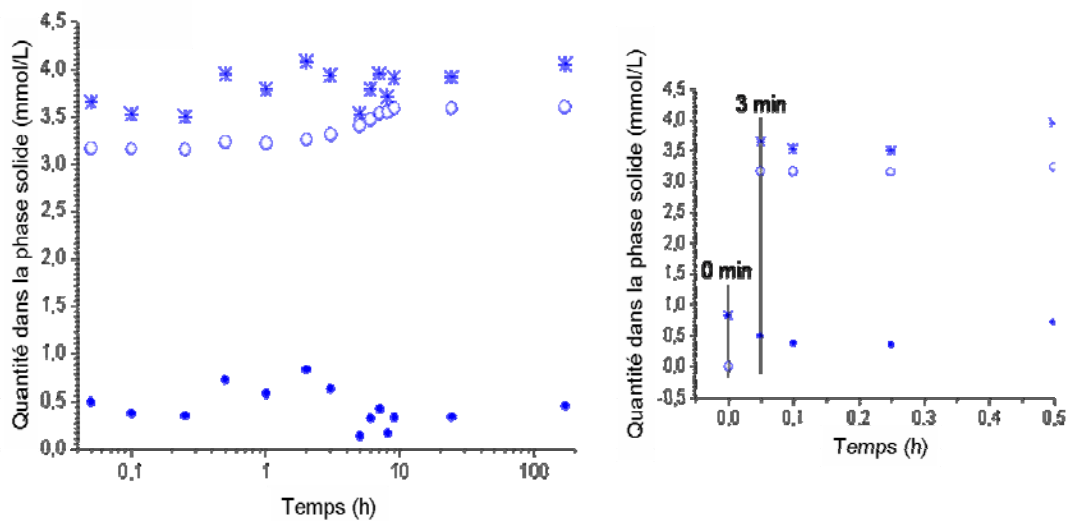
corresponde à un rapport  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+} = 0,5$ . Nous verrons ensuite les caractéristiques à l'équilibre des composés obtenus lorsque la concentration en sulfates augmente.

### V.D.2.2 RESULTATS

Les résultats sont présentés pour 2 mmol/L de phase AFm et pour une concentration initiale en polymère de 2 g/L.

Les courbes présentées sur la figure ci-dessous présentent l'évolution de la quantité des charges dans la phase solide.

- Charges apportées par les sulfates dans la phase solide
- -COO<sup>-</sup> dans la phase solide
- \* Somme des charges négatives apportées par les sulfates et le polymère dans la phase solide



(a)

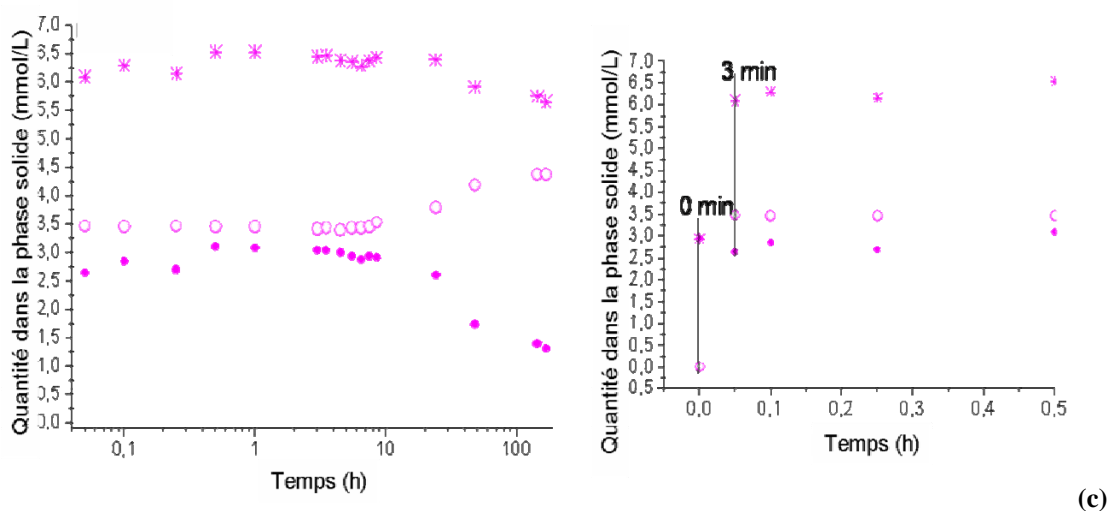
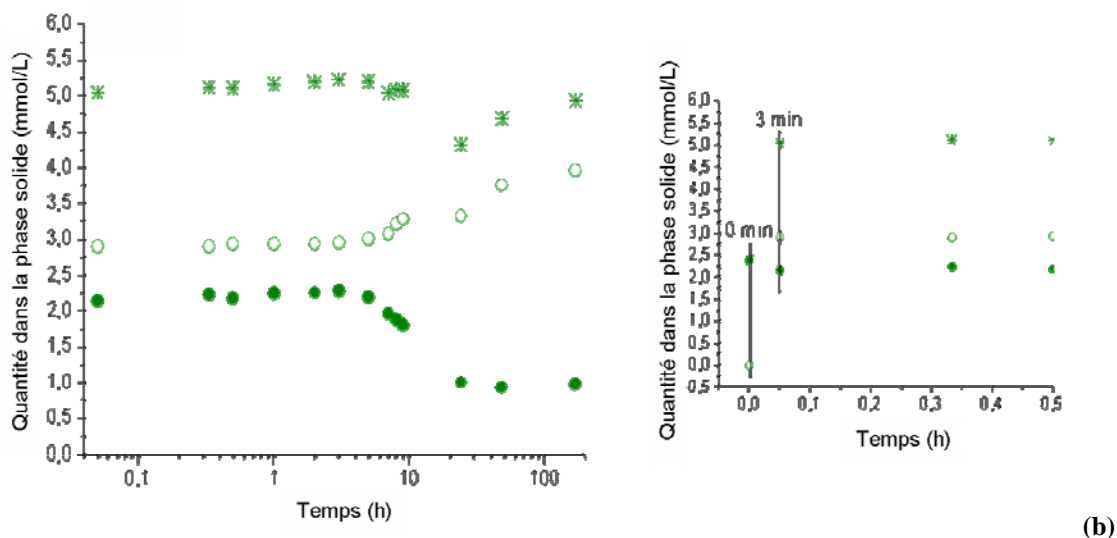


Figure 53 : Evolution des charges dans les phase polymère-AFM après addition de sulfates, pour les polymères x2,3(N13,5)P23 (a), x6,4(N6,5)P46 (b) et x5(N5)P23 (c)

Les valeurs obtenues à l'équilibre sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 24 : Quantités de charges présentes dans le composite à l'équilibre après addition de 2 mmol/L de sulfates

Polymère	$n(\text{COO}^-)$ (mmol/L)	$n(-)_{\text{SO}_4^{2-}}$ (mmol/L)	$n(-)_{\text{tot}}$ (mmol/L)
x2,3(N13,5)P23	0,5	3,6	4,1
x6,4(N6,5)P46	1,0	3,9	4,9
x5(N5)P23	1,1	4,4	5,5

L'évolution des quantités de charges dans la phase solide est similaire pour tous les polymères : dans chaque cas, nous observons une sorption rapide des sulfates dans les premières minutes, malgré une faible désorption du polymère. Nous observons ensuite un plateau, à la fois pour la quantité de charges négatives apportées par les sulfates et la quantité de  $\text{-COO}^-$ , dans le solide. Enfin, le polymère est libéré de la phase AFm et sa concentration en solution augmente, tandis que les sulfates sont consommés par la phase solide, pour atteindre un état d'équilibre. L'évolution des concentrations en solution est similaire pour les polymères  $\text{x2,3(N13,5)P23}$ ,  $\text{x6,4(N6,5)P46}$  et  $\text{x5(N5)P23}$ . Notons cependant que les temps et les quantités mises en jeu diffèrent en fonction du polymère.

#### ➤ PREMIERES MINUTES

Pendant les trois premières minutes après l'addition de sulfates, plus de 70% des sulfates sont consommés, quelque soit le polymère intercalé dans la phase AFm et la quantité de charges apportée par les sulfates au composite varie entre 2,9 et 3,5 mmol/L. Simultanément, une partie du polymère intercalé est remise en solution : environ 10 % en masse pour les polymères  $\text{x6,4(N6,5)P46}$  et  $\text{x5(N5)P23}$  (soit respectivement 0,2 et 0,3 mmol/L de  $\text{-COO}^-$ ), et environ 40 % de la quantité de polymère  $\text{x2,3(N13,5)P23}$  initialement fixée (0,3 mmol/L de  $\text{-COO}^-$ ). Quelque soit le polymère, il apparaît que la quantité des groupements carboxylate remise en solution est inférieure à la quantité de charges négatives apportés par les sulfates dans le solide. A partir des résultats, nous pouvons envisager que les  $\text{OH}^-$  restant dans le composite avant l'addition de sulfates sont remis en solution avec une partie du polymère dans les premières minutes qui suivent l'addition de sulfates. Nous considérons alors qu'à partir de ce moment les seules espèces anioniques restantes dans la phase solide sont les polymères et les sulfates.

