HAL open science

Ciment à comportement rhéologique ajustable

Marie-Hélène Noël

To cite this version:

Marie-Hélène Noël. Ciment à comportement rhéologique ajustable. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . tel-00521528

HAL Id: tel-00521528

https://pastel.hal.science/tel-00521528v1

Submitted on 27 Sep 2010

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.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux (Ecole doctorale 397)

Présentée par

Marie-Hélène NOEL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Ciment à Comportement Rhéologique Ajustable

soutenue le 09 décembre 2009

devant le jury composé de :

Mr. Henri VAN-DAMME (Directeur de thèse)
Mr. Pascal HEBRAUD (Co-directeur de thèse)
Mr. Nicolas ROUSSEL (Rapporteur)
Mr. Michel MOAN (Rapporteur)
Melle REGNAUD Laure (Examinateur)
Mr. HOURDET Dominique (Examinateur)
Mr. LAMBERT Jean-François (Examinateur)

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Henri VAN DAMME pour avoir dirigé cette thèse au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés. J'ai eu ainsi la chance de travailler avec une grande liberté auprès d'un scientifique de renom, dont je salue les qualités humaines.

Je souhaiterais témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur Pascal HEBRAUD, co-directeur de cette thèse, qui, malgré la distance, a toujours su être présent et motivant lorsque cela était nécessaire. Merci encore pour les discussions très fructueuses que nous avons eues.

Je remercie Italcementi Group pour son soutien financier, et plus particulièrement, Monsieur Claude HAEHNEL, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein du laboratoire Matériaux, Technologie et Adjuvants. J'adresse aussi des remerciements à Monsieur Laurent GUILLOT et Madame Hélène BURGER qui se sont impliqués dans ce travail de façon importante pendant une grande partie de cette thèse. Je tiens aussi à remercier sincèrement Madame Laure REGNAUD qui a encadré la fin de cette thèse et qui a accepté de faire partie de mon jury de soutenance.

J'aimerais aussi remercier Monsieur Jean François LAMBERT qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur Nicolas ROUSSEL et Monsieur Michel MOAN qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de mon mémoire de thèse.

Un grand merci à Monsieur Dominique HOURDET pour son aide précieuse en synthèse de polymères, pour sa bonne humeur et sa grande disponibilité, et enfin, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je voudrais aussi remercier Madame Guylaine DUCOURET qui m'a apporté son soutien en rhéologie et en RMN. Merci aussi à Freddy Martin pour les beaux clichés réalisés en microscopie électronique à balayage mais aussi pour les bons moments passés à la cafet'.

Je souhaite également remercier plusieurs personnes qui m'ont soutenu moralement à coups de thés, de discussions, de chocolat et de glaces Haagens Dazs : Ludovic, Claire, Elise, Thomas, Clara, Rebecca… Sans oublier mes parents et mon conjoint Aymeric qui m'ont toujours encouragée au cours de cette longue épopée. Enfin, merci Alexis, mon loulou, pour tes rires et tes sourires, qui ont été le meilleur des remèdes en cas de baisse de moral.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION **11**

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

1. CHOIX DE SYSTEMES MODELES **15**
1.1 DESCRIPTION DU CIMENT 15
1.2 SUSPENSIONS DE PARTICULES DE SILICE MONODISPERSE 17
1.3 SUSPENSIONS DE PARTICULES BIDISPERSES DE SILICE 17
1.4 SUSPENSIONS DE QUARTZ POLYDISPERSES DANS DE L'EAU DE CHAUX 23
2. COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS CONCENTREES **23**
2.1 DEFINITIONS DE CONCEPTS ET GRANDEURS RHEOLOGIQUES. 23
2.2 SYSTEMES MONODISPERSES : UNE COMPOSANTE, LA FRACTION VOLUMIQUE 25
2.3 SYSTEMES BIDISPERSES : UNE NOUVELLE COMPOSANTE, LA TAILLE DES GRAINS 28
2.4 SYSTEMES POLYDISPERSES : MODELES RHEOLOGIQUES 30
3. CHOIX DU TYPE DE POLYMERE : CONTROLE DE LA RHEOLOGIE **31**
3.1 LES SUPERPLASTIFIANTS TRADITIONNELS 32
3.2 CHOIX DES POLYMERES ADAPTATIFS 34

PARTIE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES **49**

1. DESCRIPTION DU CIMENT UTILISE **49**
2. DESCRIPTION DU QUARTZ UTILISE **50**
3. SYNTHESE DES POLYMERES **52**
3.1 CARACTERISATION DES PRODUITS UTILISES POUR LA SYNTHESE 52
3.2 MECANISME DE GREFFAGE DES COPOLYMERES POEM ET POPM SUR LE PMAA. 55
3.3 CARACTERISATION PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DU PROTON DE L'ACIDE POLYMETHACRYLIQUE GREFFE. 57
4. SYNTHESE DE PARTICULES DE SILICE MONODISPERSES. **59**
4.1 PRINCIPES GENERAUX ET TYPES DE SYNTHESES DE PARTICULES DE SILICE. 59
4.2 PARTIE EXPERIMENTALE. 63
4.3 CARACTERISATION DES PARTICULES DE SILICE OBTENUES. 64

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

5. RHEOMETRIE 69

5.1 DESCRIPTION DU RHEOMETRE : RHEOMETRE AR1000 69

5.2 CHOIX DES GEOMETRIES. 70

5.3 ETUDE EN ECOULEMENT PERMANENT 76

5.4 ETUDE EN MODE OSCILLATOIRE 77

6. MESURES D'ADSORPTION 78

6.1 FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR DE CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT) 78

6.2 ETALONNAGE 80

6.3 ANALYSE DE L'ADSORPTION DU POLYMERE SUR LES DIFFERENTS SYSTEMES 81

6.4 CONCLUSION 83

PARTIE 3 : RHEOLOGIE DES SYSTEMES SEPARES 84

1. CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES POLYMERES THERMOASSOCIATIFS 84

1.1 GENERALITES : REGIMES DE CONCENTRATION DANS LES SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES ET DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE RECOUVREMENT C*. 84

1.2 ETUDE RHEOLOGIQUE DU PMAA-POEM. 87

1.3 ETUDE RHEOLOGIQUE DE DEUX POLYMERES PMAA GREFFES POPM. 90

1.4 COMPARAISON DES DEUX TYPES DE POLYMERES 107

2. CIMENT SEUL 108

2.1 EN MODE OSCILLATOIRE 109

2.2 EN ECOULEMENT 113

3. SUSPENSIONS CONCENTREES DE SILICE MONODISPERSES ET BIDISPERSES DE SILICE 119

3.1 PARTICULES DE SILICE DE 400 NM 119

3.2 PARTICULES DE SILICE 900 NM 123

3.3 ECHANTILLON BIDISPERSE 128

3.4 COMPARAISON SUSPENSION MONODISPERSE / BIDISPERSE : AUGMENTATION DE LA FLUIDITE PAR LE CONTROLE DE LA GRANULOMETRIE 131

4. SUSPENSIONS POLYDISPERSES DE QUARTZ 137

4.1 ETUDE RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE QUARTZ EN MODE OSCILLATOIRE 138

4.2 ETUDE RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE QUARTZ EN ECOULEMENT. 143

5. COMPARAISON DES SYSTEMES MODELES AU CIMENT. 146

5.1 EN ECOULEMENT PERMANENT 147

5.2 EN MODE OSCILLATOIRE 150

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

PARTIE 4 : ADSORPTION ET RHEOLOGIE DES MELANGES SUSPENSIONS COLLOÏDALES / POLYMERE THERMOASSOCIATIF 152

1. ADSORPTION DU POLYMERE PMAA-POPM SUR LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES 152

1.1 PARTICULES DE CIMENT 152

1.2 ADSORPTION SUR LES PARTICULES DE SILICE DE DIAMETRE 900 NM 155

1.3 ADSORPTION SUR LES PARTICULES DE QUARTZ 155

2. RHEOLOGIE 157

2.1 SUSPENSIONS DE SILICE EN PRESENCE DE POLYMERE 158

2.2 SUSPENSIONS DE QUARTZ EN PRESENCE DE POLYMERE 165

2.3 SUSPENSIONS DE CIMENT EN PRESENCE DE POLYMERE 172

3. COMPARAISON EN PRESENCE DE POLYMERE DU COMPORTEMENT DES SYSTEMES MODELES ET DE CELUI DES PATES DE CIMENT. 183

3.1 EN ECOULEMENT 183

3.2 EN MODE OSCILLATOIRE 186

CONCLUSION 189

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 194

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Schéma de principe de l'action des superplastifiants sur les particules de ciment dans l'eau. 12

Figure 2 : Distribution granulométrique de trois ciments Portand de type CEM I de Blue circle, provenant de trois usines différentes (Hope, Cauldon et Dunbar)[1]. Les points représentés sont une moyenne sur trois mesures. 16

Figure 3 : Potentiel Zeta de silice amorphe de taille 125 nm [2]. 17

Figure 4 : (a) Effet de paroi exercé par un gros grain sur une population de petits grains. (b) Effet de desserrement dû à la présence d'une petite particules au sein d'un mélange de grosses particules. 20

Figure 5 : Indices des vides en fonction de la proportion de petites particules contenues dans le système binaire [4]. 21

Figure 6 : Etude de la compacité des échantillons binaires de grains sphériques quasi-monodisperses en fonction de la proportion de fines particules [3]. 22

Figure 7 : Schématisation d'un écoulement en cisaillement simple. 24

Figure 8 : Comparaison entre la viscosité relative observée (▲) et les valeurs prédites à partir des modèles de Farris (•) et D'Haene et Mewis (▼) de suspensions de silice bidisperses contenant des particules de silice de 0.6 et 0.85 µm à 25°C pour un gradient de vitesse de cisaillement de 1000 s^{-1} avec une fraction volumique de silice de 58% (1) et 50% (2) [22]. 29

Figure 9 : Lois de comportement utilisées pour les pâtes de ciment 31

Figure 10 : Formule chimique du lignosulfonate de calcium 32

Figure 11 : Formule chimique du polymélamine sulfonate 32

Figure 12 : Formule chimique du polynaphtalène sulfonate 32

Figure 13 : Formule chimique de polycarboxylates 32

Figure 14 : Schéma de principe de la répulsion stérique des particules de ciment en présence de polycarboxylates avec des chaînes latérales type poly(oxyde d'éthylène) [28]. 33

Figure 15 : formation d'un gel réversible (gel physique) par transition pelote / globule du polymère adaptatif puis par agrégation de ces parties hydrophobes [32]. 35

Figure 16 : Exemple de micelles obtenues avec un polymère thermoassociatif de poly(N-isopropylacrylamide) et d'un tensioactif. La cmc représente la concentration critique micellaire au dessus de laquelle le tensioactif forme des micelles. La LCST représente, quant à elle, la température inférieure de démixtion du polymère thermoassociatif [33]. 36

Figure 17 : Polyacides sensible au pH : (a) acide polyacrylique, (b) acide polyméthacrylique, (c) acide polyacrylique d'éthyle, (d) acide polyacrylique de propyle [30]. 37

Figure 18 : Polybases sensibles au pH : (a) polyméthacrylate de N, N'-diméthylamino-2-éthyle, (b) polyméthacrylate de N, N'-diéthyl aminoéthyle), (c) polyvinylpyridine, (d) polyvinylimidazole [30]. 37

Figure 19 : Diagramme de phase en fonction de la température et de la concentration (a) d'un polymère à LCST, (b) d'un polymère à UCST. 39

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Figure 20 : Formules chimiques de poly(N-acrylamides) substitués présentant une LCST : (a) poly(N-isopropylacrylamide), (b) poly(N, N'-diéthylacrylamide), (c) poly(2-carboxyisopropylacrylamide), (d) poly(N-éthylacrylamide)(e) poly(N-(1-hydroxyméthyle) propyleméthacrylamide), (f) poly(N-acryloyl-N'-alkylpiperazine). 40
Figure 21 : Diagrammes de phase (température en fonction de la concentration de polymère) caractéristiques des trois types de polymères LCST : (a) Type I, (b) Type II et (c) Type III [38]. 42
Figure 22 : Structures de copolymères statistiques POE-POP utilisés dans le relargage de médicaments [44] 43
Figure 23 : Diagramme de phase schématique du pluronic P85 dans l'eau ($POE_{27}POP_{39}POE_{27}$). La ligne pointillée la plus basse indique les températures de transition micellaires. La ligne pointillée la plus haute représente la transition de micelles sphériques à des micelles de type bâtonnets, qui entraînent la formation d'un gel [48]. 43
Figure 24 : Structures des phases cristallines dans des solutions de Pluronics concentrées [49]. 44
Figure 25 : Formule chimique du poly(organophosphazène) (a) neutre, (b) acide [51]. 45
Figure 26 : Schématisation des différents réseaux formés avec du PNIPAAm : (a) PNIPAAm linéaire, (b) PNIPAAm peigne [30], (c) P(NIPAAm-co-Acide acrylique) [52], (d) PNIPAAm greffé POE [52]. 46
Figure 27 : (a) Exemple de structure de polymères thermoassociatifs, (b) Schématisation de la thermoassociation au dessus de la température critique [55]. 47
Figure 28 : Distribution granulométrique du ciment CEM I 52.5N de l'usine de Villiers au Bouin 50
Figure 29 : Courbe granulométrique du quartz broyé E400 de Sifraco 51
Figure 30 : (a) Chromatogramme du polyméthacrylate de sodium (b) Chromatogramme du POEm. 53
Figure 31 : Chromatogramme du polyméthacrylate de sodium après dialyse. 54
Figure 32 : Spectre RMN du copolymère majoritairement composé de poly(oxyde de propylène). 54
Figure 33 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de greffage. 56
Figure 34 : Spectre RMN proton de l'acide polyméthacrylique greffé avec le copolymère majoritaire POP. 58
Figure 35 : Evolution des différentes concentrations au cours de la croissance (9). 61
Figure 36 : Schéma du montage réalisé pour la croissance automatisée. 64
Figure 37 : Etude de la croissance des particules en fonction du temps d'injection. 66
Figure 38 : Etude de l'échantillon en centrifugation après croissance. 66
Figure 39 : Observation au microscope électronique à balayage des particules de 400 nm. 68
Figure 40 : comparaison des tailles des trois échantillons de silice en centrifugation. 69
Figure 41 : Photographie du rhéomètre AR1000 70
Figure 42 : Photographie des trois géométries utilisées en rhéométrie. 71
Figure 43 : Schéma de la géométrie cône / plan 71
Figure 44 : (a) Répartition du gradient de cisaillement entre deux plans. (b) Schéma de la géométrie plan /plan. 72
Figure 45 : Schéma du Couette équivalent 73
Figure 46 : Schéma de la cuve à ciment utilisée avec la géométrie ruban hélicoïdale sur le rhéomètre AR 1000. 76
Figure 47 : Représentation de la déformation et de la contrainte en mode oscillatoire. 77
Figure 48 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur de carbone total. 79
Figure 49 : Courbe d'étalonnage obtenue avec les étalons de 0 à 400 ppmC du polymère. 80

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Figure 50 : Cinétique d'adsorption de 2000 ppm d'un polymère PMAA / POE sur un ciment de type CEM I 42.5 à E/C=0.5 [27]. 81

Figure 51 : Courbe de réponse de l'analyseur en fonction du temps pour l'échantillon de ciment seul. 82

Figure 52 : Définition des régimes de concentration dans le cas du polystyrène en bon solvant (THF). C est représenté par la droite (A) et Ce par la droite (C). La limite régime semi-dilué / régime concentré est symbolisé par la ligne pointillée (B) [73].* 85

Figure 53 : Représentations schématiques et variation caractéristique de la viscosité spécifique des régimes dilués et semi-dilués pour un polymère en bon solvant [74]. 85

Figure 54 : Etude en température pour une contrainte constante de 0.6Pa et de 10Pa de la viscosité de la solution de polymère d'acide polyméthacrylique greffé à 3.5% avec le copolymère majoritaire en poly(oxyde d'éthylène) à 10% dans l'eau. 87

Figure 55 : Effet de la concentration de sels (Cs) sur la température de démixtion Tp de solutions à 0.5% de POE (Mw=4.10^6 g/mol) [27]. 89

Figure 56 : Etude de la viscosité en fonction de la température de solutions de PMAA-POE dans l'eau (pH8) et dans une solution de soude (pH13). 89

Figure 57 : Etude en température de la viscosité du PMAA-POP greffé à 1.5% à une concentration de 1.9% dans l'eau (courbe rouge) et à une concentration de 5% dans l'eau (courbe bleue). 90

Figure 58 : Etude de la viscosité à 25°C du PMAA-POPm greffé à 1.5% pour différentes concentrations de polymères. 91

Figure 59 : (a) Chaîne de polymère en dessous de la température d'association T_{ass}. Les ronds représentent le squelette hydrophile et les carrés les greffons thermoassociatifs. (b) Au dessus de T_{ass}, les greffons deviennent hydrophobes et se regroupent en microdomaines (carrés noirs), certains greffons hydrophobes restent libres (carrés blancs) [82]. 92

Figure 60 : Etude de la variation de viscosité du PMAA-POPm pour une concentration de 1.9% (en rouge) et de 5% (en bleu) en fonction de la température réduite par la température d'association T_{ass}. 93

Figure 61 : Etude de l'effet du pH sur la viscosité de solutions de PMAA-POPm greffé à 1.5% concentrées à environ 1.9% en fonction de la température. 94

Figure 62 : Comparaison de la viscosité du polymère PMAA-POPm greffé à 1.5% et à 10% en fonction de la température pour une même concentration. 95

Figure 63 : Etude de l'effet de la concentration sur la viscosité du PMAA-POPm greffé à 10% en fonction de la température. 97

Figure 64 : Etude de la viscosité en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% pour deux concentrations et à pH13. 98

Figure 65 : Effet du pH sur le comportement rhéologique en température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% à une concentration de 2.5% dans l'eau ou une solution de soude 0.1M. 99

Figure 66 : (a) Comparaison des viscosités en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% et à une concentration de 2.5% dans l'eau ou dans une solution de NaCl à 0.1M. (b) Comparaison des viscosités en

fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% et à une concentration de 2.5% dans la soude ou dans une solution de NaCl à 0.1M. 100
Figure 67 : Etude des modules viscoélastiques en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 1.5% à deux concentrations différentes (1.9% et 5%) dans l'eau. 101
Figure 68 : Comparaison des modules observés pour le PMAA-POPm greffé à 1.5% aux deux concentrations après normalisation en température. 102
Figure 69 : Modules viscoélastiques en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% à une concentration de 5% dans l'eau. 104
Figure 70 : Comparaison des valeurs de $G'/G'_{plateau}$ *avec celles du terme* $1/(\omega \tan\delta)$ *en fonction de la température normalisée en fonction de la température au plateau* $T_{plateau}$. 106
Figure 71 : (a) Effet de la concentration en polymère sur les modules viscoélastiques observés en fonction de la température du PMAA-POPm greffé à 10%. (b) Comparaison des modules normés pour les deux concentrations. 107
Figure 72 : (a) Etude à 20°C des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte appliquée pour une pâte de ciment ayant un rapport massique Eau/Ciment = 0.5 (E/C = 0.5). (b) Etude à 20°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de ciment de rapport E/C = 0.5. 109
Figure 73 : Etude des modules viscoélastiques en fonction du temps d'une pâte de ciment (E/C = 0.5) à 20°C à deux contraintes différentes (a) en échelle logarithmique en temps. (b) en échelle linéaire en temps. 110
Figure 74 : (a) Etude à 60°C du module élastique en fonction de la contrainte appliquée pour une pâte de ciment ayant un rapport E/C = 0.5. (b) Etude à 60°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de ciment de rapport E/C = 0.5. 111
Figure 75 : Comparaison des modules élastiques obtenus en fonction du temps à 20°C et 60°C d'une pâte de ciment (E/C = 0.5). 112
Figure 76 : Etude de la contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement pour une pâte de ciment (E/C = 0.5) à 20°C et pour différents types de rampes. 113
Figure 77 : Etude à 20°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une pâte de ciment (E/C = 0.5) pour différents types de rampes en contraintes. 115
Figure 78 : Etude à 60°C de la contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement de pâtes de ciment (E/C = 0.5) pour différents types de rampes. 116
Figure 79 : Etude à 60°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de pâtes de ciment (E/C = 0.5) pour différents types de rampes. 117
Figure 80 : (a) Comparaison des contraintes observées en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C de pâtes de ciment (E/C = 0.5) (b) Comparaison des viscosités observées en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C de pâtes de ciment (E/C = 0.5). 118
Figure 81 : (a) Description générale du comportement rhéologique en contrainte de suspensions de silice de diamètre 400 nm (b) Etude de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des fractions volumiques de particules de silice de 400 nm allant de 30 à 46.3%. 120
Figure 82 : Influence du nombre de Péclet sur la structure de la suspension 122

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Figure 83 : Etude de la viscosité des suspensions de silice de diamètre 400 nm pour des fractions volumiques allant de 30% à 46.3%. 123

Figure 84 : (a) Description générale du comportement rhéologique en contrainte de suspensions de silice de diamètre 900 nm (b) Etude de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des fractions volumiques de particules de silice de 900 nm allant de 36.5% à 45.7%. 124

Figure 85 : Etude de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de suspensions de silice de diamètre 900 nm de fraction volumique allant de 36.5% à 45.7%. 127

Figure 86 : Etude de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des suspensions bidisperses de particules de silice pour des fractions volumiques allant de 30.4% à 49.7%. 128

Figure 87 : Etude de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des échantillons bidisperses pour des fractions volumiques allant de 30.4% à 49.7%. 129

Figure 88 : Etude du taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique des différentes suspensions de particules de silice. 131

Figure 89 : Etude de la puissance observée en fonction de la fraction volumique dans la première partie de la zone de rhéofluidification pour les différentes suspensions de particules de silice. 132

Figure 90 : Etude de la puissance observée en fonction de la fraction volumique dans la deuxième partie de la zone de rhéofluidification pour les différentes suspensions de particules de silice. 133

Figure 91 : Etude de la viscosité relative η_R *(*$\eta/\eta_{solvant}$*) des différentes suspensions de particules de silice en fonction de la fraction volumique et réalisation d'un ajustement par l'expression de Quemada.* 135

Figure 92 : Viscosité relative des suspensions de particules monodisperses (400 et 900nm) et bidisperses de silice. Les courbes ont été ajustées par l'équation de Liu. 136

Figure 93 : (a) Etude des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à même fraction volumique que celles de ciment (37.7%) à 20°C. (b) Etude à 20°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à même fraction volumique que celles de ciment (37.7%). 138

Figure 94 : Etude à 20°C du module élastique en fonction de la fréquence d'une pâte de quartz de fraction volumique 37.7% 139

Figure 95 : Etude à 20°C des modules viscoélastiques en fonction du temps d'une pâte de quartz (37.7% vol.) : (a) en échelle logarithmique. (b) en échelle linéaire en temps. 140

Figure 96 : (a) Etude des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à même fraction volumique que celles de ciment (37.7%) à 60°C. (b) Etude à 60°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à une fraction volumique de 37.7%. 141

Figure 97 : Etude à 60°C des modules viscoélastiques en fonction du temps d'une pâte de quartz (37.7% vol.) : (a) en échelle logarithmique. (b) en échelle linéaire en temps. 142

Figure 98 : Comparaison des modules viscoélastiques à 20°C et 60°C en fonction du temps de pâtes de quartz de fraction volumique 37.7%. 143

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Figure 99 : (a) Etude à 20°C de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. (b) Etude à 20°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. 144

Figure 100 : (a) Etude à 60°C de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. (b) Etude à 60°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. 145

Figure 101 : (a) Comparaison de la contrainte en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. (b) Comparaison de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. 146

Figure 102 : (a) Comparaison à 20°C des contraintes appliquées en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900nm et silice bidisperse). (b) Comparaison à 20°C des viscosités obtenues en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900nm et silice bidisperse). 147

Figure 103 : (a) Etude à 60°C de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900 nm et silice bidisperse). (b) Etude à 60°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900 nm et silice bidisperse). 149

Figure 104 : Comparaison à 20°C des modules viscoélastiques des suspensions de ciment, de quartz et de silice de 900 nm à même fraction volumique. 150

Figure 105 : Comparaison à 60°C des modules élastiques des suspensions de ciment, quartz et silice 900 nm à même fraction volumique. 151

Figure 106 : Etude de la quantité adsorbée de polymère PMAA-POPm sur les particules de ciment en fonction de la concentration de polymère dans la suspension. En rouge, le PMAA-POPm est greffé à 2.5% ; en bleu, il est greffé à 10%. 153

Figure 107 : Comparaison de l'adsorption du PMAA-POPm greffé à 10% sur des particules de ciment (en rose) et de quartz (en bleu). 157

Figure 108 : Courbes d'écoulement obtenues à 20°C pour les échantillons de particules de silice 900 nm sans polymère (en gris), avec le polymère greffé à 1.9% (en rouge), avec le polymère greffé à 6% (en vert). (a) Contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement ; (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. 159

Figure 109 : Courbes d'écoulement obtenues à 60°C pour les échantillons de particules de silice 900 nm sans polymère (en gris), avec le polymère greffé à 1.9% (en rouge), avec le polymère greffé à 6% (en vert). (a) Contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement ; (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. 160

Figure 110 : Modules de conservation G' et de perte G" à 20°C pour les échantillons de silice pur (en bleu), les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 1.9% (en rouge) et les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 6% (en vert). 162

Figure 111 : Modules de conservation G' et de perte G" à 60°C pour les échantillons de silice pur (en gris), les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 1.9% (en rouge) et les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 6% (en vert). 163

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Figure 112 : Etude en écoulement des propriétés rhéologiques à 20°C de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge), avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert). (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement ; (b)Viscosité en fonction du taux de cisaillement. 166

Figure 113 : Etude en écoulement des propriétés rhéologiques à 60°C de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge), avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert). (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement ; (b)Viscosité en fonction du taux de cisaillement. 168

Figure 114 : Etude à 20°C des modules élastiques (G') et visqueux (G") de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge) et avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert) en fonction du temps. 170

Figure 115 : Etude à 60°C des modules élastiques (G') et visqueux (G") de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge) et avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert) en fonction du temps. 171

Figure 116 : Comparaison des caractéristiques rhéologiques à 20°C des pâtes de ciment sans polymère et en présence de PMAA-POPm greffé à 1.5%, 1.9% et 6%, à une concentration de 2.5% dans l'eau. (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. 174

Figure 117 : Représentation des zones d'écoulement observées dans le système ciment / PMAA-POPm greffé à 1.9% avec une concentration de polymère de 2.5% dans l'eau. 175

Figure 118 : Schéma de conformation du polymère PMAA-POPm à la surface des particules de ciment. 177

Figure 119 : Comparaison des caractéristiques rhéologiques à 60°C des pâtes de ciment sans polymère et en présence de PMAA-POPm greffé à 1.5%, 1.9% et 6%, à une concentration de 2.5% dans l'eau. (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. 178

Figure 120 : Comparaison des viscosités en fonction du taux de cisaillement à 20°C et à 60°C des pâtes de ciment en présence de PMAA-POPm greffé à 1.9% et 6%. 179

Figure 121 : Modules de conservation G' et de perte G'' en fonction du temps des pâtes de ciment sans polymère (en gris), en présence de PMAA-POPm greffé à 2.5% (en rouge) et en présence de PMAA-POPm greffé à 6% (en vert). 180

Figure 122 : Modules élastiques en fonction du temps de pâte de ciment sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 2.5% (en rouge), avec du PMAA-POPm greffé à 6% (en vert). 182

Figure 123 : Comparaison des viscosités à 20°C des différentes suspensions, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz. 184

Figure 124 : Comparaison des viscosités à 60°C des systèmes, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz. 185

Figure 125 : Modules viscoélastiques des systèmes de particules, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz. 186

Figure 126 : Modules élastiques des suspensions de particules, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz. 187

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

INTRODUCTION

Cette thèse, consacrée au contrôle du comportement rhéologique de pâtes de ciment par l'addition d'un polymère adaptatif, a été réalisée au sein du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris. Elle s'inscrit dans un contexte industriel car elle a fait l'objet d'un contrat CIFRE avec le Laboratoire Matériaux, Technologie et Adjuvants du Centre Technique Groupe d'Italcementi Group, fabricant de produits cimentiers.

Le ciment nécessite pour réaliser les réactions d'hydratation des différentes phases anhydres une proportion en eau d'environ 30% de la masse de ciment. Cette quantité d'eau est insuffisante pour obtenir une ouvrabilité satisfaisante de la pâte de ciment. Il faut environ le double d'eau pour parvenir à une bonne maniabilité de la pâte. Cet excès d'eau, une fois évaporé, provoque une plus grande porosité de la pâte ce qui entraîne une diminution de ses propriétés mécaniques.

Des polymères, appelés superplastifiants, peuvent donc être ajoutés soit pour augmenter la fluidité de la pâte de ciment, soit pour réduire la proportion en eau pour de meilleures propriétés mécaniques après la prise. Ces polymères agissent en dispersant les particules de ciment et en empêchant l'agrégation des particules grâce à des répulsions stériques et/ou électrostatiques.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

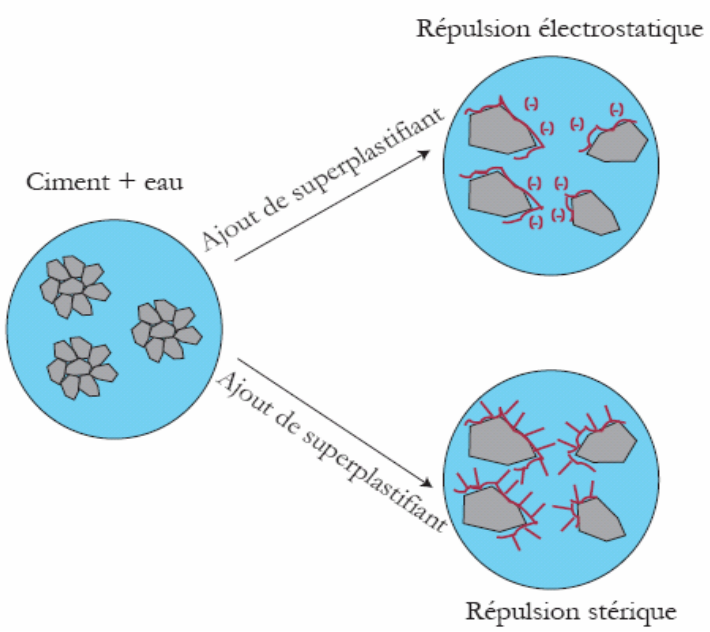


Figure 1 : Schéma de principe de l'action des superplastifiants sur les particules de ciment dans l'eau.

Cependant, une sédimentation de la suspension, due une trop forte dispersion des particules de ciment sous l'effet du superplastifiant peut parfois être observée. La couche d'eau qui apparaît alors à la surface de la pâte engendre une diminution des propriétés mécaniques du matériau : faible résistance mécanique, risque d'effritement et mauvaise durabilité. De plus, ces superplastifiants retardent significativement la prise du ciment.

Un des objectifs de ce travail était donc de trouver une molécule organique, résolvant le problème de la sédimentation des particules par le contrôle des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment. Ce polymère doit donc permettre comme des superplastifiants classiques une bonne fluidification de la pâte et sous un stimulus externe, une rigidification instantanée de la pâte de ciment pour éviter la sédimentation et réduire les problèmes liés au retard de prise du ciment. La réaction d'hydratation du ciment est une réaction exothermique. Nous utiliserons donc un polymère qui, sous l'effet de la température, pourra former un gel. Le polymère choisi est composé d'un squelette hydrophile d'acide polyméthacrylique (utilisé fréquemment dans les superplastifiants) sur lequel sera greffé des chaînes latérales thermoassociatives.

D'un autre côté, le ciment est un système très complexe : polyphasique, polydisperse et chimiquement très réactif. Pour essayer de décortiquer le comportement des pâtes de ciment,

l'utilisation de systèmes modèles paraît utile. Un autre objectif de ce travail était donc de trouver un système modèle simplifié du ciment, permettant de comprendre la rhéologie des pâtes de ciment aussi bien en l'absence qu'en présence de polymère. Nous montrerons que les suspensions de silice ou de quartz peuvent servir à comprendre les propriétés rhéologiques du ciment. L'ajout de chaux dans des suspensions de quartz permet de simuler des réactions chimiques proches de celles qui ont lieu lors de la prise du ciment.

Le chapitre I de cette thèse est une synthèse bibliographique. Dans le premier paragraphe de ce chapitre, les caractéristiques générales du ciment seront décrites brièvement afin de définir des systèmes modèles simples du ciment. Nous aborderons ensuite le comportement rhéologique de suspensions concentrées de particules monodisperses, bidisperses et de particules de ciment. Enfin, la troisième partie du chapitre I sera consacrée au choix du polymère adaptatif, en partant d'une étude des superplastifiants traditionnels jusqu'aux différents polymères adaptatifs existants.

Le chapitre II présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés au cours de ce travail. Tout d'abord, la composition chimique et granulométrique du ciment étudié est présentée. Le deuxième paragraphe de ce chapitre traite des propriétés du quartz utilisé. La synthèse des polymères adaptatifs choisis est ensuite expliquée ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques (taux de greffage, rendement de réaction, masse molaire). La synthèse de particules monodisperses de silice, par croissance automatisée, est ensuite détaillée. La taille et la forme des particules synthétisées sont ensuite examinées par diffusion de la lumière, par microscopie électronique à balayage et par centrifugation. Enfin dans les deux dernières parties de ce chapitre, une description des deux techniques expérimentales les plus employées, rhéométrie et méthodes d'adsorption, lors de cette étude sera réalisée.

Le chapitre III sera dédié à la rhéologie des matériaux isolés. La rhéologie des polymères thermoassociatifs en solution en fonction de la température sera d'abord considérée en écoulement et en mode oscillatoire. La deuxième section de ce chapitre traitera du comportement rhéologique des pâtes de ciment Portland en écoulement et en dynamique à deux températures : à température ambiante et à 60°C. Dans la troisième partie, nous nous intéresserons aux caractéristiques rhéologiques de suspensions monodisperses et bidisperses de billes de silice. L'influence de la température sur ces suspensions sera aussi observée. Nous aborderons ensuite les propriétés rhéologiques en température de particules de quartz en suspension concentrée dans de l'eau de chaux. Enfin, nous comparerons les différents résultats obtenus pour les systèmes modèles avec ceux des pâtes de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Le dernier chapitre présentera enfin l'influence des polymères choisis sur les suspensions concentrées de particules. Les premières sections présenteront les courbes d'adsorption obtenues pour les différents types de particules : ciment, silice, quartz. La rhéologie des mélanges particules/polymère thermoassociatif sera ensuite étudiée aussi bien en écoulement qu'en mode oscillatoire. Dans ces parties, nous corrèlerons les résultats d'adsorption aux courbes rhéologiques. Enfin, nous synthétiserons ces résultats afin de définir le meilleur système modèle utilisé pour le ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Choix de systèmes modèles

1.1 Description du ciment

a) Description chimique

Le ciment Portland utilisé habituellement est un mélange de clinker, fruit de la cuisson à 1450°C de calcaire et d'argile, et de gypse ($CaSO_4$). Le clinker de ciment Portland anhydre est un système multiphasique composé de quatre phases principales :

- Le silicate tricalcique (noté C_3S) : 50 à 70 %
- Le silicate dicalcique (noté C_2S) : 10 à 30 %
- L'aluminate tricalcique (noté C_3A) : 2 à 15 %
- L'alumino-ferrite tétracalcique (noté C_4AF) : 5 à 15 %

Lors de l'hydratation du ciment, le gypse permet de réguler la prise du ciment par la formation de cristaux d'ettringite à la surface des grains de C_3A. Le gypse permet donc de ralentir la prise du C_3A qui devrait être quasi-instantanée. Les phases anhydres se dissolvent et forment de nouvelles phases (cf. Tableau 1).

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

Tableau 1 : Description des différentes phases du ciment hydraté.

Le ciment est donc un système polyphasique et réactif donc complexe à étudier.

b) Description granulométrique

Le ciment est généralement un système très polydisperse, ayant une distribution granulométrique large. Ainsi Perche [1] a décrit la distribution granulométrique de trois ciments Portland de type CEM I fabriqué par Blue circle (cf. Figure 2). Le premier venait de l'usine de Hope et était à forte teneur en C_3A. Celui provenant de l'usine de Dunbar était à faible teneur en alcalins. Enfin, le ciment de Cauldon était de composition chimique standard.

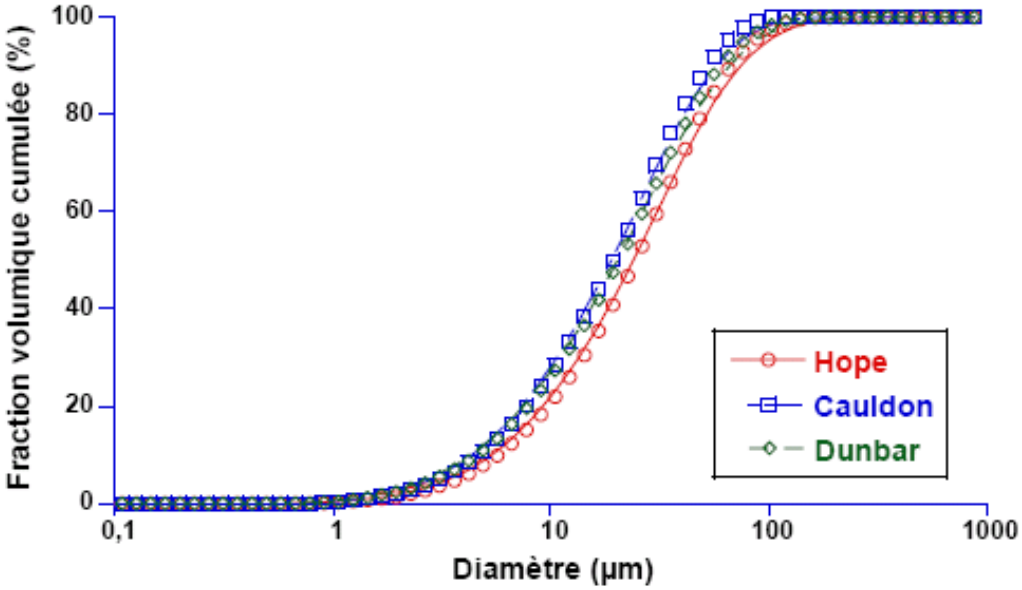


Figure 2 : Distribution granulométrique de trois ciments Portand de type CEM I de Blue circle, provenant de trois usines différentes (Hope, Cauldon et Dunbar)[1]. Les points représentés sont une moyenne sur trois mesures.

La distribution granulométrique est similaire pour les trois ciments et est caractéristique de celles de ciment Portland CEM I. Les particules de ciment ont donc des diamètres allant de 1 µm à presque 100µm avec un diamètre moyen de l'ordre de 20 µm. Cette grande polydispersité complique encore la compréhension des comportements rhéologiques des pâtes de ciment.

Pour réussir à décortiquer le comportement rhéologique de ce système complexe, plusieurs systèmes modèles simples ont été choisis :

- De la silice monodisperse,
- De la silice bidisperse,

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

- Des particules de quartz dans une solution saturée d'eau de chaux.

1.2 Suspensions de particules de silice monodisperse

Les phases silicates dans le ciment anhydre représentent plus de 60% du ciment anhydre. Utiliser une suspension de silice paraît donc, en première approche, une bonne représentation du ciment.
La silice a l'avantage d'être un système monophasique et non réactif, contrairement au ciment, ce qui permet de simplifier la compréhension des phénomènes observés. De plus, comme les phases silicatées du ciment, le potentiel zéta de la silice est négatif à pH élevé (cf. Figure 3).

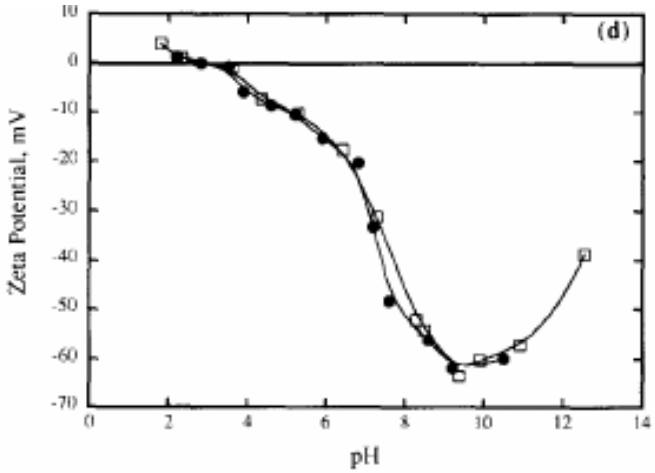


Figure 3 : Potentiel Zeta de silice amorphe de taille 125 nm [2].

La compréhension du comportement rhéologique d'une suspension simple de silice monodisperse permettra d'avoir une première approche simplifiée du comportement rhéologique de suspensions de particules, et plus particulièrement du comportement des phases silicatées du ciment.

1.3 Suspensions de particules bidisperses de silice

Tout comme pour la suspension monodisperse de silice, le système reste simple mais un facteur supplémentaire rentre en jeu : la dispersité des particules. Grâce à l'étude rhéologique de ces suspensions, l'effet de la dispersité des particules dans une suspension pourra être quantifié. Ces suspensions permettront donc de comprendre l'influence de la polydispersité au sein d'une suspension de silice mais aussi son importance en rhéologie dans des suspensions de type ciment. Pour optimiser la proportion de petites particules de silice par rapport aux grosses particules, la compacité de ces systèmes binaires a été étudiée.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

a) Mélanges binaires sans interaction [3], [4]

Grosses particules dominantes.

Le volume partiel d'une classe de grains est le volume occupé par cette classe dans un volume unitaire du mélange granulaire. La fraction volumique d'une taille de particules est, quant à elle, le rapport du volume partiel de cette taille sur le volume total.

Le mélange étudié est en majorité composé de grosses particules de diamètre D_1 ($D_1 >> D_2$).

Le volume partiel de ces deux types de particules correspond aux volumes occupés par chaque classe dans un volume unitaire du mélange binaire. Les petits grains ont une compacité qui est fonction de la compacité des gros grains, de l'espace disponible. La compacité du système granulaire ρ est alors égale à :

$$\rho = \beta_1 + \Phi_2 = \beta_1/(1-y_2)$$

Avec β_1 : Compacité propre aux grosses particules,

Φ_2 : Volume partiel des petites particules,

y_2 : Fraction volumique en solide des petites particules.

Petites particules dominantes.

Dans le cas de petites particules dominantes, le volume partiel des deux classes de particules peut être déterminé de la manière suivante :

$$\Phi_2 = \beta_2 (1-\Phi_1)$$

$$\Phi_1 \leq \beta_1$$

Dans ce cas, la compacité du système binaire ρ peut être définie comme :

$$\rho = \beta_2 (1-\Phi_1) + \Phi_1 = \beta_2 / (1-(1-\beta_2) y_1)$$

Avec β_2 : Compacité propre aux petites particules,

Φ_1 : Volume partiel en grosses particules,

y_1 : Fraction volumique en solide des grosses particules.

Cependant cette approche est simpliste car elle ne tient pas compte des interactions possibles entre les deux classes de particules et qu'elle considère que les deux populations de particules ont des tailles très éloignées.

b) Mélanges binaires avec interaction

Les interactions entre particules apparaissent lorsque les tailles de particules sont plus proches ($D_1 \geq D_2$).

Effet de paroi

Les petites particules, au voisinage d'une paroi (ou d'un gros grain) s'empilent de manière espacée. Les gros grains ont tendance à décompacter les petits grains. C'est ce qu'on appelle l'effet de paroi (cf. Figure 4(a)). La perturbation engendrée par les grosses particules est proportionnelle à la fraction volumique en gros grains si la distance entre les grosses particules est bien plus grande que le diamètre des petits grains. Cette porosité engendrée par les gros grains est maximale à la paroi et décroît jusqu'à une distance $D_2/2$ de la particule. Cet effet n'est constaté que dans le cas d'un mélange très majoritairement composé de petites particules.

Effet de desserrement

L'effet de desserrement correspond à la perturbation apportée par la présence d'un petit grain, pas suffisamment fin, dans un empilement de gros grains (cf. Figure 4 (b)). Une déstructuration de l'empilement est constatée. Si chaque petit grain est assez loin des autres, le desserrement observé peut être considéré comme une fonction linéaire du volume de petits grains.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

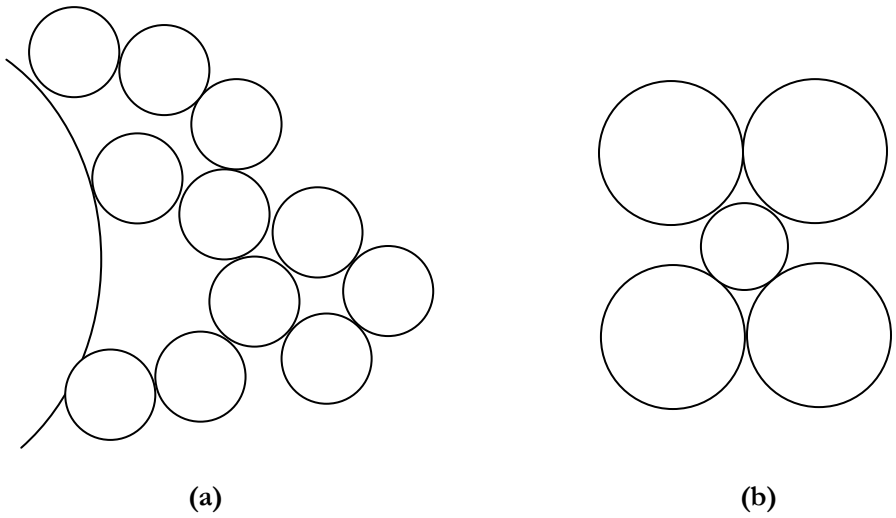


Figure 4 : (a) Effet de paroi exercé par un gros grain sur une population de petits grains. (b) Effet de desserrement dû à la présence d'une petite particules au sein d'un mélange de grosses particules.

Ces deux effets présentent les deux situations extrêmes :

- Effet de paroi : Quelques gros grains dans une matrice de petits grains,
- Effet de desserrement : Quelques petits grains dans une matrice de gros grains.

La suspension binaire souhaitée devra se trouver dans le cas d'un système ayant des interactions minimales (cf. Figure 5). La proportion idéale de petites particules pour obtenir un minimum de porosité est aux alentours de 30% [4].

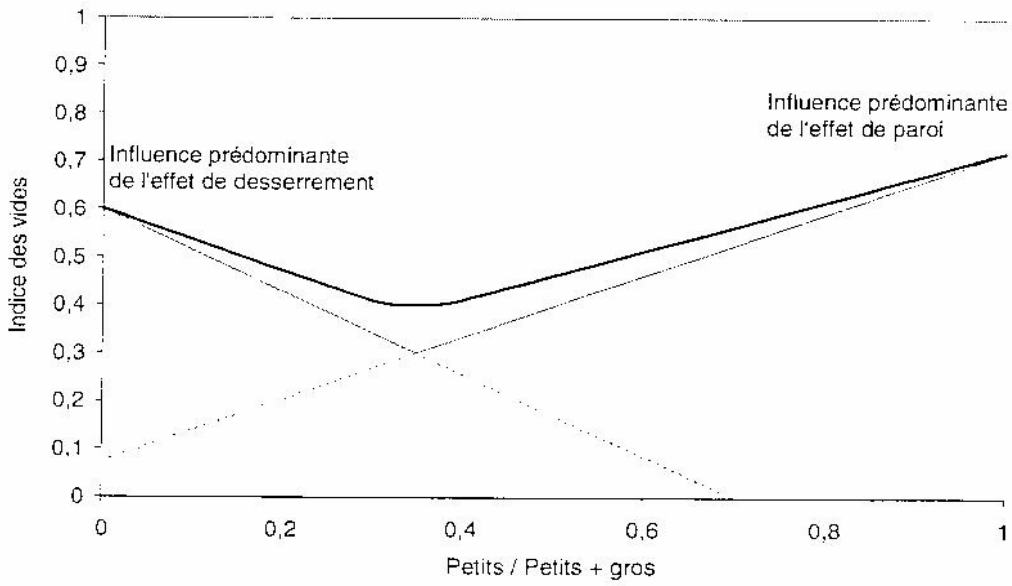


Figure 5 : Indices des vides en fonction de la proportion de petites particules contenues dans le système binaire [4].

De Larrard [3] a aussi mené une étude sur la proportion idéale de petites particules par rapport aux grosses particules pour obtenir la meilleure compacité pour un système bidisperse. La compacité et les caractéristiques des différents systèmes monodisperses utilisés dans les suspensions bidisperses sont données dans le tableau 2.

Noms	**d_{min} (mm)**	**d_{max} (mm)**	**Compacité expérimentale**	**Compacité théorique**
R<0.5	0.08	0.5	0.593	-
R05	0.5	0.63	0.592	0.594
R1	1	1.25	0.609	0.613
R2	2	2.5	0.616	0.620
R4	4	5	0.6195	0.629
R8	8	10	0.628	0.632

Tableau 2 : Caractéristiques des particules rondes utilisées pour les expériences de compacité. La compacité corrigée a été obtenue par régression linéaire dans les mélanges binaires.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Les compacités observées sont plus importantes dans le cas des particules les plus grosses. Ces différences sont dues à la manière de compacter les échantillons. Ainsi, la vibration appliquée pour le compactage est plus efficace dans le cas des grosses particules. Il existe en effet moins de contacts entre particules que pour les particules fines.

Ces suspensions peu polydisperses ont été combinées pour former les suspensions bidisperses. Les proportions de chaque classe de particules et la compacité obtenue pour le système binaire sont notées dans la figure 6.

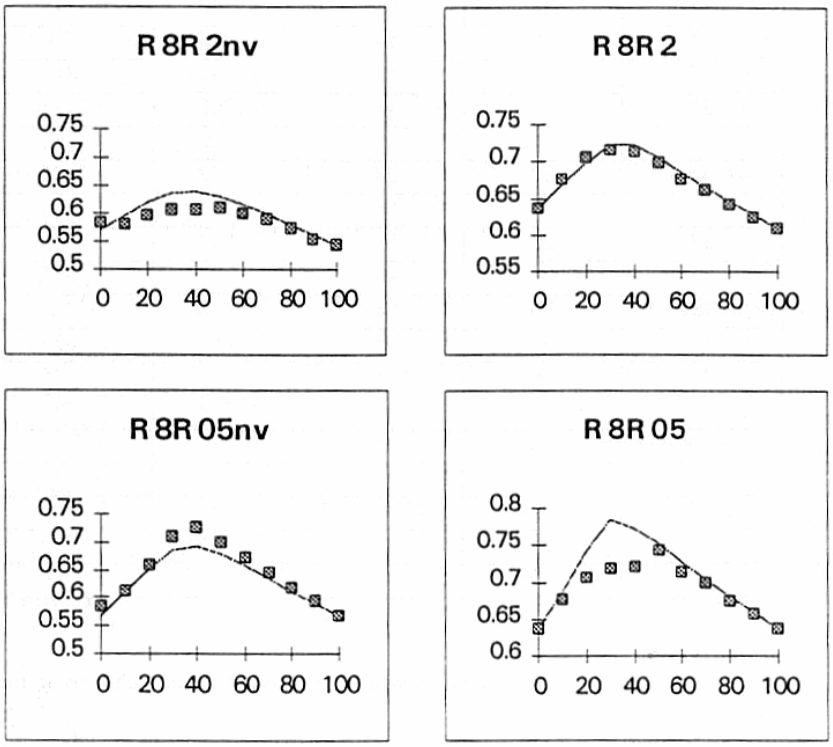


Figure 6 : Etude de la compacité des échantillons binaires de grains sphériques quasi-monodisperses en fonction de la proportion de fines particules [3].