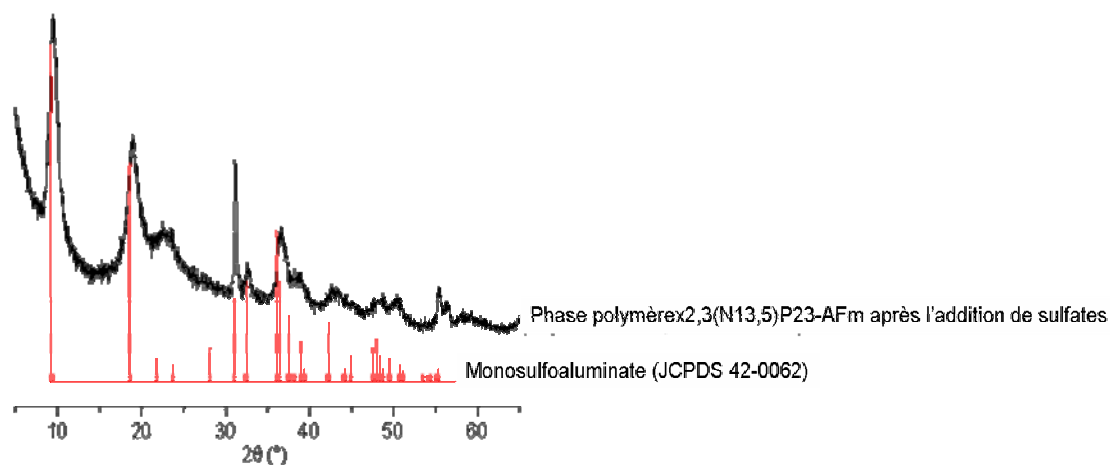
#### ➤ LE PLATEAU

Après les premières minutes, la quantité de polymère et de sulfates dans la phase solide se stabilise pendant plusieurs heures, avec la surcompensation des charges positives par les sulfates et les  $\text{-COO}^-$  dans les phases polymère  $\text{x6,4(N6,5)P46}$ - et polymère  $\text{x5(N5)P23}$ -AFm. La durée de ce plateau dépend du polymère : Le plateau est plus long pour la phase polymère  $\text{x5(N5)P23}$ -AFm (7h30) que pour la phase polymère  $\text{x6,4(N6,5)P46}$ -AFm (4h) et la phase polymère  $\text{x2,3(N13,5)P23}$ -AFm (2h). Une fois encore, ce phénomène ne peut pas être expliqué uniquement à partir de la différence du taux de greffage : si le polymère  $\text{x2,3(N13,5)P23}$  qui a

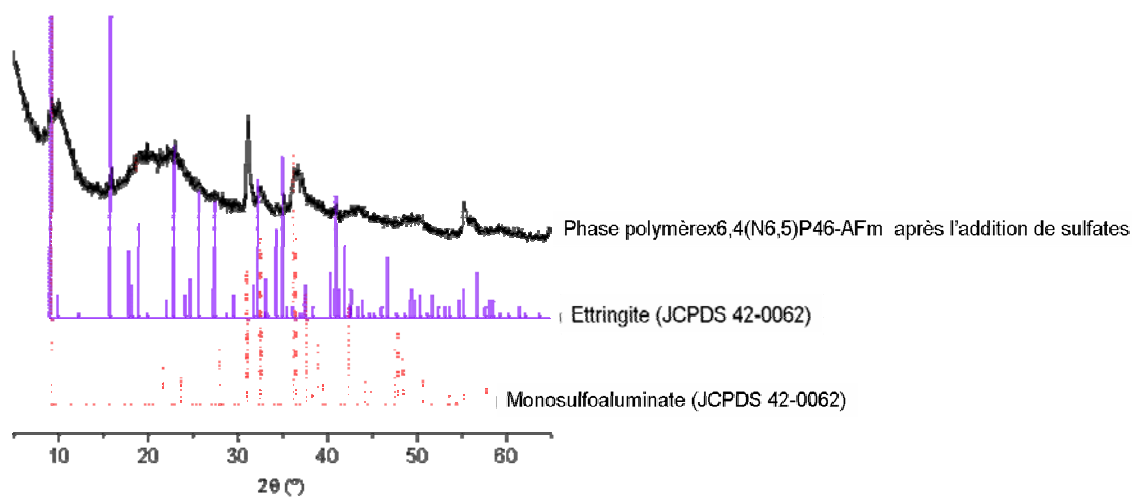
le taux de greffage le plus élevé désorbe plus vite que les autres, il apparaît que le polymère x5(N5)P23 désorbe plus lentement que le polymère x6,4(N6,5)P46, bien que son taux de greffage soit plus élevé. En réalité, la tendance du polymère à se désorber en présence de sulfates peut être comparée à la tendance des polymères lors de leur sorption sur la phase solide : plus les polymères compensent la charge positive du feuillet lors de la sorption du polymère, plus la durée du plateau augmente en présence de sulfates.

➤ APRES LE PLATEAU

Une fois cette période finie, nous observons une augmentation de la concentration en polymère en solution, liée à une diminution de la concentration en sulfates en solution : le polymère est remis en solution tandis que les sulfates se fixent sur la phase solide, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend du polymère initialement adsorbé : l'équilibre est atteint 7 h après la fin du plateau pour la phase contenant le polymère x2,3(N13,5)P23, 19 h après la fin du plateau pour la phase contenant le polymère x6,4(N6,5)P46 et 137 h après la fin du plateau pour la phase contenant le polymère x5(N5)P23. Il apparaît clairement que plus le polymère compensait les charges positives de la phase minérale une fois la phase polymère-AFm formée, plus le polymère désorbe lentement en présence de sulfates. Une fois l'équilibre atteint, environ 2 mmol/L de sulfates sont fixés sur la phase solide, quelque soit le polymère (1,8 mmol/L pour les polymères x2,3(N13,5)P23 et x6,4(N6,5)P46 et 2,1 mmol/L pour le polymère x5(N5)P23). Ceci correspond à la stoechiométrie du monosulfoaluminate par rapport à l'aluminium. Cependant, il apparaît qu'il reste du polymère dans la phase solide à l'équilibre. De ce fait, la quantité de charges négatives dans la phase solide est alors supérieure à celle attendue pour compenser la charge positive des feuillets quelque soit le polymère, bien qu'elle soit peu marquée dans le cas du polymère x2,3(N13,5)P23. On peut donc supposer que le polymère intercalé a alors été totalement déplacé pour former du monosulfoaluminate, et que l'excès de polymère correspond seulement à une adsorption sur la surface externe des cristallites. Pour confirmer cette hypothèse, les phases polymère x2,3(N13,5)P23-AFm et polymère x6,4(N6,5)P46-AFm après addition des sulfates, lavage et séchage ont été caractérisées par DRX.



(a)



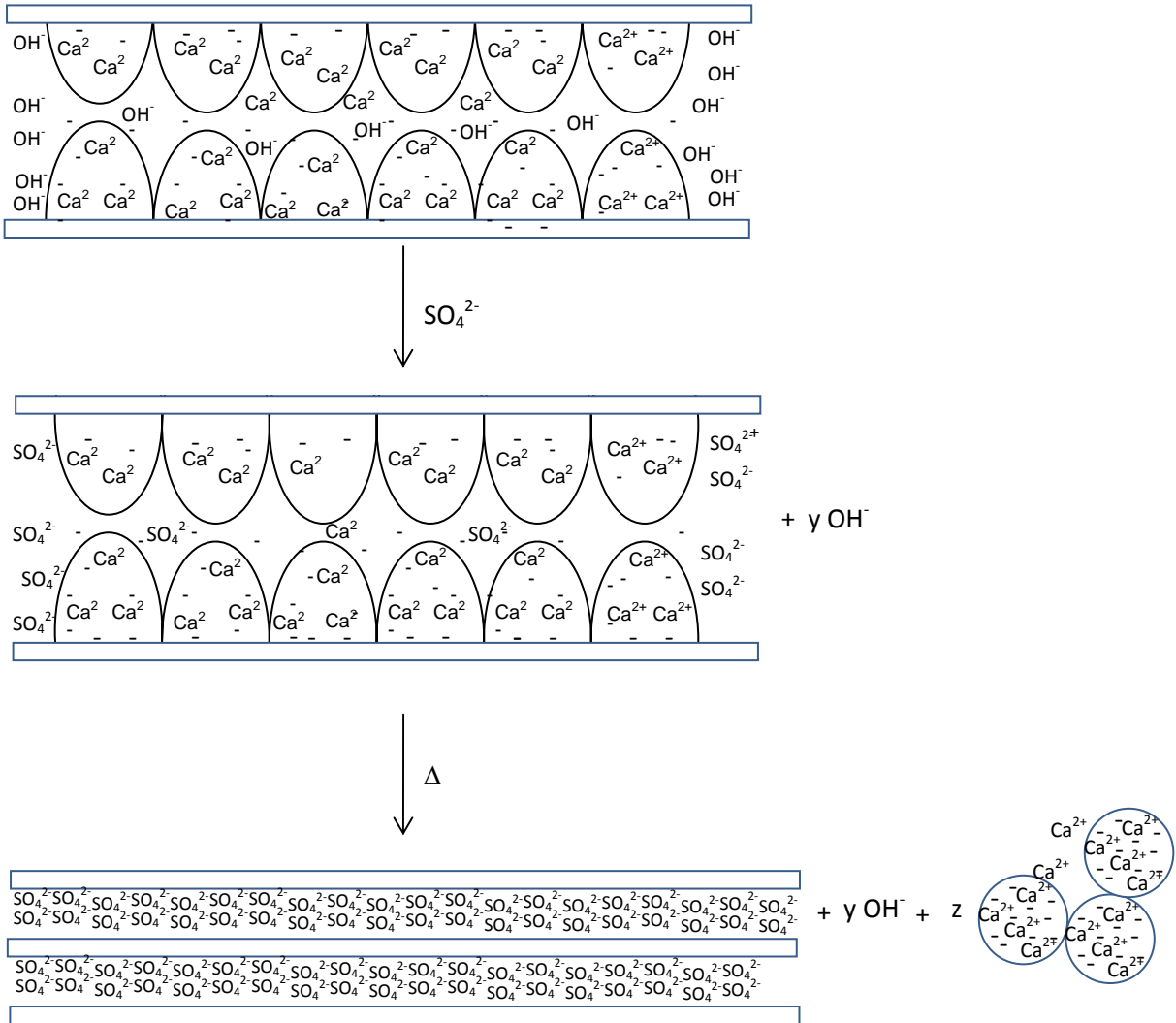
(b)

**Figure 54 : Diffractogrammes des composés obtenus après addition de 2 mmol/L de sulfates dans les suspensions de phase polymèrex2,3(N13,5)P23-AFm (a) et polymèrex6,4(N6,5)P46-AFm (b)**

Les deux diffractogrammes mettent en évidence que les phases sulfatées formées ont une faible cristallinité. Nous pouvons calculer la longueur de cohérence des feuillets et le nombre de feuillets empilés pour les phases monosulfoaluminate pour chacun des composés polymère-AFm échangés avec les sulfates. Dans les deux cas, nous aboutissons à l'empilement de 4 feuillets, ce qui est du même ordre que le nombre de feuillets empilés lors de l'intercalation des polymères. Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse d'un échange ionique entre le polymère intercalé et les sulfates. Le produit obtenu après addition de 2 mmol/L de sulfates sur la phase polymèrex2,3(N13,5)P23-AFm est identifié par DRX comme du monosulfoaluminate (JCPDS 42-0062) et comme un mélange de monosulfoaluminate et d'une très faible quantité d'ettringite dans le cas des phases sulfatées obtenues à partir de la phase

polymèrex6,4(N6,5)P46-AFm. De plus, la diffraction aux petits angles de ces composés ne présente plus de réflexions caractéristiques des distances basales attribuées à l'intercalation des polymères. Il apparaît donc que le polymère restant dans la phase AFm n'est plus intercalé entre les feuillets, mais se trouve à la surface des particules.