Les valeurs de compacité pour les différentes suspensions bidisperses sont fonction de la proportion de petites particules. La compacité maximale pour les systèmes bidisperses, quelle que soit ce système, est obtenue pour un pourcentage de petites particules d'environ 30%. Cela confirme les résultats trouvés pour les indices de vides (cf. Figure 5). La compacité maximale pour les systèmes bidisperses est aussi supérieure à la compacité des systèmes monodisperses quelle que soit la taille des particules.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

En conclusion, pour optimiser la compacité de notre système bidisperse, la proportion de petites particules sera prise égale à 30%. Les grosses particules de silice auront donc une proportion de 70% dans la suspension. En optimisant ces proportions pour avoir une compacité maximale, un comportement rhéologique optimal est espéré. Cela permettra aussi de voir l'impact de deux populations proches en taille (un facteur de l'ordre de 5) au sein de suspensions de particules sur le comportement rhéologique de ces suspensions.

1.4 Suspensions de quartz polydisperses dans de l'eau de chaux

Des suspensions de quartz polydisperses dans de l'eau saturée en chaux ont déjà été utilisées comme système modèle du ciment pour des études rhéologiques [5]. En effet, ce système a plusieurs avantages supplémentaires par rapport aux deux systèmes modèles précédents :

- L'eau saturée en chaux est riche en ions Ca^{2+} et OH^-, tout comme la solution interstitielle des pâtes de ciment,
- Le quartz choisi a un diamètre moyen similaire et une distribution granulométrique identique à ceux du ciment,
- Comme pour les pâtes de ciment, une gélification des suspensions de quartz, due aux interactions interparticulaires, est constatée.
- Enfin, les suspensions de quartz en présence d'eau de chaux, contrairement à celles de ciment, n'évoluent pas chimiquement pendant les expériences de rhéologie. En effet, Bénézet [6] a montré que la réactivité pouzzolanique, mesurée à 100°C par un test de Chapelle, de poudres de quartz SIFRACO E400 était très faible en raison du diamètre des particules. En effet, Bénézet définit un diamètre critique D_c, d'environ 5 µm, au dessus duquel les particules ont une faible réactivité. Des mesures à 20°C ont été réalisées par la suite [7] et ont montrées des cinétiques de réaction encore plus lente qu'à 100°C.

2. Comportements rhéologiques de suspensions concentrées

2.1 Définitions de concepts et grandeurs rhéologiques.

Avant d'expliquer plus précisément le comportement de suspensions concentrées, quelques définitions doivent être mises en place.

Suspensions : Ces matériaux sont composés de deux familles d'éléments de tailles et de comportements très différents : les molécules du milieu continu et les particules en suspensions.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Lorsque la concentration de solide en suspension devient importante, la suspension peut être considérée comme un empilement désordonné de particules qui restent en contact grâce à des interactions de type Van der Waals [8].

Viscosité dynamique : La viscosité dynamique peut-être expliquée de la façon suivante. On considère l'écoulement stationnaire d'un fluide situé entre deux plaques, parallèles entre elles et séparées d'une distance a. Une plaque est maintenue fixe et l'autre se déplace à une vitesse V_0 (cf. Figure 7).

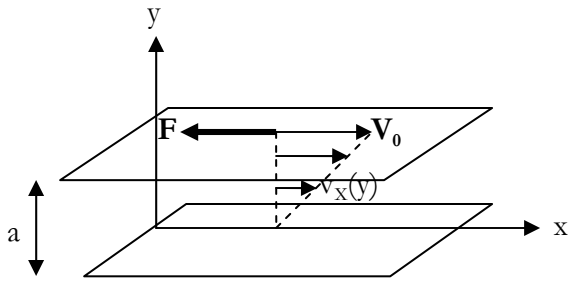


Figure 7 : Schématisation d'un écoulement en cisaillement simple.

La vitesse $v_x(y)$ du fluide varie donc linéairement en fonction de la distance où il se trouve par rapport aux plaques. On peut écrire alors :

$$v_X(y) = V_0 \frac{y}{a}$$

Une relation existe entre la force de friction F et la variation de vitesse :

$$F_x = -\eta S \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad [9]$$

Avec S : Surface à la paroi où s'exerce la force

η : Viscosité dynamique

Cette viscosité est celle qui sera étudiée par la suite.

Mode oscillatoire ou dynamique : Ce test consiste à appliquer un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée ω. On obtient alors des signaux de contraintes et de taux de cisaillement oscillatoires. L'analyse de ces signaux permet de définir un certain nombre de grandeurs viscoélastiques dynamiques :

- Le module de cisaillement ou de rigidité $G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$

  Avec τ_0 et γ_0 : amplitudes maximales de la contrainte et de la déformation.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

- Les deux grandeurs fondamentales de la rhéologie dynamique : le module élastique (ou de conservation) G' et le module visqueux (ou de perte) G".

$$G' = G^* \cos \delta$$

$$G'' = G^* \sin \delta$$

Avec δ : déphasage (ou angle de perte) entre la contrainte et la déformation de cisaillement.

Ces deux modules permettent de décrire les propriétés élastiques et visqueuses des échantillons. Le déphasage δ : aussi relié à ces deux modules par la relation $\tan \delta = G''/G'$.

2.2 Systèmes monodisperses : Une composante, la fraction volumique

La rhéologie des systèmes monodisperses en solution diluée a été largement étudiée. Pour des fractions volumiques très faibles, les suspensions obéissent à la loi d'Einstein.

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\, \Phi_T)$$

Avec Φ_T : fraction de volume occupée par les sphères (= volume total occupé par les sphères sur volume total de la suspension) .

η_0 : viscosité du liquide suspendant

En l'absence d'interactions physico-chimiques, cette loi reste vraie jusqu'à des concentrations de l'ordre de quelques pourcents. En effet, les interactions hydrodynamiques entre les particules en suspension ont été négligées car à des pourcentages aussi faibles, la distance entre les particules est de l'ordre de 5 à 10 fois leur rayon.

L'équation empirique de Farris [10] rejoint l'équation d'Einstein dans le cas de suspensions diluées de particules sphériques monodisperses.

Equation de Farris : $H(\Phi) = (1-\Phi_T)^{-k}$

Et $\eta = \eta_0\, H(\Phi)$

Avec $H(\Phi)$: fonction croissante dépendante de la fraction volumique en solide Φ.

Pour des fractions volumiques inférieures à 0,2, k est égal à 2,5.

Pour des concentrations plus importantes, les interactions hydrodynamiques qui avaient été négligés par Einstein deviennent plus importantes que le terme de correction au premier ordre de la viscosité.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Un terme de second ordre devient nécessaire qui prend en compte les interactions de paires des particules [11],[12].

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\, \Phi_T + k\Phi_T^2)$$

Cette nouvelle équation peut être utilisée jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10%. Le coefficient k est dépendant du type d'écoulement auquel est soumise la suspension, ainsi que de la diffusion brownienne [9]. En effet, le type d'écoulement aura un impact sur l'organisation spatiale des particules.

Il existe donc plusieurs équations qui décrivent le comportement de suspensions diluées. Pour des suspensions plus concentrées, la relation habituellement utilisée est celle de Krieger-Dougherty [13].

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi/\Phi_m)^{-\Phi_m [\eta]} \qquad (1.1)$$

Avec Φ_m : fraction volumique lorsque la viscosité devient infinie = fraction volumique de l'empilement compact désordonné.

Φ : fraction volumique de particules sphériques.

η_0 : viscosité du solvant.

$[\eta]$: viscosité intrinsèque.

La fraction volumique de l'empilement compact désordonné, Φ_m, est de l'ordre de 0.63 à bas taux de cisaillement et de 0.71 à haut taux de cisaillement [14]. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la fraction volumique d'empilement Φ_m ont été tabulées par Barnes [15]. En effet, ces deux grandeurs sont dépendantes du taux de cisaillement appliqué.

Pour les systèmes de type sphères dures, Quemada [16] a mis en place une expression similaire à celle de Krieger-Dougherty de la forme :

$$\eta_R = \eta / \eta_0 = (1 - \Phi/\Phi_m)^{-\varepsilon}$$

Le coefficient ε a une valeur de 2 pour les systèmes de type sphères dures, comme les particules de silice.

Il existe aussi une rupture de pente survenant dans les suspensions concentrées [17] avant l'apparition de la transition d'encombrement (jamming) [18]. Cette augmentation de viscosité sous fort cisaillement a été observée sur d'autres types de matériaux présentant du jamming. A haute fraction volumique, la séparation des particules est très petite et est fortement affectée par la position relative des particules. L'explication la plus courante est le changement de disposition spatiale relative. "Le phénomène peut être dû à un commencement d'écoulement turbulent, qui oblige les particules à quitter leur distance

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

plus ou moins uniforme et à se collecter dans les espaces vides." [19]. La théorie d'Hoffman [20] explique que l'apparition de cette augmentation est due à une instabilité du flux à taux de cisaillement important. Il a en effet prouvé par des observations directes en diffraction, qu'à bas taux de cisaillement, les suspensions forment des lamelles en 2D, sous l'influence de l'écoulement, et qu'à une valeur critique de taux de cisaillement, ces lamelles commencent à se désorganiser en un réseau 3D aléatoire. Cette instabilité provoque une rupture de l'ordre des couches et les particules se bloquent les unes avec les autres. Lorsqu'il y a un excès de particules alignées, le long de l'axe de compression, le système peut être complètement bloqué.

Les paramètres qui contrôlent le rhéoépaississement (jamming) sont [21] :

- **Les particules** : leur distribution de taille, leur fraction volumique, la forme des particules, les interactions avec les autres particules.
- **La phase continue (solvant)** : Sa viscosité
- **Le type d'écoulement** : le type de déformation vue par les particules, le taux et le temps de déformation.

Ainsi le taux de cisaillement critique auquel apparaît le jamming diminue lorsque la fraction volumique augmente. Le taux de cisaillement critique tend vers 0 pour les fractions volumiques de l'ordre de 60% pour les systèmes monodisperses.

Une diminution de la taille des particules entraîne un rhéoépaississement à taux de cisaillement plus haut.

Une distribution de taille plus large des particules permet d'obtenir une fraction volumique maximale plus haute ce qui a pour conséquence un taux de cisaillement critique plus élevé et un effet rhéoépaississant plus faible.

Plus la forme des particules est anisotrope, plus le rhéoépaississement est facilement atteint. Le jamming est alors observé sur une gamme de fraction volumique plus importante.

En ce qui concerne les interaction particule-particule, le rhéoépaississemnt prend place seulement quand les suspensions sont déflocculées et qu'il n'y a pas d'attractions globales des particules.

La viscosité d'une suspension étant dépendante de la viscosité du solvant (cf. Equation (1.1)), le rhéoépaississement est forcément dépendant de la nature du solvant.

Pour la modélisation et les calculs, le modèle rhéologique le plus communément utilisé pour le rhéoépaississement est une loi puissance, avec la contrainte et la viscosité relié au taux de cisaillement. Eastwood et Barnes [21] estimaient les deux régions (rhéofluidification et

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

rhéoépaississement) en utilisant la somme de deux lois puissance avec une valeur d'exposant < 1 et une autre valeur > 1.

2.3 Systèmes bidisperses : Une nouvelle composante, la taille des grains

Théorie de la séparation des contributions des fines et des grosses particules

Le comportement rhéologique des suspensions bidisperses a été a été décrit par Farris [10] pour un rapport de diamètres entre les grosses et les petites particules supérieur ou égal à 10. Dans ces conditions, la suspension de petites particules peut être considérée vis-à-vis des grosses particules comme un liquide pur de même viscosité et de même densité que cette suspension. La viscosité de la solution bimodale peut alors être calculée à partir de la viscosité de chaque suspension unimodale car le comportement des deux tailles de particules est indépendant l'un de l'autre.

Lorsqu'on regarde la suspension de particules fines seule, nous avons alors :

$$\eta_{Rf} = \eta_f / \eta_0$$

Avec η_{Rf} : viscosité relative de la suspension unimodale par rapport au liquide pur.

η_f : viscosité de la suspension unimodale

η_0 : viscosité du liquide suspendant.

On rajoute alors des grosses particules à la suspension de fines particules. La suspension précédente devient alors le liquide suspendant. On obtient alors :

$$\eta_{Rc} = \eta_c/\eta_f = (\eta_c/\eta_0) * (\eta_0/\eta_f)$$

Avec η_{Rc} : Ratio entre la viscosité de la suspension bimodale η_c et la viscosité du fluide contenant seulement les petites particules.

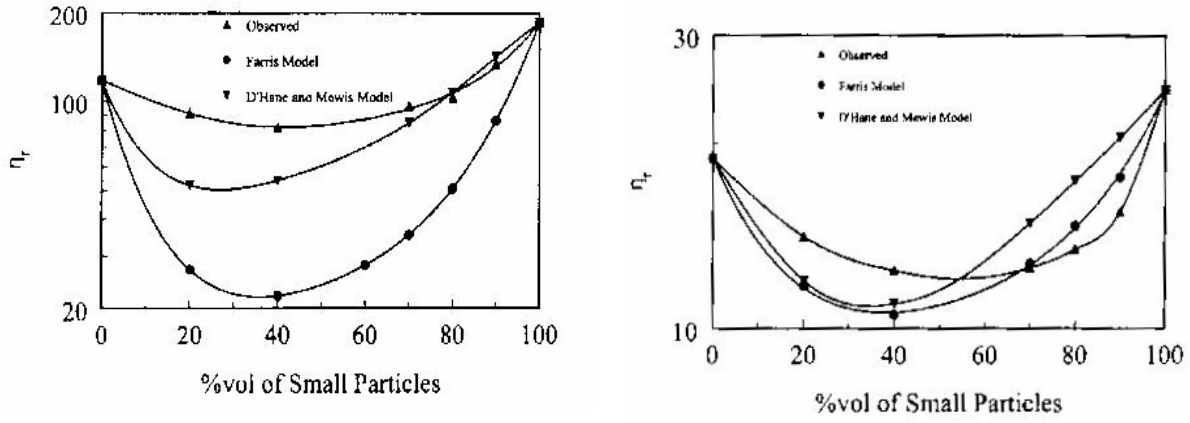
La viscosité relative de la suspension bimodale η_R devient alors :

$$\eta_R = \eta_c/\eta_0 = \eta_{Rc}\, \eta_{Rf}$$

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

D'autres chercheurs ont voulu améliorer ce modèle. Ainsi, Zaman et Mougdil [22] ont remplacé la variable η_{Rc} par une autre fonction $G(\Phi_c)$ [22], [14]. Elle prend en compte les effets des forces hydrodynamiques et les interactions entre particules. $G(\Phi_c)$ peut être calculée à partir de la viscosité de la suspension bidisperse et de la viscosité des particules fines avant l'addition des grosses particules et est la fonction de viscosité relative pour les grosses particules.

D'Haene et Mewis ont développé aussi une méthode pour déterminer la viscosité des suspensions colloïdales bimodales de ratios de tailles importants à partir de la viscosité des systèmes monodisperses. Ce modèle est aussi basé sur la séparation des contributions des fines et des grosses particules mais utilise une fraction volumique effective pour les particules fines. Cette fraction volumique effective est définie comme le ratio du volume effectif occupé par les fines particules sur le volume disponible pour les fines particules dans la suspension.
Ce modèle, appliqué à des suspensions bimodales de particules de polyméthacrylate de méthyle de diamètre 129 et 823 nm, donnait un bon accord avec les viscosités expérimentales [14]. Cependant, ce modèle, tout comme celui de Farris, fournit des valeurs très différentes des valeurs mesurées expérimentalement pour des ratios de taille petits. Les deux figures [22] comparent ces deux modèles aux valeurs expérimentales.



(1) **(2)**

Figure 8 : Comparaison entre la viscosité relative observée (▲) et les valeurs prédites à partir des modèles de Farris (•) et D'Haene et Mewis (▼) de suspensions de silice bidisperses contenant des particules de silice de 0.6 et 0.85 µm à 25°C pour un gradient de vitesse de cisaillement de 1000 s^{-1} avec une fraction volumique de silice de 58% (1) et 50% (2) [22].

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Les résultats trouvés par Rodriguez et al. [23] indiquent que les viscosités relatives limites (les plus hautes et les plus basses) sont indépendantes de la taille des particules. Par contre, dans le cas de forces colloïdales fortes, ce paramètre devient très important. De même, ces auteurs observent un minimum de viscosité des suspensions bimodales lorsque la fraction de petites particules est de l'ordre de 25%. Ce pourcentage est du même ordre de grandeur que celui trouvé par De Larrard (cf. partie1.1.3). Ce minimum de viscosité correspond à l'empilement optimal des suspensions bidisperses.

2.4 Systèmes polydisperses : modèles rhéologiques

De nombreuses lois rhéologiques ont été développées pour décrire le comportement de suspensions concentrées de particules polydisperses. Ces modèles décrivent la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les différents modèles utilisés pour décrire le comportement rhéologique des suspensions sont décrits dans le tableau 3.

Modèle	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson	Bingham modifié
Equation	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu_p \dot{\gamma}}$	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2$

Tableau 3 : Modèles rhéologiques utilisés dans le cas de suspensions concentrées avec $\tau_{à}$, la contrainte seuil de la suspension granulaire et μ_p, la viscosité plastique.

Ces différents modèles présentent tous une contrainte seuil τ_0 en dessous de laquelle le matériau se comporte comme solide : aucun écoulement n'est donc visible. Au dessus de cette valeur de contrainte, la suspension s'écoule comme un fluide.

Les deux modèles les plus couramment utilisés pour décrire le comportement rhéologique de pâtes de ciment concentrées sont le modèle de Bingham et le modèle d'Herschel Buckley.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

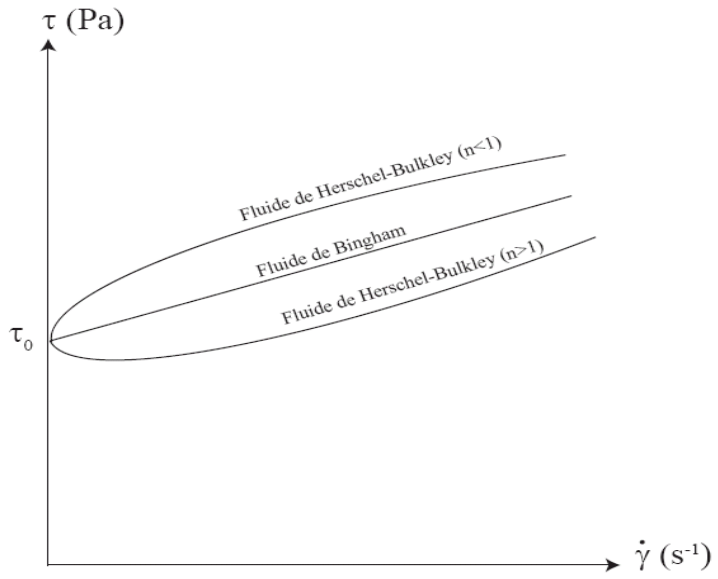


Figure 9 : Lois de comportement utilisées pour les pâtes de ciment

Pour des suspensions moins concentrées, la contrainte seuil peut-être invisible. Dans ce cas, une simple loi d'Ostwald de Waele ou loi puissance peut être utilisée pour décrire le comportement de la suspension : $\tau = K\dot{\gamma}^n$.

En conclusion, plusieurs théories et lois de comportement permettent de décrire la rhéologie de suspensions concentrées de particules monodisperses, bidisperses et polydisperses. Pour compléter l'étude du système complet qui sera utilisé expérimentalement, le type de polymère, permettant de contrôler la rhéologie de ces suspensions, doit maintenant être défini.

3. Choix du type de polymère : Contrôle de la rhéologie

Dans les années 30, les premières molécules plastifiantes utilisées dans la fabrication de bétons de ciment Portland apparaissent pour la construction des autoroutes aux Etats-unis. Un sel de sodium de polycondensats de formaldéhyde sulfoné et de naphtalène est alors utilisé comme dispersant du noir de carbone contenu dans le béton des autoroutes. Il a été trouvé alors que ce sel n'agissait pas seulement sur le noir de carbone, incorporé dans le ciment mais aussi sur le ciment lui-même [1].

D'autres plastifiants ont été utilisés par la suite (lignosulfates de calcium, acides hydrocarboxyliques). Cependant, les premiers superplastifiants n'ont été développés que dans les années 60, au Japon [24]. L'apport principal des superplastifiants est leur capacité importante à réduire les besoins en eau de la pâte de ciment d'environ 30%.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

3.1 Les superplastifiants traditionnels

Les superplastifiants actuels ont comme propriété commune d'être de puissants dispersants, évitant ainsi l'agrégation des particules de ciment. L'eau, qui était jusqu'alors emprisonnée dans les agglomérats de grains, est libérée entraînant une diminution de la quantité d'eau nécessaire à la mise en pâte (le gâchage). En effet, les grains de ciment sont composés de plusieurs phases minérales qui réagissent différemment lors de l'hydratation. La première phase à s'hydrater est la phase d'aluminate tricalcique (notation : C_3A). Pour réduire la quantité d'aluminate tricalcique hydratée, du gypse (sulfate de calcium) est souvent ajouté. L'ettringite ou trisulfoaluminate (notation : $C_6AS_3H_{32}$) est alors le principal produit de l'hydratation du C_3A. Lors du gâchage, la surface des particules réagit avec l'eau, entraînant une libération d'ions en solution interstitielle. La surface des particules devient aussi chargée. Ces charges entraînent une attraction des particules entre elles qui mène à la floculation des particules de ciment. Les superplastifiants permettent de mettre en jeu d'autres forces : des forces liées au polymère adsorbé et d'autres forces liées au polymère en solution interstitielle.

a) Effet du polymère adsorbé à la surface des grains

La présence d'un superplastifiant à la surface des grains induit une force répulsive entre les particules de ciment. Cependant, la nature de la force répulsive diffère selon la nature du superplastifiant [25].

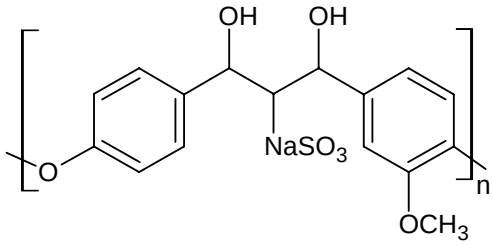
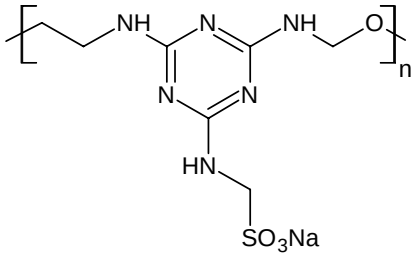
	

Figure 10 : Formule chimique du lignosulfonate de calcium	**Figure 11 : Formule chimique du polymélamine sulfonate**

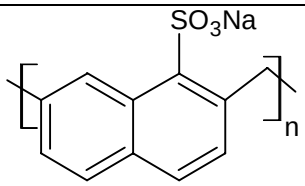
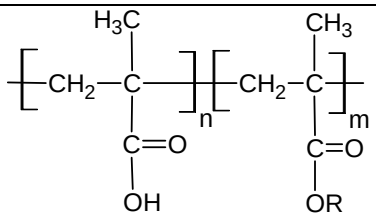

	

Figure 12 : Formule chimique du polynaphtalène sulfonate	**Figure 13 : Formule chimique de polycarboxylates**

Pour les superplastifiants sulfonés (polymélamine sulfonate (cf. Figure 11), polynaphtalène sulfonate (cf. Figure 12), lignosulfonates (cf. Figure 10)) la force répulsive est essentiellement due à des effets électrostatiques. Dans le cas de polycarboxylates (cf. Figure 13), la répulsion est surtout générée par une gêne stérique entre couches de polymères adsorbées sur des particules voisines [26]. L'importance de l'effet stérique de ces polymères est dépendante de la longueur des chaînes latérales greffées sur le squelette polyacrylate [27].

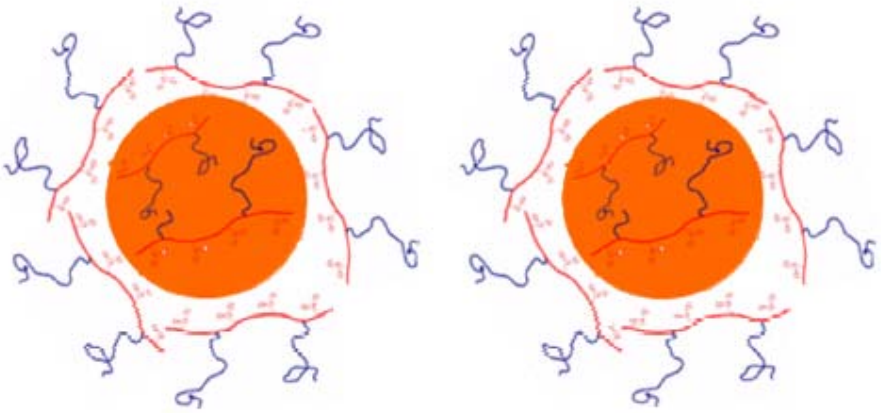


Figure 14 : Schéma de principe de la répulsion stérique des particules de ciment en présence de polycarboxylates avec des chaînes latérales type poly(oxyde d'éthylène) [28].

Les principales phases pures du ciment Portland avant hydratation sont les phases silicatées, le silicate tricalcique (C_3S) et dicalcique (C_2S), et les phases aluminates : l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF). Des études sur l'adsorption des superplastifiants (polymères sulfonés et polyacrylates) sur les particules de ciment ont montré une préférence des superplastifiants pour les phases aluminates [29]. L'adsorption des polymères est plus lente et plus faible sur les phases silicatées [24]. Cette adsorption privilégiée des superplastifiants pour les phases aluminates peut s'expliquer par des différences de charges de surface des phases pures. En effet, les phases aluminates ont un potentiel zêta positif alors que les phases silicatées ont un potentiel zêta négatif [26]. Yoshioka et al. ont montré qu'après l'ajout de différents superplastifiants de type sulfonate ou polycarboxylates, les phases aluminates tout comme les phases silicates présentaient un potentiel zêta négatif. L'adsorption de superplastifiants joue donc un rôle prépondérant sur les charges de surface des particules de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

b) Effet du polymère en solution interstitielle

Lors d'un ajout de fluidifiant à une pâte de ciment, il reste toujours une quantité de polymère non adsorbé se trouvant dans la solution interstitielle. Cette partie du superplastifiant n'est pas sans conséquence sur le comportement de la pâte [30]. En effet, le dispersant va diminuer la tension de surface du liquide interstitielle ce qui facilite la pénétration de bulles d'air. De plus, le polymère, se trouvant dans la solution interstitielle, comprimé entre deux particules va être expulsé de l'espace interparticulaire. La différence de concentration entre cette zone et le reste de la solution va provoquer une floculation de la suspension par déplétion. Cette floculation peut avoir pour conséquence la sédimentation des particules, sous l'action de la gravité.

Pour résoudre ces problèmes de sédimentation des particules de ciment, le choix d'un polymère adaptatif interagissant avec son environnement a été fait. En effet, ce polymère doit permettre :

- tout comme un superplastifiant, une fluidification de la pâte,
- de contrôler la rhéologie de la pâte sous l'effet d'un stimulus externe afin d'éviter la sédimentation des particules.

3.2 Choix des polymères adaptatifs

Un polymère adaptatif est un polymère qui présente des changements abrupts et importants de comportement physique ou chimique sous l'effet d'une modification légère des conditions expérimentales [31]. Les stimuli, permettant de faire réagir les polymères adaptatifs, peuvent être décomposés en deux familles : les stimuli de type chimique (pH, force ionique, agent chimique) et de type physique (température, champ électrique ou magnétique). Les polymères adaptatifs sont utilisés sous différentes formes :

- Hydrogels réticulés : Ces gels ont des dimensions très variables dues à une transition gonflement / dégonflement du gel réticulé. Cette transition s'opère par un changement d'hydrophilie et d'hydrophobicité sous l'effet d'un stimulus externe. L'introduction de petite fraction d'unités répétitrices hydrophobes dans des gels de polyacide ou de polybase peut par exemple entraîner la formation de microdomaines hydrophobes [32]. Ces microdomaines jouent le rôle de réticulations supplémentaires.
- Hydrogels réversibles : Ces hydrogels présentent une transition solution – gélification (sol-gel) sous l'effet du stimulus externe. Des liaisons physiques hydrophobes apparaissent en fonction de la modification du stimulus dans le système aqueux.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

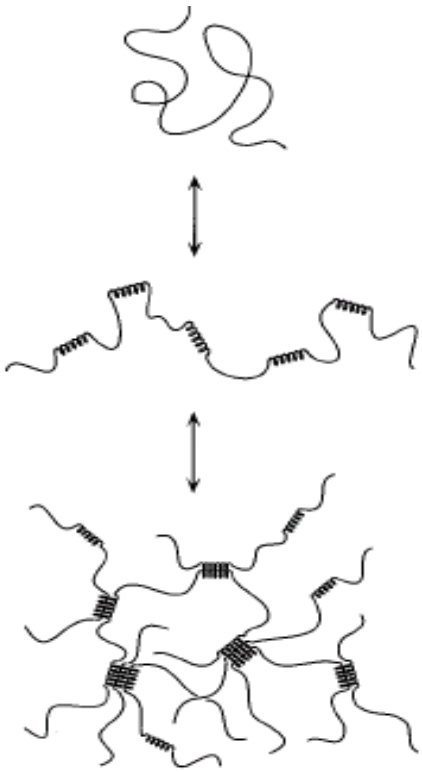


Figure 15 : formation d'un gel réversible (gel physique) par transition pelote / globule du polymère adaptatif puis par agrégation de ces parties hydrophobes [33].

- Micelles : La différence majeure entre la formation de micelles ou de gels est la concentration en polymère. Les micelles sont formées par interactions intramoléculaires à faible concentration en polymère [33]. Les micelles peuvent être composées :
    - soit de blocs amphiphiles au sein de la structure qui permettent une micellisation / démicellisation grâce à une balance entre hydrophilie et hydrophibicité.
    - soit par des segments de polymères adaptatifs qui remplacent une partie hydrophile ou hydrophobe du polymère.

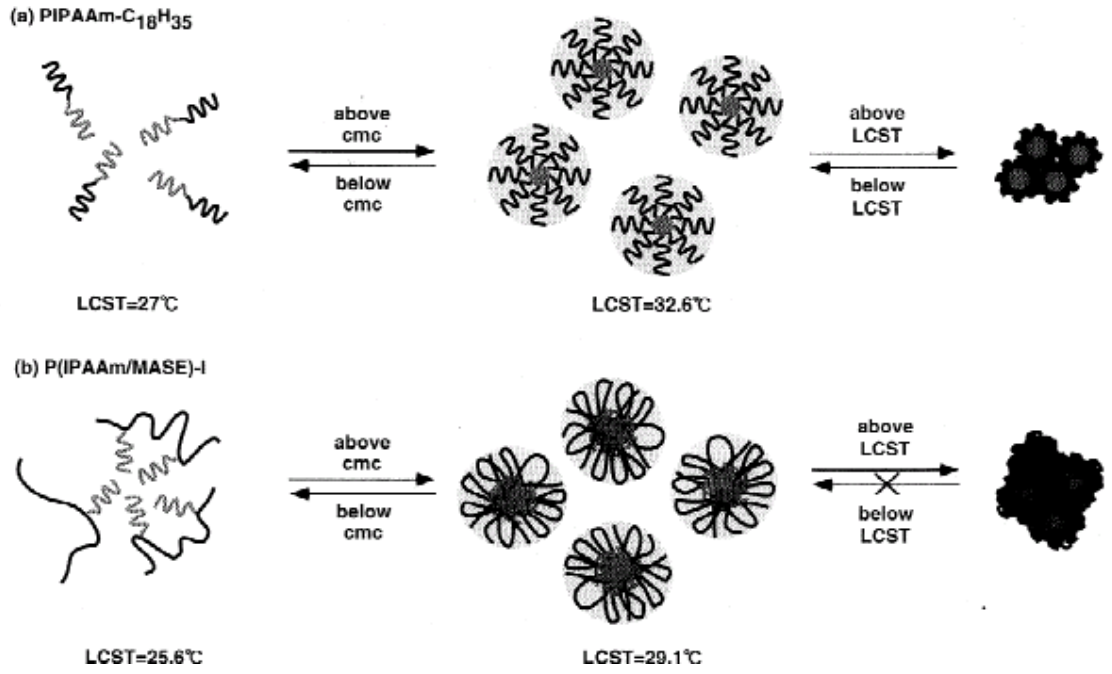


Figure 16 : Exemple de micelles obtenues avec un polymère thermoassociatif de poly(N-isopropylacrylamide) et d'un tensioactif. La cmc représente la concentration critique micellaire au dessus de laquelle le tensioactif forme des micelles. La LCST représente, quant à elle, la température inférieure de démixtion du polymère thermoassociatif [34].

- Interfaces modifiés : Des interfaces polymères, métalliques ou avec des particules peuvent aussi être fonctionnalisées avec les polymères adaptatifs. Le but serait d'avoir des systèmes réactifs grâce des fonctions de surface qui passent d'hydrophile à hydrophobe suivant le stimulus appliqué.
- Solutions conjugués : Les polymères adaptatifs peuvent aussi être utilisés pour réaliser des relargages contrôlés de molécules actives par des changements hydrophiles / hydrophobes de la chaîne de polymère.

Le but de ma thèse, étant de trouver un nouveau superplastifiant faisant varier de manière drastique les propriétés rhéologiques, le choix d'un système présentant une transition sol-gel réversible paraissait le plus approprié (hydrogel réversible) afin d'avoir une transition importante en viscosité.

Les polymères sensibles au champ électrique ou magnétique sont des gels réticulés qui présentent des transitions de gonflement / dégonflement du gel. Cette forme de polymères adaptatifs est moins intéressante pour l'application que nous souhaitons réaliser. La suite de ce paragraphe va donc présenter les deux grandes familles de polymères adaptatifs : celles des polymères sensibles au pH et celles des polymères thermoassociatifs.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

a) Polymères sensibles au pH

Dans le cas des polymères sensibles au pH, des chaînes ionisables peuvent accepter et donner des protons en réponse au changement de pH. Les polymères contenant des groupements ionisables sur leur squelette sont des polyélectrolytes. Seuls les polyélectrolytes faibles (polyacides et polybases) réagissent avec le pH. Dans le cas des polyacides, les polymères les plus représentatifs sont les polycarboxylates (cf. Figure 17). Sur ces chaînes de polycarboxylates, apparaissent, à haut pH, des répulsions électrostatiques entre les chaînes moléculaires.

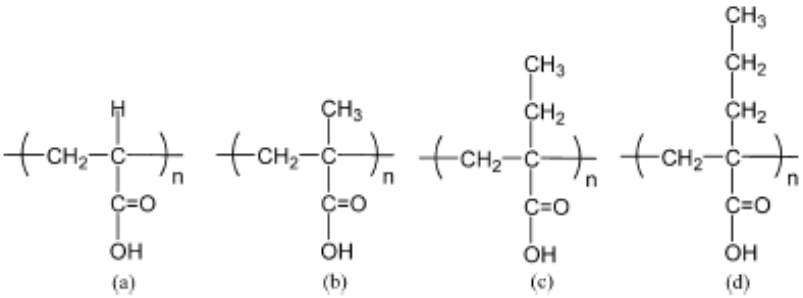


Figure 17 : Polyacides sensible au pH : (a) acide polyacrylique, (b) acide polyméthacrylique, (c) acide polyacrylique d'éthyle, (d) acide polyacrylique de propyle [31].

Des exemples de polybases faibles sensibles au pH sont représentés sur la figure 18. Des groupes de type amine (figure 18 (a) et (b)) permettent une protonation / déprotonation du polymère. Les groupements pyridine et imidazole (figure 18 (c) et (d)) présentent aussi une déprotonation au dessus d'une certaine valeur de pH.

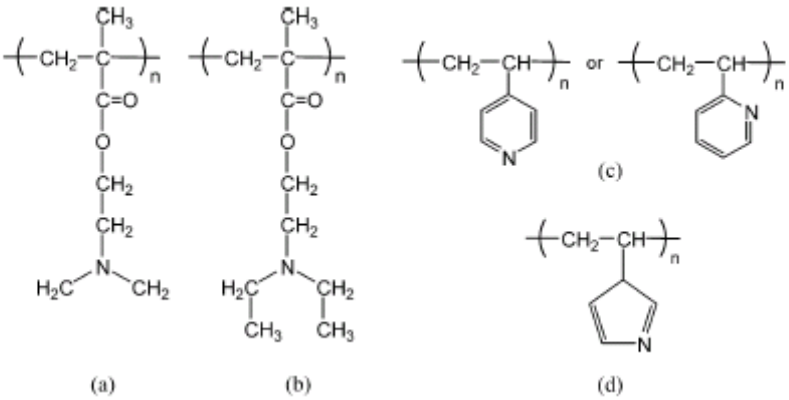


Figure 18 : Polybases sensibles au pH : (a) polyméthacrylate de N, N'-diméthylamino-2-éthyle, (b) polyméthacrylate de N, N'-diéthyl aminoéthyle), (c) polyvinylpyridine, (d) polyvinylimidazole [31].

Ces changements de charge du polymère peuvent être de plus couplé à un effet hydrophobe [35]. En effet, l'ajustement du pH critique pH* auquel apparaît la transition de phase du polymère peut être ajusté de deux façons :

- Soit en prenant des groupements ionisables ayant une valeur de pKa proche de celle du pH* voulu.
- Soit en incorporant des parties hydrophobes au sein du polymère pour changer la valeur de pH*.

La transition en pH est gouvernée par la balance entre les forces électrostatiques et les interactions hydrophobes. Ainsi, la présence de groupements hydrophobes dans des polyacides aura tendance à décaler la transition à plus haut pH [32]. Les groupements hydrophobes jouent alors le rôle de réticulations additionnelles ce qui interfèrent avec le gonflement du réseau. Dans le cas de polybases, les groupements hydrophobes entraînent un décalage à plus bas pH de la transition. La déprotonation du squelette est obtenue à des valeurs plus basses de pH. Certains hydrogels d'acide polyacrylique / poly(oxyde d'éthylène) sensibles au pH sont fonctionnalisés par des cyclodextrines à des fins thérapeutiques [36]. Le dégonflement du gel sous un certain pH permet le relargage des molécules actives.

b) Polymères sensibles à la température

Les polymères sensibles à la température, aussi appelé polymères thermoassociatifs, peuvent se décomposer en deux familles :

- Les polymères à température critique inférieure de démixtion (LCST),
- Les polymères à température critique supérieure de démixtion (UCST).

Ces polymères dans un solvant présentent la particularité d'être parfaitement miscible avec ce solvant en dessous (ou au dessus) d'une certaine température mais se séparent du solvant lorsqu'on franchit cette température critique (cf. Figure 19).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

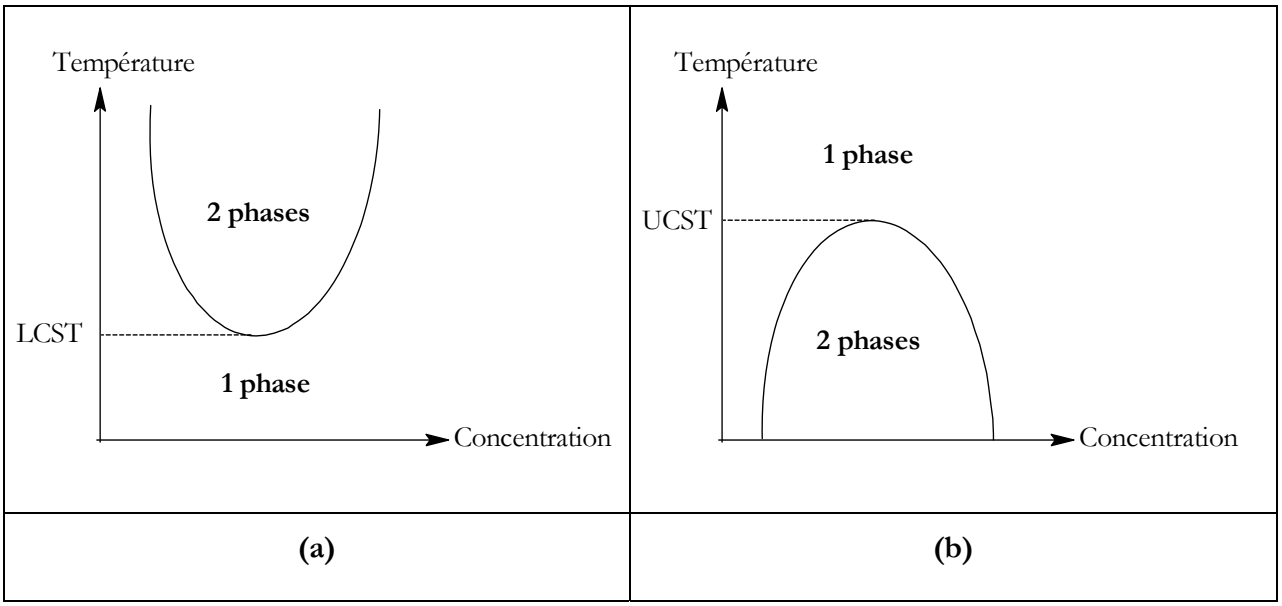


Figure 19 : Diagramme de phase en fonction de la température et de la concentration (a) d'un polymère à LCST, (b) d'un polymère à UCST.

Certains polymères thermoassociatifs peuvent aussi présenter deux températures critiques de démixtion : une inférieure (LCST) et une supérieure (UCST). C'est le cas du poly(oxyde d'éthylène) dans l'eau (UCST = -8°C, LCST = 103°C).

Polymères basés sur la LCST :

Le polymère thermoassociatif à LCST le plus connu est le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) et présente une température critique aux alentours de 32°C [31]. Il est très utilisé dans le domaine médical : meilleure délivrance de médicaments pour le traitement de tumeurs solides, couche de protection pour les médicaments, micelles pour une délivrance contrôlée de médicaments et surface d'attachement/ détachement de cellules [37]. Ce polymère est une base pour synthétiser d'autres polymères thermoassociatifs à LCST (cf. Figure 20(a)). En effet, le poly(N, N'-diéthylacrylamide) (cf. Figure 20(b)) est un autre polymère ayant des propriétés thermoassociatives similaires à celle du PNIPAAm. Cependant, ce polymère est beaucoup moins utilisé. De nouveaux polymères thermoassociatifs, à base de polyacrylamide, ont été synthétisés depuis peu. Ainsi, Gan et al. ont synthétisé des gels de poly(N-acryloyl-N'-propylpiperazine) (cf. Figure 20(f)). Ces gels présentent une LCST dans l'eau proche de celle du PNIPAAm. Cependant, ce nouveau polymère thermoassociatif réagit aussi à un autre stimulus : le pH. La LCST de ce polymère augmente fortement lorsque le pH en solution diminue. Une nouvelle macromolécule, dérivant aussi du polyacrylamide, active optiquement et sensible à la température a été synthétisée par Aoki et al. [38]. Ce polymère, le poly(N-

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

(L)-(1-hydroxyméthyle) propyleméthacrylamide), présente une température critique dépendante de la rampe de température effectuée. En effet, lors du chauffage du polymère, la solution devient turbide à 30°C. Cependant, lorsqu'on refroidit le polymère, cette turbidité n'apparaît qu'à 21°C. On observe donc une hystérésis en température.

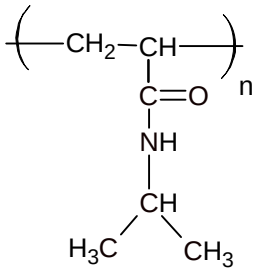
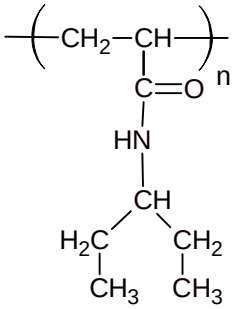
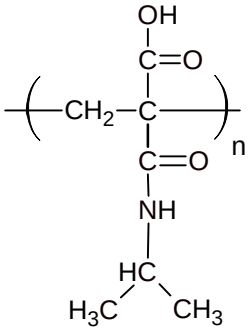
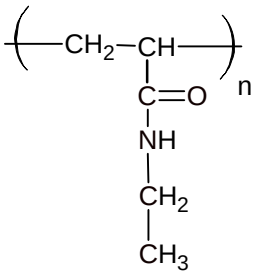
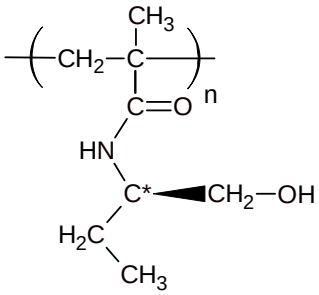
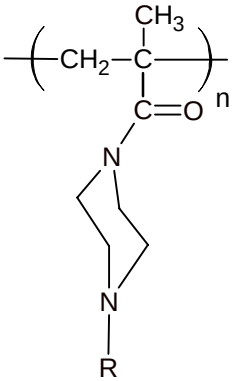
		
(a)	**(b)**	**(c)**
		
(d)	**(e)**	**(f)**

Figure 20 : Formules chimiques de poly(N-acrylamides) substitués présentant une LCST : (a) poly(N-isopropylacrylamide), (b) poly(N, N'-diéthylacrylamide), (c) poly(2-carboxyisopropylacrylamide), (d) poly(N-éthylacrylamide)(e) poly(N-(1-hydroxyméthyle) propyleméthacrylamide), (f) poly(N-acryloyl-N'-alkylpiperazine).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

D'autres polymères thermoassociatifs à LCST, n'appartenant pas à la famille des poly(N-acrylamides), existent :

- Le poly(N-vinylcaprolactame) est un polymère sensible à la température et biocompatible. Il est utilisé dans des applications cosmétiques (soins capillaires) et médicales (stabilisation de prothèses, délivrance contrôlée de médicaments) [37].
- Le poly(vinyle méthyle éther) est un polymère beaucoup moins utilisé mais présentant la particularité d'avoir un diagramme de phase bimodal (figure 21(c)) [39].
- Le poly(diméthyle aminoéthyle méthacrylate) très utilisé pour fonctionnaliser des surfaces présente aussi des propriétés thermoassociatives [40].
- De nouveaux polymères thermoassociatifs à LCST ont été synthétisés depuis peu, tel que le poly(N-vinyle butyle amide) [41].

Dans le tableau 4, les températures critiques de plusieurs polymères à LCST sont reportées.

Nom du polymère	Température critique (LCST)
Poly(N-éthylacrylamide)	82°C [42]
Poly(N-isopropylacrylamide)	31 -32°C [31], [43], [44]
Poly(N,N'-diethylacrylamide)	32°C [42]
Poly(N-isopropylméthacrylamide)	40°C [44]
Poly(2-carboxy-isopropylacrylamide)	32°C [31]
Poly(N-(1-hydroxyméthyle)propyleméthacrylamide)	21 – 30°C (Hysteresis) [38]
Poly(N-pipéridylméthacrylamide)	42°C [44]
Poly(N-acryloyl-N'-alkylpipérazine)	37°C [44]
Poly(N-vinyle caprolactame)	30 - 32°C [43],[37]
Poly(vinyle méthyle éther)	32 - 40°C [43]
Poly(N,N-diméthyle aminoéthyle méthacrylate)	50°C [40]

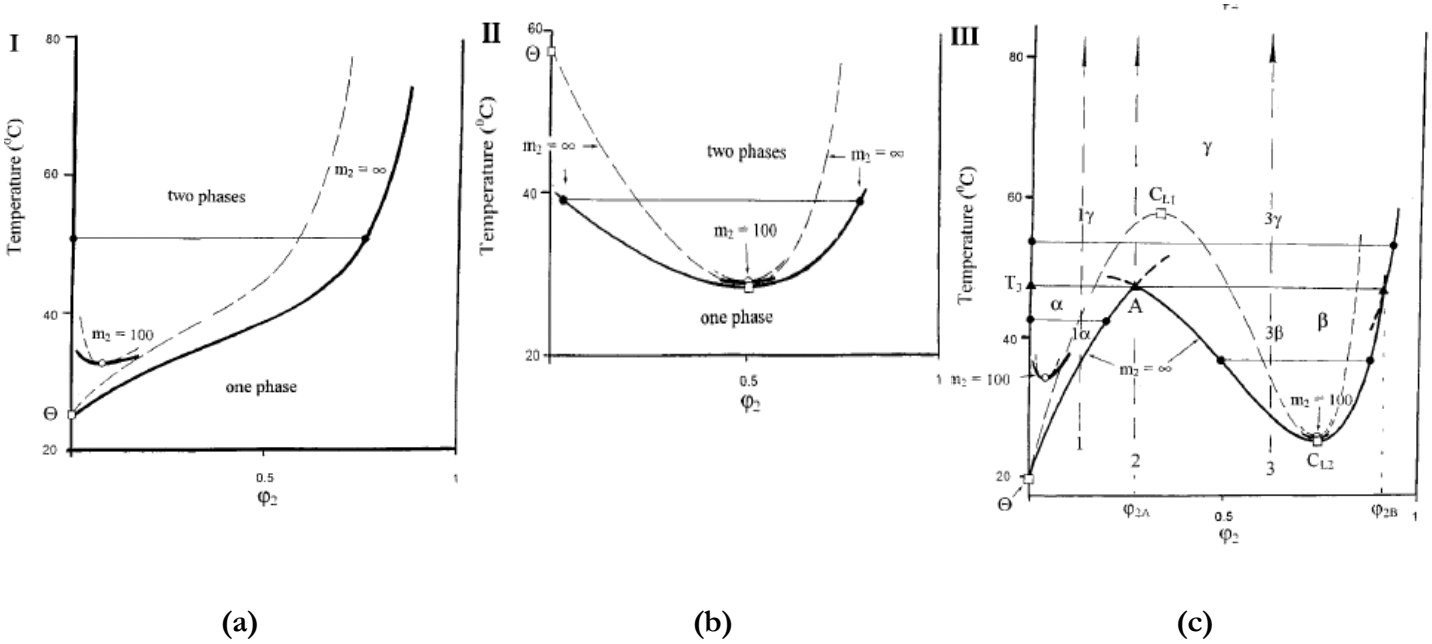
Tableau 4 : LCST de plusieurs polymères thermoassociatifs

Aseyev [43] a défini l'existence de trois catégories de polymères à LCST :

- Le type I correspond aux polymères dont la température critique apparaît à plus faible concentration de polymère lorsque la masse molaire du polymère augmente. Le poly(N-vinyl caprolactam) appartient à cette famille. Le diagramme de phase des polymères de type I est représenté sur la figure 21(a).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

- Le type II correspond aux polymères dont la masse molaire n'influe pas sur la concentration critique de démixtion. Un exemple de polymère de ce type est le PNIPAAm. Sur la figure 21 (b), le diagramme de phase des polymères de type II est représenté.
- Le type III représente les polymères ayant deux points critiques : le premier à basse concentration et le deuxième à haute concentration de polymère. Le poly(vinyle methyléther) a donc deux concentrations critiques. Le diagramme de phase bimodal de polymère de type III est visible sur la figure 21 (c).