Le processus peut être récapitulé selon le schéma suivant :



**Figure 55 : Schéma de principe du mécanisme de libération du polymère lors de l'ajout de 2 mmol/L de sulfate à une suspension de phase polymère-AFm obtenue à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère**

## ➤ AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION DES SULFATES EN SOLUTION

Dans le souci de s'approcher d'un système plus réel, nous avons décidé d'augmenter la concentration des sulfates en solution à 4, 8 et 12 mmol/L. Cette expérience a été menée uniquement avec les polymères x6,4(N6,5)P46 et x5(N5)P23. Nous procédons dans cette expérience de la même façon que précédemment : la phase OH-AFm est synthétisée, puis le polymère ajouté. Au bout de 4 jours, le sulfate de sodium est introduit en solution, à une concentration de 4 mmol/L, puisque les caractéristiques du produit obtenu lors de l'addition de 2 mmol/L de sulfates ont été obtenues lors de l'expérience précédente. Une fois l'équilibre atteint, quelques millilitres de la suspension sont prélevés, filtrés (0,3  $\mu\text{m}$ ) et la solution est analysée par TOC et ICP afin de mesurer les concentrations en polymères et en ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  respectivement. Du sulfate de sodium est ajouté de nouveau dans le réacteur de sorte que la quantité totale de sulfates ajoutée corresponde à une concentration de 8 mmol/L. Lorsque l'équilibre est atteint, les phases solides et liquides sont séparées par filtration à 0,3  $\mu\text{m}$ , lavées à l'eau millipore et séchées sous vide. La quantité de polymère restant en solution est mesurée par TOC et les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  par ICP. La phase solide n'est pas analysée pour cette concentration de sulfates. Du sulfate de sodium est à nouveau ajouté de sorte à ce que la quantité totale de sulfates soit égale à 12 mmol/L, dans le cas du polymère x5(N5)P23. La phase solide est caractérisée par DRX après lavage, séchage sous vide, et broyage.

Les mesures de concentrations en solution montrent que la quantité de sulfates adsorbés pour une concentration initiale de 2 mmol/L suffit à compenser les charges de la phase AFm. Cependant, tout le polymère n'est pas remis en solution dans ces conditions, ainsi que nous l'avons discuté dans le paragraphe ci-dessus. La caractérisation de la phase solide par DRX met en évidence la formation de monosulfoaluminate et la disparition des réflexions caractéristiques d'une distance basale important : le polymère restant n'est pas intercalé, mais à la surface des particules.

Lorsque la quantité de sulfates initialement ajoutée est augmentée à 4 mmol/L, tout le polymère est libéré en solution et une surcompensation de la charge positive des feuillets minéraux par les sulfates est observée par rapport à la stœchiométrie  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$  dans le monosulfoaluminate :



**Tableau 25 : Quantités précipitées dans le solide à l'équilibre après l'ajout de 4 mmol/L de sulfate de sodium dans une suspension contenant la phase polymère AFm synthétisée à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère**

Polymère	Quantité de polymère en solution (g/L)	$n(\text{Ca}^{2+})$ dans le solide (mmol/L)	$n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide (mmol/L)	$n(\text{SO}_4^{2-})$ dans le solide (mmol/L)	$n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide (mmol/L)
x6,4(N6,5)P46	2,1	12,8	4,0	2,6	0,6
x5(N5)P23	2,1	13,3	4,0	2,4	0,6

De même, dans la phase solide obtenue après l'ajout de 8 mmol/L de sulfates, la quantité de sulfates fixée sur la phase minérale (obtenue par différence à partir des concentrations en solution) augmente peu par rapport cas de l'ajout initial de 4 mmol/L de sulfates :

**Tableau 26 : Quantités précipitées dans le solide à l'équilibre après l'ajout de 8 mmol/L de sulfate de sodium dans une suspension contenant la phase polymère AFm synthétisée à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère**

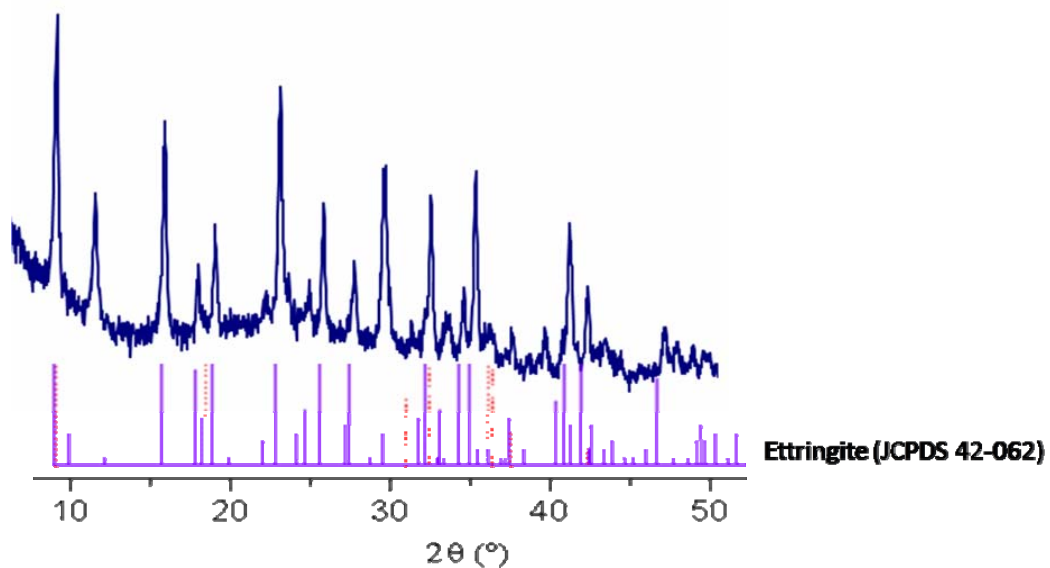
Polymère	Quantité de polymère en solution (g/L)	$n(\text{Ca}^{2+})$ dans le solide (mmol/L)	$n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide (mmol/L)	$n(\text{SO}_4^{2-})$ dans le solide (mmol/L)	$n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{Al}^{3+})$ dans le solide (mmol/L)
x6,4(N6,5)P46	2,1	13,5	4,0	3,7	0,9
x5(N5)P23	2,1	14,0	4,0	3,4	0,9

Le maximum d'adsorption est donc déjà atteint lors de l'ajout de 4 mmol/L de sulfates. La caractérisation par DRX de la poudre obtenue après filtration, lavages et séchage sous vide révèle la présence de monosulfoaluminate et d'ettringite peu cristallins. D'autre part, la

concentration en polymère mesurée par TOC montre que tout le polymère a été libéré en solution, dès l'ajout de 4 mmol/L de sulfates.

Cependant, les phases solides n'ayant pas été caractérisées, nous ne pouvons pas affirmer avec certitude que celles-ci sont constituées uniquement de monosulfoaluminate. Etant donné la quantité de sulfates ajoutée par rapport à la quantité d'aluminium initialement présente, un mélange de phase monosulfoaluminate/ettringite peut s'être formé.

Pour le polymère x5(N5)P23, la phase solide caractérisée par DRX après avoir réagit avec 12 mmol/L de sulfate présente le diffractogramme suivant :



**Figure 56 : Diffractogramme sur poudre de la phase obtenue par l'ajout de 12 mmol/L de sulfate à la suspension de la phase polymère-AFm synthétisée à partir de 4 mmol/L d'aluminium et 2 g/L de polymère**

La phase solide obtenue dans ces conditions présente un diffractogramme caractéristique de l'ettringite. En présence d'une concentration élevée en sulfates, le polymère est libéré en solution et la formation d'ettringite est favorisée par rapport à la phase AFm

### V.D.2.3 CONCLUSIONS

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions de ce travail effectué sur l'impact de la présence de sulfates à proximité des phases polymère-AFm. Tout d'abord, il convient de noter que, si le polymère a une plus forte affinité que les groupements -OH avec les feuillets de la phase AFm, les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  ont une affinité supérieure à celle des polymères, quelque soit le taux de greffage ou la densité de charge du polymère. Dans le contexte de l'hydratation du ciment, la

formation d'une phase polymère-AFm est donc dépendante de la vitesse de dissolution des sulfates, à comparer avec la vitesse de formation de la phase polymère AFm puis à la vitesse de l'échange polymère/sulfate au sein de la phase AFm. Dans notre étude, nous avons montré que, pour des faibles concentrations en sulfates (de l'ordre de la stoechiométrie du monosulfoaluminate par rapport à l'aluminium) l'échange polymère/sulfate est lent et présente une période de latence de quelques heures, et que le composé d'intercalation coexiste donc avec le monosulfoaluminate : en milieu sous-gypsé, la séquestration du polymère par la phase AFm peut avoir lieu, bien qu'une augmentation de la concentration en sulfates mène ensuite à une libération complète du polymère en solution. D'autre part, nous constatons que la présence de polymère a des conséquences sur la cristallinité des produits obtenus en présence de sulfates. Il influe par conséquent sur les propriétés microscopiques du matériau. Nous pouvons alors envisager que la présence de polymère à proximité des phases de type AFm modifie également les propriétés macroscopiques du matériau cimentaire.



# VI Etude des nanocomposites obtenus par hydratation du C<sub>3</sub>A

## VI.A METHODOLOGIE

Dans un premier temps, nous reproduisons l'expérience menée par Plank [29] : l'hydratation de C<sub>3</sub>A dans l'eau à 75 °C, pendant 2 jours en présence de polymère, avec des rapports C<sub>3</sub>A/eau et polymère/C<sub>3</sub>A plus importants que dans nos expériences de coprécipitation (respectivement 1,5 % en masse et 2,5/1,5). Par ce biais, le groupe de Plank a mis en évidence la formation de composés d'intercalation du polymère, de type polymère-AFm.

Dans un second temps, nous choisissons de comparer les phases obtenues par hydratation du C<sub>3</sub>A avec et sans polymère et les phases que nous avons obtenues par coprécipitation, du point de vue structural. Les phases sont synthétisées comme suit :

- Hydratation de C<sub>3</sub>A dans une solution de Ca(OH)<sub>2</sub>, à 5 °C, pendant 10 jours
- Hydratation de C<sub>3</sub>A dans une solution de Ca(OH)<sub>2</sub>, à 5 °C, pendant 10 jours en présence de polymère

Dans ces deux cas, la quantité de C<sub>3</sub>A introduite en solution est imposée de façon à introduire une quantité d'aluminium totale identique à la quantité d'aluminium introduite dans le cas de la synthèse par coprécipitation (4 mmol/L). Ce paramètre détermine donc la quantité de calcium introduite par le C<sub>3</sub>A et la concentration en calcium a été ajustée à 20 mmol/L par l'addition de CaO.

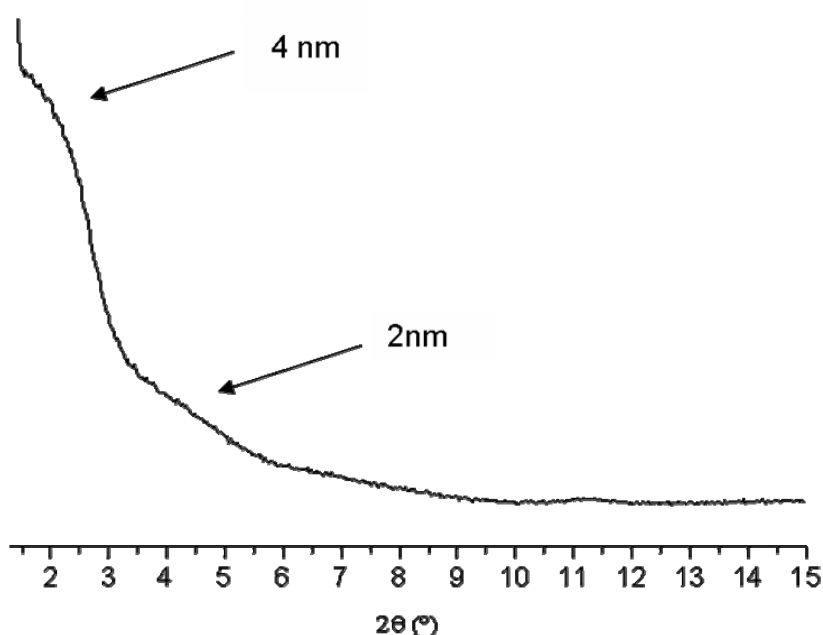
Dans chacun des cas, la totalité de la synthèse a lieu sous argon. A l'issue de la synthèse, les composés sont séparés par centrifugation, lavés à l'eau milliQ et séchés par lyophilisation.

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le paragraphe ci-dessous.

## VI.B RESULTATS

### VI.B.1 HYDRATATION DU $C_3A$ DECRITE PAR PLANK

La caractérisation par DRX du composé obtenu selon le mode de synthèse proposé par Plank avec le polymère x6,4(N6,5)P46 met en évidence aux bas angles la présence de polymère dans l'espace interfoliaire :



**Figure 57 : DRX aux petits angles du composé issu de l'hydratation du  $C_3A$  en présence du polymère x6,4(N6,5)P46 selon le mode de synthèse proposé par Plank**

De plus, le diffractogramme entre  $2\theta = 2,5^\circ$  et  $2\theta = 65^\circ$  prouve qu'il n'y a pas de katoïte dans le système, et que les réflexions dans le plan caractéristiques de la phase AFm apparaissent. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une stabilisation de la phase d'AFm par l'intercalation du polymère,

Néanmoins, il apparaît clairement que le composé est nettement moins cristallin que ceux obtenus par coprécipitation. Sur ces bases, nous choisissons donc de comparer dans les mêmes conditions de synthèse (notamment durée, température et dilution), les solides obtenus par coprécipitation et par hydratation du  $C_3A$  en présence de polymère.

## VI.B.2 MEMES CONDITIONS QUE DANS LE CAS DE LA COPRECIPITATION

### VI.B.2.1 HYDRATATION SANS POLYMERE

Le diffractogramme du produit d'hydratation de  $C_3A$  obtenu sans polymère est présenté Figure 58 :

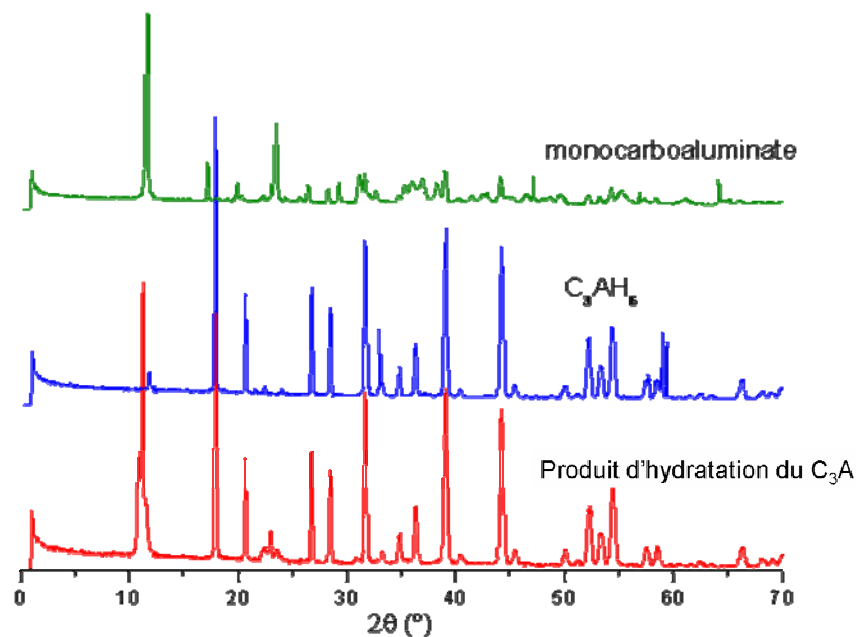


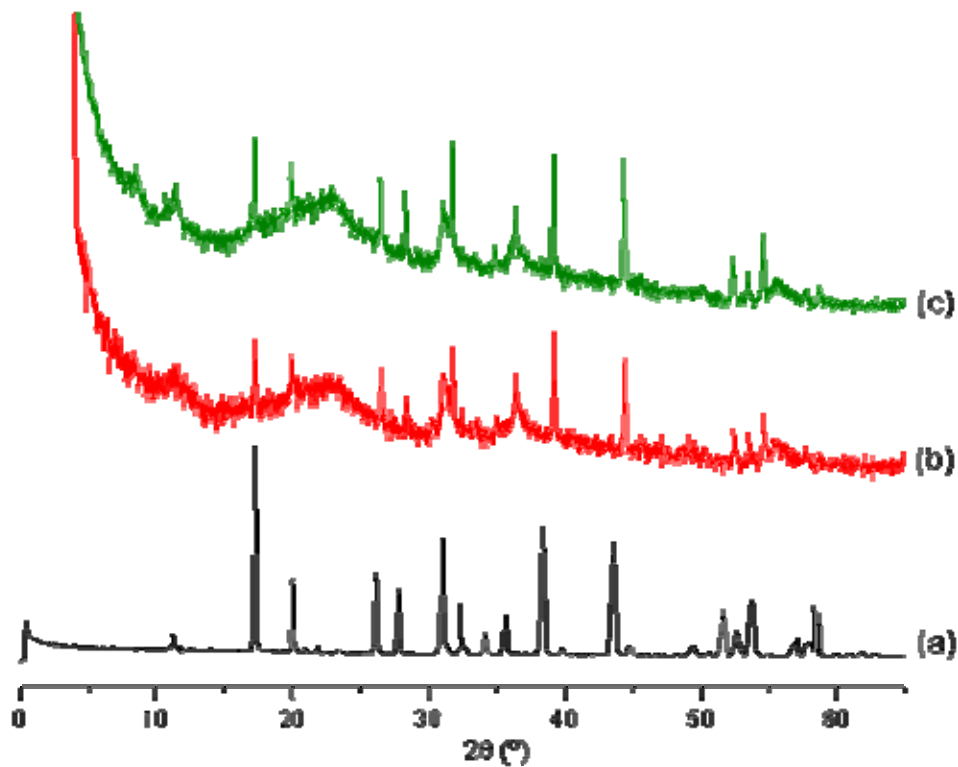
Figure 58 : Diffractogrammes du monocarboaluminate (JCPDS-041-0219), du  $C_3AH_6$ , et du produit d'hydratation du  $C_3A$  à 5 °C, pendant 4 jours

Les diffractogrammes (a) et (b) sont respectivement caractéristiques du monocarboaluminate et du  $C_3AH_6$  (katoïte). La comparaison entre les trois diffractogrammes montre que le produit obtenu par hydratation de  $C_3A$  à 5 °C pendant 4 jours est un mélange entre le monocarboaluminate et la katoïte (la formation du monocarboaluminate vient d'une pollution par le  $CO_2$  de l'air pendant la séparation et les étapes de séchage). Aucune réflexion caractéristique de la phase OH-AFm n'apparaît.