(a) **(b)** **(c)**

Figure 21 : Diagrammes de phase (température en fonction de la concentration de polymère) caractéristiques des trois types de polymères LCST : (a) Type I, (b) Type II et (c) Type III [39].

<u>Polymères basés sur la balance hydrophile / hydrophobe</u>

Des copolymères blocs amphiphiles forment des micelles sensibles à la température. Au dessus d'une température critique, appelée température critique de gélification, ces copolymères forment des hydrogels réversibles. Il en est ainsi de copolymères de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de poly(oxyde de propylène) (POP) qui présentent une partie hydrophile (POE) et une partie hydrophobe (POP) (cf. Figure 22).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

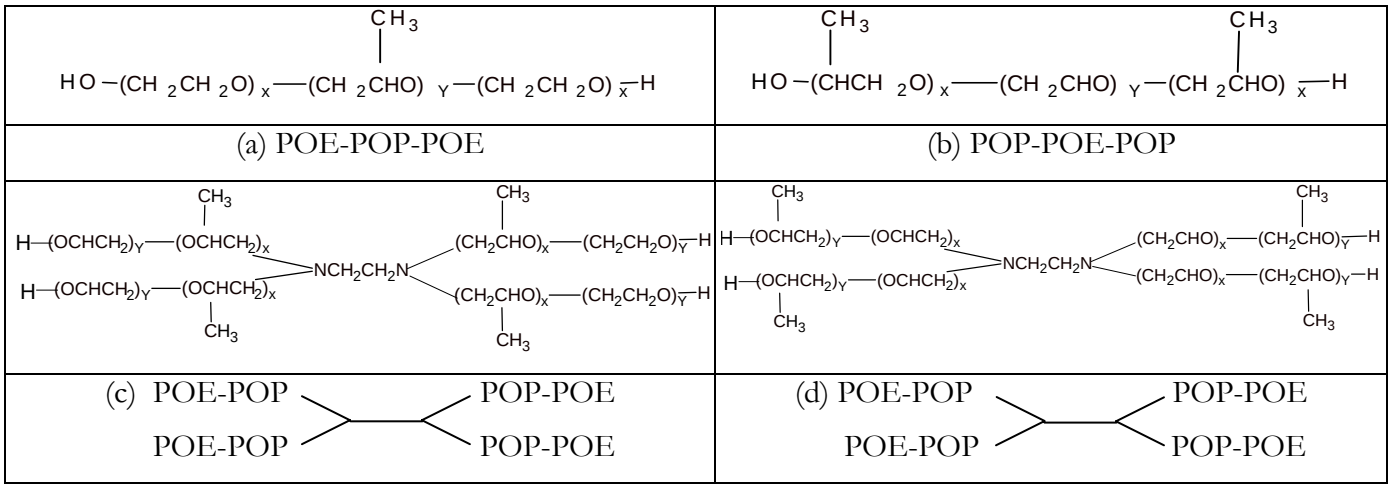


Figure 22 : Structures de copolymères blocs POE-POP utilisés dans le relargage de médicaments [45]

Plusieurs études ont été réalisées sur des triblocs POE-POP-POE, surnommés Pluronics [45], [46], [47], [48], [49]. Ces copolymères sont utilisés dans de nombreuses applications en tant que détergents, émulsifiants, lubrificateurs, agents moussants...

Un exemple de diagramme de phase de ces systèmes Pluronics est schématisé sur la figure 23. A forte concentration et/ou température élevée, les micelles s'associent et forment des phases cristallines lyotropes (cf. Figure 24). Zhang et al. [46] décrivent trois catégories de triblocs POE-POP-POE ayant trois diagrammes de phase différents : certains présentant une première phase cristalline cubique, d'autres lamellaires lorsqu'on augmente la concentration de copolymères à une température de 25°C. La troisième catégorie ne présente aucune phase cubique.

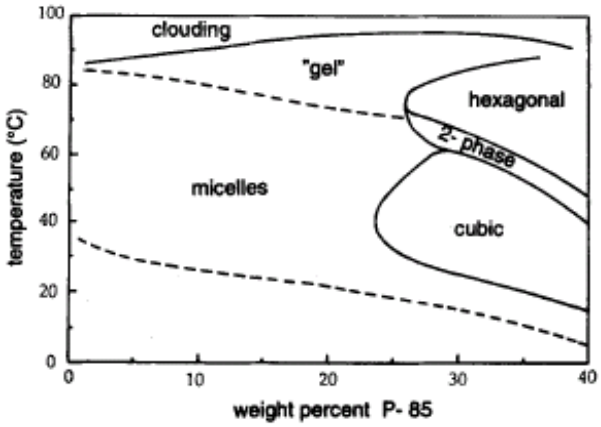


Figure 23 : Diagramme de phase schématique du pluronic P85 dans l'eau ($POE_{27}POP_{39}POE_{27}$). La ligne pointillée la plus basse indique les températures de transition micellaires. La ligne pointillée la plus haute représente la transition de micelles sphériques à des micelles de type bâtonnets, qui entraînent la formation d'un gel [49].

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

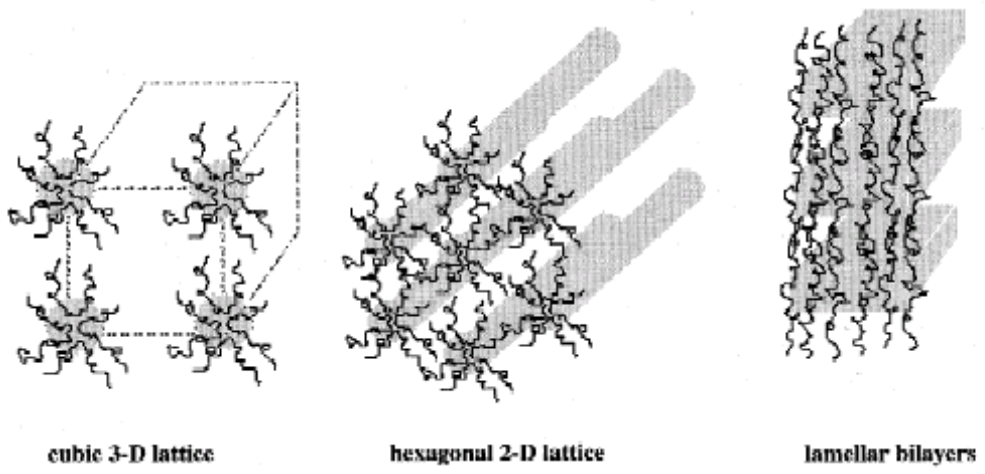


Figure 24 : Structures des phases cristallines dans des solutions de Pluronics concentrées [50].

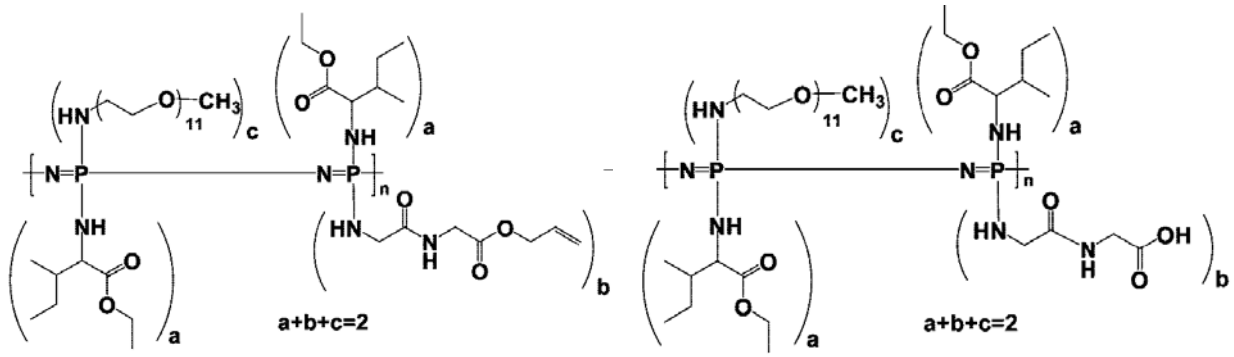
Les propriétés de micellisation de copos blocs POE-POP ont été étudiées en fluorescence par Holland et al. [48]. La formation d'agrégats (micelles) est dépendante de la concentration de copolymères. L'agrégation aura lieu à plus basse concentration lorsque le masse molaire de la partie hydrophobe (oxyde de propylène (OP)) augmente, lorsque la balance hydrophile / hydrophobe diminue ou lorsque la température augmente. La balance hydrophile / hydrophobe est changée en augmentant la proportion d'oxyde d'éthylène (OE) tout en gardant constant le masse molaire de OP. En augmentant le nombre d'OE, on augmente les interactions de type liaisons hydrogène avec l'eau. On augmente ainsi l'énergie du système ce qui entraîne un décalage de la concentration critique micellaire vers des plus hautes concentrations. De même, la température critique de démixtion varie très fortement en fonction de la proportion de parties hydrophobes et de parties hydrophiles [45]. Ainsi, le Pluronic L122, fortement « hydrophobe » ($OE_{12}OP_{67}OE_{12}$), à 1% en poids dans l'eau présente une température critique de 19°C. Les Pluronics F127, F108, F88 et F68 qui sont des copolymères à haute teneur en OE présentent des températures critiques supérieures à 100°C dans les mêmes conditions.

Le groupement POP des différents copolymères blocs POE-POP peut être remplacé par d'autres groupements hydrophobes : le poly(oxyde de butylène) (POB), l'acide poly(L-lactique) ou l'acide poly(DL-lactique-co-glycolique) [31]. Les copolymères POE-POB présentaient des concentrations critiques micellaires très basses en raison de la forte hydrophobicité du bloc POB.

L'introduction de deux chaînes latérales, une hydrophile et l'autre hydrophobe, permet aussi de réaliser une balance hydrophile / hydrophobe. Ainsi, les poly(organophosphazènes) portant des groupements hydrophiles de poly(éthylène glycol) et des groupements hydrophobes d'esters d'acides

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

aminés possèdent une température critique de démixtion. Cette température varie entre 50°C et 93°C en fonction du type d'esters d'acides aminés greffés et de la proportion de greffons poly(éthylène glycol) [51]. Des études récentes [52] ont été aussi faites sur des poly(organophosphazènes) greffés par des chaînes latérales hydrophiles de poly(éthylène glycol) et hydrophobes de dipeptides de glycylglycine (cf. Figure 25(b)). Un deuxième copolymère comportait un greffon non plus de dipeptide mais d'ester d'allyle de glycylglycine (cf. Figure 25(a)). Le premier copolymère permettait donc d'obtenir un poly(organophosphazène) acide. Le deuxième avait un comportement neutre. La température critique de ces deux types de polymères était différente. Ainsi le polymère neutre présentait, aux mêmes proportions de groupements hydrophobes, une température critique plus basse que le polymère acide.



(a) **(b)**

Figure 25 : Formule chimique du poly(organophosphazène) (a) neutre, (b) acide [52].

<u>Contrôle des propriétés des gels thermoassociatifs</u>

Les propriétés thermoassociatives de ces polymères peuvent être optimisées de plusieurs façons.

- Pour avoir des cinétiques de transition plus rapides :
  - Un polymère de type peigne peut être utilisé plutôt qu'un polymère linéaire. Ainsi un hydrogel de PNIPAAm de type peigne possède une transition de dégonflement plus rapide qu'un hydrogel de PNIPAAm linéaire [31] (cf. Figure 26(a) et(b)).
  - L'incorporation de partie hydrophile peut être employée pour former un copolymère avec le polymère thermoassociatif. Ainsi, Kaneko et al. [53] ont réalisé un copolymère statistique de NIPAAm avec de l'acide acrylique (AA) (cf. Figure 26(c)).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

- On peut effectuer un couplage des deux effets précédents. Des copolymères peigne de PNIPAAm et de POE (cf. Figure 26(d)) ont été synthétisés, permettant d'obtenir un dégonflement du gel de plus de 95% en moins de 10 minutes [53]. Des hydrogels de PNIPAAm non greffés mettent un mois pour dégonfler de 95%.

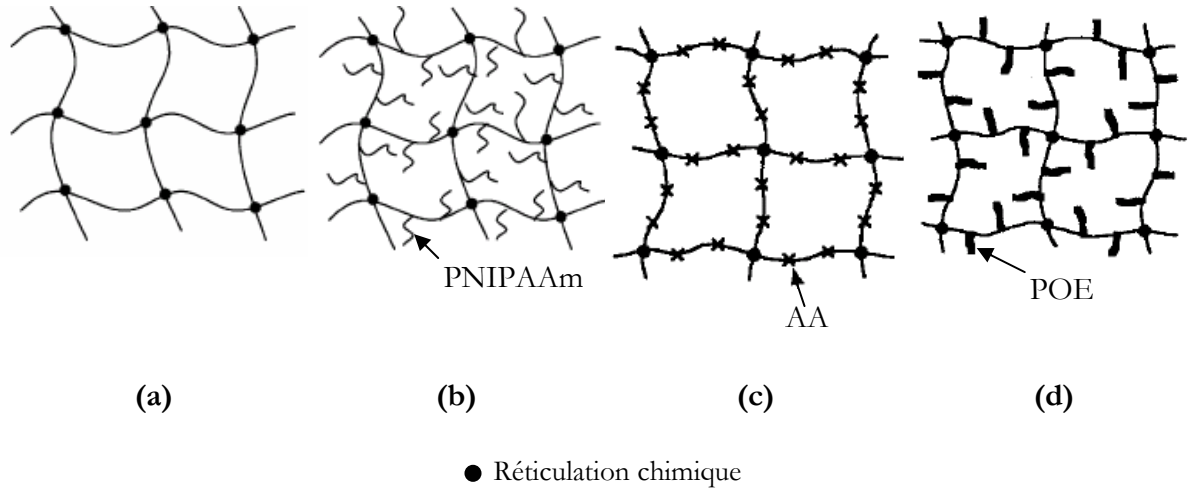


Figure 26 : Schématisation des différents réseaux formés avec du PNIPAAm : (a) PNIPAAm linéaire, (b) PNIPAAm peigne [31], (c) P(NIPAAm-co-Acide acrylique) [53], (d) PNIPAAm greffé POE [53].

- Pour contrôler la température critique de démixtion du système :
  - Des parties hydrophiles ou hydrophobes peuvent être ajoutées, comme il a été vu pour les poly(organophosphazènes). Lorsqu'on ajoute des parties hydrophiles, la LCST du système sera décalée vers les plus hautes températures. C'est le cas pour le P(NIPAAm-co-AA) ((cf. Figure 26(c)) et le PNIPAAm greffé POE (cf. Figure 26(d)). L'ajout de groupements hydrophobes entraîne, par contre, une diminution de la LCST.
  - Pour les copolymères amphiphiles, la balance entre partie hydrophile et partie hydrophobe permet aussi de faire fluctuer la température critique. Cela a été détaillé précédemment dans le cas des Pluronics.

c) Polymères répondant à plusieurs stimuli

Certains polymères adaptatifs présentent des réponses à plusieurs stimuli. Ainsi, Szczubialka et al. [54] ont réussi à synthétiser des gels de polymères réagissant avec quatre stimuli (UV, pH, force ionique,

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

température). Ils ont fabriqué des copolymères d'acide acrylique, de N-isopropylacrylamide (NIPAM) et de cinnamoyloxyethylacrylate. La LCST de ce polymère est gouvernée par le pourcentage de NIPAM, le pH et la force ionique. Le passage d'un polymère hydrophile à hydrophobe est déplacé avec le pH par protonation / déprotonation des groupes carboxyliques du polymère. Enfin, pour réussir à obtenir un gel, ils font une photoréticulation du polymère par les chromophores cinnamoyl. Cette réticulation est, elle aussi, dépendante du pH. Bag et al. [55] ont eux aussi synthétisé des gels pouvant répondre à plusieurs stimuli. Ces hydrogels terpolymère sont synthétisés à partir de monomères vinyliques (acrylate de sodium, N-isopropyl acrylamide, acrylamide), étant connus pour être influencés par le pH, le solvant, la température et le champ électrique. Dans leur étude, ces terpolymères présentaient bien un comportement en gonflement différent avec le pH et la nature du solvant mais aucun effet avec la température n'a été visible. Les poly(organophosphazènes) synthétisés par Ahn [52], représentés sur la figure 25, montrent aussi une sensibilité à l'environnement ionique et au pH. Ainsi, le polymère neutre aura une température critique de démixtion plus basse lorsqu'on ajoute un sel (NaCl ou NaI) ou que le pH augmente. L'effet inverse est constaté avec le polymère acide. Souvent, les polymères à LCST sont utilisés en chaînes latérales de polymère hydrophiles. L'agrégation des parties thermoassociatives au dessus de la température critique permet alors la formation de gel (cf. Figure 77)

(a) **(b)**

Figure 27 : (a) Exemple de structure de polymères thermoassociatifs, (b) Schématisation de la thermoassociation au dessus de la température critique [56].

Des copolymères combinant un squelette polyélectrolyte d'acide polyacrylique et des chaînes latérales greffées de PNIPAAm ont été étudiés [56], [57]. L'introduction de sel (K_2CO_3) induit

l'agrégation des greffons PNIPAAm ce qui apporte un effet épaississant en rhéologie. Ces copolymères sont donc sensibles à la température et à la force ionique.

En conclusion, ils existent plusieurs familles de polymères adaptatifs permettant d'obtenir des grandes variations de viscosité grâce à une transition solution-gel. Le ciment présentant un pH basique, les polymères sensibles au pH peuvent être une voie pour la synthèse de notre polymère. La réaction d'hydratation étant une réaction exothermique, l'augmentation de température obtenue ainsi pourrait aussi être utilisée pour activer un polymère thermoassociatif. Les polycarboxylates, utilisés comme superplastifiants, ont toutes les fonctionnalités d'un polymère sensible au pH. Ces polymères sont greffés avec des chaînes latérales. Certains superplastifiants polycarboxylates sont composés de chaînes latérales de POE, polymère présentant des propriétés thermoassociatives. Une étude, réalisée par Borget et al. [58], étudie la LCST de superplastifiants de type polyméthacrylate greffé POE. Dans l'eau, la température critique de démixtion de ces copolymères est beaucoup trop haute pour être facilement utilisable (de 110°C à 174°C). Cependant, en ajoutant un sel de sulfate de potassium, la température critique diminue de façon significative (entre 60°C et 81°C). La solution interstitielle du ciment, étant riche en ions Ca^{2+} et OH^{-}, nous pouvons espérer un effet similaire dans les pâtes de ciment. La température critique de ces superplastifiants reste cependant encore très haute pour pouvoir l'utiliser dans des applications cimentières proches de la température ambiante. Nous avons donc fait le choix de prendre un polymère ayant un squelette hydrophile d'acide polyméthacrylique et des greffons de copolymères statistiques de POE-POP. Le fait d'ajouter des unités de POP devrait permettre d'abaisser la température critique du polymère dans une gamme de température proche de la température ambiante, grâce à leur effet hydrophobe à température ambiante.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

PARTIE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

La technique de greffage des polymères thermoassociatifs ainsi que la synthèse de particules monodisperses de silice seront présentées dans ce chapitre. Après la synthèse et la caractérisation de ces différents matériaux, les méthodes de mesures choisies pour l'étude des échantillons seront détaillées. Ainsi, pour étudier le comportement des différentes suspensions, la rhéologie a été utilisée. Enfin, pour comprendre plus en détail les données rhéologiques obtenues, l'adsorption du polymère sur ces particules minérales a été examinée par des mesures de carbone organique total (COT).

1. Description du ciment utilisé

Le ciment utilisé pendant toute l'étude est un CEM I 52.5N d'Italcementi Group. Cela correspond à un ciment Portland de résistance minimale à 28 jours de 52.5 MPa de résistance à 2 jours normale. Une analyse chimique de ce ciment a été effectuée. Les résultats obtenus pour ce ciment sont présentés dans le tableau 5.

Elément	Pourcentage (%)
CaO	63.29%
SiO_2	20.23%
Al_2O_3	4.52%
MgO	4.2%
Fe_2O_3	2.23%
Alcalins	0.85%
Sulfates	2.9%

Tableau 5 : Composition chimique du ciment utilisé

Les caractéristiques physiques du ciment ont été aussi étudiées. La densité du ciment est donc de 3.19 et sa surface spécifique mesurée en Blaine est de 3540 cm^2/g. Une étude de la granulométrie du ciment a aussi été effectuée (cf. Figure 28).

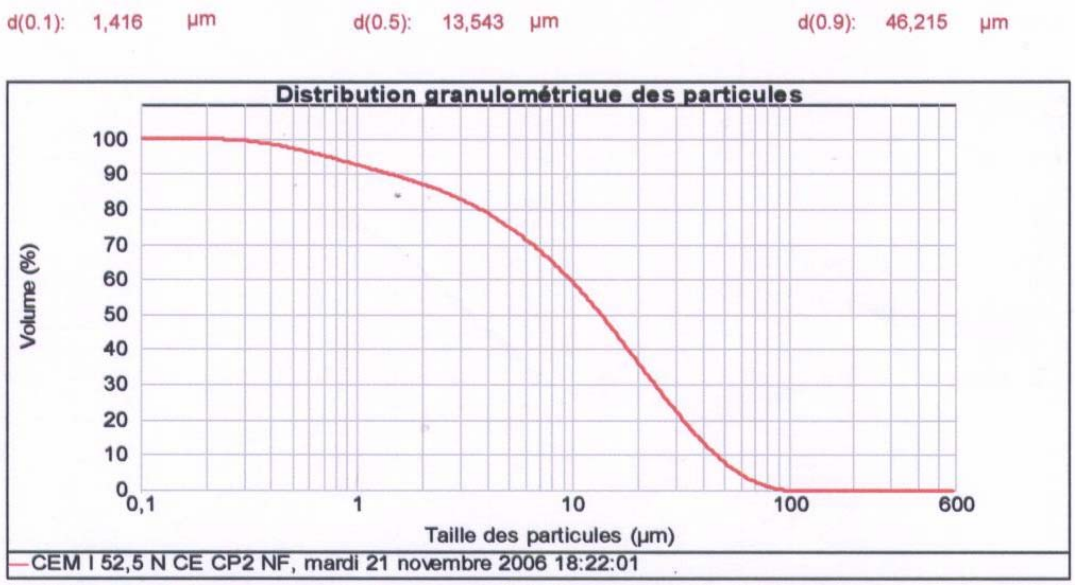


Figure 28 : Distribution granulométrique du ciment CEM I 52.5N

d(0.1) correspond au diamètre au dessous duquel nous trouvons 10% des particules. d(0.5) est le diamètre moyen en nombre des particules. d(0.9) correspond au diamètre au dessous duquel nous trouvons 90% des particules. Le diamètre moyen est donc de 13.5 µm.

2. Description du quartz utilisé

Pour choisir le quartz, la courbe de granulométrie du ciment a été utilisée. La poudre de quartz choisie a été le quartz E400 de chez Sifraco dont la courbe granulométrique est représentée sur la figure 29.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

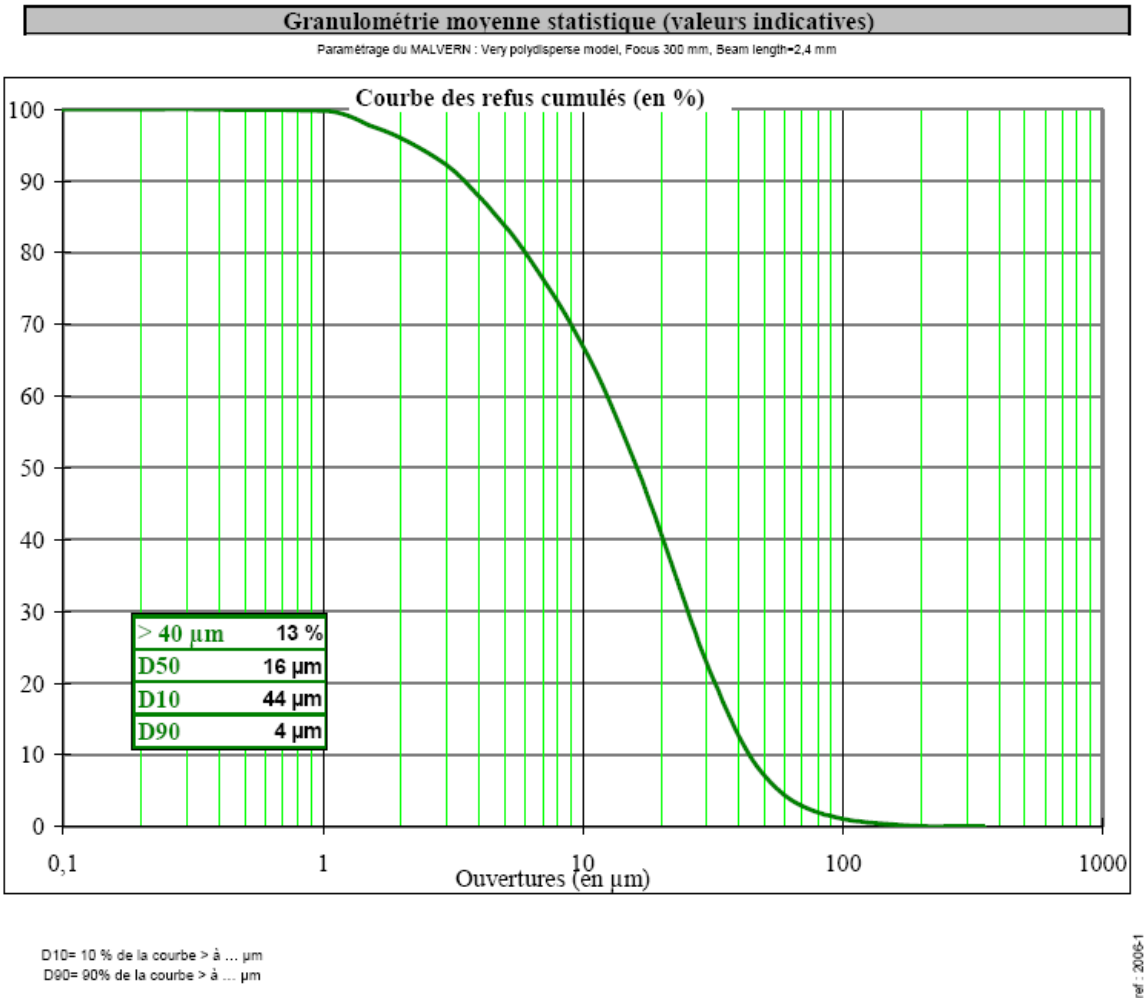


Figure 29 : Courbe granulométrique du quartz broyé E400 de Sifraco

Le diamètre moyen en nombre des particules de quartz est de 16 µm. Cette valeur est donc voisine de celle obtenue pour le ciment. La distribution granulométrique du quartz broyé est aussi proche de celle du ciment CEM I.

Certaines caractéristiques physiques ont aussi été examinées. Ainsi, la densité du quartz est de 2.65 et la surface spécifique Malvern est de 4700 cm^2/g.

Les surfaces spécifiques seront réévaluées, aussi bien dans le cas du ciment que dans celui du quartz, par des mesures BET (Brunauer, Emmett et Teller).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

3. *Synthèse des polymères*

Le choix du polymère s'est porté sur une structure peigne constituée d'un squelette hydrophile d'acide polyméthacrylique et de greffons latéraux à base de copolymère de poly(oxyde d'éthylène) et poly(oxyde de propylène) (POE / POP). Deux types de greffons sont utilisés : un copolymère majoritairement composé de POP (POPm) et un copolymère majoritairement composé de POE (POEm).

3.1 Caractérisation des produits utilisés pour la synthèse

Les caractéristiques des différents produits employés au cours des synthèses sont résumées dans le tableau 6.

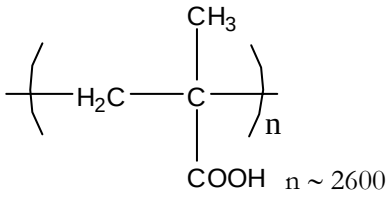
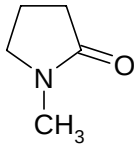
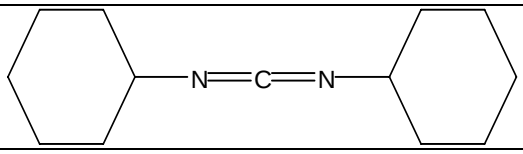
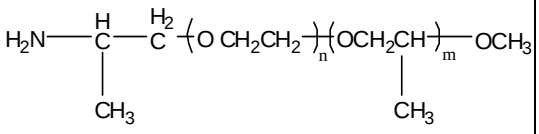
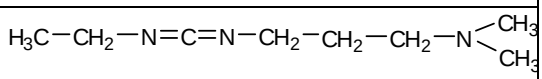
Nom du produit	Rôle	Provenance et caractéristique fournisseur	Abréviation utilisée	Structure semi-développée
Acide polyméthacrylique	Squelette hydrophile	Sp² M_w=150000g/mol	PMAA	 n ~ 2600
N-méthyl-2-pyrrolidone	Solvant aprotique	SDS M=99 g/mol	NMP	
dicyclohexylcarbodiimide	Agent de couplage	Aldrich M=206 g/mol	DCCI	
Copolymère aminé de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et poly(oxyde de propylène) (POP)	Greffons LCST	Hunstman M_w=2000g/mol	POE majoritaire : POEm POP majoritaire : POPm	 POPm : n = 6 ; m = 29 POEm : n = 31 ; m = 10
N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) Carbodiimide hydrochloride	Agent de couplage	Acros	EDC	 + HCl

Tableau 6 : Définition des produits utilisés lors de la synthèse

L'acide polyméthacrylique et les copolymères de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(oxyde de propylène) utilisés pour le greffage ont été étudiés en chromatographie d'exclusion stérique aussi appelée chromatographie sur gel perméable (GPC). L'acide polyméthacrylique, passé sous forme basique, est soluble dans une solution aqueuse de nitrate de lithium ($LiNO_3$). Ce polymère ainsi que le POEm ont été analysé dans un éluant de $LiNO_3$ à 0.5 M. Pour le POPm, l'éluant utilisé était du tétrahydrofuranne (THF).

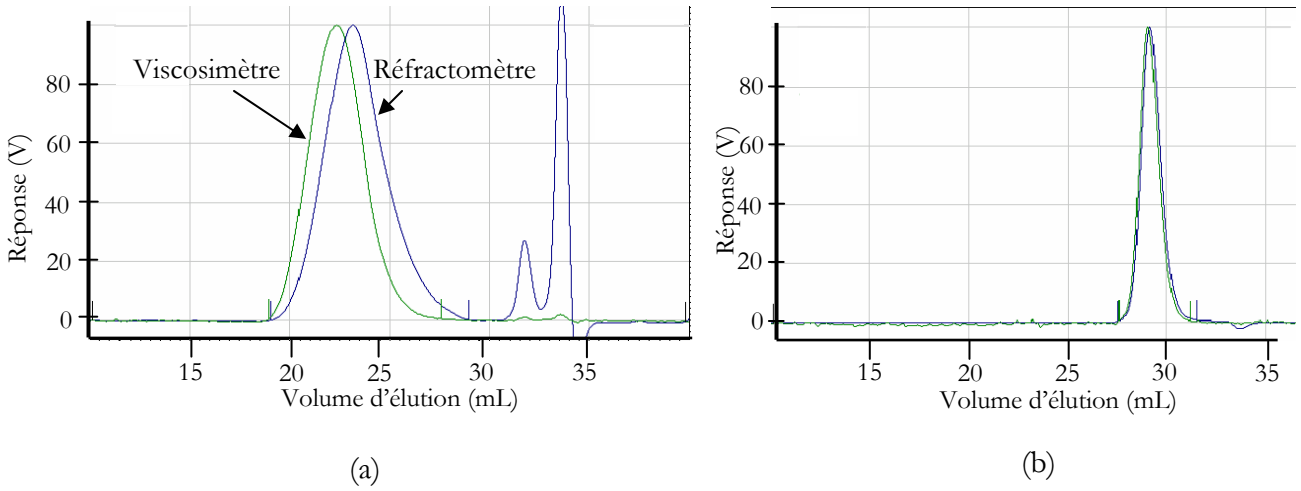


Figure 30 : (a) Chromatogramme du polyméthacrylate de sodium (b) Chromatogramme du POEm.

Dans le cas du polyméthacrylate de méthyle, deux pics supplémentaires sont visibles sur le chromatogramme. Le pic ayant le plus grand volume d'élution correspond à la soude. L'autre pic est un reste d'acide acrylique. Pour enlever ces résidus de monomère, le polymère a été dialysé avant chaque synthèse. Le spectre obtenu après dialyse du polyméthacrylate de sodium est représenté sur la figure 31.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

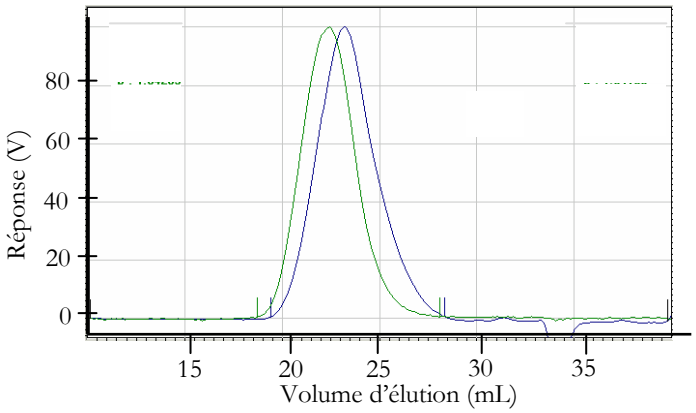


Figure 31 : Chromatogramme du polyméthacrylate de sodium après dialyse.

En ce qui concerne le POPm, les valeurs de masse obtenues en GPC étaient vraiment très supérieures aux valeurs attendues (12900 g/mol au lieu de 2000g/mol). Le polymère a une masse trop faible pour être détecté de manière précise. Pour déterminer la masse molaire de ce polymère, des mesures par RMN ont été réalisées par la suite.

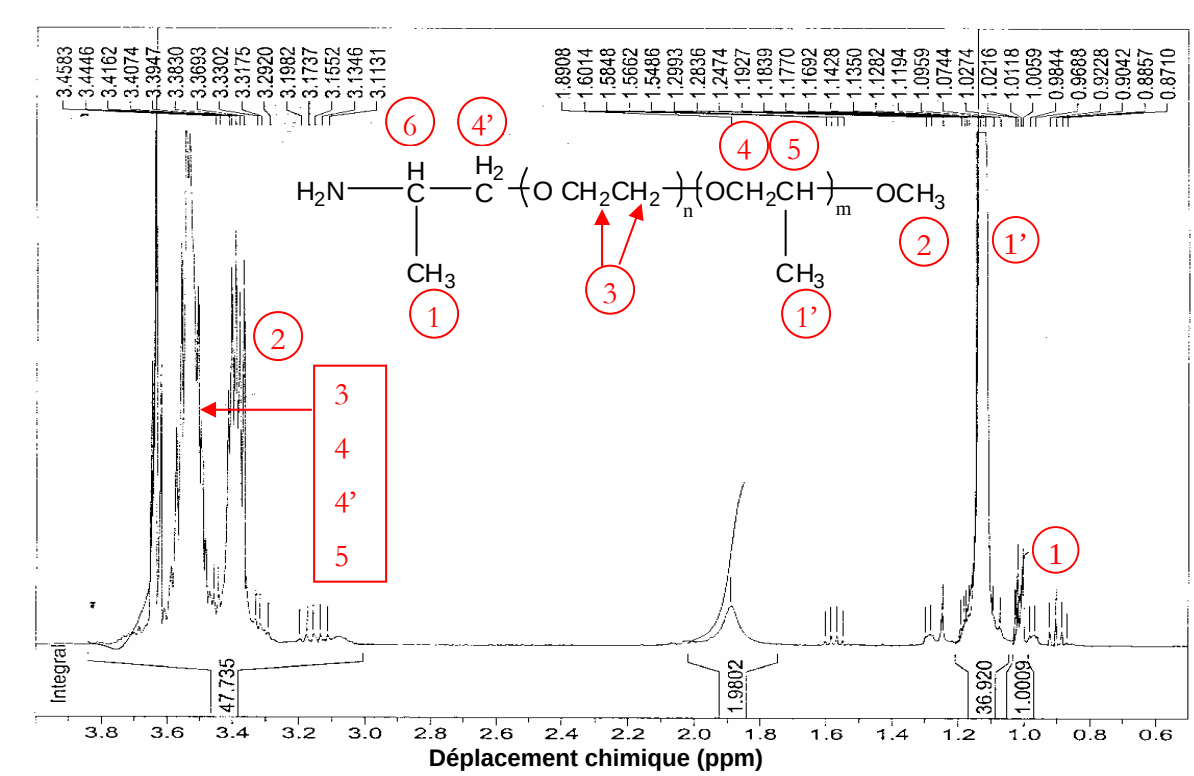


Figure 32 : Spectre RMN du copolymère majoritairement composé de poly(oxyde de propylène).

A partir des intégrations des pics, la formule chimique exacte du polymère peut être déterminée. Ainsi, à partir du spectre précédent, les valeurs trouvées pour les coefficients m et n sont 36,89 et 6,6.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

La masse molaire en nombre obtenue dans ce cas est de 2515 g/mol. L'autre copolymère a aussi été passé en RMN pour confirmer les valeurs obtenues en chromatographie.

Les caractéristiques des différents polymères sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Nature du polymère	Masse molaire moyenne en nombre M_n (g/mol)	Masse molaire moyenne en poids M_w (g/mol)	Masse moyenne viscosimétrique à 25°C (g/mol)	Indice de polymolécularité $I = M_w/M_n$	M_n mesurée en RMN (g/mol)
Polyméthacrylate de méthyle dialysé	78458	224898	58524	2.87	
POEm	1103	1324	322	1.2	1750
POPm					2515

Tableau 7 : Caractéristiques des polymères avant synthèse.

La masse molaire moyenne en poids trouvée en GPC pour le polyméthacrylate de méthyle est plus élevée que celle donnée par le fournisseur. Dans le cas du POEm, les deux masses mesurées sont proches de la valeur donnée par le fournisseur.

3.2 Mécanisme de greffage des copolymères POEm et POPm sur le PMAA.

Pour détailler le mécanisme de greffage sur le squelette hydrophile d'acide polyméthacrylique, le copolymère POPm a été choisi. La réaction des amines avec les acides carboxyliques dans un solvant aprotique (NMP), en présence de DCCI comme agent de couplage, est utilisée pour la modification de l'acide polyacrylique [59-61]. La consommation de DCCI conduit à la formation de dicyclohexylurée (DCU). La réaction de greffage du copolymère POPm sur l'acide polyméthacrylique est détaillée sur la figure 33.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

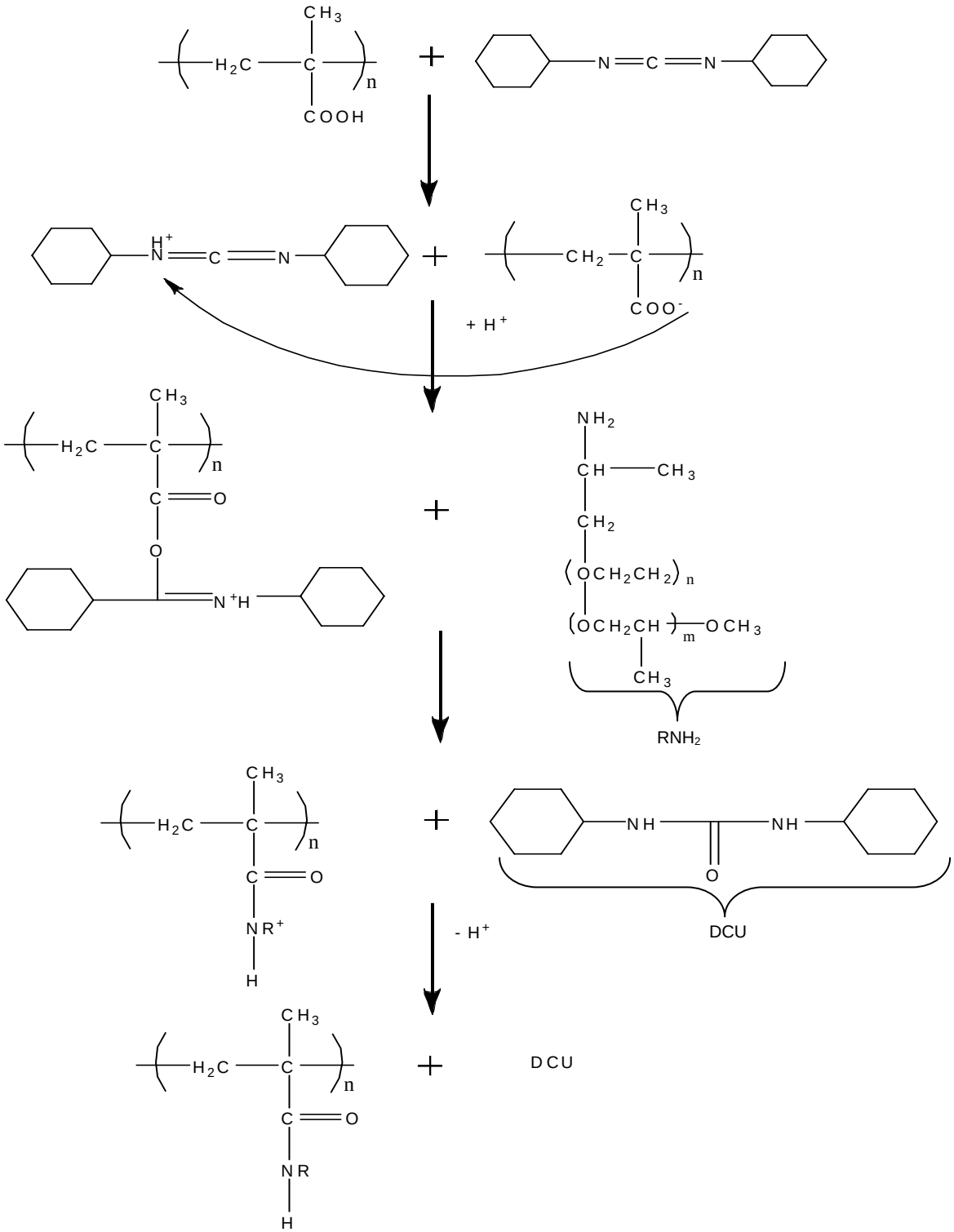


Figure 33 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de greffage.

Les synthèses ont été réalisées pour obtenir différents taux de greffage (3.5%, 10%...). Pour le polymère POEm[56], le greffage a été effectué dans l'eau à 50°C. Dans le cas du greffage du POPm, la synthèse a été réalisée dans la NMP car le copolymère POPm n'est pas soluble dans l'eau dans la gamme de températures utilisée. L'agent de couplage (EDC ou DCCI) doit être mis en excès pour augmenter de manière sensible le rendement du greffage.

Mode opératoire : Synthèse du PMAA greffé à 3.4% avec le copolymère POPm.
5 g d'acide polyméthacrylique sont dissous dans 250 mL de NMP dans un bain thermostaté à 110°C.
4 g du copolymère POPm/POEm sont aussi dissous auparavant dans 30mL de NMP.
0.7 g de DCCI sont préalablement dissous dans 20 mL de NMP.

Les réactifs sont mélangés et chauffés à 100°C pendant 8H.
Une fois la synthèse terminée, le ballon est mis dans la glace pour faire précipiter la DCCI. On filtre ensuite pour enlever les résidus d'agent de couplage. Deux moles de soude par fonction acide sont ensuite ajoutées pour neutraliser les fonctions OH de l'acide polyméthacrylique en fonctions ONa. Un précipité est alors obtenu dans la NMP. La solution est lavée plusieurs fois à la soude. Le polymère est ensuite séché sous cloche à vide. Il est ensuite dissous dans l'eau milli-Q puis filtré pour éliminer le copolymère non greffé. L'ultrafiltration tangentielle permet de purifier le polymère des restes de NMP, de DCCI et de la soude. Le polymère est séché par lyophilisation.

Après la synthèse, le polymère est caractérisé en résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton.

3.3 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton de l'acide polyméthacrylique greffé.

Pour connaître le taux de greffage et le rendement exact du greffage du copolymère sur l'acide polyméthacrylique, nous devons l'examiner en RMN du proton une fois la purification terminée. Un exemple de spectre obtenu est représenté ci-après.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

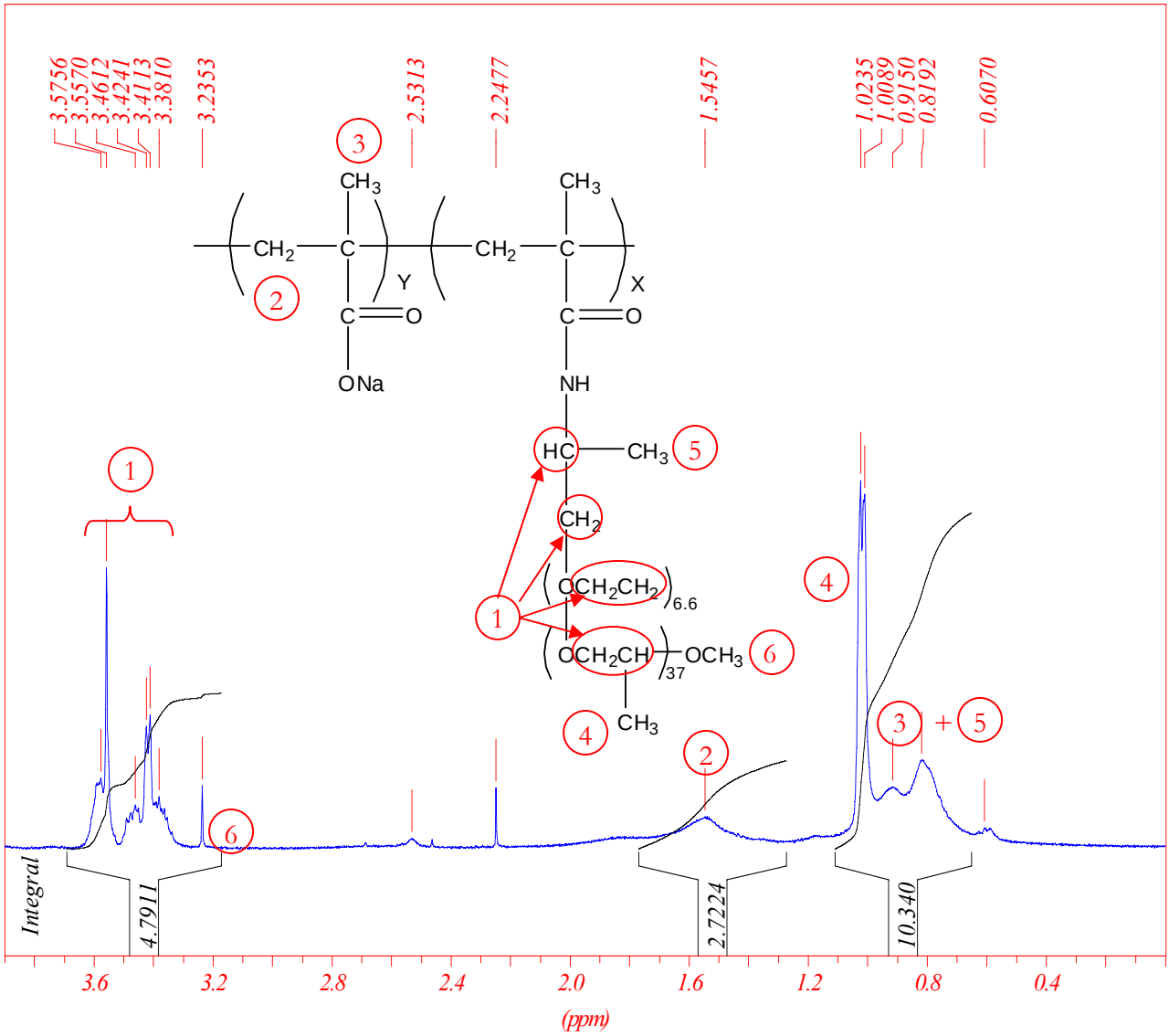


Figure 34 : Spectre RMN proton de l'acide polyméthacrylique greffé avec le copolymère majoritaire POP.

A partir des intégrations des pics, le pourcentage de polymère greffé peut être calculé. Ainsi, pour le spectre précédent, le copolymère POPm a été greffé à 1.5% sur le squelette hydrophile. Le taux de greffage théorique attendu était de 3.4% molaire. Le rendement de la réaction est donc de 44%.

Les polymères greffés ont tous été caractérisés par RMN pour connaître leur taux de greffage en copolymère.

Nom du polymère synthétisé	Copolymère utilisé	Taux de greffage (molaire)	Rendement de la réaction
PMAA-POEmG3.5	POEm	3.5%	86.5%
PMAA-POPmG1.3	POPm	1.3%	32%
PMAA-POPmG1.5	POPm	1.5%	44%
PMAA-POPmG1.9	POPm	1.9%	46%
PMAA-POPmG2.5	POPm	2.5%	61%
PMAA-POPmG6	POPm	6%	60%
PMAA-POPmG10	POPm	10%	100%

Tableau 8 : Caractéristiques des polymères obtenus après synthèse.

En conclusion, sept types de polymères ont été synthétisés avec deux greffons différents (POPm et POEm) et plusieurs taux de greffage.

4. Synthèse de particules de silice monodisperses.

4.1 Principes généraux et types de synthèses de particules de silice.

Toutes les synthèses de particules de silice que nous avons effectuées sont basées sur les réactions d'hydrolyse et de condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en présence d'eau et d'un catalyseur (acide ou base).

Réaction d'hydrolyse :

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \xrightarrow{+\ \text{catalyseur}} Si(OC_2H_5)_3OH + C_2H_5OH \xrightarrow{+\ H_2O\ +\ \text{catalyseur}} Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow Si(OH)_4$$

Condensation :

$$2\ Si(OC_2H_5)_3OH \longrightarrow (H_5C_2O)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OC_2H_5)_3 + H_2O\ldots \longrightarrow SiO_2$$

ou $2\ Si(OH)_4 \longrightarrow 2\ SiO_2 + 4\ H_2O$

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

La synthèse dite "de Stöber" en milieu basique, qui a servi de point de départ à de nombreuses variantes, sera d'abord présentée. Les méthodes de croissance contrôlée sur les particules synthétisées par la méthode Stöber seront ensuite détaillées. Enfin, la synthèse en émulsion basique, variante de la méthode de Stöber, utilisée pour fabriquer les silices de ce travail, sera expliquée.
D'autres types de synthèse existent tel que la synthèse en émulsion acide. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des particules correspondant aux critères de l'étude.

a) Synthèse Stöber en milieu basique

Stöber et al. [62] ont mis au point une technique de formation de silice par réaction du tétraéthylorthosilicate (TEOS) avec de l'eau et de l'ammoniaque, dans un milieu alcoolique. Pendant l'hydrolyse du TEOS, l'acide orthosilicique incolore $Si(OH)_4$ se forme. Lorsque la solution est saturée en acide orthosilicique, celui-ci se condense sous forme de particules sphériques monodisperses de silice. Sauf pour les faibles concentrations, la taille finale des particules est obtenue en 15 minutes. Pour éviter la formation d'une deuxième population de particules, la synthèse doit être effectué dans des conditions isothermes et avec une agitation régulière.

Dans ce mélange, les concentrations d'eau et d'ammoniaque par rapport à la proportion de TEOS déterminent le diamètre final des particules de silice. L'équation proposée par Bogush, Tracy et Zukoski [63] qui calculent le diamètre final à 25°C est donnée ci-dessous :

$$d = A\,[H_2O]^2 \exp\left(-B\,[H_2O]^{0.5}\right) \qquad (2.1)$$

Avec $A = [TEOS]^{0.5}\,(82 - 151[NH_3] + 1200[NH_3]^2 - 366\,[NH_3]^3)$

$B = 1.05 + 0.523\,[NH_3] - 0.128\,[NH_3]^2$

Cette équation est valable pour les concentrations en eau, ammoniaque et TEOS suivantes :

$$[TEOS] = 0.1\text{-}0.5 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = 0.5\text{-}3 \text{ mol/L}$$

$$[H_2O] = 0.5\text{-}17 \text{ mol/L}$$

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Le diamètre maximal obtenu par ce type de synthèse est de l'ordre du micromètre pour des concentrations en eau d'environ 6 mol/L et lorsque le mélange est saturé en ammoniaque [64]. Cependant pour des concentrations hautes en ammoniaque et en TEOS, la distribution de taille des particules devient plus polydisperse.

Les particules obtenues par cette méthode sont globalement monodisperses avec une densité faible de l'ordre de 1.78-1.86 g/cm^3. Cela correspond à une porosité importante comprise entre 11 et 15%. De plus, la fraction massique des particules est de l'ordre de 3%, ce qui est faible. Si on accroît la concentration en TEOS, pour augmenter la fraction en solide, les particules deviennent polydisperses.

Pour améliorer cette fraction et pour obtenir des particules monodisperses de taille plus importantes, des techniques de croissance contrôlée ont été utilisées.

b) Processus de croissance contrôlée des particules.

La croissance a lieu à partir des particules nucléées lors de la synthèse. Pour permettre aux particules de croître, nous devons rajouter au fur et à mesure du temps du TEOS afin de garder constante la concentration en acide orthosilicique au sein du milieu (cf. Figure 35). Cependant, nous ne devons pas dépasser une concentration critique car cela engendrerait une deuxième nucléation. Pour éviter ce problème, le mélange eau/éthanol/ammoniaque est ajouté à un ratio molaire de 2 pour 1 par rapport au TEOS.

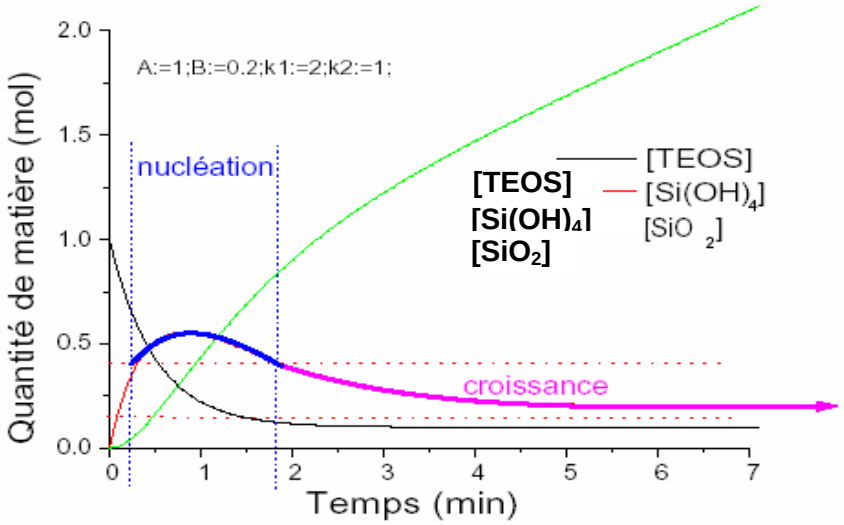


Figure 35 : Evolution des différentes concentrations au cours de la croissance (9).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Bogush et al. [63], Unger et al. [65] se sont intéressés à ce phénomène de croissance. Ils ont trouvé que la quantité de TEOS à rajouter pour avoir le diamètre final voulu peut être calculée à partir de l'équation [66] :

$$d/d_0 = (V/V_0)^{1/3} = (n/n_0)^{1/3} \qquad (2.2)$$

Avec d : diamètre final des particules de silice

d_0 : diamètre initial obtenu en fin de nucléation

V_0 : Volume de TEOS utilisé pour produire la nucléation

n_0 : quantité de matière de TEOS utilisé pour produire la nucléation

V : Volume de TEOS rajouté lors de la croissance

n : quantité de matière de TEOS rajouté lors de la croissance

Une précaution importante pour le bon déroulement de la croissance est de faire des ajouts de TEOS très lents pour éviter toute nouvelle nucléation.

Grâce à la croissance contrôlée, la suspension de silice obtenue a alors une fraction massique de l'ordre de 10%. Les particules obtenues ont, grâce à cette technique, des tailles plus importantes et des distributions de taille plus étroites.

En effet, les petites particules grossissent plus vite que les grosses particules. La croissance des particules a lieu par un mécanisme d'agrégation. La monodispersité est obtenue par le fait que deux particules de même taille ont une probabilité d'agrégation qui diminue lorsque leurs tailles augmentent. Les plus grosses particules arrêtent d'interagir entre elles et grossissent à travers les petites particules fraîchement formées.

Le problème principal de cette technique est que pour obtenir des particules de quelques micromètres, cela nécessite plus de 100 injections de TEOS. Cela peut prendre donc plusieurs jours, voire plusieurs semaines car le TEOS doit être ajouté de façon très lente. De plus, la porosité de la solution après croissance dépend fortement de la porosité de la solution initiale avant croissance.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

c) Synthèse en émulsion basique.

Cette synthèse est basée sur l'insolubilité du TEOS en solution aqueuse [17]. C'est la variante de la méthode de Stöber utilisée dans ce travail. Des microgouttes de TEOS sont injectées dans un milieu eau/éthanol/ ammoniaque en excès. Les gouttes s'hydrolysent peu à peu et forment ainsi des particules de silice sphériques, monodisperses et non poreuses. Leur diamètre final est de l'ordre de 1µm. Ce type de synthèse est détaillé dans l'US Patent 4,983,369 [66]. La vitesse d'agitation du mélange est aussi un facteur déterminant pour obtenir une taille de particules satisfaisantes. En effet, des gouttes trop grosses entraînent la formation d'agrégats en solution, voire de prise en masse. Si les gouttes sont trop fines, l'hydrolyse sera trop rapide et les particules obtenues seront trop petites. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir facilement des particules de plus de 1µm. Nous avons donc été amené à effectuer une croissance contrôlée des particules après cette synthèse.

4.2 Partie expérimentale.

a) Synthèse de particules :

Les proportions de réactifs à utiliser ont été choisies à partir de la technique de Barder [66]. A partir de ces concentrations, nous avons calculé les volumes nécessaires pour réaliser la synthèse. Pour un volume total de solution de 500mL, les volumes déterminés sont les suivants :

$V_{TEOS} = 167$ mL
$V_{NH3\ (à\ 25\%)} = 79$ mL
$V_{H2O} = 190$ mL
$V_{Ethanol} = 65$ mL

Mode opératoire :

Pour réaliser la synthèse, nous avons utilisé soit une bouteille de verre silanisé soit une bouteille en plastique de 500 mL. La réaction est réalisée à température ambiante. Nous avons choisi un barreau aimanté ayant une taille proche de celle du diamètre de la bouteille. Un des facteurs les plus importants reste l'agitation qui doit être régulière et homogène. Elle doit être réglée de telle manière que le vortex arrive jusqu'au barreau. Si l'agitation est trop lente, nous aurons alors formation d'agrégats. Par contre, si elle est trop rapide, les gouttes de TEOS hydrolysées seront trop petites. Nous ajoutons de l'éthanol dans la solution dans le but d'éviter que les particules de silice n'entrent en contact les unes avec les autres et qu'elles ne forment des doublets ou des

agrégats. Le TEOS doit être versé le plus rapidement possible dans la solution d'eau, d'éthanol et d'ammoniaque pour éviter la formation de plusieurs populations de particules. Après cette opération, le temps de réaction est de deux heures pour un volume de 500mL à une fraction massique de particules de l'ordre de 10%.

b) Croissance automatisée des particules de silice

Mode opératoire :

Une croissance manuelle, avec des injections toutes les 5 minutes, peut prendre, en fonction du volume et de la taille visée des particules, jusqu'à plusieurs semaines. Nous avons donc réalisé un montage pour automatiser cette opération (cf. Figure 36) à l'aide de deux pompes péristaltiques. La solution est mélangée en continu avec un agitateur magnétique. Pour éviter une augmentation trop importante de la concentration de TEOS qui pourrait engendrer une deuxième nucléation, un mélange eau/ammoniaque/éthanol est aussi injecté en continu dans la solution. Le rapport de concentrations entre le mélange et le TEOS est de 2 ; il est obtenu en réglant les débits des deux pompes de façon adaptée.

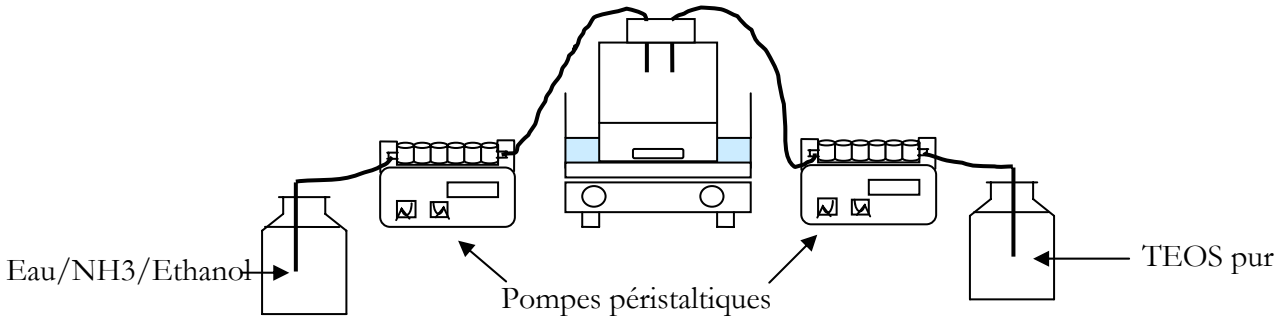


Figure 36 : Schéma du montage réalisé pour la croissance automatisée.

Trois tailles de particules sont préparées pour les études rhéologiques ultérieures : 400 nm, 650 nm et 1μm. Celles-ci ont été obtenues par croissance automatisée à partir des nucléations en émulsion basique.

4.3 Caractérisation des particules de silice obtenues.

Les trois échantillons de silice ont été caractérisés en diffusion de la lumière dynamique (DLS), en centrifugation et en microscopie électronique à balayage (MEB). La DLS et la centrifugation sont deux techniques complémentaires qui permettent de caractériser les particules de silice synthétisées.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

La microscopie électronique à balayage, quand à elle, donne de manière très précise la taille et la forme des particules obtenues. Cependant, l'échantillon observable au MEB est réduit.

a) Etude de la croissance en DLS.

Plusieurs essais ont été nécessaires pour mettre au point le système de croissance automatisée.

Nous avons utilisé des particules de silice pour réaliser la croissance des particules à 400 nm. Il nous a fallu au total 4h30 de croissance pour obtenir environ 500 mL de solution de fraction massique 9.8% en silice.

Les résultats obtenus en cours de croissance sont représentés dans le tableau ci-dessous.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne	Indication sur la polydispersité
Synthèse	Diamètre des particules (nm)	232	206	214	217	Moyenne (~10%)
Synthèse + croissance (1h30)	Diamètre des particules (nm)	296	278	292	289	Moyenne
Synthèse + croissance (3h00)	Diamètre des particules (nm)	332	344	358	345	Moyenne
Synthèse + croissance (4h30)	Diamètre des particules (nm)	408	372	394	391	Moyenne

Tableau 9 : Etude de la croissance par diffusion dynamique de la lumière.

Nous obtenons au bout de 4H30 de croissance, un diamètre moyen de 391 nm.

Nous avons étudié l'augmentation du diamètre en fonction du temps (cf. Figure 37.). Nous pouvons voir que la croissance suit une loi en puissance avec un exposant 1/3 (courbe théorique). Cette loi découle de la formule (2.2). En effet, lorsque la particule grossit, la surface à recouvrir devient plus importante ; le volume de TEOS à injecter pour avoir un grossissement des particules devient de plus en plus important avec le temps.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

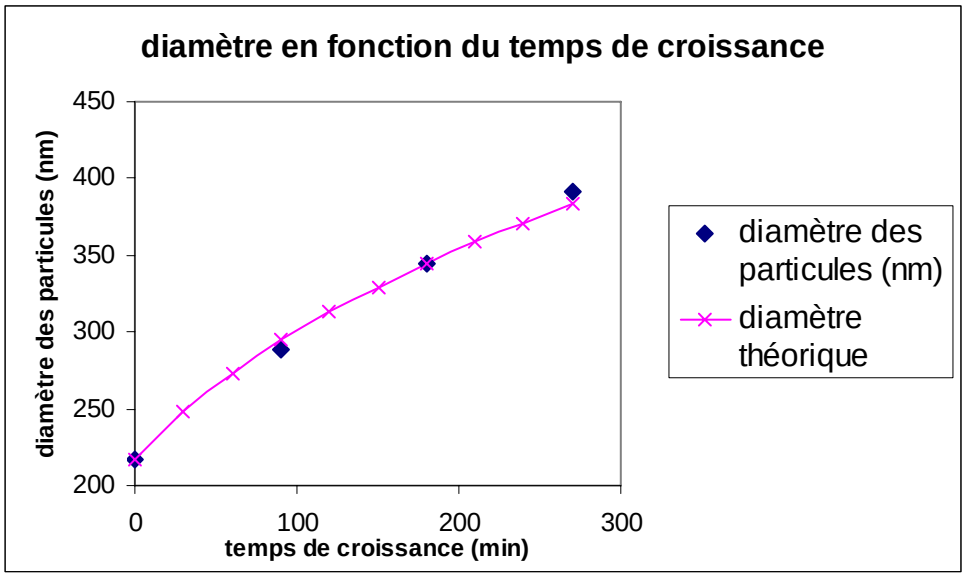


Figure 37 : Etude de la croissance des particules en fonction du temps d'injection.

b) Etude en centrifugation des échantillons de silice après croissance.

L'échantillon a été également analysé par centrifugation. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 38. Le diamètre obtenu au bout des 4h30 de croissance est plus faible que celui annoncé en DLS. Cela peut s'expliquer par la présence d'une dissymétrie du pic. Ainsi en DLS, la taille moyenne détectée serait plus grande que la taille moyenne de la population la plus importante. La centrifugation nous donne une valeur indicative du diamètre contrairement à la DLS. En effet, des facteurs liés à l'échantillon, tels que la distribution de taille et la non-sphéricité des particules peuvent engendrer une erreur sur le diamètre détecté par la centrifugeuse.

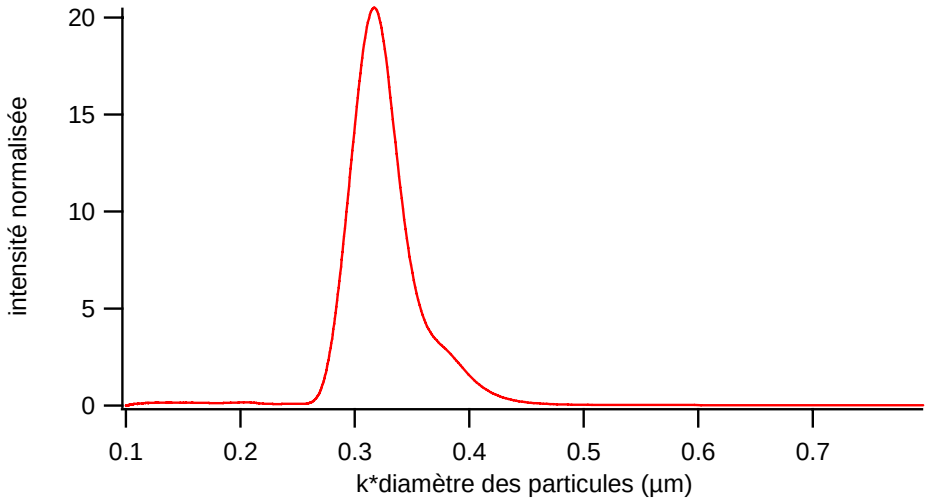


Figure 38 : Etude de l'échantillon en centrifugation après croissance.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

	Diamètre moyen (nm)	Ecart type
4h30 de croissance	317	0.036

Tableau 10 : Etude des particules de silice après 4h 30 de croissance en centrifugation.

Le diamètre de cet échantillon est détecté à 320 nm au lieu de 400 nm. Les diamètres trouvés en centrifugation sont souvent inférieurs au diamètre réel des particules. Nous vérifierons par microscopie électronique à balayage cet échantillon pour connaître la taille réelle des particules.

En bilan, un tableau comparatif des deux techniques précédentes est présenté ci-après.

	DLS	Centrifugation
Avantages	Donne des valeurs plus précises du diamètre si l'échantillon est monodisperse. Permet de détecter des tailles inférieures à 100 nm et supérieures à 1.5 µm.	Permet d'observer la distribution de taille. Donne une bonne polydispersité des échantillons.
Inconvénients	Ne détecte pas deux pics proches. Si présence de doublets (ou d'un pic proche), donne des valeurs de rayons erronées.	Si la vitesse de rotation n'est pas adaptée en fonction de la taille, nous observerons une erreur de mesure allant jusqu'à 20%. Ne détecte pas les tailles inférieures à 100 nm et supérieures à 1.5 µm. Erreur de mesures pour des particules non sphériques.
Incertitude de mesure due à l'appareil	Polydispersité diminue avec le diamètre moyen. < 7 % sur le diamètre des particules.	± 10% sur le diamètre des particules.

Tableau 11 : Comparaison de la diffusion dynamique de la lumière et de la centrifugation.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

c) Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Le MEB est la technique la plus précise pour obtenir la taille des particules. En effet, elle permet de faire des photos de l'échantillon avec une échelle de mesures. Quelques photos de cet échantillon ont été prises par microscopie électronique à balayage. Les photos sont présentées sur la figure 39.

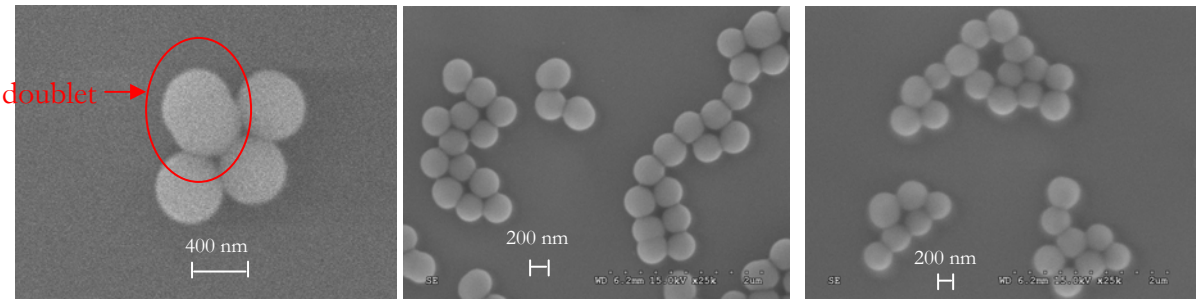


Figure 39 : Observation au microscope électronique à balayage des particules de 400 nm.

Les particules synthétisées ont un diamètre compris entre 360 et 400 nm comme le montre les photos. Cela confirme les valeurs trouvées en DLS. Par contre, nous pouvons voir aussi qu'il y a quelques doublets et quelques particules déformées. En faisant une statistique sur les différents clichés que nous avons fait, nous obtenons un pourcentage de doublets de 12.8%.

En conclusion, la croissance est un processus relativement difficile à maîtriser nécessitant le contrôle minutieux de certains paramètres. Ainsi, l'agitation doit toujours être assez forte pour que toute la solution soit sous la même agitation. De plus, pour éviter (ou du moins diminuer) la formation de doublets, il est préférable de rajouter de l'éthanol afin d'avoir une solution moins concentrée dans laquelle les particules ne se touchent pas. En conclusion, trois échantillons distincts (cf. Figure 40) de taille 400 nm, 650 nm et 900 nm ont été obtenus.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

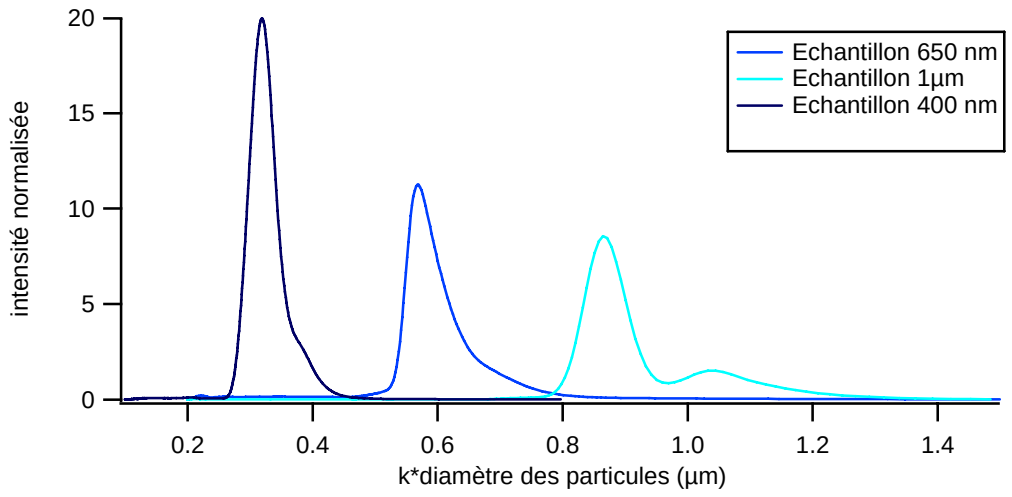


Figure 40 : comparaison des tailles des trois échantillons de silice en centrifugation.

Enfin, la préparation des échantillons de silice s'achève par leur passage dans l'eau. Un contrôle du pH régulier est aussi réalisé pour observer le relargage éventuel d'ammoniaque par la silice au sein de la solution.

Le comportement des particules de silice synthétisées sera étudié par la suite en rhéologie.

5. Rhéométrie

Le terme « rhéologie » a été inventé par le Professeur Cook Bingham en 1929. Celà signifie « étude de la déformation et de l'écoulement de la matière ». La rhéologie est l'étude du comportement en écoulement de tous les matériaux du solide élastique hookéen au liquide visqueux newtonien. Dans ce qui suit, nous allons donc détailler les dispositifs expérimentaux utilisés et le type de mesures effectuées.

5.1 Description du rhéomètre : Rhéomètre AR1000

Pour réaliser les mesures rhéologiques, l'appareil utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée TA instrument AR1000. La partie mobile de la cellule de mesure est soutenue par un palier à air. L'air est utilisé comme un moyen de lubrification. Cela permet d'appliquer un couple sans frottement. Le palier à air entraîne des petites variations de comportement autour de l'axe de rotation. La commande « rotational mapping » permet de cartographier automatiquement ces fluctuations en combinant les données angulaires de l'encodeur optique avec le microprocesseur du moteur. Le contrôle de la température est effectué grâce à un plan Peltier. Le plan Peltier du rhéomètre permet d'étudier des gammes de température comprises entre -10°C et 99°C.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

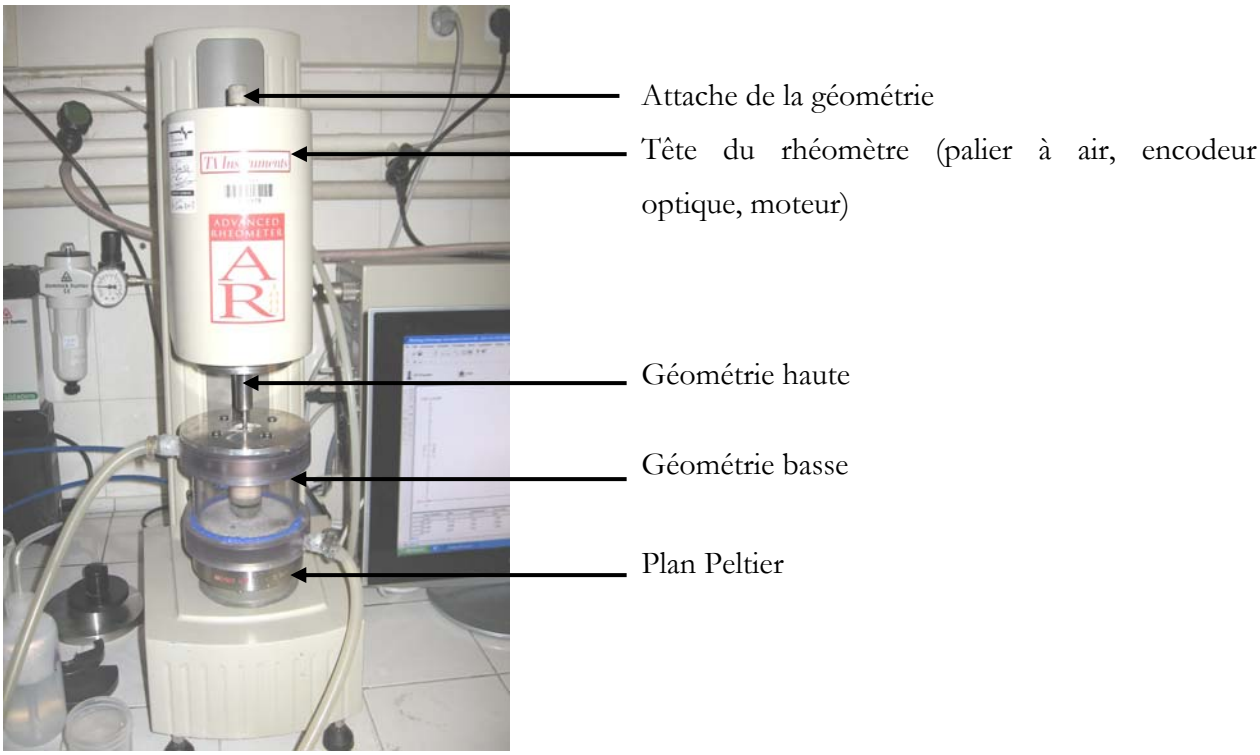


Figure 41 : Photographie du rhéomètre AR1000

Les gammes de mesure utilisables pour le rhéomètre AR1000 sont détaillées dans le tableau 12.

Caractéristiques	Gamme de mesure
Moment de torsion	0.1µNm à 100mNm
Contrainte (dépendante de la géométrie)	0.008 à 508 Pa
Fréquence	0.1mHz à 100 Hz
Vitesse angulaire	10^{-8} à 100 rad.s^{-1}
Taux de cisaillement (dépendant de la géométrie)	10^{-6} à 11000 s^{-1}

Tableau 12 : Spécifications techniques du rhéomètre AR1000

5.2 Choix des géométries.

Pour réaliser les mesures rhéologiques sur les différents systèmes, trois géométries ont été utilisées. Pour les systèmes ayant des viscosités faibles (solution de polymère dans l'eau, suspensions diluées de particules), une géométrie cône / plan a été utilisée. Pour les suspensions concentrées de particules de silice, la géométrie plan / plan striés a été privilégiée pour supprimer les problèmes de glissement.

Dans le cas des suspensions de ciment, la géométrie ruban a été employée pour éviter les problèmes de sédimentation des particules.

Figure 42 : Photographie des trois géométries utilisées en rhéométrie.

a) Géométrie cône / plan

La géométrie cône / plan permet d'avoir un gradient de cisaillement uniforme au sein du liquide car l'angle et le gap sont faibles. La géométrie choisie a un diamètre de 40 mm avec un angle α de 2° et une troncature de 55.9 μm.

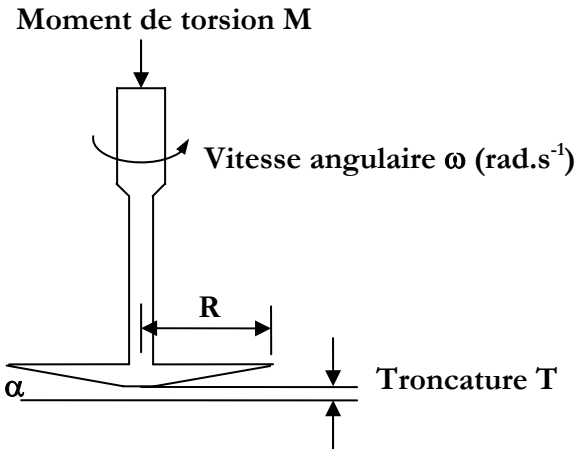


Figure 43 : Schéma de la géométrie cône / plan

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Les équations, reliant le moment de torsion M à la contrainte σ et la vitesse angulaire ω au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, pour la géométrie cône / plan, sont détaillées ci-après [67].

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3} M \tag{2.3}$$

$$\dot{\gamma} = \omega / \tan\alpha \tag{2.4}$$

Cela permet ainsi de connaître les gammes de contrainte et de taux de cisaillement acceptables.

b) Géométrie plan / plan striés

Dans le cas de géométrie plan / plan, le gradient de cisaillement n'est plus uniforme (cf. Figure 44(a)). La géométrie utilisée est composée de deux plans striés de diamètre 40 mm. L'entrefer de la géométrie (gap) est de 1000 µm. Cette géométrie permet de passer des suspensions de particules allant jusqu'à 100 µm. En effet, la taille du gap doit être au moins 10 fois supérieure à la taille des particules. Les stries de la géométrie empêchent le glissement des particules sur les plans de la géométrie.

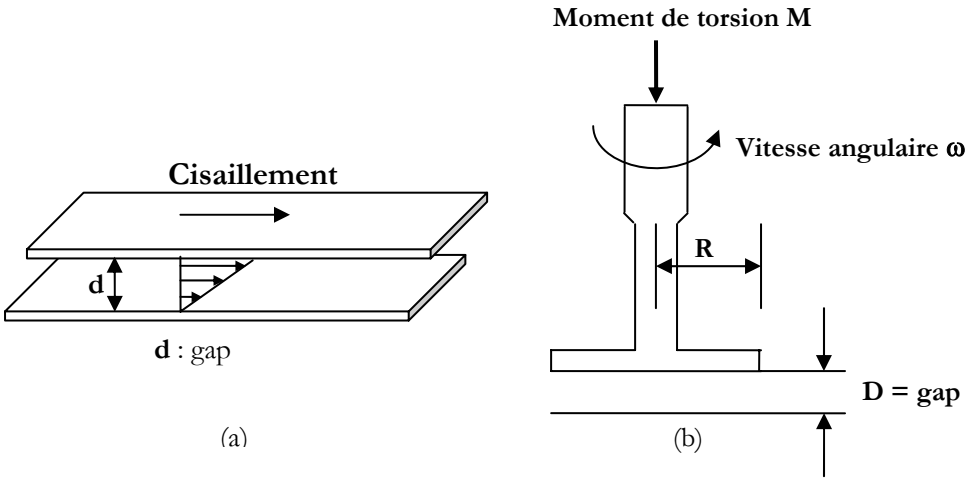


Figure 44 : (a) Répartition du gradient de cisaillement entre deux plans. (b) Schéma de la géométrie plan /plan.

Comme pour la géométrie cône / plan, des équations permettent de relier la contrainte σ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ au moment de torsion M et à la vitesse angulaire ω grâce à des coefficients de proportionnalité [67] :

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

$$\sigma = \frac{2M}{\pi R^3} \tag{2.5}$$

$$\dot{\gamma} = R\omega / D \tag{2.6}$$

Les gammes de contrainte et de cisaillement atteignables ne sont donc pas les mêmes que pour la géométrie cône / plan.

c) Géométrie ruban

Pour étudier les suspensions de ciment et les mélanges ciment / polymère, la géométrie utilisée est la géométrie ruban. Cette géométrie a l'avantage d'appliquer un mouvement de mélange vertical, en plus du mouvement de cisaillement habituel, permettant d'éviter les problèmes dus à la sédimentation des particules de ciment.

La géométrie ruban est une géométrie non conventionnelle. Pour déterminer la viscosité d'un fluide à partir de cette géométrie, l'analyse est réalisée par analogie à une géométrie Couette [68, 69]. Pour toutes les géométries non conventionnelles, un rayon interne équivalent en géométrie Couette peut être déterminé qui ne dépendra pas (ou peu) du fluide étudié [70]. On modélise le système d'agitation par un système Couette dont le cylindre intérieur est de rayon R_i et le cylindre extérieur de rayon R_e (cf. Figure 45). Le cylindre interne tourne à une vitesse angulaire $\omega = 2\pi N$.

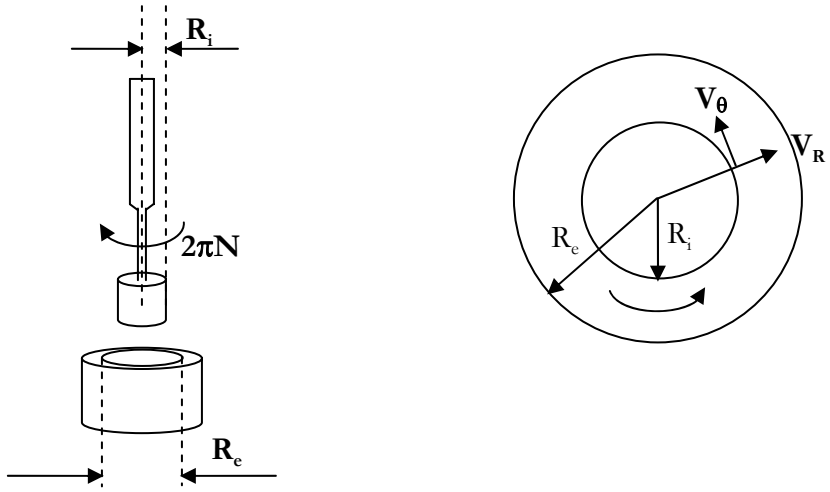


Figure 45 : Schéma du Couette équivalent

Comme les effets de bord sont supposés négligeables et que le fluide est considéré comme incompressible, la seule composante θ du tenseur de contrainte dans l'équation de transfert est :

$$r^2 \sigma_{r\theta} = \text{constante} \tag{2.7}$$

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Dans le cas d'un modèle loi de puissance, la relation rhéologique obtenue est la suivante :

$$\sigma_{r\theta} = A\left|\dot{\gamma}\right|^{n} = C/r^{2} \text{ avec } \dot{\gamma} = -r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{V_{\theta}}{r}\right) \tag{2.8}$$

On obtient alors :

$$\left|\dot{\gamma}\right| = \frac{C'}{r^{2/n}} \tag{2.9}$$

L'intégration de cette équation entre les conditions aux limites permet de calculer le taux de cisaillement :

$$\left|\dot{\gamma}_{r\theta}(r)\right| = \frac{4\pi N}{n} * \frac{(R_i/r)^{2/n}}{1-(R_i/R_e)^{2/n}} \tag{2.10}$$

Le couple qui s'applique sur la surface latérale du cylindre de rayon r et de longueur L est donnée par :

$$\begin{aligned} M &= 2\pi L r^{2}\sigma_{r\theta} = 2\pi L r^{2} A\dot{\gamma}^{n} \\ M &= 2^{2n+1}\pi^{n+1} M L R_e^{\,2}\left(\frac{N}{n\left[(R_e/R_i)^{2/n}-1\right]}\right)^{n} \end{aligned} \tag{2.11}$$

A partir de l'équation (2.11), le rayon interne équivalent R_i peut être calculé de la manière suivante [71], [72]:

$$\boxed{R_i = \frac{R_e}{\left[1+\frac{4\pi N}{n}\left(\frac{2\pi A L R_e^{\,2}}{M}\right)^{1/n}\right]^{n/2}}} \tag{2.12}$$

A, n sont la pente et l'indice d'écoulement de la loi de puissance.

A partir des caractéristiques rhéologiques du fluide et des données du couple et de la vitesse, le rayon interne peut-être calculé.

Une façon de s'affranchir de la nature du fluide est d'effectuer les calculs seulement dans le domaine où le taux de cisaillement est quasi-indépendant de la nature du fluide, et donc de l'indice d'écoulement n. Pour trouver cette zone, le rapport K_r entre la vitesse de cisaillement et la vitesse de rotation a été mesuré à différents endroits de l'entrefer pour différents fluides. Les points de croisements des différentes droites se trouvent autour d'une distance dans l'entrefer x^*. La valeur de rayon r^* correspondant à x^* est défini par :

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

$$r^* = \frac{R_e + R_i}{x^*} \tag{2.13}$$

Expérimentalement, ces équations ont été vérifiées par des tests réalisés par Aït-Kadi et al.[71] sur la géométrie ruban. La valeur de rayon interne équivalent pour leur système ruban hélicoïdal est de 12 ± 0.2 mm avec une valeur r^*de 13.88 ± 0.2 mm, quel que soit le fluide étudié. Le comportement rhéologique étant identique pour tous les fluides au rayon r*, les valeurs de taux de cisaillement et de contrainte sont données par les équations :

$$\boxed{\sigma = \frac{M}{2\pi L r^{*2}}} \tag{2.14}$$

$$\boxed{\left|\dot{\gamma}(r)\right| = 4\pi N * \frac{(R_i / r^*)^2}{1-(R_i / R_e)^2}} \tag{2.15}$$

A partir de ces équations, les valeurs de contrainte et de taux de cisaillement peuvent être calculées directement pour la géométrie ruban. De plus, cela permet d'obtenir aussi les valeurs de viscosité.
Pour utiliser la géométrie ruban, une géométrie basse adaptable sur le rhéomètre a dû être fabriquée. Le schéma de cette géométrie est visible sur la figure 46.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

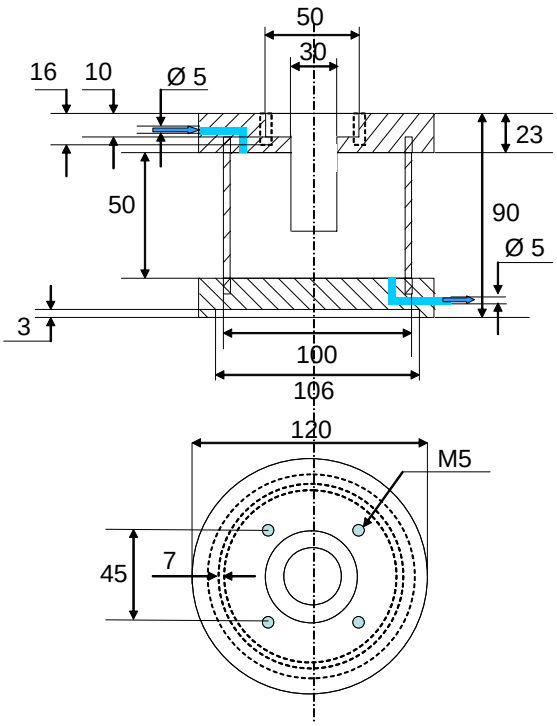


Figure 46 : Schéma de la cuve à ciment utilisée avec la géométrie ruban hélicoïdale sur le rhéomètre AR 1000.

Le choix de la géométrie est aussi relié au type d'étude rhéologique réalisée. Ainsi, les caractéristiques rhéologiques des échantillons ont été regardées en écoulement et en mode oscillatoire.

5.3 Etude en écoulement permanent

Des mesures de viscosité en écoulement ont été effectuées sur les systèmes étudiés. Trois types de procédures ont été utilisés en fonction du comportement rhéologique des échantillons :

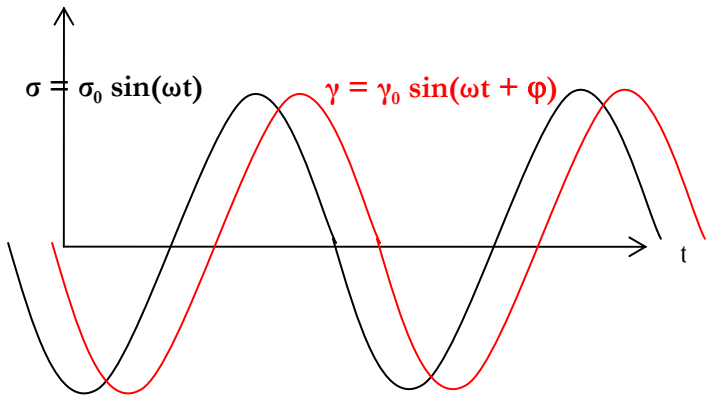
- Rampe en contrainte pour les échantillons évoluant avec le temps : ces mesures permettent de connaître l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte appliquée ou du taux de cisaillement mesuré.
- Ecoulement à l'état stable pour les échantillons dont les propriétés varient peu avec le temps : comme pour la rampe en contrainte, la viscosité est obtenue en fonction de la contrainte appliquée ou du taux de cisaillement. Cependant, les points de mesure ne sont pris en compte que lorsque le système a atteint l'équilibre.
- Rampe en température pour les échantillons de polymères thermoassociatifs : La viscosité est alors donnée en fonction de la température du système.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Les procédures à contrainte imposée sont précédées d'un précisaillement adapté à la nature de l'échantillon. Ainsi, les échantillons de silice concentrés auront un précisaillement correspondant à la zone avant la transition d'encombrement. Pour les échantillons de ciment, le précisaillement réalisé est en réalité, une précontrainte supérieure à la contrainte seuil du système.

5.4 Etude en mode oscillatoire

En mode oscillatoire, une contrainte oscillatoire est appliquée au système. Lorsque la réponse du système est linéaire, la déformation est, elle aussi, sinusoïdale et décalée d'un déphasage φ (cf. Figure 47). Si le système est un solide élastique, le déphasage entre les deux signaux est nul. Si le système est un fluide newtonien, le déphasage est de 90°. La plupart des systèmes sont viscoélastiques et ont des valeurs de déphasage comprises entre les deux [67, 73].



ω : pulsation

γ : déformation de cisaillement

σ : contrainte de cisaillement

Figure 47 : Représentation de la déformation et de la contrainte en mode oscillatoire.

La déformation de cisaillement peut être déterminée de la façon suivante :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)\cos\varphi + \gamma_0 \cos(\omega t)\sin\varphi = G'\frac{\gamma_0^{\ 2}}{\sigma_0}\sin(\omega t) + G''\frac{\gamma_0^{\ 2}}{\sigma_0}\cos(\omega t) \qquad (2.16)$$

Deux grandeurs nouvelles sont donc définies : $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos\varphi$ et $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\sin\varphi$ (2.17)

G' est le module de conservation aussi appelé module élastique.

G" est le module de perte ou module visqueux.

G' rend compte de l'énergie stockée sous forme de déformation élastique. G" représente l'énergie perdue par dissipation visqueuse. G' et G" permettent donc de caractériser la réponse viscoélastique du système. L'angle de perte δ peut aussi être utilisé. Il est défini par :

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

$$\tan\delta = G''/G' \qquad (2.18)$$

Trois types d'expériences ont été réalisés en mode oscillatoire :

- Balayage en fréquence : le domaine linéaire du système en fréquence est défini par ces mesures. La fréquence choisie pour les autres expériences est trouvée grâce à cette expérience.
- Balayage en contrainte : La zone linéaire du système en déformation peut ainsi être déterminée. En effet, le rhéomètre est un rhéomètre à contrainte imposée. Des valeurs beaucoup plus basses sont atteignables en contrainte imposée qu'en déformation imposée. Ainsi, pour atteindre les faibles déformations, il vaut mieux réaliser un balayage en contrainte dont les valeurs sont transposées par la suite en déformation.
- Balayage en temps : Une fois, le domaine linéaire établi aussi bien en fréquence qu'en déformation, une étude en temps sera réalisée dans ce domaine.

Afin de mieux comprendre le comportement des systèmes en présence de polymère, les mesures rhéologiques ont été couplées avec des mesures d'adsorption du polymère sur les suspensions de particules.

6. Mesures d'adsorption

Pour réaliser des mesures d'adsorption en solution de polymères sur des particules, nous avons choisi la méthode des restes, dont le principe de base consiste à mesurer la concentration en polymère dans la solution avant et après contact avec les particules. Pour la mettre en œuvre, il est donc nécessaire de disposer d'une méthode de dosage du polymère dans la solution : Demande Chimique en Oxygène (DCO) ou Carbone Organique Total (COT). Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, les mesures d'adsorption ont été réalisées sur un analyseur de carbone organique total.

6.1 Fonctionnement de l'analyseur de Carbone Organique Total (COT)

L'analyseur de carbone organique total est utilisé pour mesurer la quantité de carbone contenue dans un échantillon. En général, le carbone que l'on veut étudier est le carbone organique. Cela nécessite d'éliminer le carbone inorganique en injectant une solution d'acide concentrée sous un flux d'oxygène pour que le dioxyde de carbone s'échappe. Dans le cas de l'acide polyméthacrylique greffé,

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

le polymère précipite en milieu acide. La méthode utilisée est donc celle du Carbone Total (CT) qui prend en compte aussi le carbone inorganique, présent en solution.

Pour analyser le carbone contenu en solution, une seringue prélève 2.5mL de la solution à étudier. Cet échantillon est alors envoyé directement dans le four à 750°C. La quantité de dioxyde de carbone contenu dans l'échantillon est ensuite mesurée grâce à un analyseur infrarouge. Différents filtres sont installés sur l'appareil pour éliminer les éléments susceptibles de se fixer sur le catalyseur. Dans notre cas, un filtre à halogènes et un filtre à sulfures ont été ajoutés. Le détail des différentes parties de l'appareil et son fonctionnement est schématisé sur la figure 48.

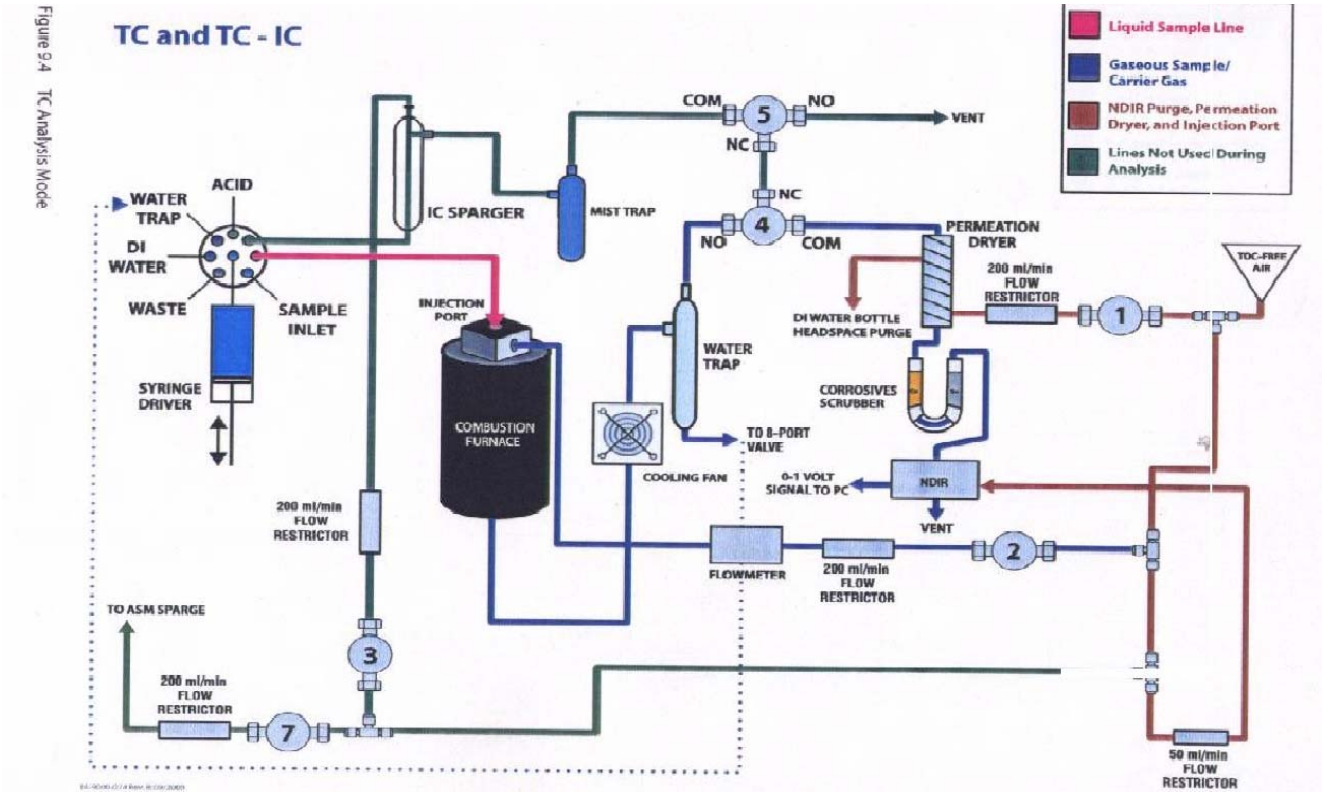


Figure 48 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur de carbone total.

Grâce à cette méthode, l'adsorption du polymère sur le ciment peut être étudiée. En effet, nous allons mesurer la quantité de polymère restant dans la solution interstitielle par rapport à la quantité initiale de polymère introduite.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

6.2 Etalonnage

Pour réaliser une étude sur l'adsorption d'un polymère sur des particules minérales, une courbe d'étalonnage de ce polymère est nécessaire. Des étalons de solutions aqueuses de polymère ont été fabriqués pour faire cette courbe d'étalonnage avec des concentrations allant soit de 0 à 400 ppm de carbone contenu dans le polymère soit de 0 à 50 ppm de carbone.