### VI.B.2.2 HYDRATATION EN PRESENCE DE POLYMERE

La phase polymère-AFm par l'hydratation de  $C_3A$  est synthétisée dans les conditions de concentrations et de température identiques au cas de la coprécipitation : les conditions de la

répartition de calcium et d'aluminium sont identiques à celles précédemment décrites pour l'hydratation de  $C_3A$  sans polymère. La solution de CaO est préparée. Le polymère est ensuite ajouté, puis  $C_3A$  est introduit. Le mélange est remué pendant 10 jours sous flux d'Ar. La phase solide est séparée par centrifugation, lavée avec de l'eau milliQ et séchée par lyophilisation. La synthèse de la phase organo-minérale est mise en oeuvre avec des polymères  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  et  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$ . Les diffractogrammes suivants sont obtenus par DRX :



**Figure 59 : Diffractogrammes du produit d'hydratation de  $C_3A$  en condition diluée, à  $5^\circ C$ , pendant 10 jours, (a) sans polymère, (b) en présence du polymère  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$ , (c) en présence du polymère  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$**

En comparant les diffractogrammes il s'avère que la katoïte est formée même en présence de polymère. Une fois de plus, nous n'observons pas les réflexions caractéristiques de la phase OH-AFm. Mais, contrairement au composé clairement cristallin obtenu sans polymère, la katoïte obtenue avec du polymère est beaucoup plus amorphe. Ainsi, le polymère a interféré avec le produit d'hydratation. Pour étudier si une phase organo-minérale était formée, la présence du polymère dans la phase solide est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG), et DRX à petits angles. Ces caractérisations mettent en évidence la présence de polymère : l'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer un rapport massique polymère/AFm :



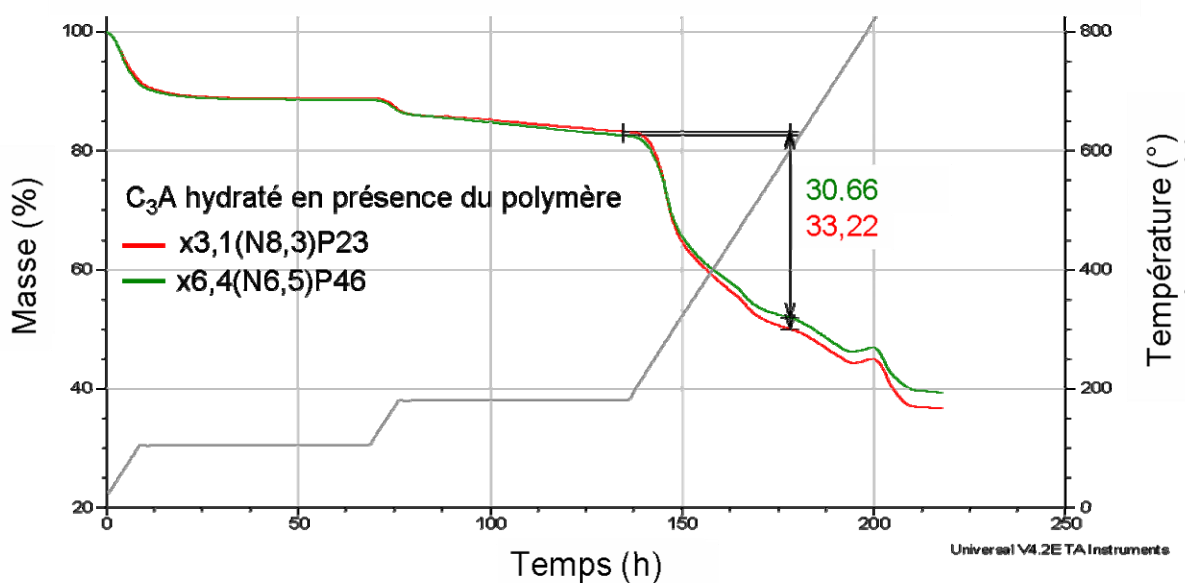


Figure 60 : Analyses thermogravimétriques des composés issus de l'hydratation du  $C_3A$  en présence des polymères  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  et  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$

Le polymère représente environ 30% de la masse du composé d'intercalation, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues sur les composés issus de la coprécipitation, dans lesquels le polymère représentait environ 50% de la masse totale du composite. Ce résultat est en bon accord avec les diffractogrammes obtenus en DRX : la phase AFm n'est pas la seule phase minérale obtenue lors de l'hydratation du  $C_3A$ , et l'intercalation du polymère est donc moins importante dans l'ensemble du produit hydraté.

La DRX aux bas angles met en évidence des réflexions caractéristiques de distances basales élevées :

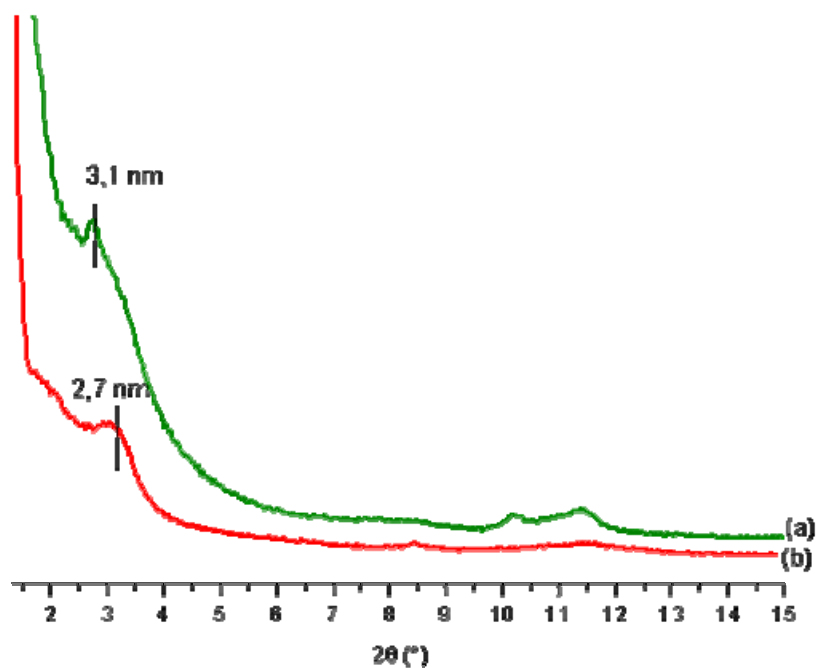


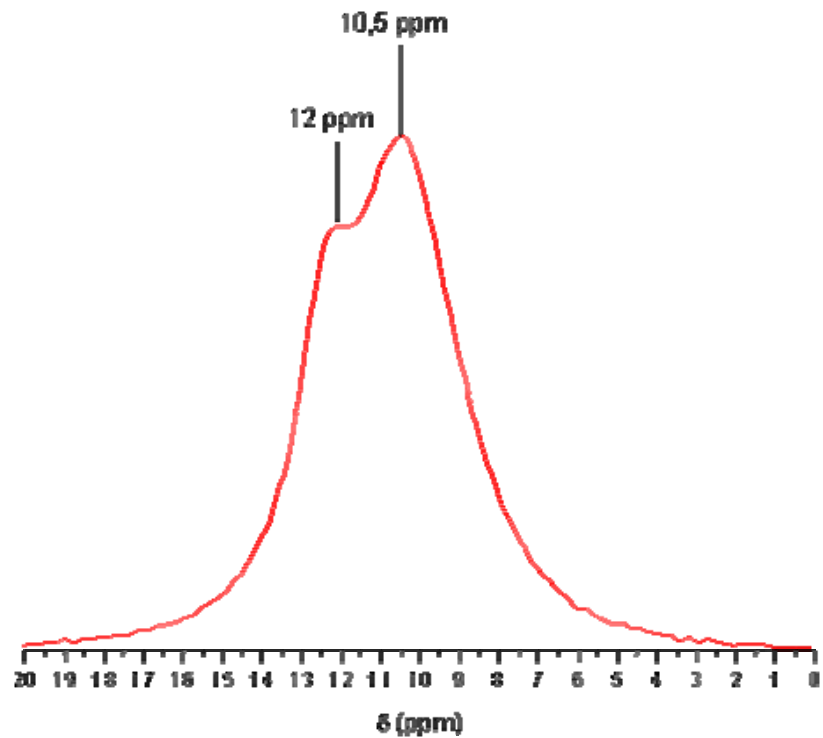
Figure 61 : Diffractogrammes aux petits angles du produit d'hydratation du  $C_3A$  en présence du polymère  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  (a) et du polymère  $x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$  (b)

Ce résultat montre que la présence du polymère mène à la formation de la phase AFm organo-minérale. Dans le tableau ci-dessous, nous comparons les distances basales mesurées par DRX dans le cas du composé obtenu par l'addition retardée du polymère et celle obtenue par hydratation de  $C_3A$  en présence de polymère.

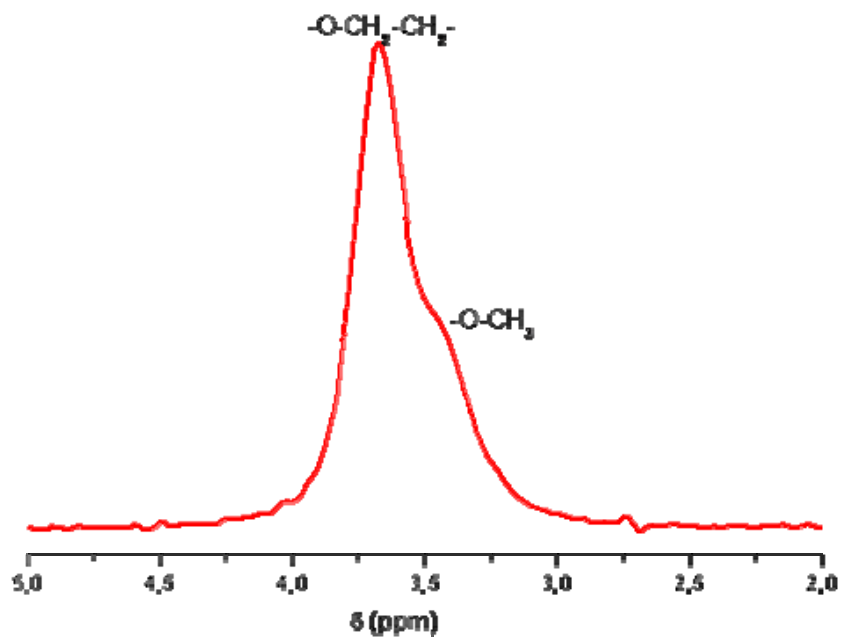
Tableau 27 : Comparaison des distances basales observées dans le composé synthétisé par coprécipitation et hydratation de  $C_3A$

Polymère	Distance basale (coprecipitation) (nm)	Distance basale (hydratation du $C_3A$ ) (nm)
$x_{6,4}(N_{6,5})P_{46}$	3,1	3,1
$x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$	3,3	2,7

De plus, la caractérisation par RMN de l'aluminium et par expérience TRAPDOR du produit d'hydratation du  $C_3A$  obtenu en présence du polymère  $x_{3,1}(N_{8,3})P_{23}$  met en évidence une interaction à l'échelle moléculaire similaire à celle présente dans les phases obtenues par coprécipitation :



(a)



(b)

**Figure 62 : Spectres RMN de l'aluminium (a) et de l'effet TRAPDOR (b), obtenus sur le produit d'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  en présence du polymère x3,1(N8,3)P23, dans les mêmes conditions que dans le cas de la coprécipitation**

Le spectre obtenu par RMN de l'aluminium met en évidence la formation de la phase  $\text{C}_3\text{AH}_6$  (pic à 12 ppm) et de l'aluminium dans la phase AFm : pic à 10,5 ppm. De plus il apparaît que

le pic de l'aluminium dans la phase AFm présente un déplacement chimique de 10,5, ce qui correspond au déplacement chimique observé pour l'aluminium dans les phases organo-minérales obtenues par coprécipitation. Enfin, l'expérience TRAPDOR atteste de la proximité entre les feuillets minéraux et les greffons du polymère, comme c'était le cas dans les composés synthétisés par coprécipitation. Les phases polymère-AFm synthétisées par coprécipitation et par hydratation du C<sub>3</sub>A présentent donc des caractéristiques structurales et des interactions à l'échelle moléculaire similaire, et nous pouvons donc supposer que leur comportement, notamment vis-à-vis des sulfates est identique.