Des échantillons d'eau sont d'abord passés pour évaluer la valeur caractéristique du carbone inorganique contenue dans la solution.

Pour obtenir les valeurs d'aires sous la courbe pour chaque étalon, les aires trouvées ont été moyennées sur plusieurs échantillons puis l'aire obtenue pour l'eau a été soustraite. La valeur obtenue ainsi correspond à la partie organique du carbone et donc à celle venant du polymère. A partir de ces résultats, une courbe d'étalonnage peut être tracée (cf. Figure 49). Une régression linéaire permet d'obtenir l'équation régissant cette droite d'étalonnage :

$$y = 6834.5\ x$$

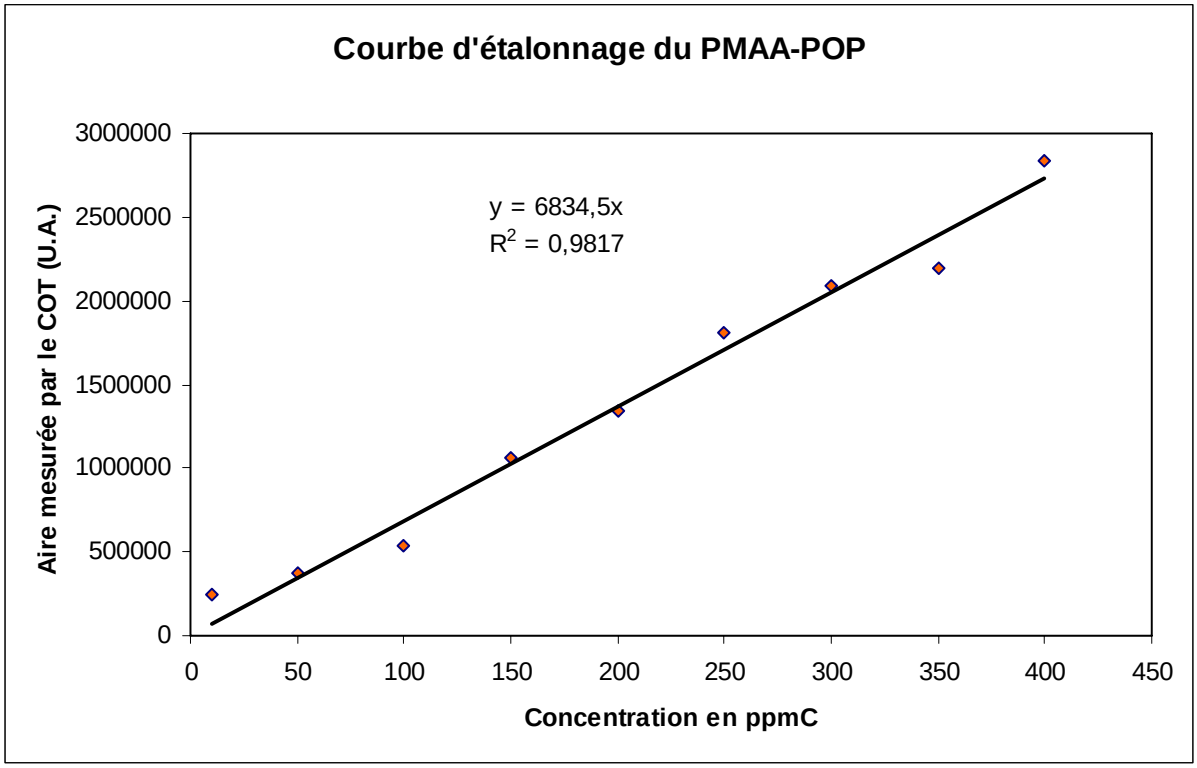


Figure 49 : Courbe d'étalonnage obtenue avec les étalons de 0 à 400 ppmC du polymère.

Cette droite va permettre par la suite de connaître la quantité de polymère qui restera dans la solution interstitielle du ciment dans le cas des différents échantillons.

6.3 Analyse de l'adsorption du polymère sur les différents systèmes

a) Préparation des échantillons

Les échantillons eau, polymère et ciment ont été mélangés pendant 1 heure avant d'être centrifugé à 5000 trs/min pendant 10 min. Ce temps de mélange a été choisi en regardant les cinétiques d'adsorption sur le ciment (cf. Figure 50).

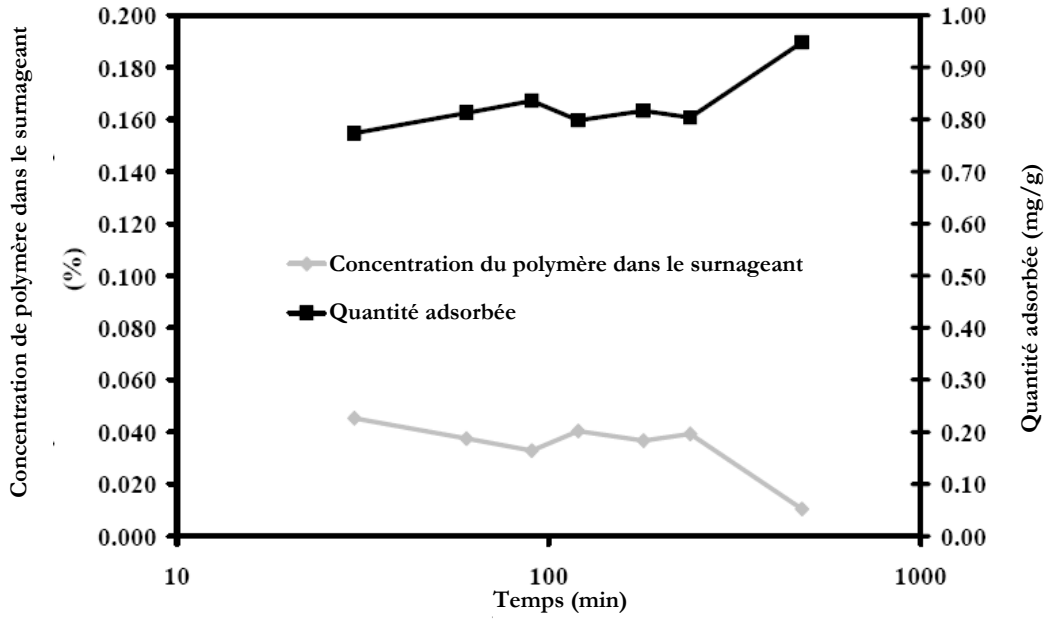


Figure 50 : Cinétique d'adsorption de 2000 ppm d'un polymère PMAA / POE sur un ciment de type CEM I 42.5 à E/C=0.5 [27].

Pour les échantillons de silice et de quartz, nous prendrons le même temps de mélange pour pouvoir comparer les valeurs d'adsorption obtenues avec celles du ciment.

b) Résultats expérimentaux

A partir de la courbe de réponse donnée par l'analyseur, l'aire caractéristique obtenue pour chaque échantillon est calculée. Cependant, les courbes obtenues ne redescendent pas tout à fait au niveau de

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

la ligne de base après le pic et par conséquent l'intégration du pic réalisée par l'analyseur est faussée. Les calculs d'intégration ont donc été refaits par la suite.

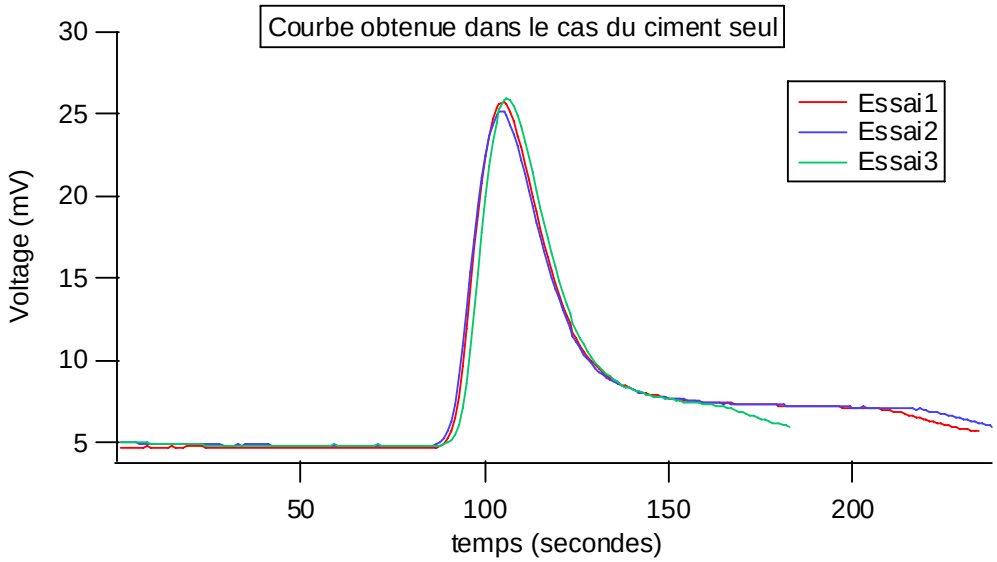


Figure 51 : Courbe de réponse de l'analyseur en fonction du temps pour l'échantillon de ciment seul.

L'aire sous la courbe de l'échantillon de ciment seul correspond à l'aire caractéristique du carbone inorganique. Cette valeur a donc été soustraite aux aires obtenues pour les échantillons avec polymère de manière à obtenir seulement l'aire représentative du carbone organique du polymère. A partir de cette aire, la concentration en polymère du surnageant peut être trouvée avec la droite d'étalonnage réalisée précédemment. Pour cela, il faut tenir compte de la conversion ppm de carbone à ppm de polymère, du volume total de solution et de la dilution réalisée. Connaissant la quantité de polymère mise en solution initialement, la concentration de polymère adsorbée est déduite.

La quantité adsorbée est alors calculée de la manière suivante [27]:

$$\Gamma_{ex} = (C_{poly} - C_{poly\ libre})/(C_{col} * \Sigma) \qquad (2.19)$$

Avec Γ_{ex} : Quantité adsorbée d'excès (mg/m^2)

C_{poly} : Concentration en polymère initiale (mg/L)

$C_{poly\ libre}$: Concentration en polymère en solution (mg/L)

C_{col} : Concentration en colloïdes (g/L)

Σ : Surface spécifique (m^2/g)

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Pour déterminer la surface spécifique des particules des différents systèmes, des mesures BET (Brunauer, Emmett et Teller) ont été aussi réalisées.

Les mesures d'adsorption par carbone organique permettent donc de connaître l'évolution de l'adsorption du polymère sur la surface des différentes suspensions en fonction de la concentration de polymère initiale. Les mécanismes de fonctionnement du polymère au sein des suspensions peuvent être en partie « décodés » grâce à ces données.

6.4 Conclusion

Sept types de polymères thermoassociatifs ont été synthétisés par greffage des deux copolymères d'oxyde de polypropylène et d'oxyde de polyéthylène sur le squelette d'acide polyméthacrylique. Le taux de greffage des polymères est situé entre 1.3 et 10%. Pour la synthèse de silice, trois tailles de particules ont été fabriquées : 400 nm, 650 nm et 900 nm. Les techniques rhéométriques (AR1000, géométries utilisées) ainsi que le type de mesures en écoulement et en mode oscillatoire ont aussi été détaillés. Enfin, la méthode d'adsorption par mesure du carbone organique a été expliquée ainsi que le type de résultats attendus.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

PARTIE 3 : RHEOLOGIE DES SYSTEMES SEPARES

1. Caractéristiques rhéologiques des polymères thermoassociatifs

1.1 Généralités : Régimes de concentration dans les solutions macromoléculaires et détermination de la concentration de recouvrement C*.

Pour pouvoir observer les propriétés associatives pour les polymères modifiés hydrophobes, la concentration en polymère doit avoir atteint une valeur de concentration critique Cp^c, correspondant à la concentration minimale à partir de laquelle les associations deviennent interchaînes. En général, cette concentration est proche de la concentration de recouvrement C*. En effet, il existe trois régimes de concentration pour les solutions de polymère (cf. Figure 52) :

En solution dilué Cp < C*, les chaînes macromoléculaires sont sous forme de pelotes isolées qui se repoussent en bon solvant (cf. Figure 53 (a)),

Lorsque la concentration en polymère augmente, les pelotes se rapprochent jusqu'à devenir tangentes. La concentration en polymère Cp est alors égale à C*. Cela correspond à la limite régime dilué / régime semi-dilué (cf. Figure 53 (b)).

En régime semi-dilué Cp > C*, les chaînes s'interpénètrent (cf. Figure 53 (c)). La viscosité de la solution augmente modérément tant que la concentration n'atteint pas la concentration dite d'enchevêtrement C_e. Au dessus de cette concentration C_e, on passe à un régime de concentration semi-dilué enchevêtré dans lequel la viscosité augmente fortement (cf. Figure 53(d)).

Lorsque la concentration en polymère augmente encore et que le polymère est en bon solvant, on passe alors dans le régime concentré, qui est indépendant de la masse molaire. Ce régime correspond à la disparition des effets de volume exclu.

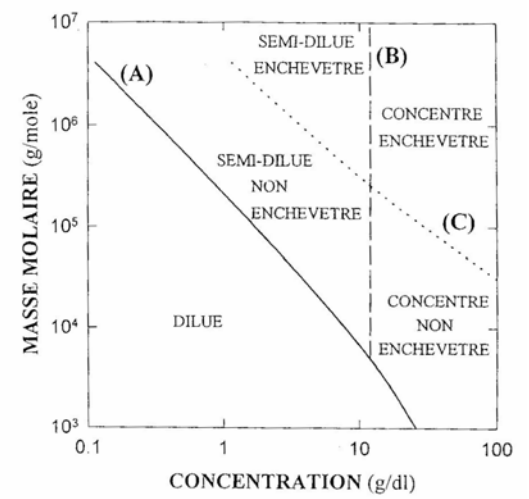


Figure 52 : Définition des régimes de concentration dans le cas du polystyrène en bon solvant (THF). C* est représenté par la droite (A) et Ce par la droite (C). La limite régime semi-dilué / régime concentré est symbolisé par la ligne pointillée (B) [74].

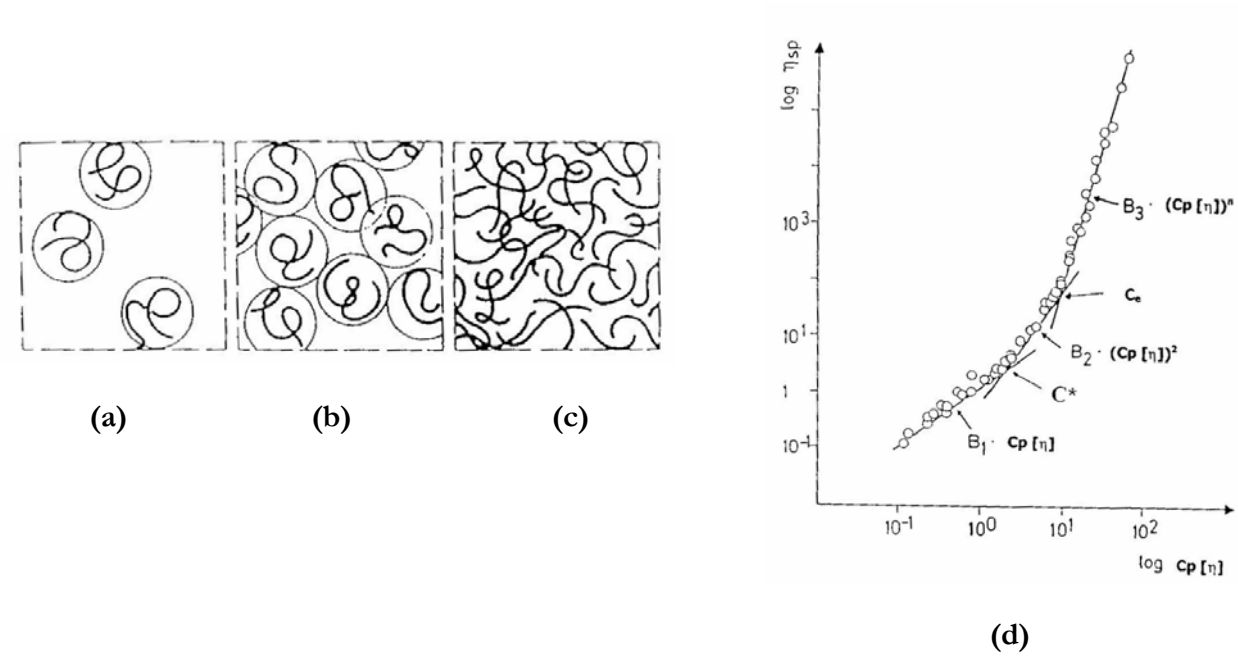


Figure 53 : Représentations schématiques et variation caractéristique de la viscosité spécifique des régimes dilués et semi-dilués pour un polymère en bon solvant [75].

La détermination de C* (et donc de Cp°), a été effectuée par un calcul théorique et par des mesures expérimentales. Le calcul théorique est basé sur la théorie pour les polyélectrolytes de Dobrynin et al. [76]. En régime dilué, la chaîne de polymère forme un chapelet de blobs électrostatiques de taille ξ_e

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

formés de n monomères. Lorsque le régime semi-dilué est atteint, une nouvelle distance caractéristique la longueur de corrélation inter-chaîne ξ apparaît : elle correspond à l'écrantage des interactions électrostatiques. La concentration critique de recouvrement C* est atteinte lorsque la longueur de corrélation inter-chaîne est égale à la longueur de la chaîne L. C* est alors définie par l'expression suivante :

$$C^* = \frac{N}{L^3} * m_0$$

Avec N : Nombre de monomères

L : Longueur de la chaîne de polymère

m_o : Masse molaire du motif monomère.

Dans le cas du PMAA utilisé, les caractéristiques obtenues en bon solvant sont : N = 2083, L = 3746 Å et m_o = 108 g/mol. La concentration critique C* calculée est alors de l'ordre de $5*10^{-4}$ %.

Cependant, en milieu ionique, C* devient plus élevée. En effet, en chromatographie d'exclusion stérique, la viscosité intrinsèque [η] mesurée par la détection viscosimétrique est de 141 mL/g en milieu $LiNO_3$ 0.5 M. Selon l'organisation du réseau considéré (sphères tangentes, structure hexagonale compacte ou concentration homogène dans tout le volume), C* peut être obtenue respectivement par C*[η] = 0.77 ; 1.08 ; 1.47 [75]. De manière générale, la valeur de C* peut alors être recalculée avec la formule : $C^*[\eta] \cong 1$

On obtient alors C*≈0.7%. Cette valeur est cependant une limite supérieure car en milieu salin, les chaînes ont une conformation plus repliée due à l'écrantage des charges électrostatiques.

Des mesures en diffusion de la lumière ont permis aussi d'évaluer la concentration critique C*. Pour cela, des mesures de rayon de giration à différentes concentrations ont été réalisées. Au dessus d'une certaine concentration, la valeur du rayon de giration augmente drastiquement. C'est la limite entre le régime dilué et semi-dilué. C* mesurée est de l'ordre de 0.05%. Ces valeurs restent cependant plus élevées que celles obtenues par le calcul. Cela vient de la nature du solvant. En effet, les calculs théoriques sont réalisés dans le cas d'un bon solvant.

Pour les études rhéologiques, la concentration de polymère utilisée sera toujours supérieure à 0.7% en solution aqueuse. Les polymères thermoassociatifs greffés avec le POEm ainsi que ceux greffés avec le POPm sont étudiés en rhéologie. Nous allons voir ainsi l'effet des deux greffons thermoassociatifs sur le comportement du squelette hydrophile de PMAA.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

1.2 Etude rhéologique du PMAA-POEm.

Le polymère utilisé est le PMAA-POEm greffé à 3.5% à une concentration de 10% dans l'eau. Cette concentration est très supérieure au C*. Les caractéristiques rhéologiques de ce polymère ont été mesurées en écoulement permanent, en réalisant une rampe en température à contrainte constante.

a) Etude en température en écoulement

Pour comprendre le comportement rhéologique des polymères, l'influence de la contrainte appliquée sur la solution de polymère a été observée (cf. Figure 54).

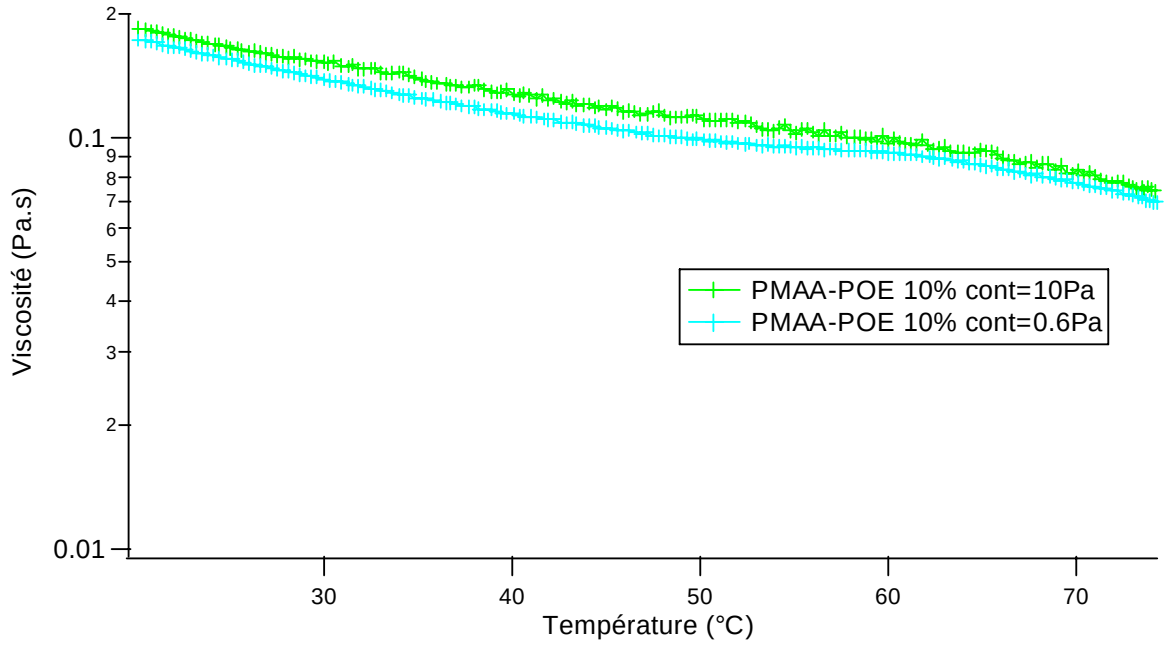


Figure 54 : Etude en température pour une contrainte constante de 0.6Pa et de 10Pa de la viscosité de la solution de polymère d'acide polyméthacrylique greffé à 3.5% avec le copolymère majoritaire en poly(oxyde d'éthylène) à 10% dans l'eau.

En solution aqueuse, le polymère a le même comportement quel que soit la contrainte appliquée au système. L'influence de la contrainte appliquée est donc minime. Le système macromoléculaire présente des caractéristiques rhéologiques classiques en fonction de la température. En effet, lorsque la température augmente, la viscosité diminue et est décrit par une loi d'Arrhénius [67], [77]:

$$\eta = Ke^{\alpha/T}$$

Avec α : paramètre positif dépendant de la structure chimique du polymère. Ce paramètre peut aussi être représenté par E_a/R avec E_a : énergie d'activation du polymère.

K : constante du polymère.

Dans le cas du polymère étudié, la loi d'Arrhénius obtenue est : $\eta = 0.0011e^{1800/T}$. Nous obtenons alors une énergie d'activation de 15 kJ/mol. Cette énergie faible peut s'expliquer par le fait que la solution de polymère reste à faible concentration (10%). Cela est cohérent avec les valeurs d'énergie d'activation, comprises entre 7.5 et 17.9 kJ/mol, trouvées pour des chaînes POE en RMN [78].

L'effet thermoassociatif se caractérise par la présence de nœuds de réticulations physiques constitués par les microdomaines hydrophobes au dessus de la température critique inférieure de démixtion (LCST). Cela doit engendrer au dessus de cette LCST, une augmentation significative de la viscosité. Dans le cas du polymère greffé avec le copolymère POEm, aucune augmentation de viscosité n'est observée. Cela signifie que la LCST du polymère est supérieure à 75°C.

Pour essayer d'abaisser cette température critique, un ajout de soude a été fait dans la solution de polymère pour augmenter à la fois le pH et la force ionique (cf. Figure 55) [79]. En effet, les interactions entre les greffons hydrophobes sont favorisées à pH très basique [6]. De plus, le pH dans la solution interstitielle du ciment est de l'ordre de 13. Enfin, la présence, même en petite quantité, d'un sel modifie la température d'association des systèmes thermoassociatifs. Ainsi, le phénomène de thermoassociation apparaît à une température plus faible.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

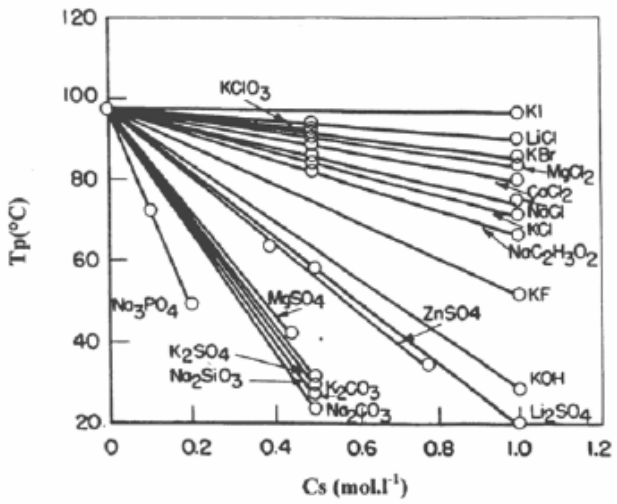


Figure 55 : Effet de la concentration de sels (Cs) sur la température de démixtion Tp de solutions à 0.5% de POE (Mw=4.10⁶ g/mol) [27].

b) Effet du pH sur la solution de polymère PMAA-POEm.

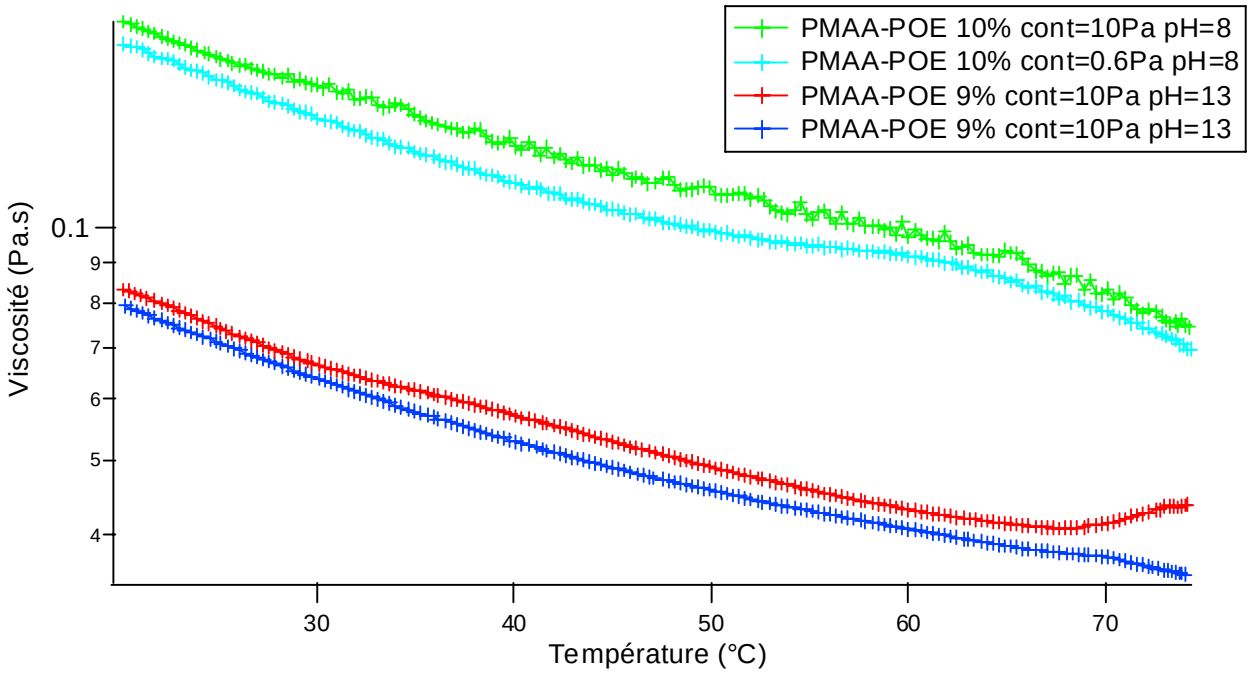


Figure 56 : Etude de la viscosité en fonction de la température de solutions de PMAA-POE dans l'eau (pH8) et dans une solution de soude (pH13).

Dans le cas de l'acide polyméthacrylique greffé avec le copolymère POEm, aucune augmentation de viscosité n'est observée en présence de soude entre 20°C et 75°C. La LCST est encore trop élevée.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Un autre sel pourrait être utilisé pour diminuer de façon plus importante la LCST (cf. Figure 56). Cependant, la masse molaire du copolymère de poly(oxyde d'éthylène) utilisé est petite, de l'ordre de 2000 g/mol. Par conséquent, les concentrations ioniques ne seront pas forcément suffisantes pour abaisser la LCST de façon sensible. De plus, les ions relargués en solution lors de l'hydratation du ciment sont des ions Ca^{2+} et OH^-. Or, la baisse de la température d'association obtenue avec des ions Ca^{2+} (cf. Figure 55) est du même ordre que celle obtenue avec des ions Na^+.

Au vu de ces résultats rhéologiques, un autre copolymère thermoassociatif (POPm) ayant une température inférieure de démixtion plus basse a été choisi.

1.3 Etude rhéologique de deux polymères PMAA greffés POPm.

Comme indiqué dans la partie 2, différents greffages du copolymère POPm sur le squelette PMAA ont été réalisés. Ainsi, nous avons décidé d'étudier le comportement de deux des polymères synthétisés, ayant des taux de greffage différents, dans l'étude rhéologique du polymère seul. Le comportement de ces deux polymères a été regardé en écoulement ainsi qu'en mode oscillatoire.

a) Etude rhéologique du PMAA-POPm greffé à 1.5% en écoulement.

Effet de la concentration

Un des principaux paramètres connus pour jouer sur la température d'association T_{ass} d'un polymère thermoassociatif est la concentration [56], [80], [57], [81]. L'influence de la concentration sur la température d'association T_{ass} du PMAA-POPm greffé à 1.5% a donc été regardée (cf. Figure 57).

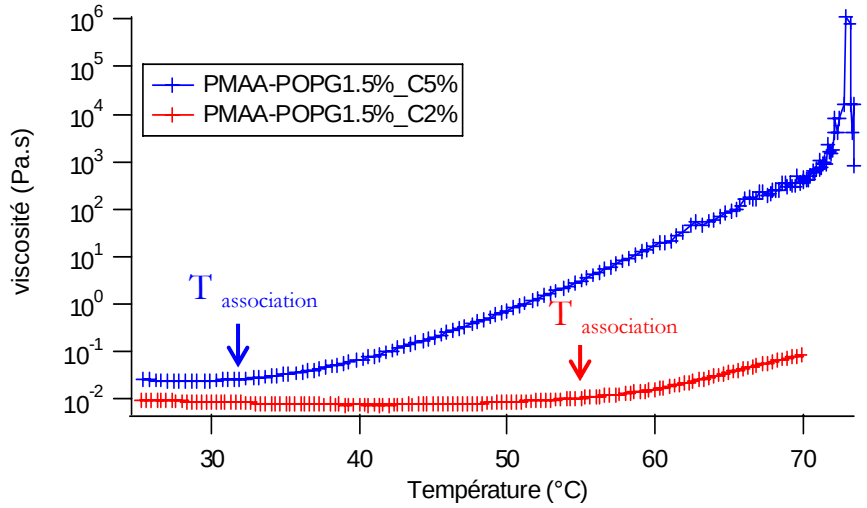


Figure 57 : Etude en température de la viscosité du PMAA-POP greffé à 1.5% à une concentration de 2% dans l'eau (courbe rouge) et à une concentration de 5% dans l'eau (courbe bleue).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

En dessous de T_{ass} :

Le comportement rhéologique obtenu pour ce polymère correspond à une loi puissance d'exposant 1.3 (cf. Figure 58). Cet exposant est proche de la puissance 1.5 obtenue par Dobrynin et al. [76] pour des solutions de polyélectrolytes dans le régime semi-dilué enchevêtré. Le rôle des greffons est donc mineur en dessous de T_{ass}.

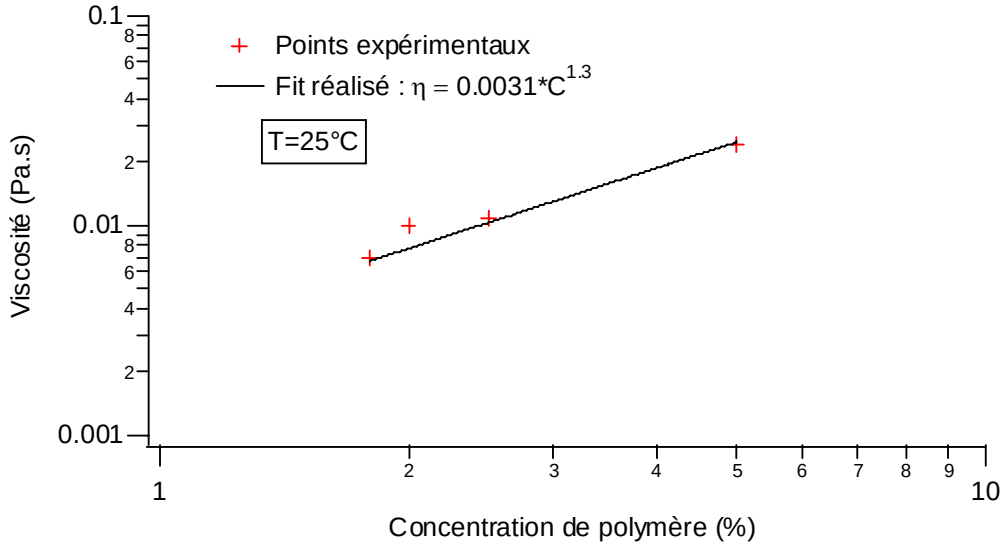


Figure 58 : Etude de la viscosité à 25°C du PMAA-POPm greffé à 1.5% pour différentes concentrations de polymères.

De plus, la loi d'Arrhénius permettant de relier la viscosité à la température reste identique à celle du polymère greffé POEm. Ainsi, l'énergie d'activation obtenue pour le PMAA-POPm à 2% est de 13 kJ/mol et pour celui à 5% est de 14 kJ/mol. Ces valeurs sont cohérentes avec celles mesurées par Dejean de la Batie [82] en RMN et restent proches de l'énergie d'activation de l'eau. La légère différence entre les deux énergies d'activation peut s'expliquer par la formation de liaisons hydrogène supplémentaires entre le groupe amide de la partie greffée et le groupement acide du squelette non greffé pour la concentration la plus élevée.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Au dessus de T_{ass} :

Lorsque T_{ass} est atteinte, les groupements POPm deviennent hydrophobes dans l'eau. Ils vont donc se regrouper sous forme de domaines hydrophobes, provoquant ainsi une augmentation de viscosité. Le polymère forme alors un gel physique (cf. Figure 59).

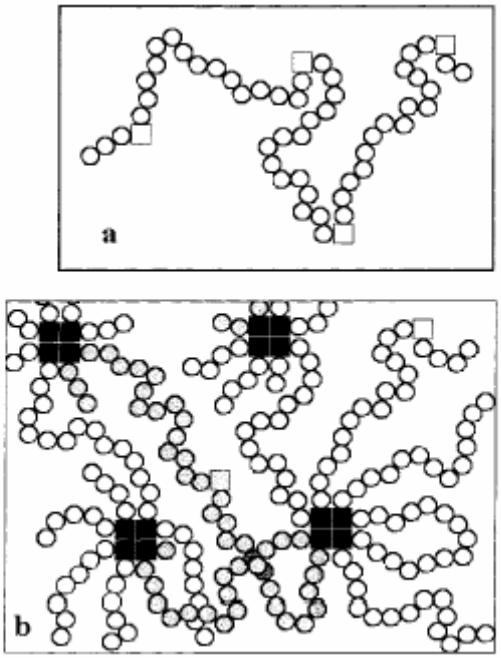


Figure 59 : (a) Chaîne de polymère en dessous de la température d'association T_{ass}. Les ronds représentent le squelette hydrophile et les carrés les greffons thermoassociatifs. (b) Au dessus de T_{ass}, les greffons deviennent hydrophobes et se regroupent en microdomaines (carrés noirs), certains greffons hydrophobes restent libres (carrés blancs) [83].

En augmentant la concentration de 2% à 5%, T_{ass} s'abaisse de 50°C à 30°C. De plus, à même température, l'effet thermoassociatif est beaucoup plus important à fortes concentrations. Pour les hautes températures, le gain en viscosité est 10 000 fois plus important pour l'échantillon à 5% que pour celui à 2%. Cependant, la variation relative de la viscosité lorsqu'on normalise les températures par rapport à T_{ass} est considérablement plus faible (cf. Figure 60). Pour une température supérieure à 20°C par rapport à la température d'association, la viscosité est seulement supérieure d'une décade pour l'échantillon le plus concentré.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

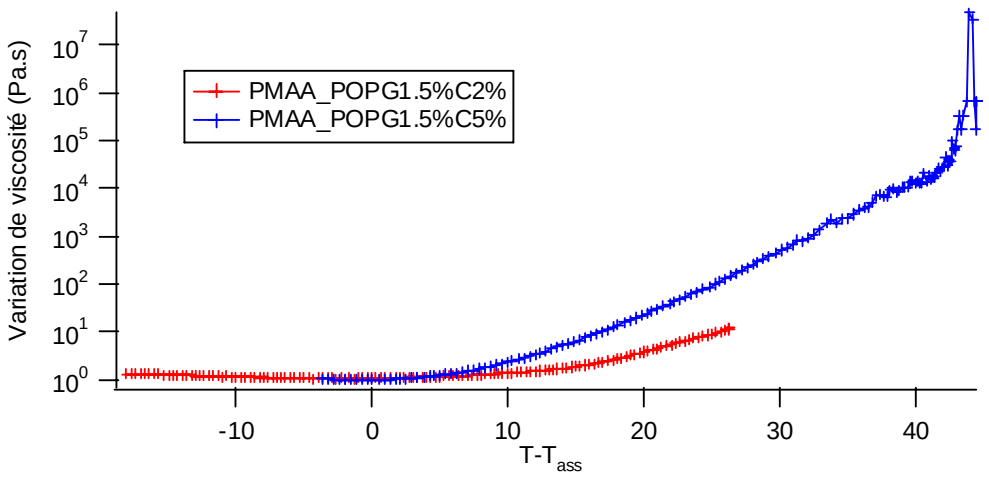


Figure 60 : Etude de la variation de viscosité du PMAA-POPm pour une concentration de 2% (en rouge) et de 5% (en bleu) en fonction de la température réduite par la température d'association T_{ass}.

Pour résumer, l'influence de la concentration est clairement visible au niveau de la température d'association. Cela est dû à une augmentation du nombre de greffons thermoassociatifs, ce qui rapproche la température d'association du polymère greffé de la LCST du greffon POPm seul dans l'eau. La différence de T_{ass} avec la concentration peut aussi s'expliquer par l'augmentation de la concentration du squelette de polyméthacrylate de sodium. En effet, un autoécrantage des charges électrostatiques plus important est alors obtenu. Cela a pour conséquence de diminuer la température d'association.

Une variation de viscosité plus importante est aussi observée avec la concentration. La quantité plus élevée de greffons thermoassociatifs entraîne une augmentation des microdomaines, et donc la formation d'un gel physique plus fort.

Comme pour le polymère greffé avec le POEm, l'effet du pH a été regardé afin de savoir si l'effet thermoassociatif pouvait être accentué en milieu basique. Cela serait un avantage pour son application dans les milieux cimentaires.

Effet du pH et de la force ionique

Le pH est un facteur connu pour influencer les systèmes thermoassociatifs. L'augmentation du pH entraîne un écrantage des charges électrostatiques portées par le squelette. La longueur de persistance électrostatique, qui représente la rigidité de la chaîne, diminue alors fortement. Le polymère devient alors plus flexible. Ainsi, les associations hydrophobes intramoléculaires et intermoléculaires sont

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

favorisées [75], [84]. Pour des greffons polyéthers, Bailey [79] a montré que la température d'association restait identique tant que le pH était compris entre 4 et 11. Pour des valeurs de pH plus basses, le polymère précipite. Par contre, la température d'association s'abaisse lorsque la pH devient plus grand que 11.

Pour faire varier le pH de la solution de polymère, une solution de soude a été ajoutée.

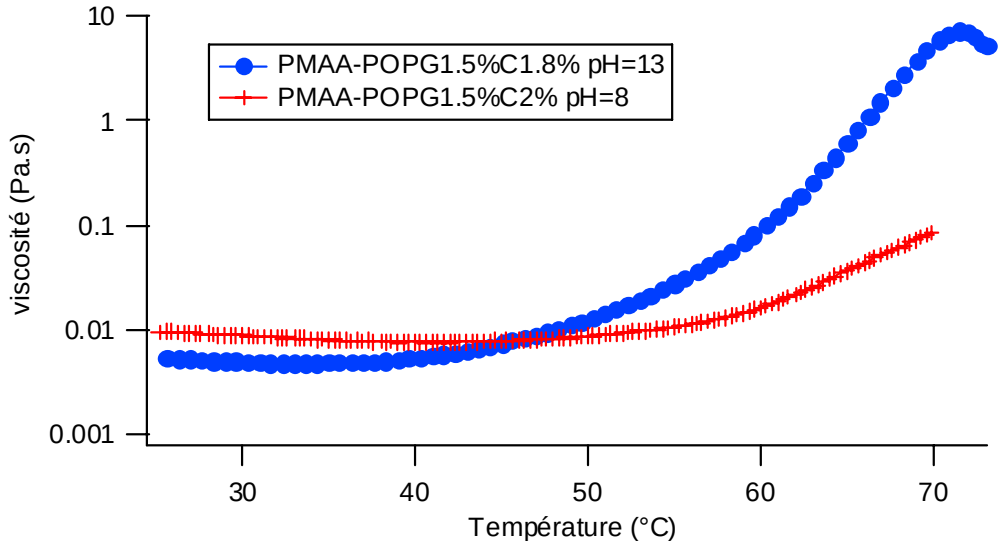


Figure 61 : Etude de l'effet du pH sur la viscosité de solutions de PMAA-POPm greffé à 1.5% concentrées à environ 2% en fonction de la température à taux de cisaillement fixé.

Lorsque le pH passe de 8 à 13, deux effets sur le comportement thermoassociatif du polymère sont constatés :

- Une augmentation de l'effet thermoassociatif à même température, allant jusqu'à deux décades,
- Un abaissement de la température d'association, de plus de 10°C.

L'abaissement de la température d'association tout comme l'effet thermoassociatif sont favorisés par l'écrantage réalisé sur les COO^- par les charges Na^+. Aux températures les plus hautes, une légère diminution de la viscosité est observée. Lorsque la température augmente, le temps de vie des associations hydrophobes s'allonge. Un gel physique se forme. Le système, soumis au cisaillement, finit par casser, ce qui entraîne un écoulement et une chute de viscosité. Cependant, la diminution de viscosité reste faible car des microdomaines hydrophobes se reforment en continu mais plutôt sous forme d'associations intramoléculaires.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Ces résultats sont très intéressants pour l'utilisation de ce polymère dans les pâtes de ciment. En effet, le pH dans les pâtes de ciment étant de 13, un comportement thermoassociatif plus important dans ce milieu que dans l'eau peut être espéré à température proche de l'ambiante.

Pour essayer d'obtenir un effet thermoassociatif plus important, une augmentation du taux de greffage du polymère a été envisagée. La densité des greffons thermoassociatifs est alors plus élevée, favorisant la formation de domaines hydrophobes au dessus de la température d'association [85].

Effet du taux de greffage

La température d'association, tout comme l'intensité du phénomène thermoassociatif, dépendent fortement du taux de greffage [85], [77]. Le polymère PMAA-POPm a donc été étudié avec un autre taux de greffage plus élevé (10%) pour une même concentration dans l'eau (cf. Figure 62).

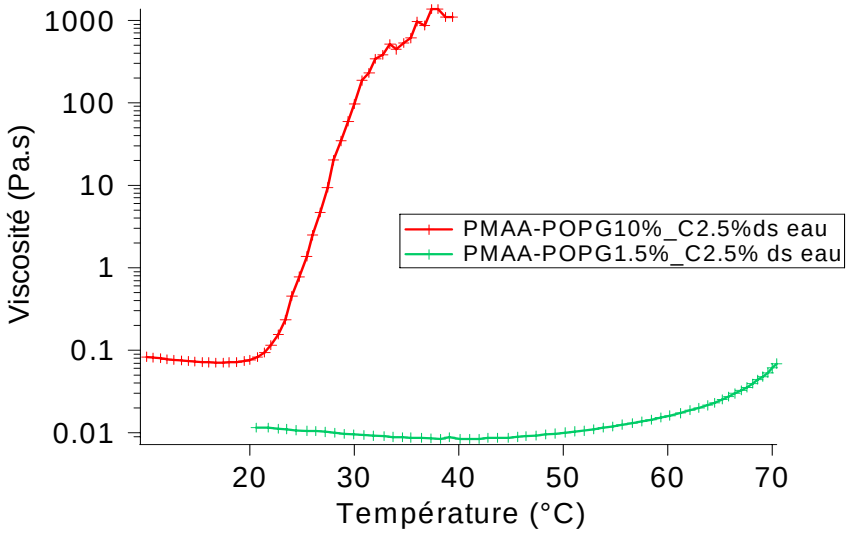


Figure 62 : Comparaison de la viscosité du polymère PMAA-POPm greffé à 1.5% et à 10% en fonction de la température pour une même concentration.

En dessous de T_{ass} :

La viscosité de la solution du polymère le plus greffé est plus importante. Cela est dû à un effet de masse molaire. En effet, le polymère greffé à 1.5% a une masse molaire en poids M_w de l'ordre de 290 000 g/mol. Pour le polymère greffé à 10%, M_w est d'environ 650 000 g/mol. L'augmentation de viscosité en fonction de la masse molaire en masse M_w est décrite par la loi de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K * M_w^a$$

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Avec $[\eta]$: viscosité intrinsèque du polymère,

M_w : Masse molaire en masse,

K, a : Constantes du polymère - solvant à une température donnée.

Au dessus de T_{ass} :

La viscosité de la solution de polymère greffé à 10% est de plusieurs décades supérieures à la viscosité obtenue pour le polymère moins greffé. Le nombre plus élevé de greffons thermoassociatifs pour le PMAA-POPm greffé à 10% entraîne un accroissement des domaines hydrophobes. Un gel physique plus visqueux est alors obtenu.

Le déclenchement du comportement thermoassociatif est aussi plus « rapide » pour le système le plus greffé. Cette différence de pente s'explique par le phénomène de déshydratation des greffons thermoassociatifs. Lorsque le polymère est plus greffé, les répulsions électrostatiques occasionnées par le squelette hydrophile sont alors moins importantes, facilitant la formation des domaines hydrophobes et un effet thermoassociatif plus franc. Ce phénomène est aussi accentué par l'augmentation du nombre de greffons.

La troisième caractéristique de l'effet thermoassociatif à étudier est la température d'association T_{ass} du polymère. Un abaissement d'environ 20°C de cette température est observé lorsque le taux de greffage passe de 1.5% à 10%. Le nombre de greffons thermoassociatifs, étant beaucoup plus élevé pour le PMAA-POPm greffé à 10%, la valeur de T_{ass} s'abaisse pour se rapprocher de la LCST du copolymère POPm seul (6°C).

Au vu des résultats rhéologiques obtenus pour le PMAA-POPm greffé à 1.5% et de l'augmentation de l'effet thermoassociatif obtenue avec le taux de greffage, nous avons décidé d'étudier plus en détail le comportement rhéologique de ce même polymère mais greffé plus fortement.

b) Etude rhéologique du PMAA-POPm greffé à 10% en écoulement.

Comme pour le PMAA-POPm greffé à 1.5%, les paramètres étudiés en rhéologie sont la concentration de polymère et l'effet du pH. Pour décorréler l'influence du pH, de celle de la force ionique, une étude en présence de sel a été aussi réalisée.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Effet de la concentration.

Le comportement rhéologique du PMAA-POPm greffé à 10% a été observé pour deux concentrations (2.5%, 5%) (cf. Figure 63).

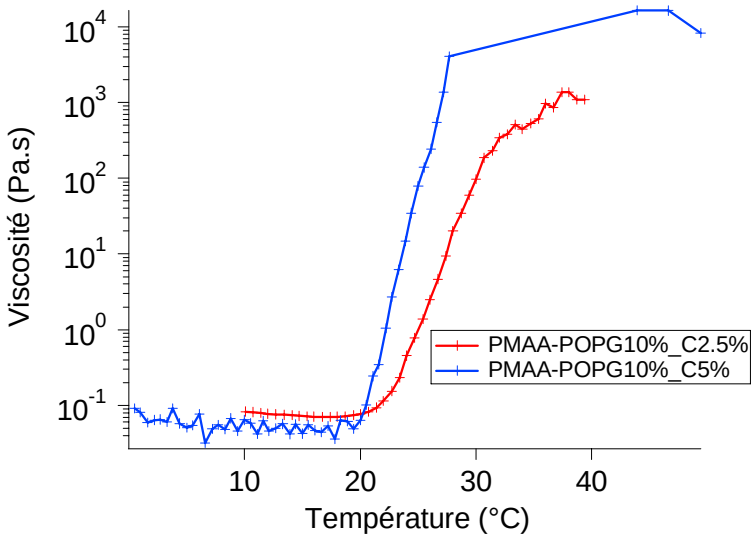


Figure 63 : Etude de l'effet de la concentration sur la viscosité du PMAA-POPm greffé à 10% en fonction de la température.

L'effet de la concentration est différent de celui observé pour le polymère moins greffé. En effet, T_{ass} varie peu entre les deux concentrations. Ce résultat peut être interprété par une durée de vie des associations contrôlée maintenant par le cisaillement. Ainsi, le cisaillement appliqué au cours de l'expérience entraîne, pour le polymère le plus concentré, une destruction des liaisons hydrophobes. On observe alors un plateau . En dessous de T_{ass}, les énergies d'activation sont de 12 kJ/mol pour le polymère concentré à 2.5% et de 20 kJ/mol pour le polymère concentré à 5%. Ces valeurs restent du même ordre de grandeur que celles trouvées pour le polymère le moins greffé.

La différence principale entre les deux systèmes est la pente de déclenchement de l'effet thermoassociatif. Comme précédemment, cette variation est due à la vitesse de déshydratation des greffons. Cependant, dans ce cas, elle est uniquement due à l'élévation de concentration en polymère thermoassociatif POPm.

Au niveau du maximum de viscosité, une différence d'une décade est constatée. Les groupements hydrophobes, plus nombreux à une concentration de 5%, permettent la formation d'un réseau

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

légèrement plus visqueux que celui obtenu à 2.5%. Cependant, au dessus d'une certaine viscosité, un palier est observé. Ce palier peut s'expliquer de deux manières :

- Le système, devenu trop visqueux, glisse sur la géométrie cône-plan,
- Le gel formé est tellement dur que le cisaillement appliqué par le rhéomètre casse la structure. Le gel physique se reforme et se détruit en continu.

Pour savoir laquelle des deux hypothèses était valable, une étude en géométrie plan-plan striés a été réalisée afin d'éliminer les problèmes de glissement et de limite de détection. Lors de ces mesures, les valeurs de viscosité au plateau sont restées identiques. L'hypothèse la plus vraisemblable pour ce palier est donc la fracture/reformation du gel physique.

L'influence du pH sur la rhéologie du PMAA-POPm greffé à 10% a ensuite été étudiée.

Effet du pH

Le PMAA-POPm greffé à 10% a encore été étudié aux deux concentrations (2.5% et 5%) à pH 13 grâce à un ajout de soude (cf. Figure 64).

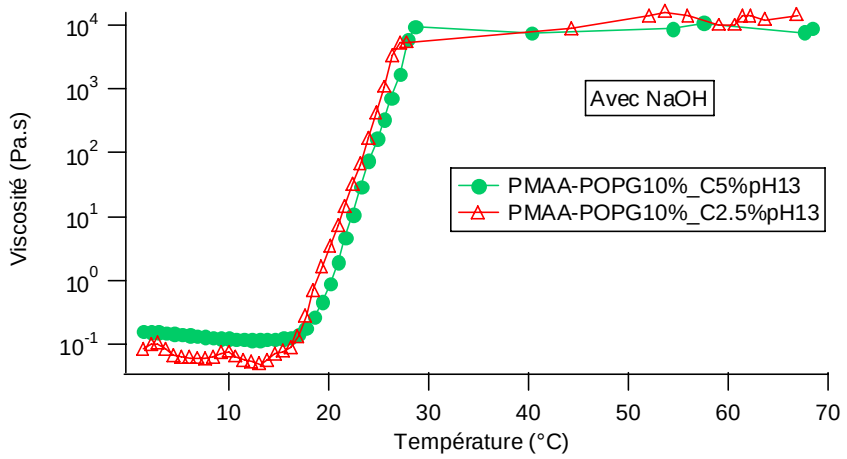


Figure 64 : Etude de la viscosité en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% pour deux concentrations et à pH13.

Le comportement rhéologique du polymère est identique pour les deux concentrations à pH13. La rhéologie du polymère ne dépend plus de la concentration en polymère. Le système a atteint sa possibilité d'agrégation maximale. Ainsi tous les greffons thermoassociatifs ne se regroupent pas en microdomaines hydrophobes et les groupements superflus sont pris au piège dans la structure

gélifiée. Comme précédemment, un palier est observé à une viscosité de 10^4 Pa.s. La cause de ce palier est toujours la fracture / reformation du gel physique.

Les essais réalisés à pH13 ont été comparés à ceux effectués dans l'eau pour une concentration de polymère à 2.5% (cf. Figure 65) pour considérer l'effet du pH.

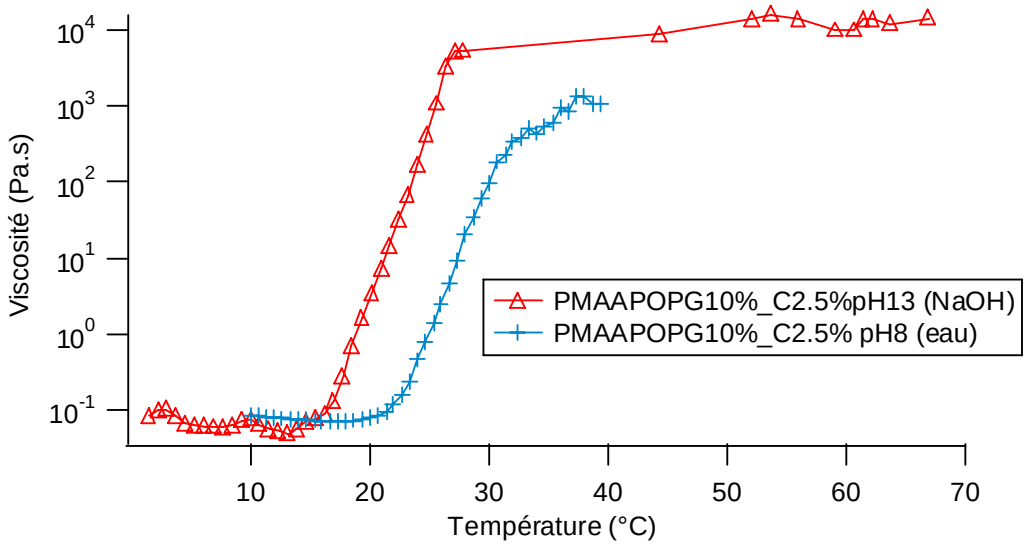


Figure 65 : Effet du pH sur le comportement rhéologique en température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% à une concentration de 2.5% dans l'eau ou une solution de soude 0.1M.

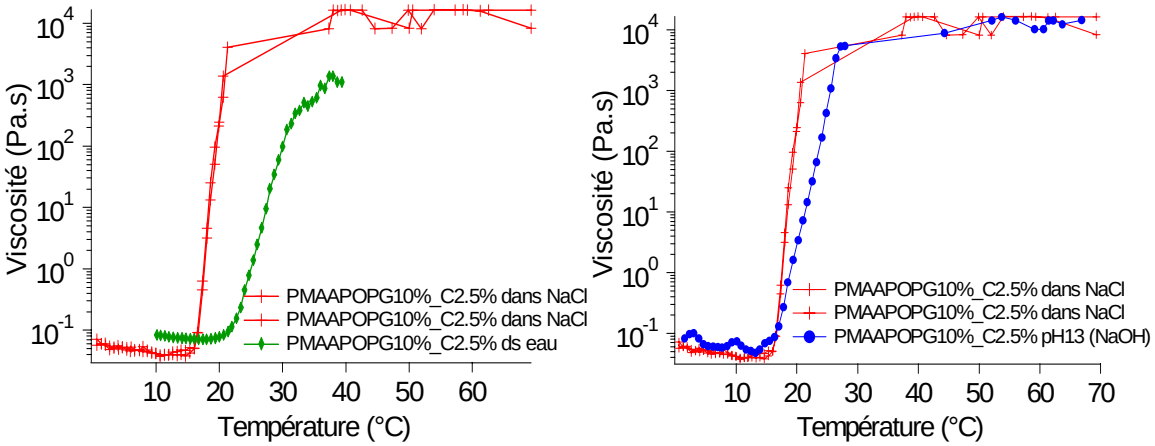
Comme pour le polymère greffé à 1.5%, on constate une augmentation de l'effet thermoassociatif dû à l'écrantage des répulsions électrostatiques par les charges Na^+. Cependant, l'effet du pH reste modéré car le système arrive à sa possibilité d'agrégation maximale.

Pour compléter ces résultats, une étude avec un sel monovalent proche a été effectuée pour évaluer l'effet dû au pH et celui dû à la force ionique.

Effet de la force ionique

Pour estimer l'effet de la force ionique, le polymère a été dissous dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0.1 mol/L. La rhéologie du polymère en milieu salin a été comparée à celle des échantillons dans l'eau (cf. Figure 66 (a)) et à pH13 (cf. Figure 66 (b)).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

Figure 66 : (a) Comparaison des viscosités en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% et à une concentration de 2.5% dans l'eau ou dans une solution de NaCl à 0.1M. (b) Comparaison des viscosités en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% et à une concentration de 2.5% dans la soude ou dans une solution de NaCl à 0.1M.

Comme dans le cas d'une augmentation de pH, l'effet thermoassociatif du polymère est favorisé par la force ionique. En effet, l'effet d'écrantage des charges COO^- avec les ions Na^+ entraîne toujours une diminution des répulsions électrostatiques et favorise la formation des microdomaines hydrophobes. Si l'effet de la force ionique et celui du pH sont comparés, l'augmentation de l'effet thermoassociatif et la valeur de la température d'association sont identiques. La seule différence demeure dans le déclenchement de l'effet thermoassociatif qui est légèrement plus abrupt en présence de chlorure de sodium. Cet écart de comportement est probablement dû à la différence d'anions.

Pour résumer, le renforcement du comportement thermoassociatif observé lors du passage à pH 13 est dû à l'effet de la force ionique.

Pour compléter l'étude rhéologique du polymère, des mesures en mode oscillatoire ont été réalisées pour mieux comprendre le phénomène de thermoassociation.

c) Mesures en mode oscillatoire du PMAA-POPm.

Avant de réaliser des mesures en température, le domaine linéaire a été déterminé grâce à des mesures en fréquence et en contrainte pour trois températures (25°C, 45°C, 60°C) avec les solutions

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

de polymère. Au vu des résultats obtenus, les mesures en mode oscillatoire sont réalisées pour une amplitude de contrainte de 0.6 Pa à une fréquence de 1Hz.

PMAA-POPmG1.5%

Le comportement rhéologique du polymère PMAA-POPm greffé à 1.5% a été examiné en température pour deux concentrations de polymère (2% et 5%). Les modules élastique (G') et visqueux (G") du polymère ont été représentés sur la figure 67.

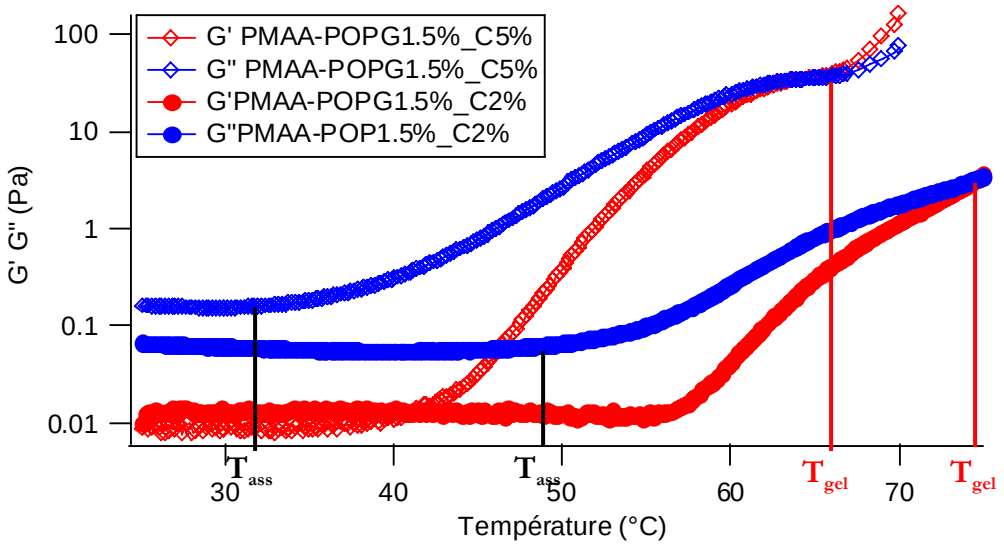


Figure 67 : Etude des modules viscoélastiques en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 1.5% à deux concentrations différentes (2% et 5%) dans l'eau.

- Températures caractéristiques

Deux températures caractéristiques du comportement thermoassociatif sont déterminées par ces mesures :

- T_{ass}, la température de début d'association du polymère qui marque la rupture du comportement du polymère avec la température.

- T_{gel}, la température de gélification, qui correspond à la température à laquelle G' et G" coïncide. Au dessus de cette température, les propriétés élastiques du polymère deviennent prépondérantes devant ses propriétés visqueuses.

Ces deux températures dépendent de la concentration en polymère. Ainsi, un décalage aux températures plus basses est remarqué lorsque la concentration augmente. Cependant, la température de gélification est surtout sensible au démarrage du phénomène de thermoassociation, et donc à T_{ass}.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

En effet, lorsqu'une normalisation par rapport à la température d'association est réalisée (cf. Figure 68), la température de gélification a alors, à quelques degrés près, la même valeur.

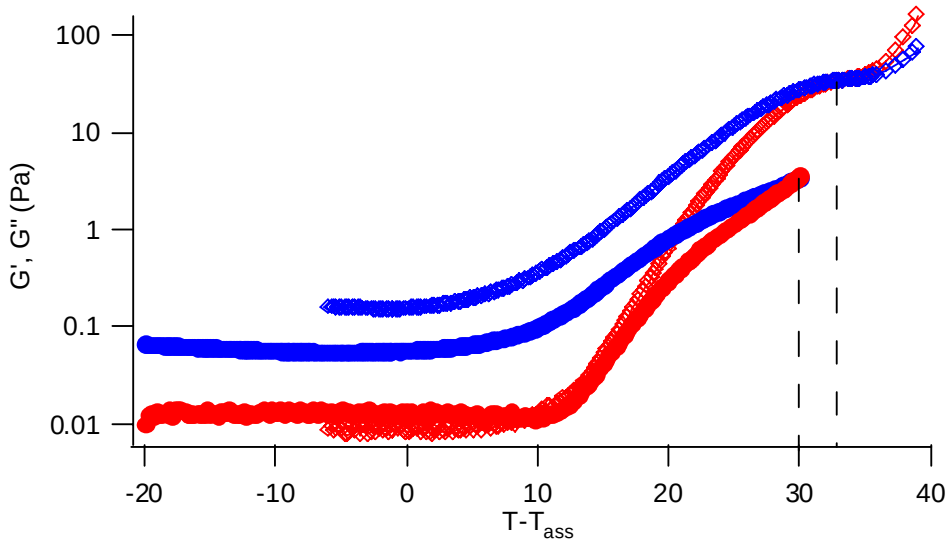


Figure 68 : Comparaison des modules observés pour le PMAA-POPm greffé à 1.5% aux deux concentrations après normalisation en température.

En ce qui concerne T_{ass}, on note un bon accord entre les valeurs obtenues en dynamique et celles trouvées en écoulement.

- Evolution de G' et G" :

En dessous de T_{ass} :

Le module G" est supérieur au module G'. Les propriétés visqueuses du système sont dominantes. Lorsque la concentration de polymère augmente, les propriétés visqueuses du système sont encore plus marquées. On passe aussi d'un facteur 5 entre G" et G' à un facteur supérieur à 10 lors du passage en concentration de 2% à 5%. Au niveau des énergies d'activation, les valeurs obtenues (12 kJ/mol et 14 kJ/mol) confirment celles trouvées en écoulement.

Les modules G'et G" sont indépendants de la température.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Entre T_{ass} et T_{gel} :

Les deux modules du polymère augmentent fortement. Le système devient alors plus viscoélastique. La composante élastique du polymère se rapproche de sa composante visqueuse jusqu'à l'égaler. La variation du module élastique avec la température est d'autant plus importante que la concentration en polymère est élevée. Pour la variation du module visqueux, la différence est faible entre les deux concentrations (cf. Figure 68). A T_{gel}, les valeurs des deux modules s'égalent et la valeur du temps de relaxation des chaînes est alors l'inverse de la vitesse angulaire. Le temps de relaxation moyen caractéristique de l'écoulement τ_c est égal à 0.16s.

Au dessus de T_{gel} :

La formation d'un gel physique est observée. Les propriétés élastiques deviennent donc supérieures aux propriétés visqueuses du polymère.

Pour résumer, le comportement viscoélastique du polymère en dynamique peut se décomposer en trois parties :

1. en dessous de T_{ass}, où la composante visqueuse est plus importante,
2. entre T_{ass} et T_{gel} qui correspond à la zone de transition,
3. au dessus de T_{gel}, où la composante élastique devient dominante.

Le comportement rhéologique du PMAA-POPm greffé à 10% va maintenant être étudié dans ces trois zones.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

PMAA-POPmG10%.

Les modules viscoélastiques du PMAA-POPm G10% sont représentés sur la Figure 69 pour une concentration de 5%. Comme précédemment, on retrouve les trois zones de comportement. La zone de transition entre T_{ass} et T_{gel} est cependant beaucoup plus étroite, les deux températures étant assez proches. La présence d'une quatrième zone est aussi observable. En effet, au dessus d'une température $T_{plateau}$, la variation des modules se modifie à nouveau. Le module élastique continue à augmenter mais avec une pente plus faible. Le module visqueux, quant à lui, diminue lentement. Le comportement élastique du gel physique est donc prédominant par rapport à son caractère dissipatif.

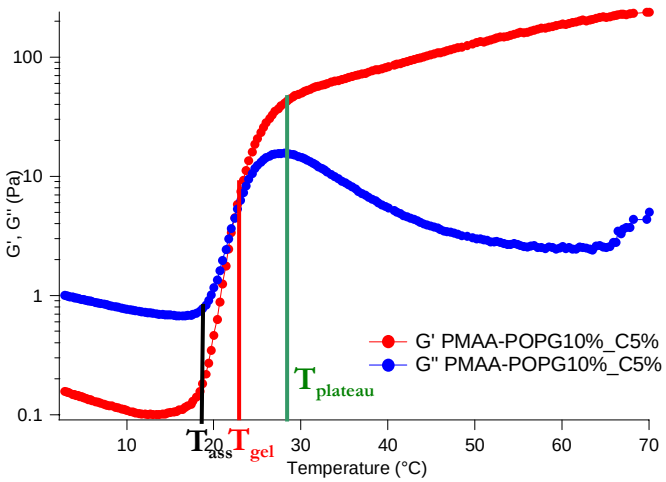


Figure 69 : Modules viscoélastiques en fonction de la température du polymère PMAA-POPm greffé à 10% à une concentration de 5% dans l'eau.

Au dessus de $T_{plateau}$:

Le processus d'association des greffons est favorisé avec la température, même au dessus de $T_{plateau}$. Pour mieux interpréter ces résultats, le modèle de Maxwell peut être utilisé pour définir les modules :

$$G'(\omega) = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Avec G_o : Module au plateau

τ : Temps de relaxation moyen caractéristique du processus d'écoulement

ω : Vitesse angulaire

La vitesse angulaire est fixée à 6.28 rad.s^{-1}. Le temps de relaxation augmente avec la température et devient vite supérieur à 1 [77]. On peut alors estimer que :

$$G' \sim G_0 \text{ et } G'' \sim G_0/\omega\tau.$$

Lorsque G' est étudié au dessus de $T_{plateau}$, G_0 n'est alors pas constant. G_0 est proportionnel à la concentration de chaînes élastiquement actives. L'augmentation du module élastique est donc liée à un accroissement du nombre de chaînes élastiquement actives. Ces nouvelles associations interchaînes peuvent être dues soit aux groupements thermoassociatifs libres en solution soit aux groupements utilisés auparavant dans les associations intrachaînes. En ce qui concerne la variation de G" au dessus de $T_{plateau}$, elle peut être expliquée par une augmentation du temps de relaxation τ plus importante que celle du G_0. En effet, avec la température, τ augmente [77]. Plus le temps de relaxation est important, plus les associations interchaînes se défont lentement. Ainsi, le gel se rapproche du comportement d'un solide et les propriétés visqueuses du système deviennent plus faibles. Pour comparer la variation de G_0 et l'augmentation du temps de relaxation et vérifier l'hypothèse de simplification du modèle de Maxwell, la variation de G_0 ($G'/G'_{Tplateau}$) a été comparée aux valeurs de temps de relaxation τ du système ($1/(\omega \tan\delta)$) (cf. Figure 70). Le temps de relaxation devient plus grand que la variation de G_0 pour une température égale à $T_{plateau}$+10. Cependant en dessous, la variation de G_0 et de τ reste proche et la vitesse angulaire ω rend le facteur $\omega\tau$ plus grand que la variation de G_0. Cela explique la décroissance du module visqueux.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

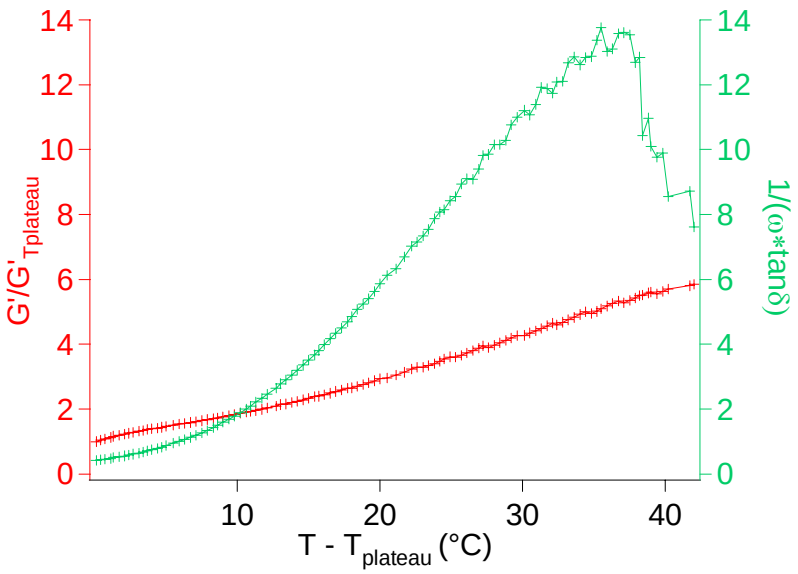


Figure 70 : Comparaison des valeurs de $G'/G'_{plateau}$ avec celles du terme $1/(\omega \tan\delta)$ en fonction de la température normalisée en fonction de la température au plateau $T_{plateau}$.

Lorsque la concentration est différente (cf. Figure 71 (a)), les quatre zones du comportement viscoélastique du polymère sont retrouvées. Cependant, la température d'association T_{ass}, ainsi que la température de gélification T_{gel} et la température au plateau $T_{plateau}$ diminuent légèrement lorsque la concentration augmente (cf. Figure 71 (b)). Sa valeur aux deux concentrations (20°C à 2.5% et 16°C à 5%) est proche de celle obtenue en écoulement (20°C).

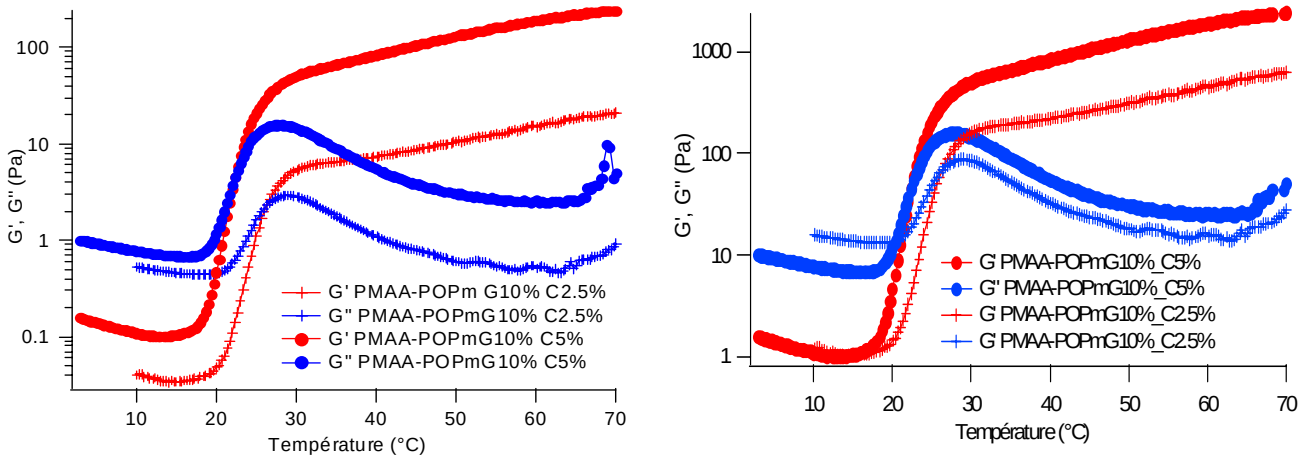
En dessous de T_{ass} :

Les modules viscoélastiques sont dépendants de la concentration. Cela est dû à l'augmentation de viscosité avec la concentration. Les lois d'Arrhénius obtenues pour les modules permettent de calculer dans les deux cas les énergies d'activation. L'énergie d'activation calculée pour l'échantillon concentré à 2.5% est de 16 kJ/mol et celle de l'échantillon concentré à 5% est de 21 kJ/mol. Ces valeurs, quoique légèrement supérieures à celles trouvées en écoulement, restent du même ordre de grandeur.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Au dessus de $T_{plateau}$:

Au niveau des valeurs de modules au dessus de T_{ass}, la différence (cf. figure normée) peut s'expliquer par la force du gel physique. Ainsi, plus la concentration de polymère est importante, plus le gel aura de bonnes propriétés viscoélastiques.



(a) **(b)**

Figure 71 : (a) Effet de la concentration en polymère sur les modules viscoélastiques observés en fonction de la température du PMAA-POPm greffé à 10%. (b) Comparaison des modules normés pour les deux concentrations.

1.4 Comparaison des deux types de polymères

a) Etude de l'effet thermoassociatif

L'effet thermoassociatif est décrit grâce à différents paramètres :

- La température T_{ass}, qui est contrôlée par la concentration en polyéthers (concentration en polymère et taux de greffage), la nature et la taille des greffons LCST ainsi que les molécules ajoutées (soude, sel).
- L'amplitude de viscosification qui est plus complexe est contrôlée par la structure chimique du copolymère et les conditions de mesure (concentration, force ionique, taux de cisaillement).
- La gamme de température de l'effet thermoassociatif, qui dépend fortement du taux de greffage. Cette grandeur est aussi sensible à la concentration de polymère

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

et à la force ionique mais la corrélation entre la gamme de température et ces paramètres est complexe.

A taux de cisaillement donné, le thermoépaississement de la solution de copolymère augmente si :
- Les associations interchaînes sont favorisées. Cela peut être contrôlé avec le C* des chaînes de polymères et le masse molaire du squelette.
- Le nombre de noeuds associatifs, relié au nombre et à la taille des greffons thermoassociatifs, est important.
- Le temps de vie de l'association et la fraction de greffons actifs sont élevés. Cette condition est dépendante du diagramme de phase des greffons thermoassociatifs.

b) Choix du polymère final

Pour le polymère PMAA-POEm, aucun effet thermoassociatif notable n'est observé à des températures proche de la température ambiante. Pour le polymère PMAA-POPm, l'effet thermoassociatif est bien visible et peut être ajusté grâce à différents paramètres (concentration, taux de greffage, force ionique…). Au vu de ces résultats, le choix du polymère PMAA-POPm a été fait pour l'étude rhéologique avec les pâtes de silice, de quartz et de ciment.
Après avoir regardé le comportement du polymère seul, une étude rhéologique des pâtes de ciment seul doit être effectuée pour avoir une meilleure compréhension des mélanges ciment / polymère.

2. Ciment seul

Les propriétés viscoélastiques des pâtes de ciment vont être déterminées en mode oscillatoire, avant d'étudier l'influence du gradient de cisaillement sur la viscosité en écoulement. Deux températures d'étude ont été choisies : 20°C pour observer le comportement à température ambiante et 60°C pour pouvoir comparer les propriétés des pâtes de ciment seul avec celles des pâtes ciment / polymère thermoassociatif. Un mélangeage à la spatule puis sur un agitateur horizontal permet une première homogénéisation de la pâte. Un précisaillement à une contrainte de 50 Pa est ensuite effectué pour permettre une désagglomération des particules de ciment avant l'étude rhéologique.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

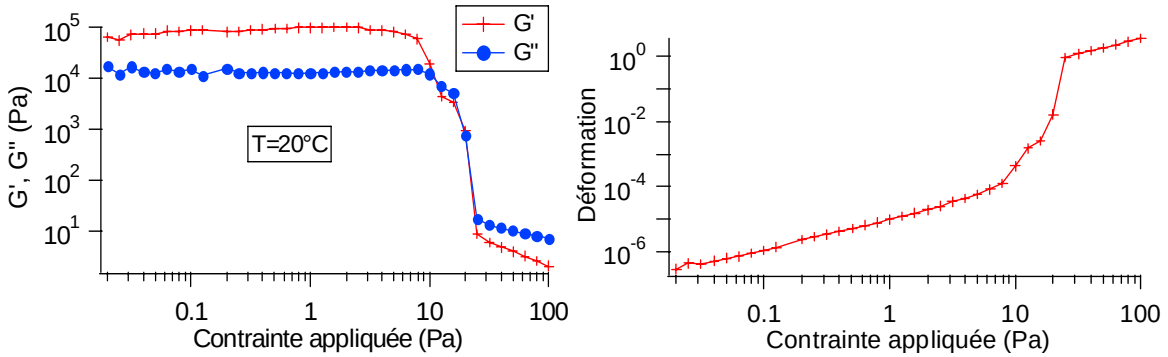
tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

2.1 En mode oscillatoire

a) A température ambiante (20°C)

Détermination du régime linéaire

Avant de regarder la rhéologie des pâtes de ciment en fonction du temps, une étude du domaine linéaire est nécessaire. Pour cela, les propriétés viscoélastiques des pâtes de ciment sont examinées en fonction de la contrainte appliquée pour une fréquence de 1 Hz (cf. Figure 72).



(a) **(b)**

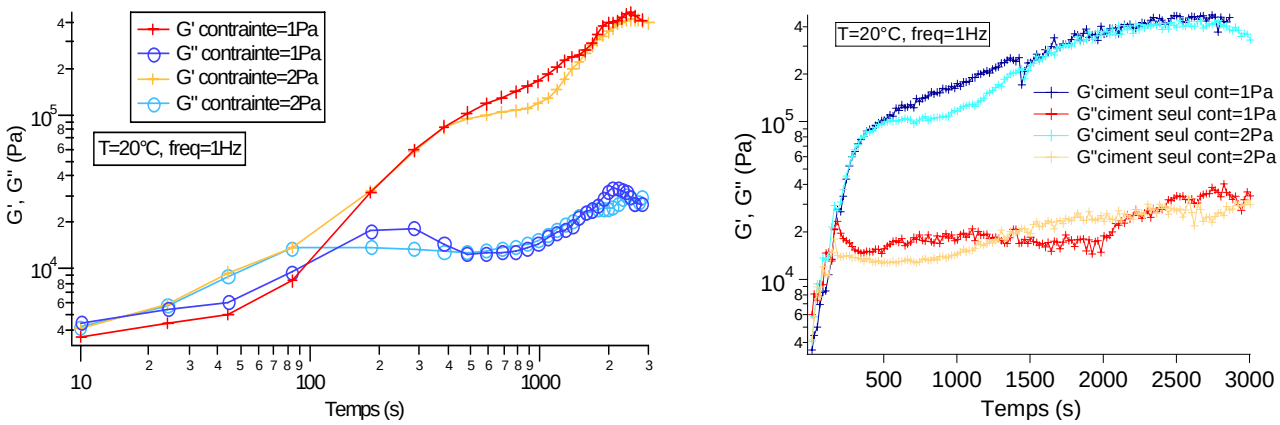
Figure 72 : (a) Etude à 20°C des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte appliquée pour une pâte de ciment ayant un rapport massique Eau/Ciment = 0.5 (E/C = 0.5). (b) Etude à 20°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de ciment de rapport E/C = 0.5.

L'évolution du module de conservation G' et du module de perte G" est regardée en fonction de la contrainte. Tant que la contrainte appliquée est inférieure à 7 Pa, les deux modules conservent une valeur indépendante de la contrainte. Au dessus d'une contrainte de 7 Pa, les deux modules diminuent drastiquement. La limite du domaine linéaire est donc cette contrainte critique qui correspond à la contrainte seuil du ciment [5], [86], [87]. Pour confirmer ces résultats, la déformation a été étudiée en fonction de la contrainte appliquée. La déformation est linéaire tant que la contrainte appliquée n'excède pas cette même valeur de 7 Pa. La contrainte seuil est donc de 7Pa. Quand cette contrainte critique est dépassée, la structure du matériau est détruite. Pour réaliser les mesures dans le temps, la contrainte appliquée sera choisie dans le domaine linéaire de mesures. Cependant, cette valeur sera prise proche de cette contrainte seuil en raison de la faible déformation à laquelle elle apparaît (10^{-4}). De plus, des études en fréquence [86] ont permis de définir une zone de fréquence critique en dessous de laquelle les réactions dans la pâte de ciment évoluent trop vite par rapport au temps de mesures. Cette fréquence limite a été repérée à 1 rad/s. Cependant, au dessus de cette

valeur de fréquence, si le régime linéaire en contrainte est respecté, les modules sont indépendants de la fréquence [5]. Pour pouvoir observer les réactions ayant lieu lors des premières minutes, la fréquence dans les prochaines expériences a été fixée à 1Hz.

Mesure dans le temps

Pour vérifier que le comportement rhéologique du ciment ne dépend pas de la contrainte dans le domaine linéaire, deux contraintes appartenant au domaine linéaire ont été choisies (1 Pa et 2 Pa).



(a) **(b)**

Figure 73 : Etude des modules viscoélastiques en fonction du temps d'une pâte de ciment (E/C = 0.5) à 20°C à deux contraintes différentes (a) en échelle logarithmique en temps. (b) en échelle linéaire en temps.

Pour mieux détailler le comportement rhéologique du ciment seul, deux échelles différentes ont été utilisées. Une échelle logarithmique en temps permet de faire un zoom sur les modules aux temps courts (cf. Figure 73 (a)) et une échelle linéaire en temps montre plus les propriétés viscoélastiques du ciment aux temps longs (cf. Figure 73 (b)). La variation de modules obtenue pour les deux contraintes appliquée est identique. Le domaine linéaire est donc bien vérifié. Aux temps courts, le module de perte G" est légèrement supérieur au module de conservation G'. G' augmentant plus vite que G", les deux modules finissent par s'égaler puis G' devient plus important que G". Ce phénomène correspond à la coagulation des particules [86], [17]. Cette expérience met en évidence un changement structural important durant cette période. En effet, le système passe d'un comportement légèrement visqueux (G">G') à un comportement de type solide (G'>G"). Le système passe d'un état dispersé à un état structuré. On observe alors la formation d'un réseau connecté de particules. Ce

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

réseau est formé grâce aux forces attractives entre les surfaces de silicate tricalcique (C_3S) puis celles des hydrates (CSH) [86].

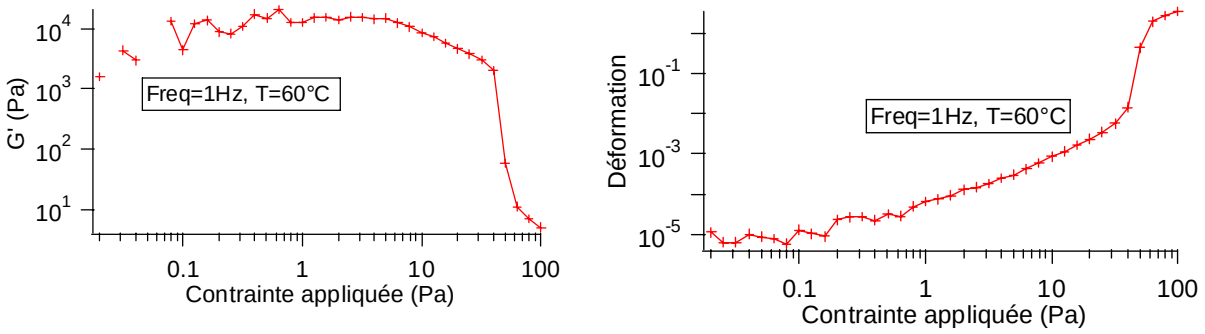
Aux temps longs, les deux modules augmentent plus lentement (cf. Figure 73 (b)). Le module de conservation est alors supérieur d'une décade au module de perte. Le comportement du ciment est alors fortement élastique. Cependant, il n'y a plus l'air d'avoir de changement important dans la structure.

Une étude similaire a été réalisée à 60°C pour pouvoir, par la suite, regarder l'effet du polymère en température dans la pâte de ciment.

b) A 60°C

Détermination du régime linéaire

Comme précédemment, le domaine linéaire est étudié en rampe de contraintes. Les résultats obtenus pour le ciment seul sont représentés sur la Figure 74. Seul G' est représenté sur la Figure 74(a) car le module G" est trop faible pour être mesuré de manière fiable.



(a) **(b)**

Figure 74 : (a) Etude à 60°C du module élastique en fonction de la contrainte appliquée pour une pâte de ciment ayant un rapport E/C = 0.5. (b) Etude à 60°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de ciment de rapport E/C = 0.5.

La contrainte limite du domaine linéaire est de l'ordre de 10 Pa. En effet, au dessus de cette valeur, le module élastique diminue fortement et la pâte de ciment s'écoule. Lorsque la déformation est étudiée, la valeur de la contrainte limite du domaine linéaire est légèrement supérieure de l'ordre de 30 Pa. Pour éviter de sortir du domaine linéaire, lors de l'étude rhéologique des pâtes de ciment, la

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

contrainte appliquée par la suite sera de 2 Pa. De plus, cette contrainte est la même que celle appliquée à une température de 20°C. Les résultats pourront donc être comparés.

Mesure dans le temps

Comme pour les mesures en contraintes, les valeurs de G" à 60°C sont trop faibles pour être mesurées de façon fiable. L'évolution du module élastique à 60°C sera donc directement comparée à celle obtenue à 20°C (cf. Figure 75).

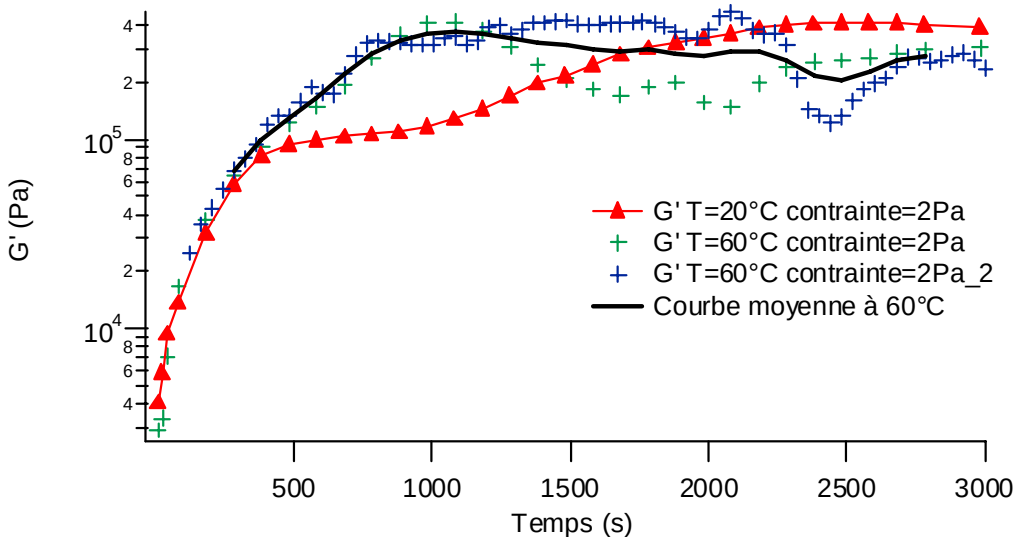


Figure 75 : Comparaison des modules élastiques obtenus en fonction du temps à 20°C et 60°C d'une pâte de ciment (E/C = 0.5).

Les évolutions du module élastique à 20°C et à 60°C sont proches, l'une de l'autre. Le signal obtenu à 60°C est cependant beaucoup plus bruité qu'à 20°C. Cela pourrait s'expliquer par une déshydratation de la pâte de ciment au cours de la mesure qui entraîne une légère perte de ces propriétés élastiques aux temps longs.

Les caractéristiques rhéologiques obtenues en mode oscillatoire donnent les propriétés viscoélastiques des pâtes de ciment en situation quasi-statique. Ces informations ne suffisent pas à décrire les caractéristiques rhéologiques complètes des pâtes de ciment. Les propriétés en écoulement doivent être aussi étudiées pour connaître les propriétés des pâtes de ciment aux grandes déformations.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

2.2 En écoulement

Pour connaître les propriétés d'écoulement des pâtes de ciment, leur viscosité pour un rapport E/C=0.5 a été étudiée en réalisant une rampe croissante de contraintes. Comme en mode oscillatoire, elles ont été étudiées à deux températures : à température ambiante et à 60°C. Le but est de toujours pouvoir étudier par la suite l'influence en température du polymère sur les pâtes de ciment.

a) A température ambiante (20°C)

Les expériences ont été effectuées avec des rampes en contraintes de 30 minutes (pour en être au même moment de la réaction d'hydratation) mais en faisant varier le nombre de points mesurés (cf. Figure 76 et Figure 77). Ainsi, les limites expérimentales (temps nécessaire par point, nombre minimal de points) ont pu être déterminées.

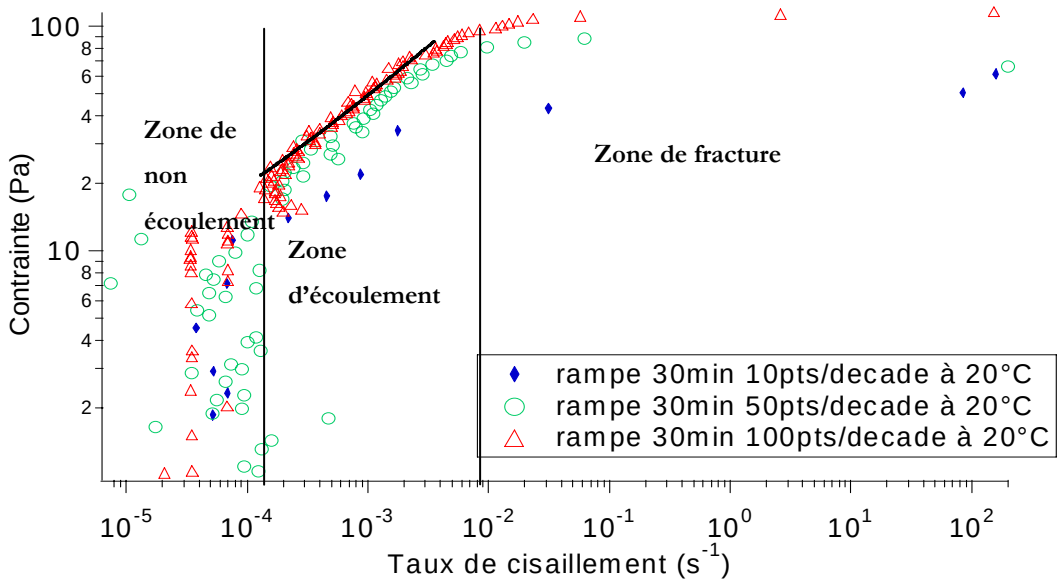


Figure 76 : Etude de la contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement pour une pâte de ciment (E/C = 0.5) à 20°C et pour différents types de rampes.

Sur la Figure 76, trois zones distinctes peuvent être définies :

- La zone de non écoulement regroupe à la fois le domaine qui se trouve en dessous de la contrainte seuil et peut-être une partie de la zone d'écoulement à bas taux de cisaillement non détectable par le rhéomètre.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

- La zone d'écoulement correspond à la partie dans laquelle la pâte de ciment s'écoule et peut-être modélisé par une loi de Herschel-Buckley de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}^n$$

Avec : σ_0 : Contrainte seuil de la pâte de ciment

η : Viscosité plastique, qui dépend de la fraction volumique par rapport à la fraction volumique maximale.

$\dot{\gamma}$: Taux de cisaillement

n : Exposant

Si n = 1, le système est newtonien,

Si n < 1, le système a un comportement rhéofluidifiant,

Si n > 1, l'échantillon a un comportement rhéoépaississant.

En prenant comme valeur de contrainte seuil la valeur mesurée en mode oscillatoire, le fit obtenu pour la zone d'écoulement est $\sigma = 7 + 1191\,\dot{\gamma}^{0.5}$. Au vu des valeurs obtenues pour l'exposant, les pâtes de ciment ont un comportement rhéofluidifiant dans la zone d'écoulement. Ce domaine est, lui, associé à une déformation viscoplastique [88]. Cependant, avec un rapport E/C=0.5, la séparation entre le régime élastique linéaire et le régime plastique n'est pas évidente à cause des limites de mesures de l'appareil.

- La zone de fracture est visible lorsque la contrainte imposée devient trop importante et entraîne une fracturation macroscopique de la pâte de ciment. Cette zone est caractérisée par une augmentation soudaine du taux de cisaillement à contrainte quasi-constante.

Ces trois zones sont aussi observables sur la courbe de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (cf. Figure 77).

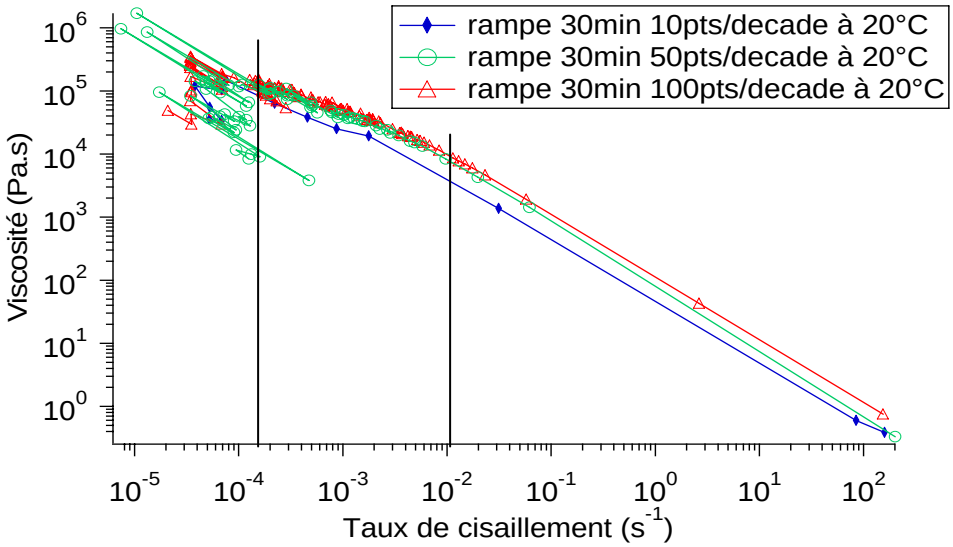


Figure 77 : Etude à 20°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une pâte de ciment (E/C = 0.5) pour différents types de rampes en contraintes.

Dans la zone de non écoulement, la viscosité augmente pour un taux de cisaillement constant. Ceci correspond bien au comportement observé pour la contrainte. En ce qui concerne la zone de fracture, une chute drastique de la viscosité est bien observée. On passe alors d'un système structuré ayant une forte viscosité à un système très fluide, complètement déstructurée.

Au niveau de l'étude du nombre de points limite, les rampes réalisées avec 50 points par décade et 100 points par décade sont identiques. Les valeurs obtenues pour les échantillons étudiés avec seulement 10 points / décade sont légèrement inférieures. De plus, le nombre de points total est faible et rend l'exploitation difficile. Pour les expériences rhéologiques suivantes sur les pâtes de ciment à 20°C, le choix du nombre de points par décade a été de 50 points.

Une étude similaire a été réalisée à 60°C pour déterminer le comportement rhéologique des pâtes de ciment en température et pour définir pour les essais futurs les conditions optimales d'étude.

b) A 60°C

Les caractéristiques rhéologiques en écoulement des pâtes de ciment frais à E/C=0.5 ont été étudiées en rampe de contraintes à 60°C (cf. Figure 78 et Figure 79).

Lorsque le comportement rhéologique du ciment est étudié à 60°C, les trois zones observées à 20°C (zone de non écoulement, zone d'écoulement et zone de fracture) sont de nouveaux observables. Le

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

découpage en taux de cisaillement de ces zones est identique à celui obtenu à 20°C. La zone de non écoulement doit donc surtout correspondre aux limites du rhéomètre. Par contre, d'un point de vue structural, la zone de fracture apparaît toujours pour un même taux de cisaillement. Ceci montre qu'au dessus d'un taux de cisaillement critique d'environ $5*10^{-3}$ s^{-1}, le système dépasse sa déformation critique acceptable, entraînant la fracture de la pâte.

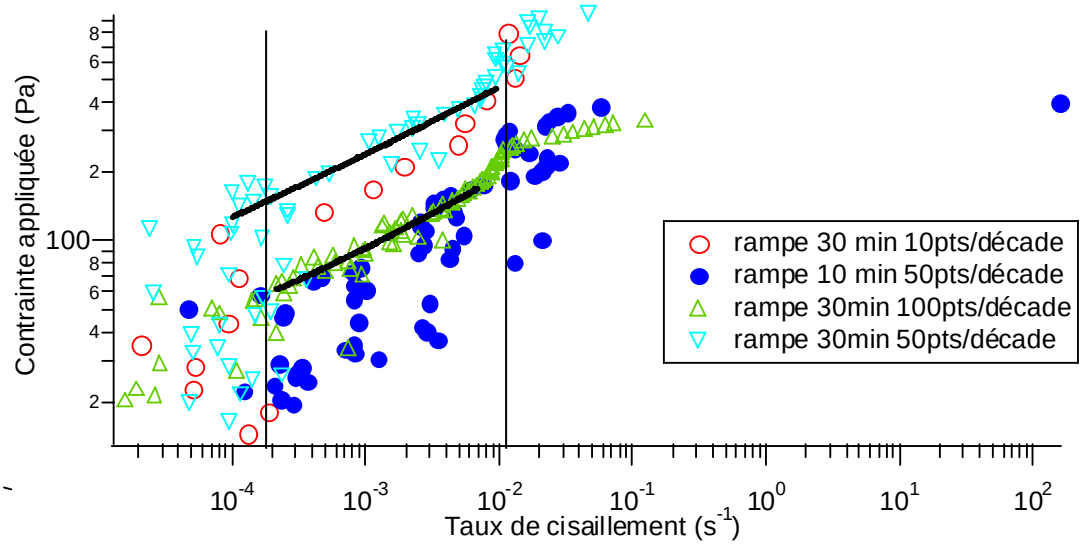


Figure 78 : Etude à 60°C de la contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement de pâtes de ciment (E/C = 0.5) pour différents types de rampes.

Au niveau de la zone d'écoulement, la contrainte s'exprime avec une loi de Herschel-Buckley. Comme précédemment, la contrainte seuil déterminé en mode oscillatoire est utilisée pour réaliser un fit de la courbe. Deux lois de Herschel-Buckley ont été obtenues :

- Pour les rampes de 30 min avec 10 et 50 points/décade, $\sigma = 30 + 3980\dot{\gamma}^{0.45}$
- Pour les deux autres rampes : $\sigma = 30 + 940\dot{\gamma}^{0.37}$

Les exposants obtenus dans les deux cas sont proches et caractéristiques d'un comportement rhéofluidifiant plus marqué qu'à 20°C.