### VI.B.2.3 CONCLUSIONS

Les résultats issus de ces différents diffractogrammes et spectres mettent en évidence que, comme dans le cas de la coprécipitation, le polymère s'intercale entre les feuillets de phase AFm formés. De plus, par RMN et plus particulièrement par l'expérience TRAPDOR, nous mettons en évidence que la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire de la phase organo-minérale obtenue lors de l'hydratation du C<sub>3</sub>A est la même que celle du polymère dans l'espace interfoliaire de la phase AFm formée par coprécipitation. Le modèle des blobs et donc les résultats qui en suivent en terme notamment de surface peuvent donc être considérés comme justes pour décrire le polymère intercalé entre les feuillets de la phase AFm à l'issue de l'hydratation du C<sub>3</sub>A. D'un point de vue industriel, ce résultat est intéressant :

- La quantité de polymère fixée sur la phase AFm obtenu par coprécipitation est régie par la densité de charge du polymère. Il est alors possible de réguler la quantité de polymère qui interagit avec la phase AFm en tenant compte des paramètres structuraux des polymères.
- D'après les résultats obtenus lors de l'addition de sulfates sur les composés organo-minéraux synthétisés par coprécipitation, il apparaît qu'une fois le polymère intercalé, la réaction d'échange ionique avec les sulfates n'est pas immédiate. Cependant, les phases sulfatés (monosulfoaluminate et ettringite) sont plus stables que les composés d'intercalation de type polymère-AFm. La vitesse de dissolution des sulfates lors de l'hydratation du ciment est donc un paramètre important, permettant de limiter la consommation du polymère dans les phases AFm.

## Conclusion

L'ajout de superplastifiants dans les ciments permet une meilleure ouvrabilité de ceux-ci lors de leur hydratation, sans ajout supplémentaire d'eau, limitant ainsi la porosité du matériau durci. Néanmoins l'ajout de superplastifiants produit des effets secondaires tels que des retards à la prise, des phénomènes de raidissement ou encore des fluctuations de l'effet fluidifiant au cours du temps. Ces phénomènes pourraient être expliqués par l'emprisonnement des superplastifiants dans les premières phases hydratées formées : les phases AFm, issues de l'hydratation du  $C_3A$ . Ces travaux ont donc pour but de proposer un modèle des interactions entre les superplastifiants de type PC-PEO et la phase OH-AFm. Deux questions se posent alors : d'une part quelles sont les caractéristiques structurales du composite formé, et d'autre part, qu'en est-il en terme de réactivité et de stabilité du composite, en particulier vis-à-vis d'ions sulfates, présents dans les ciments ? Nous nous sommes en particulier intéressés à l'impact du taux de greffage et de la longueur des greffons des polymères superplastifiants sur la formation et la structure des composites, puisque ce sont les paramètres modifiables lors de la synthèse de composés à ajouter dans la pâte de ciment.

Ce travail de thèse a été réalisé sur un système modèle dans le but de s'affranchir des interactions entre les superplastifiants et les autres phases provenant de l'hydratation du ciment, et en particulier d'éviter la formation de  $C_3AH_6$ , principale phase issue de l'hydratation du  $C_3A$ . Nous sommes ainsi sûrs de ne travailler que sur l'interaction polymère-AFm. Les phases polymère-AFm ont été obtenues par coprécipitation d'hydroxydes de calcium et d'aluminium en présence de polymère ou par addition du polymère dans la suspension de phase OH-AFm préformée.

### Structure du composite

La DRX nous a permis de conclure que les polymères s'intercalent entre les feuillets de phase AFm. Ce résultat est confirmé par le shift de déplacement chimique du pic d'aluminium en environnement octaédrique dans la phase polymère-AFm par rapport à la phase OH-AFm observé en RMN : l'environnement chimique de l'aluminium a été modifié, ce qui signifie que le polymère se situe à proximité des feuillets.

De plus, l'expérience TRAPDOR, expérience RMN de double résonance  $^1\text{H} - ^{27}\text{Al}$  mettant en évidence la proximité spatiale entre les différents protons de la chaîne de polymère et l'aluminium présent dans les feuillets, montre que tous les protons des greffons du polymère se situent proche des feuillets. Ce résultat prouve que le modèle couramment répandu dans lequel le polymère est décrit à la surface des particules sous sa forme étirée, avec la chaîne principale le long des feuillets et les greffons perpendiculaires n'est pas exact, et que la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire est différente de cette représentation. Nous avons donc choisi d'étudier plus particulièrement la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire, afin de pouvoir présenter un modèle de la structure polymère-AFm. Pour ce faire, il a fallu dans un premier temps étudier la conformation du polymère en solution. En confrontant le modèle des blobs, présentant le polymère comme une chaîne flexible dont les tailles caractéristiques dépendent du taux de greffage et de la longueur des greffons, aux résultats obtenus par diffusion de neutrons nous avons montré que ce modèle décrit correctement le polymère en solution. En adaptant ce modèle à un polymère à la surface d'une particule, nous avons proposé que la conformation du polymère à la surface des particules de phase AFm se place en blobs hémisphériques. Cette hypothèse est en bon accord avec les résultats de DRX aux petits angles sur les poudres humides obtenus dans cette thèse, dans un modèle où il existerait une double couche de polymère dans l'espace interfoliaire.

Ce modèle semble réaliste également d'un point de vue mécanistique dans le sens où, dans les suspensions contenant la phase AFm et le polymère, aucun ordre à longue distance n'a pu être déterminé par diffusion de rayons X aux petits angles. Il semble donc que les particules de phase AFm sont exfoliées en suspension, permettant ainsi au polymère de s'adsorber de part et d'autre des feuillets exfoliés, et que l'ordre ne se crée qu'au moment de la centrifugation ou du séchage. Les polymères sorbés sur deux particules de phase AFm voisines se retrouvent ainsi en vis-à-vis, créant ainsi un composite dans lequel nous pouvons observer une double couche de polymère entre les feuillets minéraux. A ce stade de l'étude nous avons établi un modèle raisonnable de la structure du composite, et en particulier de la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire.

### **Réactivité/Stabilité**

Un deuxième volet de cette étude a consisté à rendre compte de la stabilité et de la réactivité de la phase polymère-AFm. Nous avons déterminé sa vitesse de formation, les changements liés à l'évolution du rapport polymère/phase OH-AFm initial par la réalisation d'isothermes de

sorption, et sa réactivité vis-à-vis d'ions présents dans le ciment : les ions sulfates. Les principaux résultats sont les suivant :

### **Formation du composite**

En suivant l'évolution des concentrations au cours du temps après l'ajout du polymère dans la suspension de phase AFm préformée nous avons constaté que l'introduction du polymère entraîne une dissolution de la phase AFm. Celle-ci reprécipite ensuite et cette précipitation est liée à une consommation du polymère. Il apparaît que le polymère n'est pas immédiatement adsorbé, mais qu'un temps d'induction est nécessaire à la sorption des chaînes organiques à la surface des particules minérales. D'autre part, le temps au bout duquel l'équilibre est atteint ne dépend pas des caractéristiques du polymère. Enfin, les isothermes de sorption réalisées ont permis de mettre en évidence un phénomène non conventionnel : il apparaît qu'au-delà d'une concentration « limite » de polymère initialement introduite, la sorption du polymère diminue. Notre analyse montre que ce phénomène ne peut être dû à une dissolution trop importante de la phase AFm, puisque les concentrations ioniques en solution n'augmentent pas, et le phénomène de « non sorption » du polymère n'est pas explicable à ce stade de l'étude. Le phénomène pouvant permettre d'expliquer ce résultat serait la complexation des ions calcium et aluminium par le polymère.

Dans le but de caractériser les composés organo-minéraux formés à partir des différents polymères, nous avons travaillé sur les caractéristiques des composites obtenus au maximum de l'isotherme de sorption. A ce point, la compensation des charges positives du feuillet minéral par les groupements  $\text{-COO}^-$  des polymères est toujours inférieure à 1, et évolue continûment avec la densité de charge nominale du polymère : plus la densité de charge du polymère est élevée, plus les charges du feuillet sont compensées. De plus, si nous considérons le modèle de blobs hémisphériques en double couche du polymère dans la phase AFm, la surface développée par le polymère est supérieure à celle de la phase AFm. Il est probable que les blobs se rétractent latéralement au contact des feuillets minéraux en raison des forces électrostatiques qui sont impliquées dans l'intercalation de la phase organo-minérale. La surface couverte par le polymère, calculée à partir du modèle des blobs hémisphériques est alors surestimée. Néanmoins, nous avons montré que ce modèle permet de décrire correctement la capacité du polymère à s'intercaler dans l'espace interfoliaire de la phase AFm : la compensation est d'autant plus importante que la densité de charge surfacique des blobs est élevée.

Cette première partie du travail a donc permis de connaître les caractéristiques de la phase polymère AFm et les deux derniers aspects abordés dans ce travail, s'appuyant sur ces acquis, traitent de la réactivité de cette phase en présence de sulfate et des investigations faites sur les phases issues de l'hydratation du  $C_3A$ , afin de rendre compte d'une partie des éléments qui entrent en jeu lorsque la phase polymère AFm se forme dans une pâte de ciment.

### **Réactivité vis-à-vis des sulfates**

La compétition polymère/sulfate est un point crucial dans ce système, la phase AFm la plus présente dans les ciments étant le monosulfoaluminate. Pour ces expériences, nous avons formé la phase organo-minérale à partir de trois polymères introduits à concentrations initiale constante. Une fois la sorption réalisée, nous avons étudié l'impact de l'ajout de sulfates (présents dans le ciment) à différentes concentrations, à la suspension contenant la phase organo-minérale. Il apparaît que le polymère est remis en solution suite à l'ajout de sulfate, menant à la formation de monosulfoaluminate pour des concentrations en sulfates faible et à de l'ettringite pour des concentrations en sulfates plus élevées. Néanmoins ce phénomène n'est pas immédiat. La substitution du polymère par les sulfates demande également un temps d'induction, qui dépend de la quantité de groupements  $-COO^-$  présents dans le solide, c'est à dire du taux de greffage du polymère.