La principale différence entre les deux lois obtenues est la valeur de la viscosité plastique. Dans le cas de la rampe de 10 minutes, il est normal que la viscosité plastique soit plus faible que pour une rampe de 30 minutes. Cela est dû à la réaction d'hydratation du ciment qui est dépendante de la durée d'hydratation et de la température. L'état de la pâte de ciment change donc en fonction du temps. Pour la rampe avec 100 points / décade, le temps par point doit être trop court et les points réalisés sont donc hors équilibre.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Sur la figure 79, les points obtenus dans la zone de non écoulement n'ont pas été représentés puisqu'elle se trouve à la limite de mesures de l'appareil. Dans la zone d'écoulement, la viscosité décroît selon la loi d'Herschel-Buckley avec le taux de cisaillement. La pâte a un comportement rhéofluidifiant dans cette zone. Contrairement aux résultats observés en contraintes, le passage dans la zone de fracture n'est pas marqué par une rupture de pente franche.

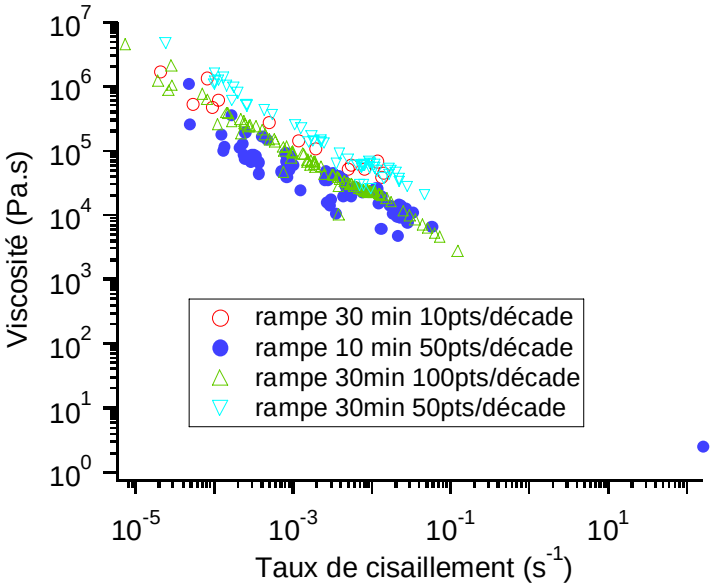


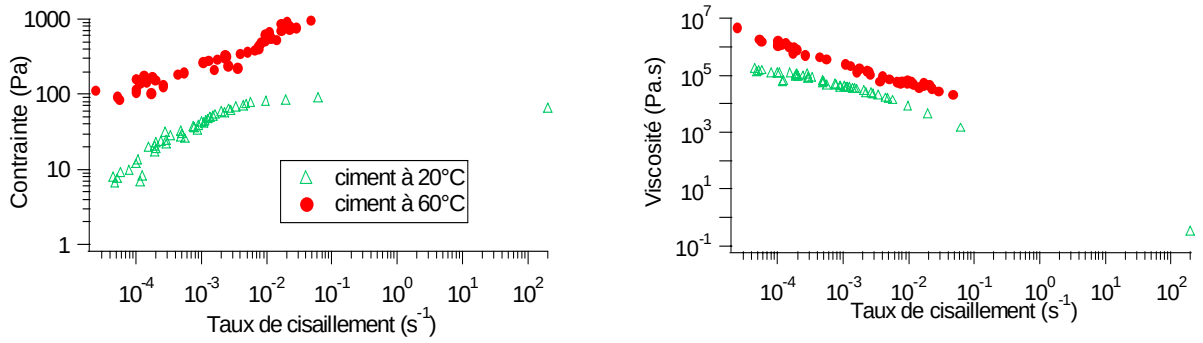
Figure 79 : Etude à 60°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de pâtes de ciment (E/C = 0.5) pour différents types de rampes.

Les rampes effectuées dans un temps total ou avec un temps par points trop courts ne donnent pas des résultats satisfaisants. De même, si le nombre de points n'est pas suffisant, il est alors difficile d'exploiter les courbes, de manière intéressante. Au niveau des conditions d'expérimentation optimales, nous avons donc choisi d'effectuer dans les futures expériences des rampes de 30 minutes avec 50 points / décade.

<u>Comparaison du comportement de pâtes de ciment à 20°C et 60°C.</u>

Afin de comprendre les différences entre les pâtes de ciment à 20°C et à 60°C, les courbes contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement ont été représentées sur la figure 80.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

Figure 80 : (a) Comparaison des contraintes observées en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C de pâtes de ciment (E/C = 0.5) (b) Comparaison des viscosités observées en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C de pâtes de ciment (E/C = 0.5).

La contrainte seuil et la viscosité plastique sont plus importantes à 60°C lorsqu'on compare les courbes en contrainte de la même pâte de ciment à 20°C et 60°C. De même, la viscosité mesurée est supérieure à même taux de cisaillement à 60°C qu'à 20°C. Cela est dû aux vitesses de dissolutions différentes lors de la réaction d'hydratation. En effet, une augmentation de température entraîne une accélération de la dissolution des silicates et aluminates du clinker et du gypse. La concentration en ions Ca^{2+} et OH^- augmente plus rapidement et sature plus vite la solution interstitielle. La formation des hydrates de CSH s'accélère donc aussi. Les forces attractives interparticulaires, notamment la force de corrélations ionique, augmentent donc la viscosité de la solution devient plus grande. De même, les liaisons entre particules, étant plus nombreuses à 60°C, la contrainte seuil s'en trouve augmentée. Des études de calorimétrie et de rhéométrie effectuées par Nicolas Dubois [4] ont démontré ce type de comportement.

Conclusion

En mode oscillatoire, après avoir déterminé la contrainte seuil et le régime linéaire pour un coulis de ciment, nous avons pu décomposer le comportement de ces coulis en fonction du temps. Aux temps courts, le système passe d'un état dispersé de type liquide (G">G') à un état solide (G'>G"). Ce phénomène est dû à la coagulation des particules sous l'effet de forces attractives. Aux temps longs, les propriétés élastiques de la pâte augmente de manière plus lente et aucun changement structurel n'est observé. La pâte de ciment est alors dans la période dormante de la réaction d'hydratation.

En régime permanent, la rhéologie de coulis de ciment est étudiée à travers la contrainte et la viscosité à taux de cisaillement variable. Le comportement observé se décompose en trois parties : la

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

zone de non écoulement, la zone d'écoulement et la zone de fracture. Dans la zone d'écoulement, la suspension est modélisée par une loi d'Herschel-Buckley avec un exposant inférieur à 1. Son comportement est alors rhéofluidifiant.

Enfin, en comparant les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment en température, nous pouvons voir qu'en régime oscillatoire, les propriétés élastiques de la pâte sont identiques. Cependant, en régime permanent, la viscosité et la contrainte augmentent avec la température. Cela est dû à une formation plus rapide d'hydrates CSH lorsque la température s'accroît.

3. Suspensions concentrées de silice monodisperses et bidisperses de silice

Des suspensions de particules de silice, de polydispersité contrôlée ont été choisies comme système modèle du ciment. Ces pâtes « modèles » présentent une chimie de surface constante au cours du temps (pas de phénomène de prise) et permettent d'éviter les problèmes dues à la polydispersité importante du ciment. En effet, le but était de comprendre le fonctionnement simplifié de ces pâtes, seules et avec le polymère, pour plus facilement comprendre le comportement de suspensions colloïdales concentrées aussi bien que des pâtes cimentaires. Trois types de silices ont été étudiés :

- des suspensions de particules de diamètre 400 nm,
- des suspensions de particules de diamètre 900 nm, diamètre déjà plus proche de celui des particules de ciment.
- des suspensions bidisperses composées des deux types de suspensions monodisperses.

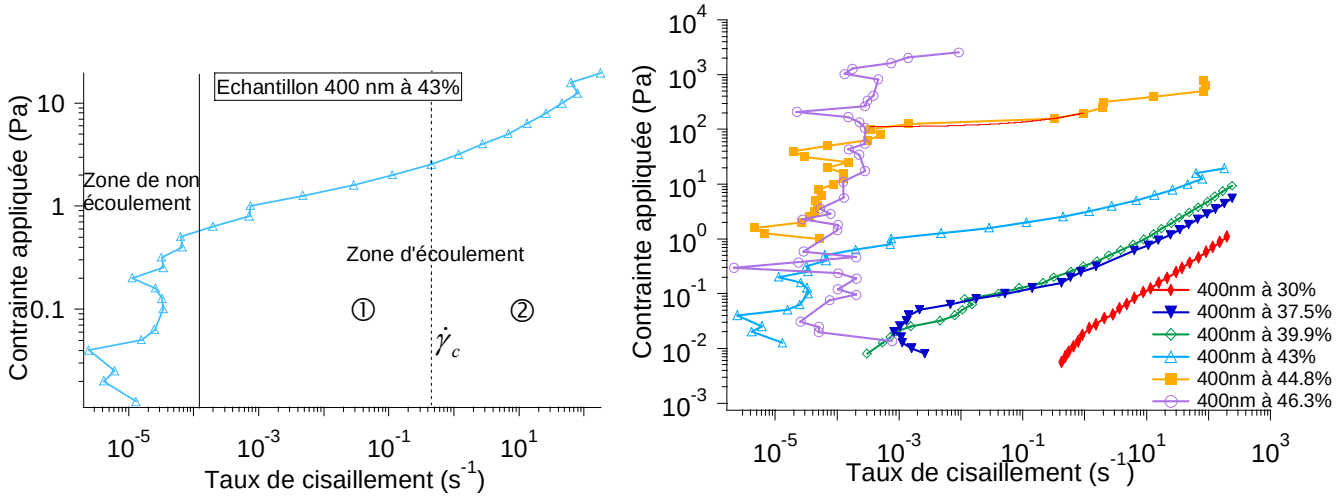
Avant de réaliser l'étude des systèmes bidisperses, nous avons commencé par regarder le comportement rhéologique des systèmes monodisperses de 400 nm et 900 nm. La rhéologie de systèmes bidisperses composés de ces deux types de particules a été étudiée par la suite.

3.1 Particules de silice de 400 nm

L'étude rhéométrique a porté sur les particules de silice de diamètre 400 nm ayant une fraction volumique comprise entre 30% et 46.3% dans l'eau. La géométrie utilisée pour réaliser ces expériences est une géométrie plan-plan striés pour les échantillons concentrés (fraction volumique>37.5%) et une géométrie cône-plan pour les échantillons plus dilués.

Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

Figure 81 : (a) Description générale du comportement rhéologique en contrainte de suspensions de silice de diamètre 400 nm (b) Etude de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des fractions volumiques de particules de silice de 400 nm allant de 30 à 46.3%.

Sur la figure 81 (a), le comportement rhéologique des particules de silice a pu être décomposé en deux parties :

- Une zone de non-écoulement pour un taux de cisaillement inférieur à 10^{-4} s^{-1}.
- Une zone d'écoulement : Dans cette zone, le comportement change à partir d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ qui varie avec la fraction volumique. Elle est donc décomposée en deux parties.

La zone de non-écoulement est dépendante de la fraction volumique de la suspension. En effet, en dessous d'une fraction volumique de 40%, quelle que soit la contrainte appliquée, il n'y a pas de zone de non-écoulement. La contrainte seuil de la suspension est donc soit inexistante soit trop faible pour être mesurée. Au dessus de cette fraction volumique, la zone de non-écoulement apparaît. Cela correspond à l'apparition d'une contrainte seuil. Cette contrainte seuil augmente avec la fraction volumique. Cependant, il est difficile de la définir de manière précise car nous sommes limités par les

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

capacités du rhéomètre. La valeur de contrainte seuil obtenu sera donc plus un indicateur qui permettra d'évaluer l'évolution de la structure colloïdale floculée des suspensions avec la fraction volumique. Pour déterminer plus précisément cette contrainte seuil, trois modélisations différentes ont été utilisées : Herschel-Buckley (HB), Casson (Ca) et Bingham (Bi). Ce comportement à seuil est observé pour les échantillons de silice de diamètre 400 nm concentrés à une fraction volumique supérieure à 37.5%. Une fois cette zone de non-écoulement franchie, un comportement rhéofluidifiant est observé. Les différentes courbes peuvent être représentées par la loi d'Herschel Buckley. Cependant, une rupture de pente est observable au niveau de la rhéofluidification et deux lois différentes sont observables. Les exposants trouvés pour les deux parties de la courbe sont donnés en fonction de la fraction volumique dans le tableau 13.

Fraction volumique (%)	Puissance observée α	Taux de cisaillement critique (s^{-1})	Contrainte seuil (Pa)
30%	①→ 1 ②→ 0.83	1 ± 0.5	
37.5%	①→ 0.3 ②→ 0.71	0.5 ± 0.3	HB : 0,03 Ca : 0,06 Bi : 0,07
43%	①→ 0.23 ②→ 0.53	1.1 ± 1	HB : 0,4 Ca : 0,65 Bi : 1
44.8%	0.2		HB : 91,8 Ca : 110 Bi : 117

Tableau 13 : Caractéristiques du comportement rhéologique (puissances et contrainte seuil de la loi d'Herschel-Buckley, taux de cisaillement critique séparant les deux parties de la zone de rhéofluidification) des suspensions de silice de diamètre de 400 nm en fonction de la fraction volumique.

Lorsque le taux de cisaillement est inférieur au taux de cisaillement critique, les exposants trouvés diminuent sensiblement avec la fraction volumique. Quand α est égal 1, le système se comporte comme un fluide newtonien. Lorsque α < 1, le fluide est rhéofluidifiant. L'évolution de α indique

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

donc que les suspensions, dans ce régime d'écoulement, sont d'autant plus rhéofluidifiantes qu'elles sont concentrées.

Dans le cas où le taux de cisaillement est supérieur au taux de cisaillement critique, Didier Lootens [7] trouvait que les puissances observées restent quasiment identiques quelle que soit la fraction volumique de silice. Les exposants obtenus pour nos échantillons dans ce cas varient effectivement moins avec la fraction volumique. Nous passons donc d'une puissance 0.83 pour l'échantillon à 30% à une puissance 0.53 pour l'échantillon à 43%.

La différence de comportement entre ces deux parties de la zone d'écoulement peut s'expliquer par le nombre de Péclet. Ainsi, plus le gradient de cisaillement est important, plus le nombre de Péclet est important. Plus ce nombre augmente, plus le système est ordonné en couches (cf. Figure 82). Lorsque le nombre de Péclet s'approche de 1, les particules commencent à s'aligner et la composante hydrodynamique devient non négligeable. Ceci entraîne un changement dans le comportement de l'échantillon de silice [89] qui correspond à la deuxième partie de la courbe (Pe = 0.3 pour $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$).

Dans le cas de fractions volumiques supérieures à 43%, les suspensions de silice ont apparemment un comportement très rhéofluidifiant ($\alpha = 0.25$ pour l'échantillon à 44.8% volumique). Cependant, il est possible que ces systèmes ne s'écoulent pas de façon homogène mais fracturent.

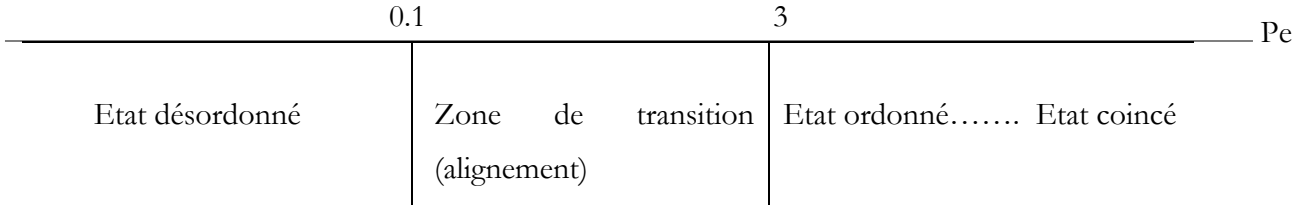


Figure 82 : Influence du nombre de Péclet sur la structure de la suspension

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

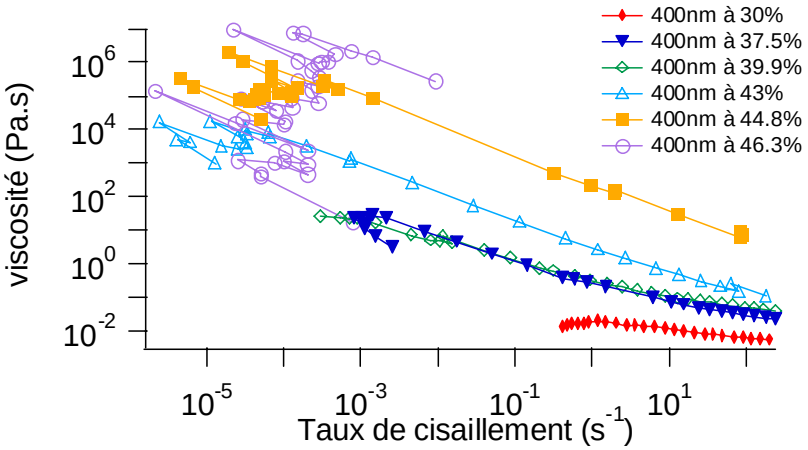


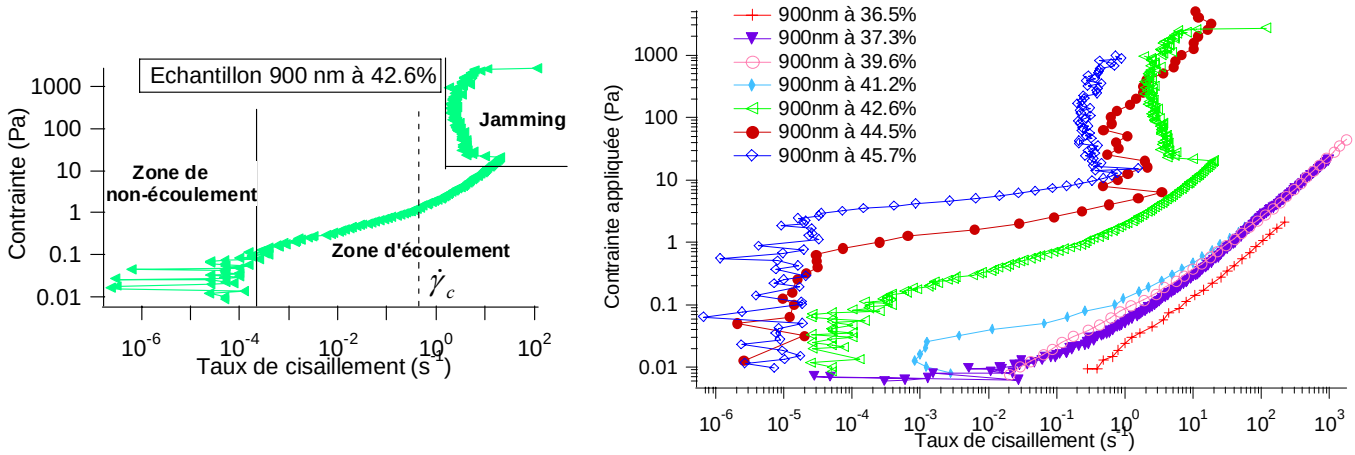
Figure 83 : Etude de la viscosité des suspensions de silice de diamètre 400 nm pour des fractions volumiques allant de 30% à 46.3%.

La viscosité de ces échantillons passent d'environ 10^{-2} Pa.s pour l'échantillon le plus dilué (fraction volumique = 30%) à une gamme de taux de cisaillement entre 1 à 10^2 s^{-1} à 10^7 Pa.s pour l'échantillon le plus concentré (fraction volumique = 46.3%) à un taux de cisaillement faible de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} (cf. Figure 83). Ces viscosités montrent que les échantillons de silice passe d'un état liquide à un état pâteux. Après les premiers points, qui correspondent à la zone de non écoulement, les échantillons de silice présentent un comportement rhéofluidifiant.

3.2 Particules de silice 900 nm

La fraction volumique des suspensions est comprise entre 36.5% et 48.7%. Deux géométries ont été utilisées pour étudier les suspensions de silice de diamètre 900 nm. Pour l'échantillon à 36.5%, la géométrie cône-plan a été utilisée. Pour les autres échantillons, la géométrie plan-plan striés a été choisie. Les contraintes obtenues pour chaque fraction volumique ont été étudiées en fonction du taux de cisaillement (cf. Figure 84).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

Figure 84 : (a) Description générale du comportement rhéologique en contrainte de suspensions de silice de diamètre 900 nm (b) Etude de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des fractions volumiques de particules de silice de 900 nm allant de 36.5% à 45.7%.

Comme pour les échantillons de diamètre 400 nm, le comportement rhéologique observable est celui d'un fluide à seuil pour les échantillons concentrés. La présence d'une zone de non-écoulement est détectable pour des échantillons de fraction volumique supérieur à 41.2%. Ce domaine comprend toujours la contrainte seuil de la suspension. La zone de rhéofluidification est encore découpée en deux parties (deux lois puissance). Le modèle d'Herschel–Buckley peut encore s'y appliquer.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Fraction volumique Φ	Puissance α	Taux de cisaillement critique (s^{-1})	Contrainte seuil (Pa)
36.5%	1 0.97	2.5 ± 1	
37.3%	0.78 0.94	2.1 ± 1	
39.6%	0.65 1.06	1.9 ± 1	
40.2%	0.66 1	2.6 ± 1	
41.2%	0.34 0.88	1.2 ± 1	HB : 0,018 Ca : 0,032 Bi : 0,039
42.6%	0.26 1.05	1 ± 1	HB : 0,023 Ca : 0,12 Bi : 0,12
44.5%	0.25 (avant transition d'encombrement)		HB : 0,33 Ca : 0,78 Bi : 0,75
45.7%	0.24 (avant transition d'encombrement)		HB : 2,01 Ca : 3,15 Bi : 3,5

Tableau 14 : Caractéristiques du comportement rhéologique (puissances et contrainte seuil de la loi d'Herschel-Buckley, taux de cisaillement critique séparant les deux parties de la zone de rhéofluidification) des suspensions de silice de diamètre de 900 nm en fonction de la fraction volumique.

A même fraction volumique, les puissances observées dans le cas des petites particules (400 nm) sont toujours plus petites que celles obtenues pour les particules de 900 nm de diamètre. Tout cela peut s'expliquer grâce au nombre de Péclet Pe [90]. En effet, plus les particules seront grosses, plus l'énergie de cisaillement sera importante (terme proportionnel au cube du rayon des particules). Lorsque Pe

est proche de 1, le système devient plus ordonné et les particules sous l'effet de la force hydrodynamique commence à s'agréger.

Pour les faibles cisaillements (taux de cisaillement < 1 s^{-1}), la puissance observée (α) est plus faible. La puissance α diminue comme pour les échantillons de 400 nm en fonction de la fraction volumique (cf. Tableau 14). L'énergie apportée par le cisaillement est trop faible pour aligner les particules.

En effet, le nombre de Péclet, pour un taux de cisaillement égal à 1 s^{-1}, est de 3.4. La transition de l'état désordonné à l'état ordonné peut être observée à ce taux de cisaillement. La puissance α, quand le taux de cisaillement est supérieur à 1 s^{-1}, varie peu avec la fraction volumique. Cela peut s'expliquer par un alignement des particules identique quelle que soit la fraction volumique. Cela confirme les résultats de Didier Lootens [17]. De même, Barnes [21], [15] considère que dans le régime rhéofluidifiant, les suspensions granulaires s'ordonnent selon une structure à deux dimensions. En effet, quand le taux de cisaillement augmente, les forces hydrodynamiques commencent à dominer et forcent le système à s'organiser en couches avec des espaces restreints entre les particules mais des espaces plus importants entre les couches. Cela entraîne une diminution de la viscosité plus importante que pour un réseau 3D ordonné. Le comportement rhéologique se rapproche de plus en plus de celui d'un fluide newtonien [91]. Cependant, quand le taux de cisaillement augmente encore, les couches sont détruites et la suspension forme un réseau tridimensionnel aléatoire. Un rhéoépaississement (zone de jamming) de la suspension est alors constaté. D'après Andrade [19], cette réorganisation des particules est due à la formation d'un écoulement turbulent qui oblige les particules à quitter leur arrangement homogène. Lorsque le taux de cisaillement augmente encore, la pâte granulaire se fracture.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

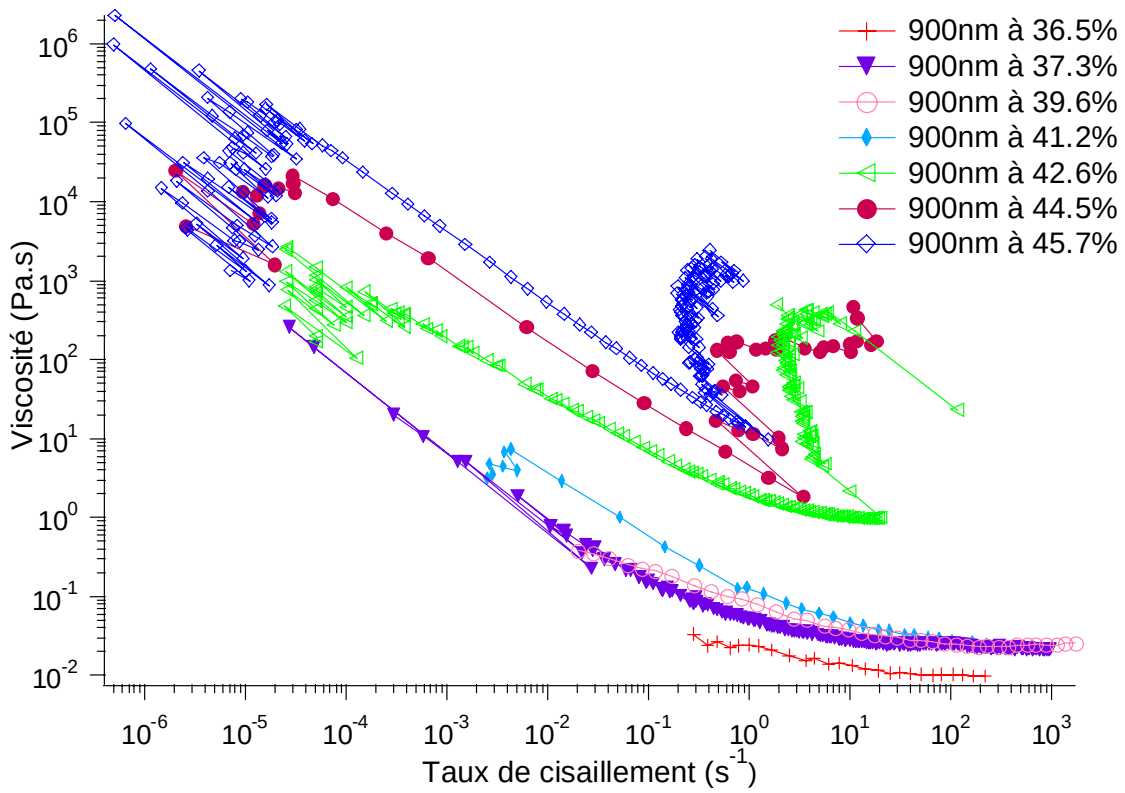


Figure 85 : Etude de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de suspensions de silice de diamètre 900 nm de fraction volumique allant de 36.5% à 45.7%.

De plus, la viscosité des échantillons de particules de 900 nm, à même fraction volumique, que l'échantillon de 400 nm est beaucoup plus faible (cf. Figure 85). Cela est dû à une quantité de particules plus faible dans le cas des échantillons de 900 nm à même fraction volumique que pour les particules de 400 nm. Ainsi, dans un échantillon de 1 cm^3 à 40%, nous avons environ $3*10^{11}$ particules de 400 nm pour seulement $3*10^{10}$ particules de 900 nm. Une distance moyenne surface-surface plus grande dans le cas des grosses particules diminuera les interactions entre particules et donc la viscosité de la suspension. Pour les hautes fractions volumiques (≥42.6%) à taux de cisaillement élevés, la viscosité augmente soudainement et par à coups. Ce phénomène est du jamming [9]. En effet, les particules s'alignent et « bloquent » le système, empêchant l'écoulement de la suspension. Le rhéoépaississement est seulement observable quand les suspensions sont défloculées et qu'il n'existe pas d'attraction globale des particules [21].

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

3.3 Echantillon bidisperse

La proportion de grosses particules (900 nm) par rapport à celle des petites particules (400nm) est de 70 / 30, ce qui correspond à l'optimum de compacité pour un système bidisperse [3], [4]. Nous avons fabriqué des échantillons à différentes fractions volumiques allant de 30.4 à 49.7%. La géométrie utilisée est une géométrie cône-plan pour les échantillons de fraction volumique inférieure à 42.9%. A partir de cette fraction volumique, la géométrie plan-plan striés a été choisie.

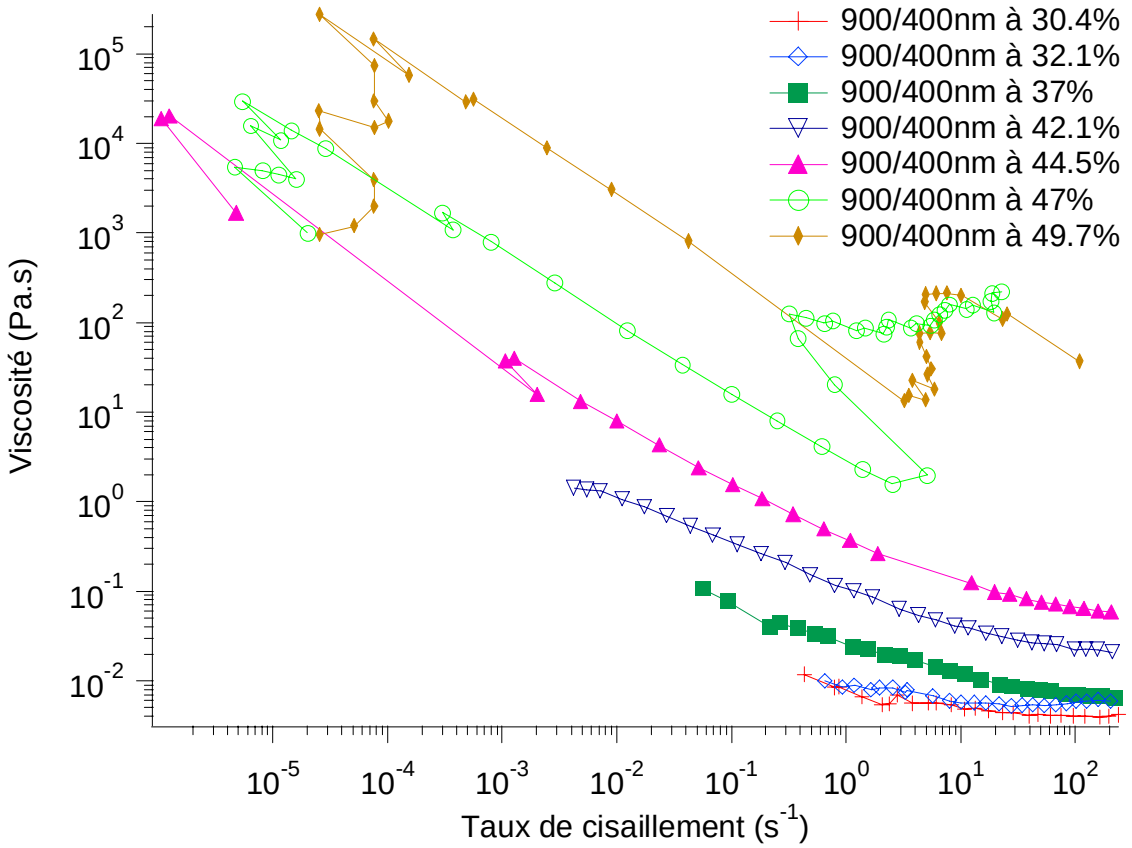


Figure 86 : Etude de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des suspensions bidisperses de particules de silice pour des fractions volumiques allant de 30.4% à 49.7%.

Nous pouvons observer que le système bidisperse a un comportement proche de celui des particules de diamètre 900 nm (cf. Figure 86 et figure 87). Ainsi, après une zone de non écoulement, le système a un comportement rhéofluidifiant. Un rhéoépaississement de la suspension (jamming) est constaté aux taux de cisaillement élevés, pour les deux échantillons les plus concentrés, comme pour les particules de 900 nm de diamètre. Ce phénomène est, par contre, observé pour des fractions volumiques beaucoup plus importantes que pour les suspensions de 900 nm. Lors de la réalisation des échantillons, la fraction volumique la plus concentrée atteinte pour les échantillons bidisperses

est supérieure à celle obtenue pour les échantillons monodisperses. Cela est certainement lié aux différences de compacité de ces échantillons. La compacité maximale des différents échantillons sera donc étudiée par la suite.

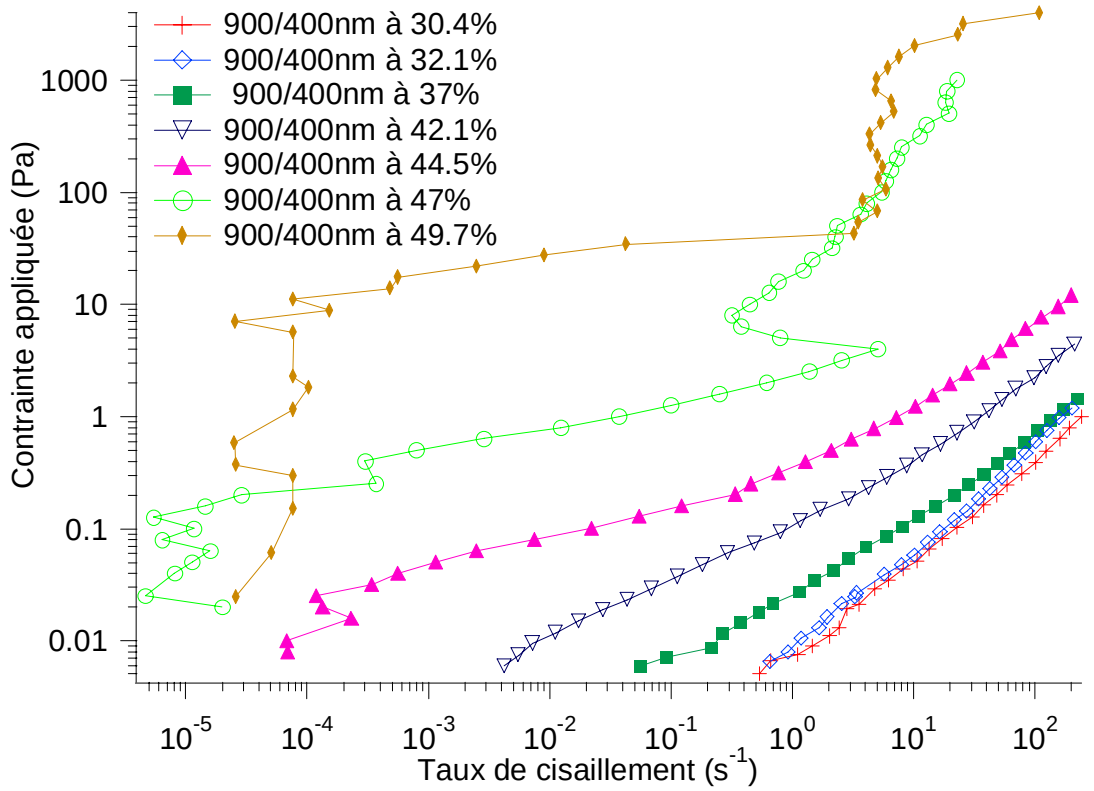


Figure 87 : Etude de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des échantillons bidisperses pour des fractions volumiques allant de 30.4% à 49.7%.

Le comportement rhéologique de la suspension bidisperse peut être décrit par deux régimes en loi de puissance (cf. Tableau 15). Cependant, pour les systèmes bidisperses, aucune contrainte seuil n'est observable. En effet, les valeurs de contrainte seuil obtenue avec la loi d'Herschel-Buckley sont nulles. Les modélisations obtenues avec les lois de Casson et de Bingham ne peuvent être utilisées dans ce cas car elles sont trop éloignées des points expérimentaux.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Fraction volumique Φ (%)	Puissance α	Taux de cisaillement critique (s^{-1})
30.4%	1	
32.1%	0.88 1	20.5 ± 2
37%	0.64 0.93	18 ± 1
42.1%	0.53 0.91	7.1 ± 1
42.9%	0.41 0.92	5.2 ± 1
44.5%	0.37 0.85	2.1 ± 1
47%	0.3	
49.7%	0.2	

Tableau 15: Valeur de la puissance α de la loi d'Herschel Buckley en fonction de la fraction volumique pour les échantillons bidisperses. Le taux de cisaillement critique séparant les deux régimes rhéofluidifiants est aussi reporté en fonction de la fraction volumique dans ce tableau.

Dans l'échantillon bidisperse, deux zones bien distinctes dans la partie de rhéofluidification sont visibles comme pour les autres échantillons. Les puissances obtenues dans le cas de l'échantillon bidisperse sont plus importantes, à même fraction volumique que pour les échantillons monodisperses. Si la puissance α est égale à 1, la suspension a un comportement newtonien. Le système bidisperse est donc plus proche de ce type de comportement que les systèmes monodisperses à même fraction volumique. De plus, la limite entre les deux zones apparaît aussi à des valeurs plus élevées de taux de cisaillement que pour les systèmes monodisperses. La polydispersité de taille dans la suspension joue donc un rôle fondamental dans le comportement rhéologique dans la zone de rhéofluidification. Un rhéoépaississement est observé pour les échantillons les plus concentrés. En toute logique, ce phénomène devrait avoir lieu après la formation d'un réseau de couches en deux dimensions du système. Le système devrait donc passer par un état transitoire proche de l'écoulement newtonien. Or, la puissance observée avant le jamming, devrait donc être proche de 1, ce qui n'est pas le cas ici. Le régime rhéofluidifiant cède

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

brutalement la place au régime encombré. Pour les échantillons un peu moins concentrés, la puissance dans la zone de rhéofluidification augmente pour arriver à des valeurs proches de 1. Si le rhéomètre pouvait mesurer des taux de cisaillement plus importants, le rhéoépaississement pourrait être observé. Pour les échantillons les plus concentrés, après la zone de jamming, un phénomène de fracturation de l'échantillon commence aussi à apparaître.

3.4 Comparaison suspension monodisperse / bidisperse : Augmentation de la fluidité par le contrôle de la granulométrie

a) Taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique

Pour pouvoir interpréter les différences entre suspensions monodisperses et bidisperses, une étude du taux de cisaillement critique, séparant les deux zones de rhéofluidification, a été effectuée en fonction de la fraction volumique (cf. Figure 88).

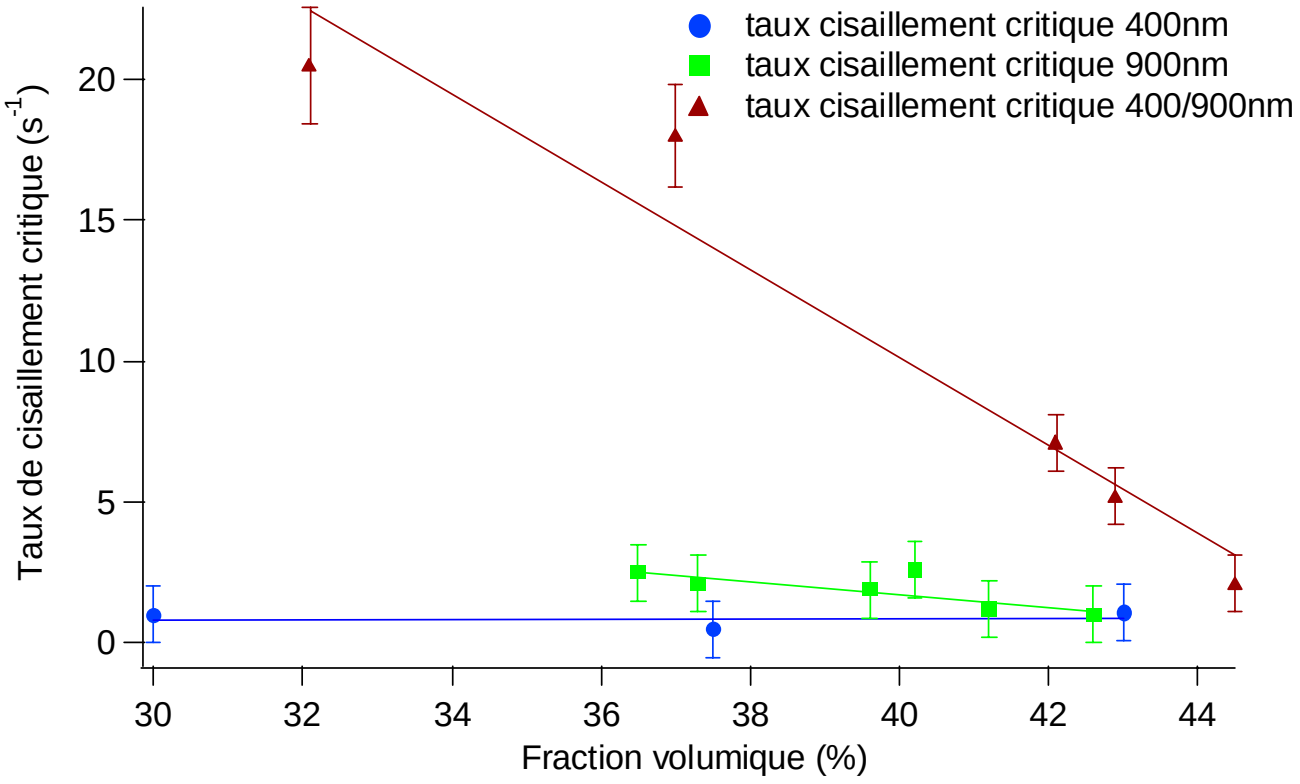


Figure 88 : Etude du taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique des différentes suspensions de particules de silice.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Lorsqu'on compare le taux de cisaillement critique des systèmes monodisperses, on observe peu de variation de la valeur de taux de cisaillement critique avec la fraction volumique. De plus, les valeurs obtenues pour les deux suspensions monodisperses sont quasiment identiques. Dans le cas du système bidisperse, le taux de cisaillement critique, séparant les deux régimes de rhéofluidification, varie de façon marquée avec la fraction volumique. A même fraction volumique, le taux de cisaillement critique mesuré dans le cas des échantillons bidisperses est toujours supérieur à celui des suspensions monodisperses. Le passage d'un système monodisperse à un système bidisperse entraîne un élargissement de la première zone de rhéofluidification en taux de cisaillement. Or, la transition entre les deux parties correspond au passage d'un système tridimensionnel ordonné à un système bidimensionnel sous forme de couches. La bidispersité entraîne donc un retardement en cisaillement de cet arrangement. Cependant, à fraction volumique très élevée, le système se rapproche de plus en plus du comportement des suspensions monodisperses.

b) Etude de la puissance dans la zone de rhéofluidification

La zone de rhéofluidification a été décomposée en deux parties ayant des lois puissance distinctes. Les deux comportements observés sont décrits sur la figure 89 et la figure 90. Les exposants des lois puissance obtenus dans la première partie de la zone sont représentés sur la figure 89.

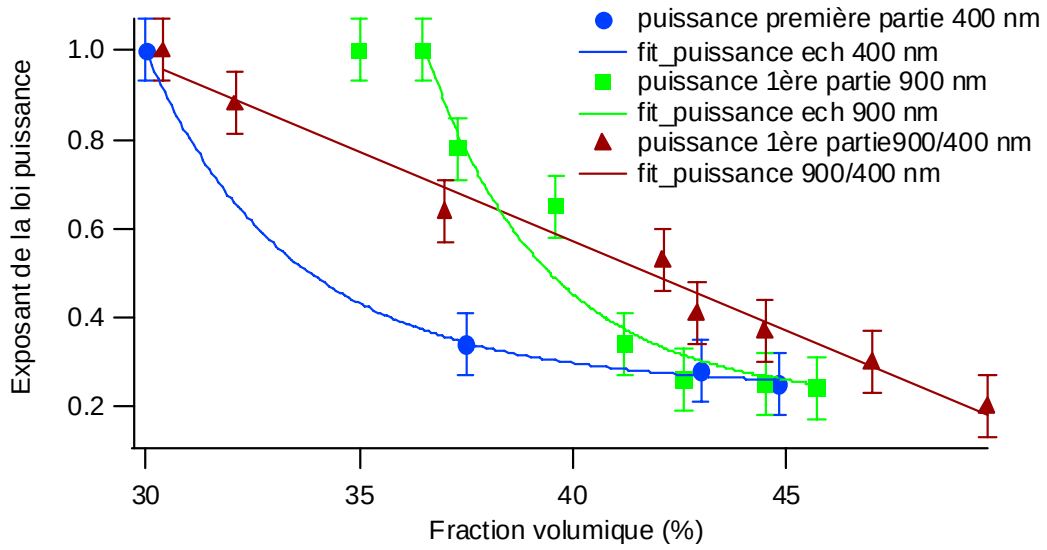


Figure 89 : Etude de la puissance observée en fonction de la fraction volumique dans la première partie de la zone de rhéofluidification pour les différentes suspensions de particules de silice.

Dans le cas des suspensions monodisperses, la décroissance de l'exposant avec la fraction volumique suit une loi puissance d'exposant élevée (9 pour les 400 nm et 13 pour les 900 nm). L'évolution d'un

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

comportement newtonien à un comportement fortement rhéofluidifiant est très rapide avec la fraction volumique pour les systèmes monodisperses. Cependant, contrairement à ce qu'on attendait, la transition entre les deux régimes de comportement a lieu pour des fractions volumiques plus élevées pour les suspensions de 900 nm que pour celles de 400 nm. En effet, le nombre de Péclet à même taux de cisaillement est plus élevé pour les particules de 900 nm. Il serait donc logique que la transition entre les deux zones de rhéofluidification soit observée à fraction volumique plus basse pour les particules les plus grosses. Une hypothèse, qui permettrait d'expliquer cette inversion, serait une floculation des particules de 400 nm.

Dans le cas de l'échantillon bidisperse, l'exposant suit par contre une loi linéaire avec la fraction volumique. Ainsi, la transition entre l'état newtonien et l'état fortement rhéofluidifiant est beaucoup plus progressive. Si la rhéofluidification est liée à une organisation en couche des particules, on peut en effet s'attendre à une plus grande difficulté de mise en couche dans le cas de systèmes bidisperses ou polydisperses. Pour les échantillons les plus concentrés, comme pour les échantillons de 400 nm et de 900 nm, le phénomène de rhéofluidification est plus important.

L'étude de la puissance de la deuxième partie de la zone de rhéofluidification est réalisée sur la figure 90.

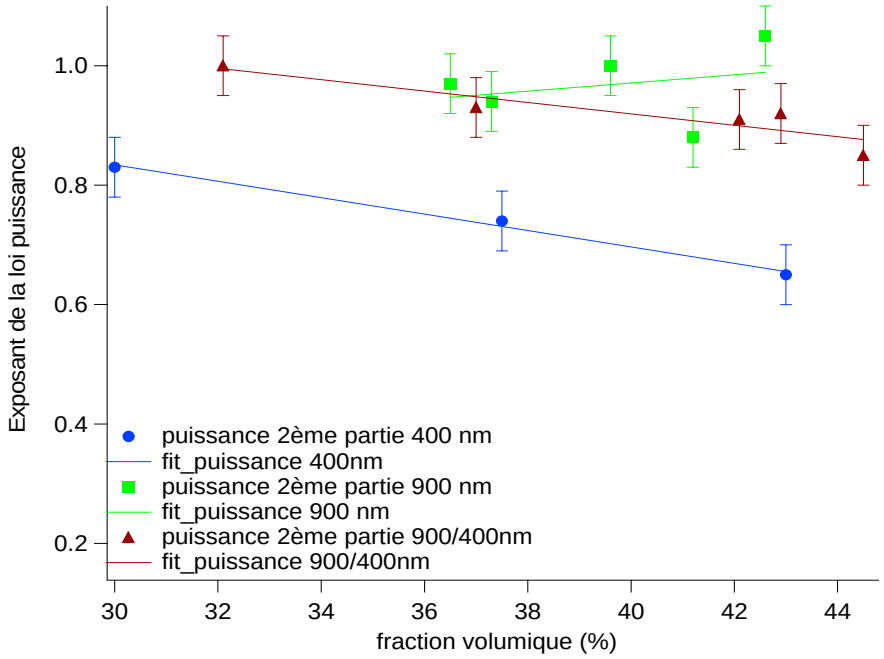


Figure 90 : Etude de la puissance observée en fonction de la fraction volumique dans la deuxième partie de la zone de rhéofluidification pour les différentes suspensions de particules de silice.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Les valeurs obtenues pour la puissance après le cisaillement critique sont dans le cas des suspensions de particules de diamètre 900 nm et bidisperses, très proches de 1. Le système a donc un comportement newtonien. Ce comportement est observé en général avant la transition d'encombrement. En effet, dans le cas des particules de 900 nm pour une fraction volumique de 42.6%, le régime newtonien est bien observé juste avant le rhéoépaississement de la suspension. Pour les autres fractions volumiques, ce rhéoépaississement pourrait être observé si le rhéomètre pouvait monter à des taux de cisaillement supérieurs.

Dans le cas des suspensions de particules de 400 nm, l'exposant observé est plus faible. Ceci pourrait s'expliquer soit par le fait que la transition d'encombrement du système se situe à des taux de cisaillement très supérieurs aux limites de l'appareil, même pour les échantillons très concentrés, soit par une floculation des particules.

c) Etude de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique

Pour les systèmes de type sphères dures, la viscosité relative peut être ajustée par l'expression de Quemada [16] (cf. partie 1.2.2.) :

$$\eta_R = \eta / \eta_0 = (1 - \Phi/\Phi_m)^{-\varepsilon}$$

où le coefficient ε est de l'ordre de 2 pour les systèmes de type sphères dures et où Φ_m représente la fraction de l'empilement compact désordonné.