### **Du système modèle au matériau cimentaire : hydratation du $C_3A$**

L'hydratation du  $C_3A$  en présence de polymère stabilise la phase AFm par rapport à la phase cubique  $C_3AH_6$ , par la formation de la phase polymère-AFm. Cette phase organo-minérale présente les mêmes caractéristiques structurales, mises en évidence par RMN et DRX que les composites obtenus par coprécipitation. Ce résultat est intéressant car nous pouvons envisager le même type d'interaction entre le polymère et la phase AFm dans le  $C_3A$  hydraté que dans notre système modèle. Ainsi, si nous tenons compte des résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité des sulfates, nous observons que ceux-ci jouent un rôle déterminant dans la formation ou non de la phase polymère-AFm. Ceci met en évidence que la phase polymère-AFm dépend de la vitesse de dissolution du gypse dans le ciment et également de la proportion initiale gypse/ $C_3A$ . Dans un ciment sous gypsé par exemple l'intercalation du polymère est possible lors de l'hydratation du  $C_3A$ . Une fois que le composite est formé, la libération des polymères en solution n'est pas immédiate lors de l'ajout de sulfates, mais se produit au bout



d'un certain laps de temps. Il est alors envisageable que ceci soit à l'origine de certaines aberrations rhéologiques observées lors de l'hydratation du ciment.

Pour résumer, ce travail sur un système modèle OH-AFm/PC-PEO a permis de mettre en évidence l'intercalation du polymère entre les feuillets de la phase minérale, par DRX et RMN. La conformation du polymère a pu être établie en comparant le modèle des blobs aux résultats obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles. De plus, nous avons montré que la sorption du polymère passe par un processus de dissolution/reprécipitation et qu'il existe une quantité optimale de polymère à introduire pour que la sorption soit maximale. Enfin, la stabilité de la phase polymère-AFm a été étudiée vis-à-vis de l'addition d'ions sulfates, et il apparaît que la présence de ces anions déstabilise la phase organo-minérale à la faveur de la formation du monosulfoaluminate dans un premier temps, puis de la formation d'ettringite.

Ces résultats sont intéressants via divers angles. D'un point fondamental, il est surprenant que l'intercalation du polymère dans la phase AFm appartenant à la famille des HDL se fasse spontanément : la plupart des composés polymère-HDL synthétisés jusqu'à maintenant nécessitant le changement de solvant, ou des températures de synthèse importantes. De plus, notre étude a permis de proposer une description de la conformation du polymère dans l'espace interfoliaire, ce qui pourrait permettre d'ajuster les modèles d'interactions aux échelles nanométriques dans les matériaux composites. Une étude plus poussée des suspensions de synthèse par diffraction des rayons X et diffusion de neutrons aux petits angles permettrait notamment de mieux comprendre les mécanismes d'auto organisation du système au cours du temps. D'un point de vue industriel, nous constatons la consommation du polymère par intercalation dans la phase AFm, en plusieurs heures. La libération du polymère en présence d'ions sulfate prend également plusieurs heures et la compétition polymère /sulfate apparaît clairement comme le paramètre important lors de l'hydratation du ciment pour la séquestration des superplastifiants dans des phases organo-aluminates, puisque les caractéristiques structurales des produits d'hydratation du C<sub>3</sub>A en présence de polymères sont les mêmes que celles des composites issus du système modèle. En particulier, nous pouvons envisager le même type d'interaction, et donc le même type de compétition polymère /sulfates. De ce point de vue, il serait intéressant d'effectuer les expériences de sorption du polymère et de compétition vis-à-vis des sulfates lors de l'hydratation du C<sub>3</sub>A, dans des conditions équivalentes à celles existant lors de l'hydratation du ciment : à concentration en sulfates plus importantes par exemple.



# Bibliographie

1. Fernon, V., *Etude de nouveaux solides lamellaires obtenus par coprécipitation d'hydrate aluminocalcique et de sulfonates aromatiques*. Thèse de l'Université d'Orléans, 1994.
2. Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 1990: p. 169.
3. Sakai, E., Nikaido, Y., Ithoh, T., Daimon, M., *Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1669-1673.
4. Pointeau, I., *Etude mécanistique et modélisation de la rétention de radionucléides par les silicates de calcium hydratés (CSH) des ciments*. Thèse de l'université de Reims, 2000.
5. Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 1997: p. 169.
6. De Jong, J.G.M., H.N. Steon, and J.M. Stevels, *Journal of Applied Chemistry*, 1967. **17**: p. 246.
7. Menetrier, D., Jawed, I., Sun, T. S., Skalny, J., *ESCA and SEM studies on early C<sub>3</sub>S hydration* Cement and Concrete Research, 1979. **9**: p. 473.
8. Powers, T.C., *Journal of Portland Cement Association, Research and Development Laboratories*, 1961. **4**: p. 835.
9. Double, D.D., *Philosophical Transaction of the Royal Society London*, 1983. **A**(310): p. 53.
10. Maycock, J.N., J. Skalny, and R. Kalyoncu, *Cement and Concrete Research, Crystal defects and hydration I. Influence of lattice defects* 1974. **4**: p. 835.
11. Fierens, F. and J.P. Verhaegen, *Propriétés nucléophiles de surfaces de silicate tricalcique* Cement and Concrete Research, 1976. **6**: p. 103.
12. Fierens, F. and J.P. Verhaegen, *Induction period of hydration of tricalcium silicate* Cement and Concrete Research, 1976. **6**: p. 287.
13. Matschei, T., B. B. Lothenbach, and F.P. Glasser, *The AFm phase in Portland cement*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**: p. 118-130.
14. Francois, M., G. Renaudin, and O. Evrard, *A cementitious compound with composition 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..CaCO<sub>3</sub>..11H<sub>2</sub>O*. Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, 1998. **54**: p. 1214-1217.
15. Buttler, F.G., Glasser L.S.D., and Taylor H.F.W., *Studies on 4cao.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.13h<sub>2</sub>o and the Related Natural Mineral Hydrocalumite*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959. **42**(3): p. 121-126.
16. Renaudin, G., Francois M., and Evrard O., *Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(1): p. 63-69.
17. Damidot, D. and F.P. Glasser, *Thermodynamic investigation of the CaO---Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>---CaSO<sub>4</sub>---H<sub>2</sub>O system at 50°C and 85°C*. Cement and Concrete Research, 1992. **22**(6): p. 1179-1191.
18. Damidot, D. and Glasser F.P., *Investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C by thermodynamic calculations*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(1): p. 22-28.

19. Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A. Atkin, M. Glasser, F. P., *Thermodynamic investigation of the  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaCO}_3.\text{H}_2\text{O}$  closed system at 25°C and the influence of  $\text{Na}_2\text{O}$* . Cement and Concrete Research, 1994. **24**(3): p. 563-572.
20. Wells, L.S., Clarke W.F., and McMurdie H.F., *Study of the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  at temperatures of 21° and 90 °C*,. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1943: p. 367-407.
21. Venuat, M., *Adjuvants et traitements. techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton*. 1984.
22. Platel, D., *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur la durabilité des bétons*. Thèse de à l'Université de Marne la Vallée (77), Juin 2002.
23. Yamada, K., Takahasi, T. ,Hanehara, S. Matsuhisa, M., *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(2): p. 197-207.
24. Hamada, D., Sato, T., Yamato, F., Mizunuma, T. *Development of New Superplasticizers ans Its Application to Self-Compacting Concrete*. in *Sixth CANMET Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixture in Concrete*. 2000. Nice, France: ACI International.
25. Uchikawa, H. *Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic mixture*. in *Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete*. 1994. Sherbrooke: Concrete Canada.
26. Flatt, R. and Y.F. Houst, *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplaticizers*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 1169-1176.
27. Neuville, M., *Les fluidifiants du platre*. Thèse de doctorat de l'université de Noce-Sophia Antipolis, 2007.
28. Zingg, A., *Cement superplasticizer interaction: link between macroscopic phenomena and microstructural date of th eearly cement hydration*. Thèse de doctorat de l'Institut technologique fédéral suisse de Zürich, 2008.
29. Plank, J., Z. Dai, and P.R. Andres, *Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides*. Materials Letters, 2006. **60**(29-30): p. 3614-3617.
30. Taylor, Mineralogical Magasine, 1969. **37**: p. 338.
31. Serna, Berndon, Iglesia, Clays and Clays Minerals, 1982. **30**(3): p. 180.
32. Millange, F., et al., *Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6.\text{NO}_3$  center dot  $2\text{H}_2\text{O}$* . Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 1990-1994.
33. Meyn, M., Beneke K., and Lagaly G., *Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides*. Inorganic Chemistry, 1990. **29**(26): p. 5201-5207.
34. Stober, S. and Pollmann H., *Synthesis of a lamellar calcium aluminate hydrate (AFm phase) containing benzenesulfonic acid ions*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(11): p. 1841-1845.
35. Renaudin, G., *I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayeriteII/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFm (aluminates calciques hydratés)*. Thèse de l'Université de Nancy I, 1998.

36. Glasser, F.P., Kindness A., and Stronach S.A., *Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(6): p. 861-866.
37. Kuzel, H.-J. and Pollmann H., *Hydration of C3A in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>*. Cement and Concrete Research, 1991. **21**(5): p. 885-895.
38. Carazeanu, I., Chirila E., and Georgescu M., *Investigation of the hydration process in 3CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-plasticizer-H<sub>2</sub>O systems by X-ray diffraction*. Talanta, 2002. **57**(4): p. 617-623.
39. Bonavetti, V.L., Rahhal V.F., and Irassar E.F., *Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(6): p. 853-859.
40. Raki, L., J.J. Beaudoin, and L. Mitchell, *Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1717-1724.
41. Leroux, F. and Besse J.P., *Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3507-3515.
42. Oriakhi, C.O., Farr I.V., and Lerner M.M., *Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides*. Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**(1): p. 103-107.
43. Moujahid, E.M., Besse J.P., and Leroux F., *Synthesis and characterization of a polystyrene sulfonate layered double hydroxide nanocomposite. In-situ polymerization vs. polymer incorporation*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3324-3330.
44. Rousselot, I., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Leone, P., Palvadeau, P., Besse, J. P., *Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup>: Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Sc<sup>3+</sup>) by X-Ray Powder Diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **167**(1): p. 137-144.
45. Vieille, L., Rousselot, I., Leroux, F., Besse, J. P., Taviot-Gueho, C., *Hydrocalumite and its polymer derivatives. 1. Reversible thermal behavior of Friedel's salt: A direct observation by means of high-temperature in situ powder X-ray diffraction*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(23): p. 4361-4368.
46. Leroux, F., Meddar, L., Mailhot, B., Morlat-Therias, S., Gardette, J. L., *Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant*. Polymer, 2005. **46**(11): p. 3571-3578.
47. Leroux, F., Gachon J., and Besse J.-P., *Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(1): p. 245-250.
48. Vieille, L., Taviot-Gueho, C., Besse, J. P., Leroux, F., *Hydrocalumite and its polymer derivatives. 2. Polymer incorporation versus in situ polymerization of styrene-4-sulfonate*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(23): p. 4369-4376.
49. Leroux, F., Moujahid, E., Taviot-Gueho, C., Besse, J. P., *Effect of layer charge modification for Co--Al layered double hydroxides: study by X-ray absorption spectroscopy*. Solid State Sciences, 2001. **3**(1-2): p. 81-92.
50. Vieille, L., Moujahid, E., Taviot-Gueho, C., Cellier, J., Besse, J. P., Leroux, F., *In situ polymerization of interleaved monomers: a comparative study between hydrotalcite and hydrocalumite host structures*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2-3): p. 385-393.

51. Rossi, C., Schoubben, A., Ricci, M., Perioli, L., Ambrogi, V., Latterini, L., Aloisi, G.G., Rossi, A., *Intercalation of the radical scavenger ferulic acid in hydrotalcite-like anionic clays*. International Journal of Pharmaceutics, 2005. **295**(1-2): p. 47-55.
52. Carlino, S., *The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods*. Solid State Ionics, 1997. **98**(1-2): p. 73-84.
53. Prevot, V., Forano C., and Besse J.P., *Hybrid derivatives of layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 2001. **18**(1-2): p. 3-15.
54. Dimotakis, E.D. and Pinnavaia T.J., *New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives*. Inorg. Chem., 1990. **29**(13): p. 2393-2394.
55. Leroux, F., Adachi-Pagano, M., Intissar, M., Chauviere, S., Forano, C. Besse, J. P., *Delamination and restacking of layered double hydroxides*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(1): p. 105-112.
56. Messersmith, P.B. and Stupp S.I., *High-Temperature Chemical and Microstructural Transformations of a Nanocomposite Organoceramic*. Chem. Mater., 1995. **7**(3): p. 454-460.
57. Wilson, O.C., Olorunyolemi, T., Jaworski, A., Borum, D., Young, D., Siriwat, A., Dickens, E., Oriakhi, C., Lerner, M., *Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 265-279.
58. Whilton, N.T., P.J. Vickers P.J., and S. Mann S., *Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**: p. 1623-1629.
59. Leroux, F., Aranda, P., Besse, J. P., Ruiz-Hitzky, E., *Intercalation of Poly(Ethylene Oxide) Derivatives into Layered Double Hydroxides*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003. **2003**(6): p. 1242-1251.
60. Vaysse, C., Guerlou-Demourgues, L., Duguet, E., Delmas, C., *Acrylate Intercalation and in Situ Polymerization in Iron-, Cobalt-, or Manganese-Substituted Nickel Hydroxides*. Inorg. Chem., 2003. **42**(15): p. 4559-4567.
61. Lee, W.-F. and Chen Y.-C., *Superabsorbent polymeric materials. XIV. Preparation and water absorbency of nanocomposite superabsorbents containing intercalated hydrotalcite*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **94**(6): p. 2417-2424.
62. Isupov, V.P., Chupakhina, L. E., Ozerova, M. A., Kostrovsky, V. G., Poluboyarov, V. A., *Polymerization of m-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO anions in the intercalation compounds of aluminium hydroxide [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>][m-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO]·nH<sub>2</sub>O*. Solid State Ionics, 2001. **141-142**: p. 231-236.
63. Roland-Swanson, C., Besse J.-P., and Leroux F., *Polymerization of Sulfopropyl Methacrylate, a Surface Active Monomer, within Layered Double Hydroxide*. Chem. Mater., 2004. **16**(25): p. 5512-5517.
64. Wang, G.-A., Wang C.-C., and Chen C.-Y., *The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposite synthesized by in situ bulk polymerization*. Polymer, 2005. **46**(14): p. 5065-5074.
65. Challier, T. and Slade R.T.C., *Nanocomposite materials: polyaniline-intercalated layered double hydroxides*. Journal of Materials Chemistry, 1994. **4**: p. 367-371.

66. Sugahara, Y., Yokoyama, N., Kuroda, K., Kato, C., *AlN formation from a hydrotalcite-polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction*. *Ceramics International*, 1988. **14**(3): p. 163-167.
67. O'Leary, S., O'Hare D., and Seeley G., *Delamination of layered double hydroxides in polar monomers: new LDH-acrylate nanocomposites*. *Chemical Communications*, 2002(14): p. 1506-1507.
68. Chen, W. and Qu B., *Structural Characteristics and Thermal Properties of PE-g-MA/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites Synthesized by Solution Intercalation*. *Chem. Mater.*, 2003. **15**(16): p. 3208-3213.
69. Chen, J.J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., Jennings, H. M., *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*. *Cement and Concrete Research*, 2004. **34**(9): p. 1499-1519.
70. Bubniak, G.A., Schreiner, W.H., Mattoso, N., Wypych, F., *Preparation of a New Nanocomposite of  $Al_{0.33}Mg_{0.67}(OH)_2(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.33}$  and Poly(ethylene oxide)*. *Langmuir*, 2002. **18**(16): p. 5967-5970.
71. Yang, Q.Z., Sun, D.J., Zhang, C.G., Wang, X.J., Zhao, W.A., *Synthesis and Characterization of Polyoxyethylene Sulfate Intercalated Mg-Al-Nitrate Layered Double Hydroxide*. *Langmuir*, 2003. **19**(14): p. 5570-5574.
72. Costa, A.S., et al., *Intercalation of dendrimers in the interlayer of hydrotalcite clay sheets*, in *Surface and Colloid Science*. 2004. p. 113-119.
73. Okamoto, K., Sasaki, T., Fujita, T., Iyi, N., *Preparation of highly oriented organic-LDH hybrid films by combining the decarbonation, anion-exchange, and delamination processes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(17): p. 1608-1616.
74. Liu, Z., Ma, R., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T., *Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006. **128**(14): p. 4872-4880.
75. Choy, J.-H., *Intercalative route to heterostructured nanohybrid[small star, filled]*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004. **65**(2-3): p. 373-383.
76. Li, B., Hu, Y., Liu, J., Chen, A., Fan, W., *Preparation of poly(methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process*. *Colloid and Polymer Science*, 2003. **281**: p. 998-1001.
77. Gay, C. and E. Raphaël, *Comb-like polymers inside nanoscale pores*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001. **94**: p. 229-236.
78. Flatt, R.J., Schober, I., Raphael, E., Plassard, C., Lesniewska, E., *Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants*. *Langmuir*, 2009. **25**(2): p. 845-855.
79. Grey, C.P. and Vega A.J., *Determination of the Quadrupole Coupling Constant of the Invisible Aluminum Spins in Zeolite HY with  $^1H/^{27}Al$  TRAPDOR NMR*. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(31): p. 8232-8242.
80. Haddad, E., d'Espinose, J. B., Nossou, A., Guenneau, F., Mignon, C., Gédéon, A., *Organic-inorganic phase interaction in AISBA-15 mesoporous solids by double resonance NMR spectroscopy*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002. **141**: p. 423-428.

81. Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J., Petit, J. C., *Characterization of Calcium Aluminate Hydrate and Remated Hydrates of Cement Paste by  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR*. Inorganic Chemistry, 1998. **37**: p. 3726-3733.
82. Kirby, G.H., Harris, D. J. , Li, Q., Lewis, J. A., *Poly(acrylic acid);Poly(ethylene oxide) Comb Polymer Effects on  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticle Suspension Stability*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(2): p. 181-186.
83. Bailey Jr, F.E. and Callard R.W., *Some properties of poly(ethylene oxide in aqueous solution*. Journal of Applied Polymer Science, 1959. **1**(1): p. 56-62.
84. Borget, P., Galmiche, L., Le Meins, J. F., Lafuma, F., *Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **260**(1-3): p. 173-182.
85. Schweins, R. and K. Huber K., *Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions*. The European Physical Journal E - Soft Matter, 2001. **5**(1): p. 117-126.
86. 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.
87. 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*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 1970. **12**(2): p. 253-260.
88. Hoeve, C.A.J., *Density Distribution of Polymer Segments in the Vicinity of an Adsorbing Interface*. The Journal of Chemical Physics, 1965. **43**(9): p. 3007-3008.
89. Jones, I. S., and Richmond P., *Effects of excluded volume on the conformation of adsorbed polymers*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1977. **73**: p. 1062-1070.
90. de Gennes, P.G., *Polymers at an interface; a simplified view*. Advances in Colloid and Interface Science, 1987. **27**(3-4): p. 189-209.
91. Theodorou, D.N., *Variable-density model of polymer melt surfaces: structure and surface tension*. Macromolecules, 1989. **22**(12): p. 4578-4589.
92. Guiselin, O., Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1992.
93. Aubouy, M., Guiselin O., and Raphael E., *Scaling Description of Polymer Interfaces Flat Layers* Macromolecules, 1996. **29**(22): p. 7261-7268.
94. Nierlich, M., Boué, F., Lapp, A., Oberthur, R., *Radius of gyration of a polyion in salt free polyelectrolyte solutions measured by S. A. N. S*. Journal de Physique, France, 1985. **46**: p. 649-655.
95. Comparet, C., *Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment et les superplastifiants du béton*. Thèse de doctorat, 2004.
96. Pochard, I., *Etude des équilibres dans le système acide polyacrylique / ions alcalins, alcalino-terreux en présence d'hématite*. Thèse de doctorat à l'université de Franche Comté, 1999.