Pour mieux comparer les échantillons, une représentation des viscosités relatives η_R en fonction des fractions volumiques des différents systèmes a été réalisée à un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} se trouvant avant l'apparition de la transition d'encombrement pour tous les échantillons (cf. Figure 91).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

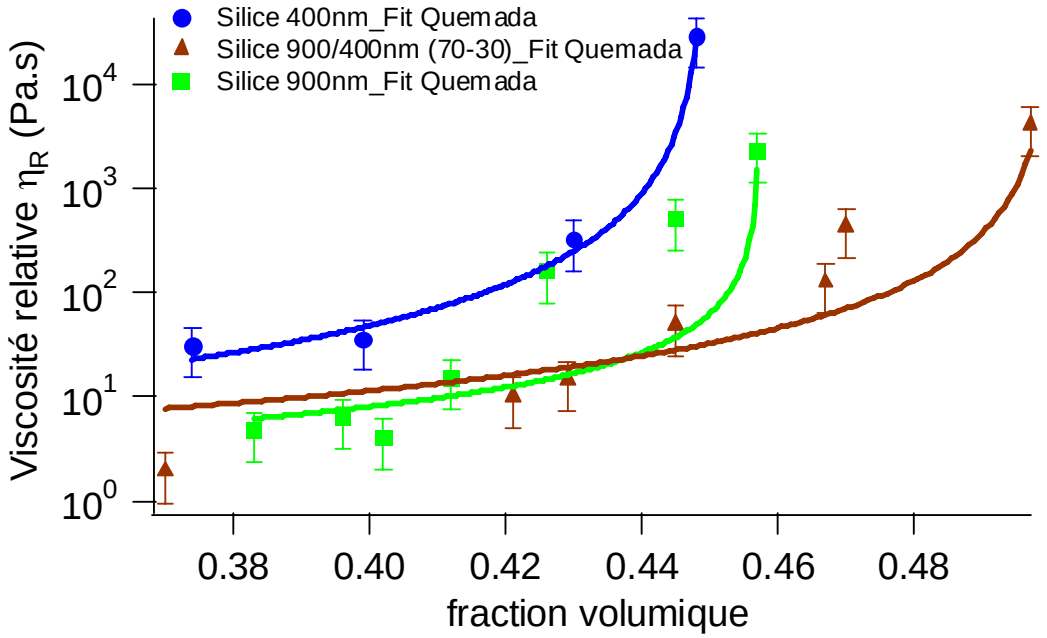


Figure 91 : Etude de la viscosité relative η_R ($\eta/\eta_{solvant}$) des différentes suspensions de particules de silice en fonction de la fraction volumique et réalisation d'un ajustement par l'expression de Quemada.

Le modèle de Quemada ne permet pas de réaliser un ajustement précis des résultats obtenus en rhéologie pour les trois catégories de suspensions de particules de silice. En effet, seules les suspensions de silice de 400 nm peuvent être modélisées par l'expression de Quemada.

Les coefficients obtenus par l'expression de Quemada sont regroupés dans le tableau 16.

Une autre relation a donc été utilisée pour ajuster nos courbes. La viscosité relative de ces différents échantillons a été modélisée en fonction de la fraction volumique grâce à l'équation proposée par Liu [92] pour les suspensions sphériques hautement concentrées (cf. Figure 92) :

$$\eta_R = \left(a\left(\Phi_m - \Phi\right)\right)^{-n}$$

Avec ϕ : fraction volumique de la suspension

Et ϕ_m : densité d'empilement (ou compacité) maximal

n est un paramètre dépendant du type d'écoulement mais est aussi spécifique de la suspension. La valeur de n est dans la plupart des cas égale à 2.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

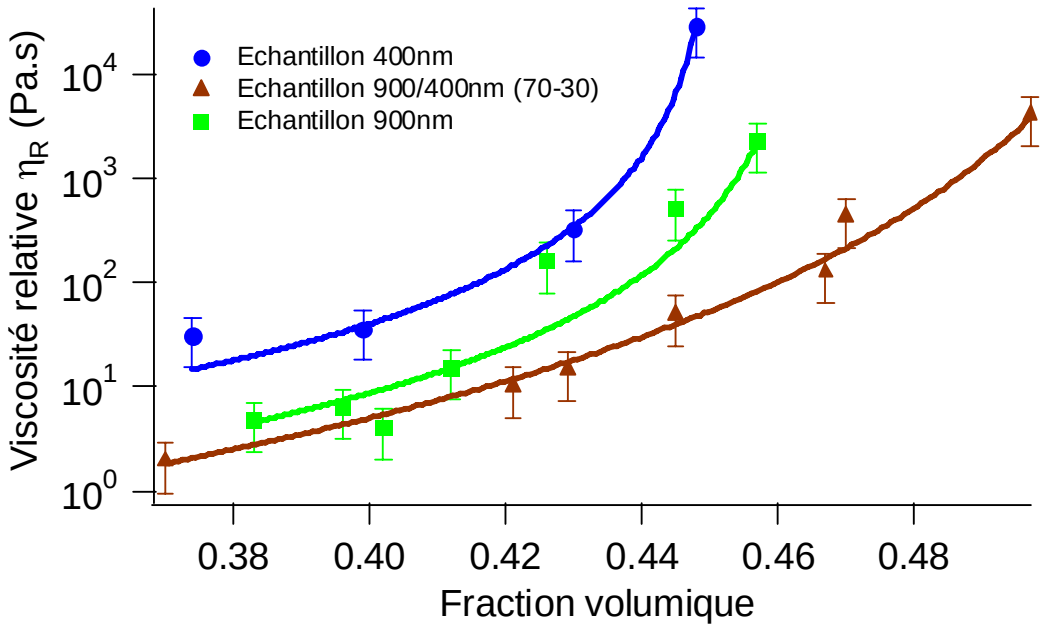


Figure 92 : Viscosité relative des suspensions de particules monodisperses (400 et 900nm) et bidisperses de silice. Les courbes ont été ajustées par l'équation de Liu.

Les paramètres obtenus pour les trois suspensions sont récapitulés dans le tableau 16 :

Modèle utilisé	**Liu**			**Quemada**	
Type de suspension	a	ϕ_m (%)	n	ϕ_m (%)	ε
Silice de 400 nm	4.32	45.1	2.3	45	1.75
Silice de 900 nm	7	46.7	2.5	45.7	1
Silice bidisperse	5.5	53.1	4.9	50	1.51

Tableau 16 : Paramètres obtenues par modélisation avec l'équation de Liu et l'expression de Quemada du comportement rhéologique des différentes suspensions.

Les valeurs de fraction volumique maximale obtenues par les deux modèles sont équivalentes. Seules les valeurs des exposants changent sensiblement entre les deux expressions.

En ce qui concerne l'ajustement par l'équation de Liu des suspensions monodisperses, les valeurs pour n sont proches de la valeur théorique de 2 [92], [91]. La valeur de 2 est obtenue lorsque le système est à un taux de cisaillement suffisamment grand pour des particules sphériques rigides et non interagissantes. Pour la suspension bidisperse, la puissance n est beaucoup plus importante. Le système a donc des caractéristiques rhéologiques différentes.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

La compacité maximale obtenue pour les échantillons monodisperses est de l'ordre de 45% pour la suspension de diamètre 400 nm et de l'ordre de 46% pour celle de 900 nm. Ces valeurs sont éloignées de celle obtenues pour un empilement aléatoire compact de particules monodisperses ($\phi_m \sim 0.63$). La théorie développée par Onoda et Liniger[93] permet d'expliquer cette différence. Ainsi, ils différencient deux fractions volumiques maximales : l'une liée à un empilement aléatoire compact, l'autre à un empilement aléatoire desserré. L'empilement aléatoire compact représente le remplissage le plus dense ayant une structure aléatoire. L'empilement aléatoire desserré représente le réseau le moins dense pouvant supporter un chargement externe. La fraction volumique maximale obtenue dans ce cas correspond à la limite de fluidité la plus basse.

Dans le cas de l'échantillon bidisperse, la fraction volumique maximale est bien supérieure (53.1% avec l'équation de Liu). En effet, l'élargissement de la distribution de taille augmente la fraction volumique maximale possible [15]. Le mélange se comporte alors comme une suspension monodisperse de fraction volumique plus faible.

4. Suspensions polydisperses de quartz

Suite aux expériences sur des systèmes monodisperses et bidisperses de particules de silice, le choix s'est porté sur du quartz broyé ayant une granulométrie proche de celle du ciment. Pour se rapprocher encore plus du fonctionnement du ciment, les études rhéologiques suivantes ont été effectuées en présence d'eau saturée en chaux. Ainsi, les particules de quartz se retrouvent dans un environnement riche en ions Ca^{2+} et OH^-, comme l'eau d'un coulis de ciment. Enfin, les interactions entre les particules de quartz entraînent la formation d'un gel de silicates de type CSH, comme dans le cas des particules de ciment. Cependant, ces suspensions restent un modèle simplifié du ciment car elles ne sont composées que d'une phase, contrairement au ciment.

Pour comparer la rhéologie des suspensions de quartz à celles de ciment, les coulis de quartz ont été étudiés à même fraction volumique que ceux de ciment. Les pâtes de quartz ont été par contre mélangées de manière plus énergique avec un moteur à 2000 tours/min pendant 2 minutes car ces suspensions gélifient plus rapidement et sont donc plus difficiles à homogénéiser. Le précisaillement de la pâte dans le rhéomètre reste le même que pour celle de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

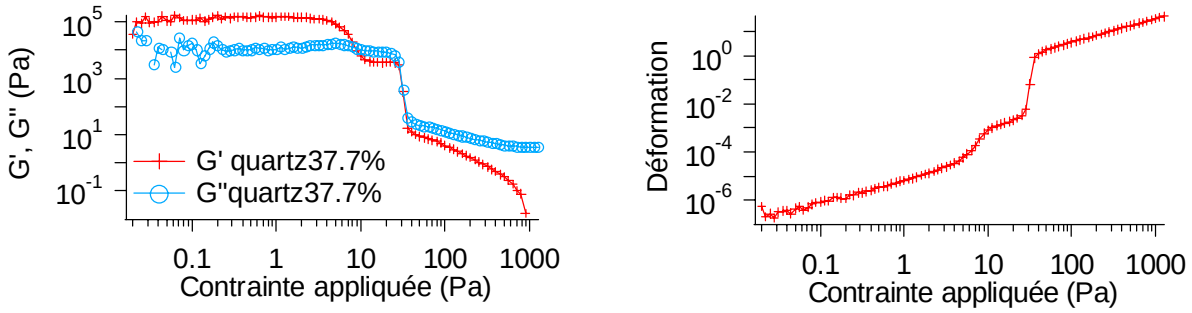
4.1 Etude rhéologique des suspensions de quartz en mode oscillatoire

Pour les échantillons de quartz, le régime linéaire en contrainte à température ambiante a été déterminé. Les propriétés viscoélastiques des suspensions ont ensuite été étudiées en fonction du temps à température ambiante ainsi qu'à 60°C.

a) A température ambiante

Détermination du régime linéaire

La variation des modules élastiques et visqueux en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée est représentée sur la figure 93 (a). Pour compléter cette étude du régime linéaire, la déformation est aussi observée en fonction de cette amplitude (cf. Figure 93 (b)).



(a) **(b)**

Figure 93 : (a) Etude des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à même fraction volumique que celles de ciment (37.7%) à 20°C. (b) Etude à 20°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à même fraction volumique que celles de ciment (37.7%).

Comme pour le ciment, les suspensions de quartz présentent des modules indépendants de la contrainte appliquée jusqu'à une valeur critique de contrainte. Cette contrainte critique représente la contrainte seuil de la suspension de quartz. L'évolution de la déformation en fonction de l'amplitude de contrainte permet aussi de déterminer cette valeur de contrainte critique. La contrainte seuil obtenue, de l'ordre de 6 Pa, est très proche de celle obtenue pour les coulis de ciment de même fraction volumique à 20°C. La déformation critique est elle aussi très petite, comme pour le ciment, de l'ordre de 10^{-4}. L'amplitude de contrainte appliquée pour les expériences suivantes à 20°C sera donc de 2 Pa comme pour les pâtes de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Etude du module élastique en fonction de la fréquence

L'influence de la fréquence sur le comportement des suspensions de quartz a été aussi observée (cf. Figure 94) dans le régime linéaire en contrainte.

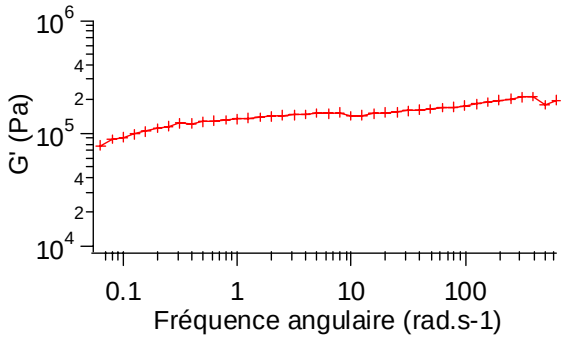
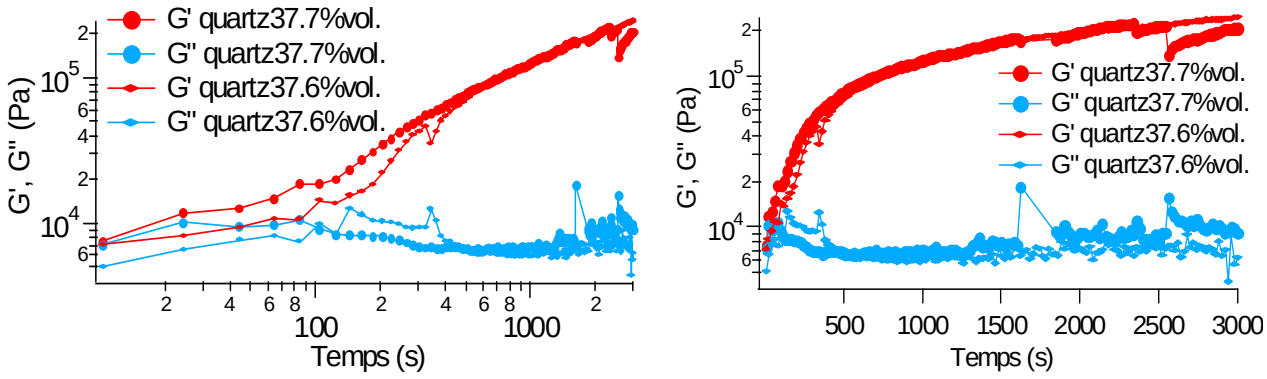


Figure 94 : Etude à 20°C du module élastique en fonction de la fréquence d'une pâte de quartz de fraction volumique 37.7%

Dans le cas de coulis de ciment, les modules restent indépendants de la fréquence en dessous de la contrainte seuil. Pour les suspensions de quartz, le module élastique est lui aussi indépendant de la fréquence. Pour les expériences en fonction du temps, la fréquence d'étude des pâtes de quartz sera de 1 Hz.

Etude des modules du quartz dans le temps

Les modules viscoélastiques ont été observés en fonction du temps (cf. Figure 95). L'échelle logarithmique en temps donne une meilleure vision de l'évolution des propriétés viscoélastiques des pâtes de quartz aux temps courts (cf. Figure 95 (a)) et l'échelle linéaire permet de mieux les observer aux temps longs (cf. Figure 95 (b)).



(a) **(b)**

Figure 95 : Etude à 20°C des modules viscoélastiques en fonction du temps d'une pâte de quartz (37.7% vol.) : (a) en échelle logarithmique. (b) en échelle linéaire en temps.

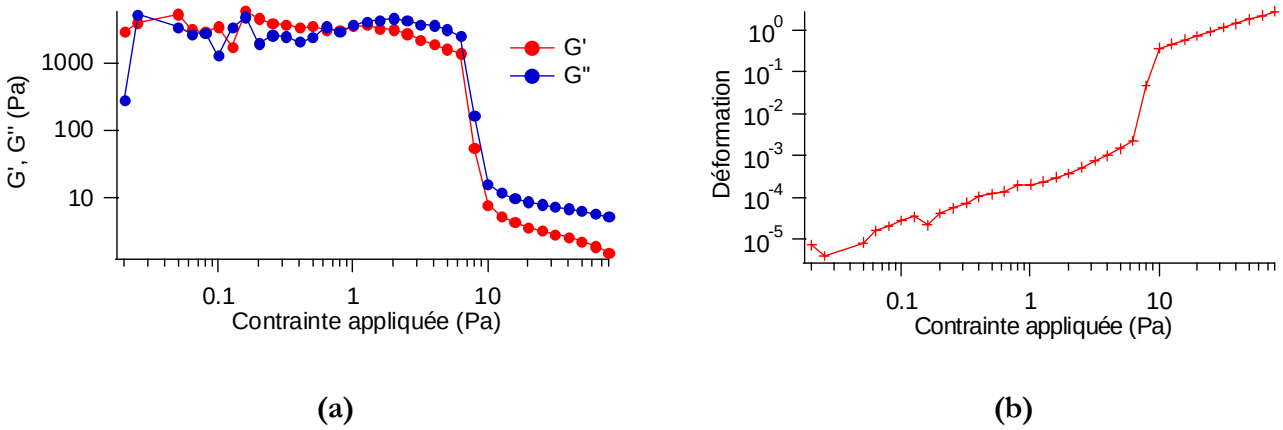
Au niveau des modules observés aux temps courts, le module visqueux G" est légèrement supérieur au module élastique G'. Le module de conservation G', augmentant plus rapidement que le module de perte G", les propriétés élastiques deviennent très rapidement plus importantes que les propriétés visqueuses. On passe donc dès les premières secondes de mesures (soit ~ 5 minutes après le début du mélange) d'un système bien dispersé (tant que G">G') à un système de type solide. Comme pour le ciment, une coagulation des grains est observée. Aux temps longs, le module élastique augmente de manière plus lente alors que le module visqueux n'évolue plus. Les propriétés élastiques du gel sont environ 2000 fois plus fortes que ces propriétés visqueuses au bout d'une heure. Cependant, après le changement de structure observé aux temps courts, aucun autre changement n'apparaît.

b) A une température de 60°C

<u>Détermination du régime linéaire</u>

Avant de regarder l'évolution avec le temps des modules à 60°C, le régime linéaire en contraintes a été recherché (cf. Figure 96).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

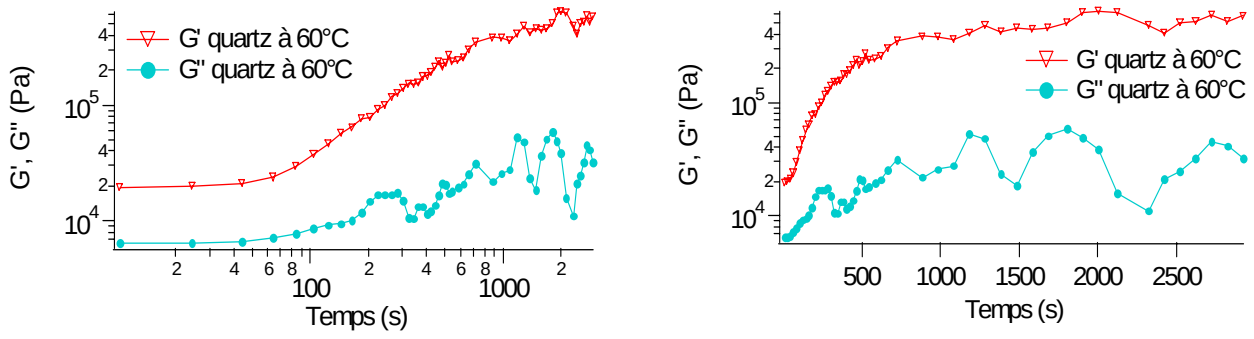
Figure 96 : (a) Etude des modules viscoélastiques en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à même fraction volumique que celles de ciment (37.7%) à 60°C. (b) Etude à 60°C de la déformation en fonction de la contrainte d'une pâte de quartz à une fraction volumique de 37.7%.

L'amplitude critique en contrainte est, comme à 20°C, de l'ordre de 6 Pa. En effet, au dessus de cette contrainte, une chute drastique des modules est observée. La contrainte seuil de la pâte de quartz est donc 6 Pa. Comme pour les essais à 20°C (et comme pour les coulis de ciment), la contrainte imposée dans les futures expériences sera de 2 Pa. Comme le module élastique est aussi indépendant de la fréquence à 60°C, une fréquence de 1Hz a aussi été choisie pour effectuer la suite des essais rhéologiques.

Evolution des modules avec le temps

L'évolution des modules en fonction du temps a été observée à une fréquence de 1Hz et pour une amplitude de contrainte de 2 Pa (cf. Figure 97).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

Figure 97 : Etude à 60°C des modules viscoélastiques en fonction du temps d'une pâte de quartz (37.7% vol.) : (a) en échelle logarithmique. (b) en échelle linéaire en temps.

A 60°C, le module élastique est toujours bien supérieur au module de perte, contrairement aux résultats à 20°C aux temps courts. Le phénomène de coagulation n'a pas pu être observé certainement en raison d'une accélération du phénomène dissolution / gélification des silicates avec la température. Ainsi, le système obtenu est déjà sous forme gélifié. Aux temps longs, le module élastique augmente légèrement. Le module visqueux est, quant à lui, très fluctuant et n'évolue que peu aux temps longs.

c) Comparaison 20°C-60°C

La comparaison des modules viscoélastiques à 20°C et à 60°C de la pâte de quartz est réalisée sur la Figure 98.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

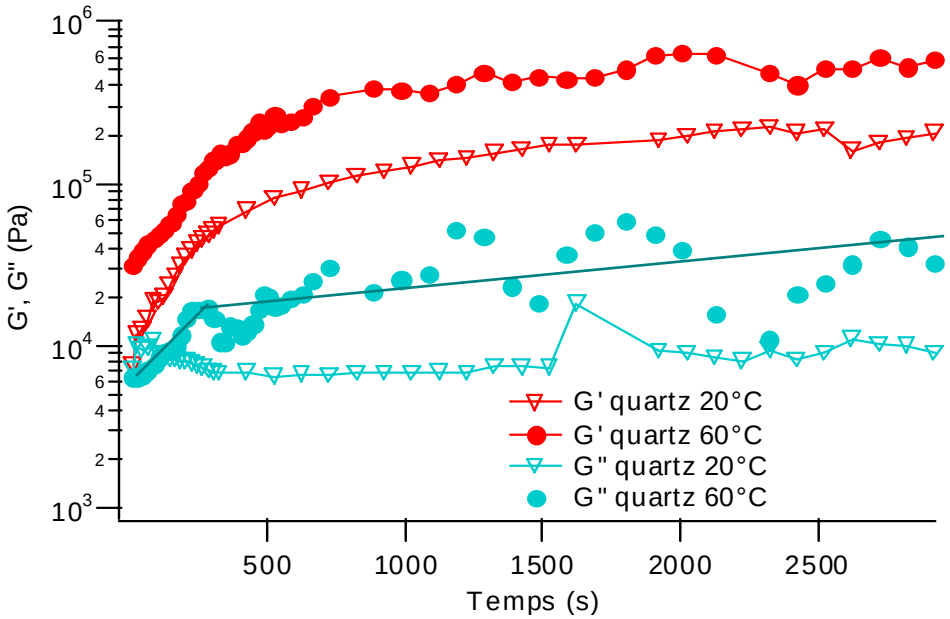


Figure 98 : Comparaison des modules viscoélastiques à 20°C et 60°C en fonction du temps de pâtes de quartz de fraction volumique 37.7%.

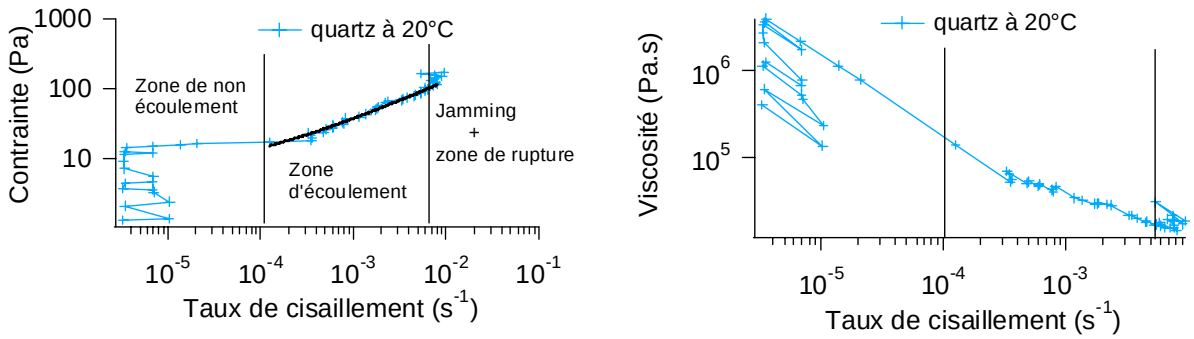
Pour les pâtes de quartz à même fraction volumique, la température influe de manière significative sur leurs propriétés viscoélastiques. Ainsi, les deux modules obtenus à 20°C sont bien inférieurs à ceux mesurés à 60°C. Cette différence peut probablement être expliqué par une accélération des processus de dissolution / précipitation des silicates avec la température.

4.2 Etude rhéologique des suspensions de quartz en écoulement.

a) Etude à température ambiante (20°C).

Les pâtes de quartz ont aussi été étudiées en écoulement par des rampes de contraintes de 30 minutes à 20°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 99.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010



(a) **(b)**

Figure 99 : (a) Etude à 20°C de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. (b) Etude à 20°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%.

Comme pour le ciment, le comportement observé peut-être décomposé en trois zones :

- Une zone de non-écoulement, prenant en compte la contrainte seuil et les limites de l'appareil
- Une zone d'écoulement qui est modélisable avec une loi d'Herschel-Buckley
- Une zone de rupture

La zone de non-écoulement est définie avec les limites de taux de cisaillement acceptable pour le rhéomètre. Cependant, quelques points dans cette zone semblent être déjà être dans la zone d'écoulement. Par précaution, nous n'en avons pas tenu compte lors de la modélisation dans la zone d'écoulement.

Dans la zone d'écoulement, la contrainte est modélisable avec une loi d'Herschel-Buckley d'équation :

$$\sigma = 6 + 1840\dot{\gamma}^{0.59}$$

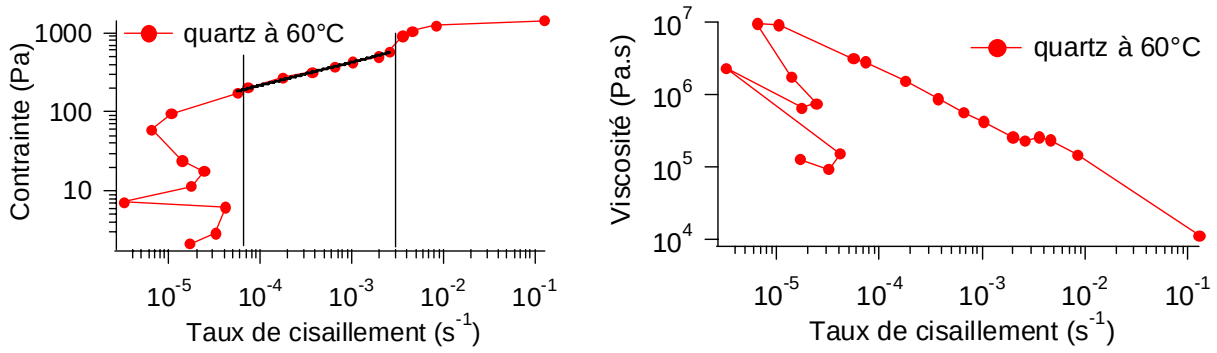
La contrainte seuil et l'exposant de cette loi sont très proches des valeurs obtenues à 20°C pour les coulis de ciment. Ainsi, dans les deux cas, le système a un comportement de fluide à seuil avec un comportement rhéofluidifiant dans la zone d'écoulement.

La zone de rupture est un peu différente de la zone de rupture du ciment car avant la rupture du système, la contrainte augmente à taux de cisaillement constant. Cela est probablement lié à du jamming. Lorsque la contrainte augmente trop, le système se fracture.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

b) Etude à 60°C

Les pâtes de quartz ont été aussi étudiées en écoulement permanent à 60°C pour connaître l'effet de la température sur les propriétés d'écoulement de ces suspensions (cf. Figure 100).



(a) **(b)**

Figure 100 : (a) Etude à 60°C de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. (b) Etude à 60°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%.

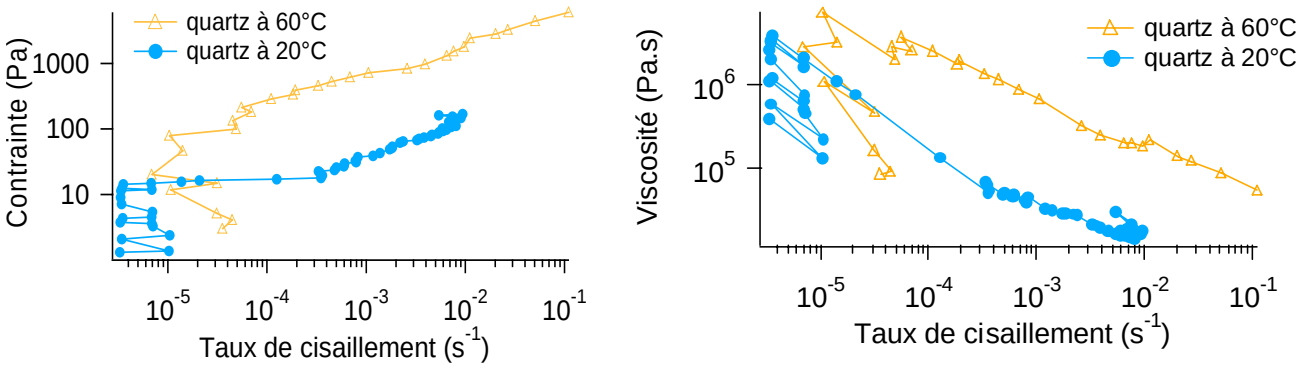
A 60°C, les trois zones de comportement sont encore visibles lorsque la contrainte est étudiée en fonction du taux de cisaillement. Dans la zone d'écoulement, la loi d'Herschel-Buckley qui permet de décrire le système est :

$$\sigma = 6 + 3313\dot{\gamma}^{0.3}$$

Comme pour les pâtes de ciment à 60°C, la suspension a un comportement très rhéofluidifiant avec un exposant de l'ordre de 0.3. Par contre, au niveau de la contrainte seuil et de la viscosité plastique, les résultats ne sont pas identiques. Ainsi, la contrainte seuil dans les pâtes de ciment (20 Pa) est plus importante mais la viscosité plastique plus faible (1850 Pa.s).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

c) Comparaison du comportement rhéologique à 20°C et 60°C.



(a) **(b)**

Figure 101 : (a) Comparaison de la contrainte en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%. (b) Comparaison de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 20°C et 60°C pour une suspension de quartz de fraction volumique 37.7%.

Tout comme pour les coulis de ciment, la viscosité mesurée à 60°C de la pâte de quartz est plus grande que celle établie à 20°C (cf. Figure 101). Dans le cas des suspensions de ciment, cette augmentation peut-être expliquée par une formation accélérée d'hydrates de CSH. Pour les pâtes de quartz, la coagulation du système, liée au phénomène de précipitation / dissolution des particules de silice, est aussi accélérée avec la température. Ceci peut donc expliquer la variation de viscosité, et de contrainte, observée avec la température.

5. Comparaison des systèmes modèles au ciment.

Pour pouvoir conclure sur l'utilisation d'un système modèle, une étude comparative des comportements rhéologiques des différents systèmes a été effectuée, tout d'abord en écoulement, puis en oscillatoire. Nous avons choisi de comparer aux pâtes de ciment, les pâtes de quartz dans de l'eau de chaux et les suspensions de silice de diamètre 900 nm et bidisperses. Les particules de quartz dans de l'eau de chaux ont été sélectionnées pour leur nature chimique et pour leur distribution de taille proches de celles du ciment. Les billes de silice de diamètre 900 nm ont été choisies pour leur taille, plus proche du ciment que les particules de 400 nm, et les suspensions bidisperses pour leur polydispersité.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

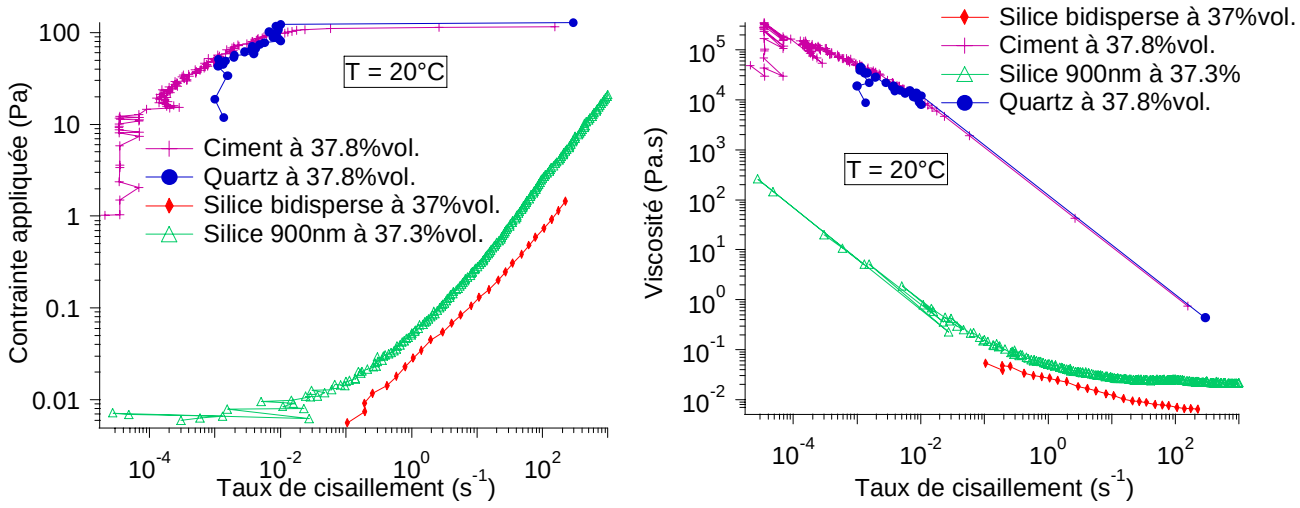
tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

5.1 En écoulement permanent

Les propriétés rhéologiques des systèmes seront étudiées à deux températures (20°C et 60°C) pour pouvoir par la suite mieux comprendre l'influence du polymère sur les suspensions.

a) A température ambiante (20°C)

La Figure 102 présente les propriétés en écoulement permanent à 20°C des différentes suspensions ayant des fractions volumiques de l'ordre de 37.8%. Cette concentration a été choisie car elle correspondait à la fraction volumique d'étude du ciment.



(a) **(b)**

Figure 102 : (a) Comparaison à 20°C des contraintes appliquées en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900nm et silice bidisperse). (b) Comparaison à 20°C des viscosités obtenues en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900nm et silice bidisperse).

Lorsque l'évolution de la contrainte est observée en fonction du taux de cisaillement à 20°C (cf. Figure 102 (a)), les comportements du quartz et du ciment sont très similaires avec la présence d'une contrainte seuil, une zone d'écoulement courte (jusqu'à 10^{-2} s^{-1}) puis d'une zone de fracture. Dans le cas des suspensions de silice monodisperses, aucune contrainte seuil n'est visible. La zone d'écoulement est apparente sur toute la gamme de taux de cisaillement et débute pour des contraintes très faibles. Les suspensions de particules, étudiées ici, ont donc deux types de comportements

rhéologiques bien distincts : d'un côté, celui des pâtes de ciment et de quartz et de l'autre, celui des particules de silice. Ces différences de comportement peuvent être expliquées par la nature de la suspension et sa distribution de taille.

En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.2 de cette partie, les échantillons de silice présentent, pour des fractions volumiques plus importantes, un rhéoépaississement à haut taux de cisaillement. Ce rhéoépaississement ne prend place que lorsque les suspensions sont défloculées et qu'il n'existe pas d'attraction globale des particules [21]. Dans le cas du quartz et du ciment, la suspension est flocculée grâce à la formation de gels silicatés. Ce phénomène de floculation est connu pour entraîner des différences au niveau rhéologique. Les suspensions défloculées ont une basse viscosité à bas taux de cisaillement alors que les suspensions floculées doivent présenter une haute viscosité à bas taux de cisaillement. Les résultats obtenus en viscosité, dans le cas présent, (cf. Figure 102 (b)) vérifient bien cette théorie.

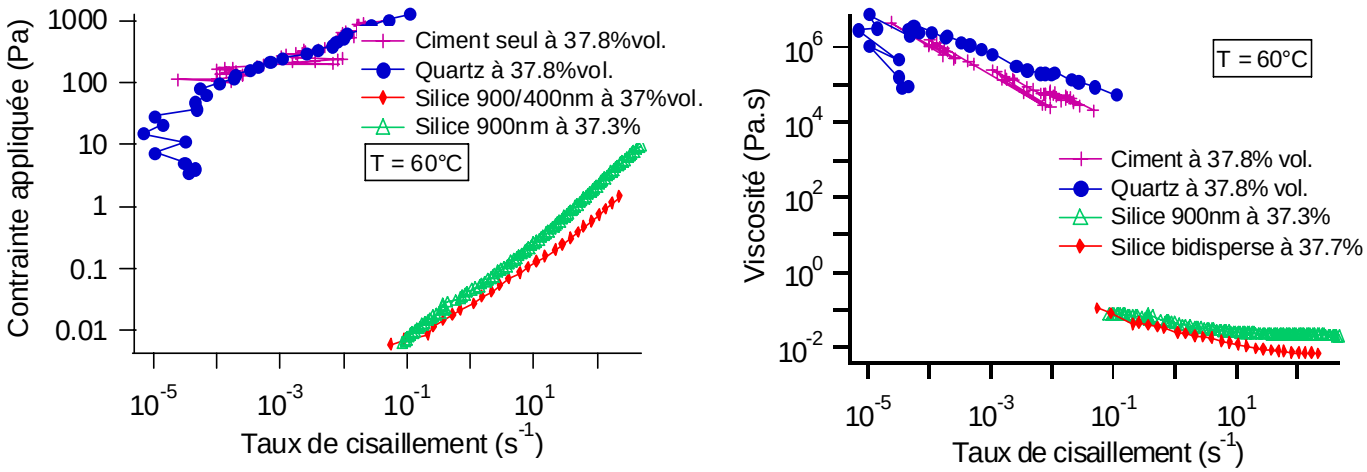
En ce qui concerne la distribution des particules, nous avons pu voir que le diamètre moyen des particules et leur polydispersité ont une grande influence sur la rhéologie de la suspension (cf. partie I.2). Or, les particules de silice monodisperses et bidisperses ont une taille moyenne et une polydispersité bien éloignée de celle du ciment.

L'évolution des propriétés rhéologiques des suspensions de particules en écoulement permanent va maintenant être étudiée à 60°C.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

b) A 60°C

Les résultats en écoulement permanent obtenus pour les différents systèmes à 60°C sont représentés sur la figure 103.



(a) **(b)**

Figure 103 : (a) Etude à 60°C de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900 nm et silice bidisperse). (b) Etude à 60°C de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les quatre systèmes (ciment, quartz, silice 900 nm et silice bidisperse).

La contrainte et la viscosité maximale obtenues à 60°C pour les pâtes de ciment et de quartz sont dix fois supérieures à celles obtenues à 20°C. L'augmentation de température entraîne donc la formation d'un gel plus visqueux et plus dur. La zone de rupture n'est plus observée pour les échantillons de quartz et de ciment. Les deux systèmes se fracturent complètement juste après la zone d'écoulement. Dans le cas des suspensions de silice, le comportement reste très proche de celui observé à 20°C.

Les particules de silice bidisperses sont le système ayant les propriétés rhéologiques les plus éloignées de celles des pâtes de ciment, quelle que soit la température. Seuls les systèmes modèles de quartz, dans l'eau de chaux, et de silice de diamètre 900 nm seront donc comparées au comportement des suspensions de ciment en mode oscillatoire.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

5.2 En mode oscillatoire

Les propriétés viscoélastiques des systèmes simples de particules seront étudiées à température ambiante et à 60°C, température supérieure à la température de démixtion du polymère.

a) A température ambiante

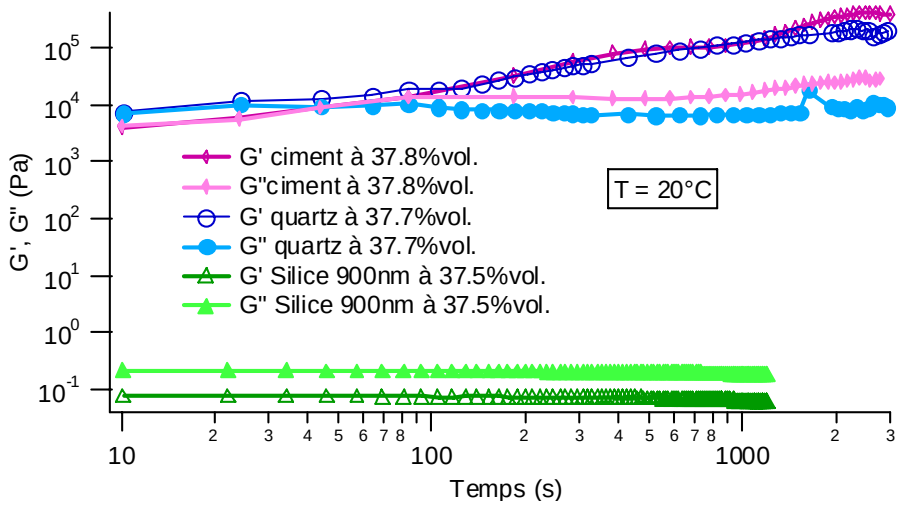


Figure 104 : Comparaison à 20°C des modules viscoélastiques des suspensions de ciment, de quartz et de silice de 900 nm à même fraction volumique.

A 20°C, le comportement observable pour les pâtes de quartz et de ciment (cf. Figure 104) est très semblable : coagulation aux temps courts (G' devient supérieur à G") et modules du même ordre de grandeur. Les propriétés viscoélastiques des suspensions de silice de 900 nm ne montrent, quant à eux, aucune évolution au cours du temps (cf. Figure 104). Le module de perte G" est toujours supérieur au module élastique G'. Le comportement de ce type de suspensions est plutôt visqueux. De plus, les valeurs de modules des suspensions de silice sont plus de 1000 fois plus petites que celles obtenues pour les pâtes de ciment et de quartz.

b) A 60°C

A 60°C, seule l'étude du module élastique est possible. En effet, le module visqueux des pâtes de ciment ne peut pas être mesuré de manière fiable avec le rhéomètre. La Figure 105 présente donc le module de conservation G' des trois systèmes à 60°C.

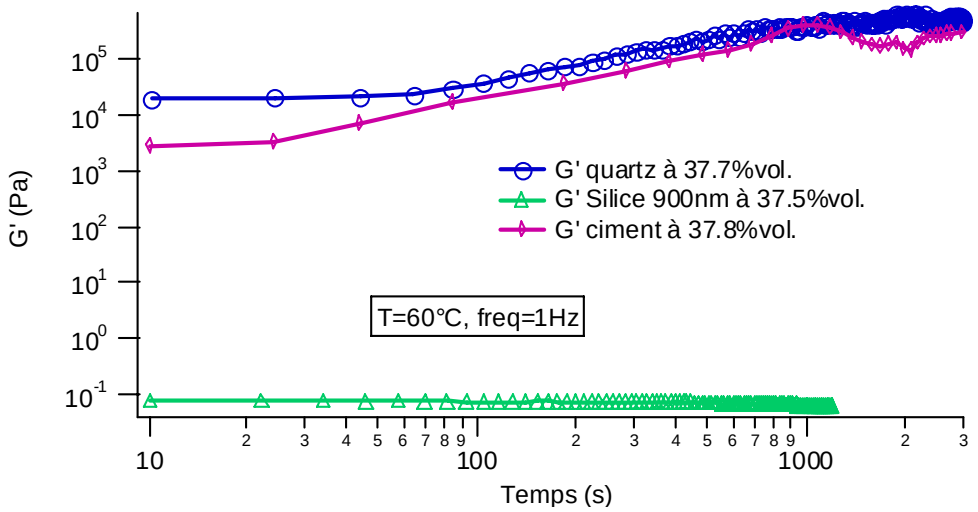


Figure 105 : Comparaison à 60°C des modules élastiques des suspensions de ciment, quartz et silice 900 nm à même fraction volumique.

Le module élastique des pâtes de quartz et de ciment restent proches aux temps longs (>100 s) et augmentent au cours du temps. Cependant, le module aux temps courts pour le quartz est environ deux fois plus important que celui du ciment. Cette différence peut être due à une coagulation plus rapide de la pâte de quartz avec la température que celle du ciment. Pour les suspensions de silice, le comportement reste identique à celui observé à 20°C.

En conclusion, le système modèle le plus adapté à l'étude rhéologique des pâtes de ciment est le quartz en milieu basique (eau de chaux). Ce système sera donc étudié en présence de polymère. Cependant, les particules de silice de 900 nm, qui ont un comportement rhéologique très différent de celles de ciment, seront aussi observées en présence de polymère. En effet, ce système est très simple et permettra peut-être de décomposer l'effet dû au polymère de celui dû au ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

PARTIE 4 : ADSORPTION ET RHEOLOGIE DES MELANGES SUSPENSIONS COLLOÏDALES / POLYMERE THERMOASSOCIATIF

L'adsorption de polymère à la surface de particules est connue pour avoir un effet important sur les propriétés des suspensions de ces particules [27], [94], [95], [96], [97]. Ainsi, les superplastifiants utilisés dans l'industrie cimentière sont connus pour fluidifier les pâtes de ciment grâce à l'adsorption de ceux-ci à la surface des grains de ciment. En effet, le polymère ainsi adsorbé provoque des effets de répulsion stérique, électrostatique ou électrostérique permettant de disperser les agglomérats de ciment, entraînant ainsi une augmentation de la fluidité. A l'inverse, il a été constaté qu'une diminution de la quantité de polymère adsorbée entraîne une augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité plastique. Pour avoir un effet optimal du polymère, il faut avoir atteint la saturation de la surface en polymère. Les mesures d'adsorption sont donc essentielles pour connaître la concentration permettant d'obtenir la saturation de la surface. Après avoir présenté ces mesures, nous regarderons la rhéologie du ciment ave le polymère adsorbé au dessus de cette concentration.

1. Adsorption du polymère PMAA-POPm sur les suspensions colloïdales

Pour mieux comprendre les phénomènes physiques qui prennent place dans les mélanges suspensions granulaires / polymère thermoassociatif, une étude de l'adsorption de ce polymère à la surface des particules est nécessaire. Nous étudierons donc dans ce paragraphe, les interactions entre le polymère et les particules de ciment, de silice monodisperse de diamètre 900 nm et de quartz.

1.1 Particules de ciment

Avant d'effectuer ces mesures d'adsorption, une mesure de la surface spécifique des particules a été effectuée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) avec de l'azote comme adsorbat. Dans le cas du ciment étudié, la surface spécifique obtenue est de 1.189 m^2/g. Cette valeur est utile pour calculer la densité surfacique de polymère adsorbé à la surface des particules (cf. partie II.6). Toutes les pâtes de ciment / polymère ont été réalisés pour un rapport massique Eau/Ciment = 0.5 (fraction volumique = 37.7%).

Les quantités adsorbées de polymère ont été calculées en unités massiques et en unités molaires car les masses moléculaires des deux polymères sont très différentes. Ainsi, la conversion en unité molaire a été effectuée pour pouvoir comparer les deux comportements en adsorption. La figure 106 représente donc la quantité adsorbée en unités molaires de PMAA-POPm avec deux taux de greffage différents sur les particules de ciment.

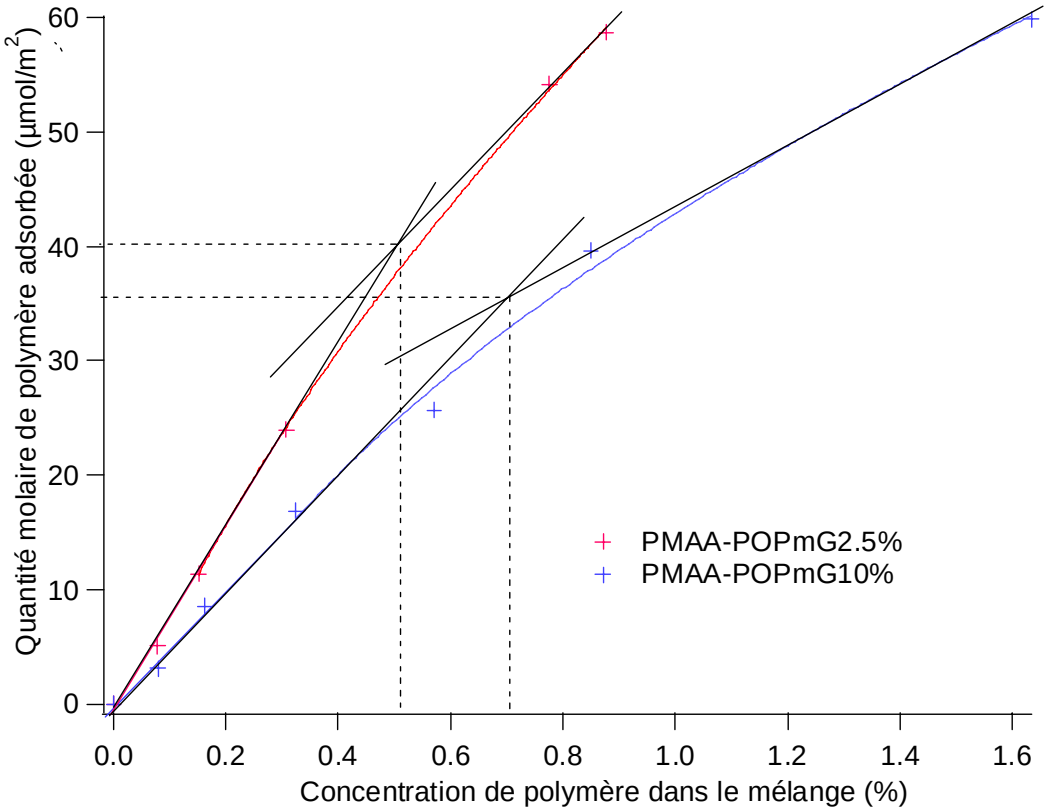


Figure 106 : Etude de la quantité adsorbée de polymère PMAA-POPm sur les particules de ciment en fonction de la concentration de polymère dans la suspension. En rouge, le PMAA-POPm est greffé à 2.5% ; en bleu, il est greffé à 10%.

Le phénomène d'adsorption du polymère sur les particules est dépendant du taux de greffage du polymère. En effet, le polymère le moins greffé (2.5%) s'adsorbe de manière plus importante sur les particules de ciment que le polymère le plus greffé (10%). Ce résultat était attendu. Il est connu que l'adsorption du polymère sur les particules de ciment a lieu par les groupements COO^-, dans le cas de superplastifiants formés par des polycarboxylates ayant des chaînes latérales alkyles, probablement par un phénomène de complexation avec les ions calcium [27], [97]. En effet, à pH = 12 et au-delà, la plupart des groupes carboxyliques des polycarboxylates sont dissociés. Les sites chargés positivement

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

à la surface de la particule permettent aux groupes carboxylates chargés négativement de s'attacher à leurs surfaces. Le nombre de groupes COO^- dans le polymère détermine donc le nombre possible de point d'ancrage du polymère sur la surface de la particule. Ainsi, plus le polymère est greffé fortement avec des groupements alkyls, moins il aura de groupements COO^- disponibles pour s'adsorber à la surface des particules. Pour les deux polymères adsorbés sur les particules de ciment, aucun plateau d'adsorption véritable n'est observé à partir d'une certaine valeur de concentration en polymère. Cependant, une inflexion de la pente est visible. Cette rupture de pente correspond alors probablement à la fin de l'adsorption d'une monocouche de polymère. Cela correspond à l'adsorption irréversible du polymère. Les couches suivantes, ayant des affinités différentes avec la surface, entraînent un changement de pente (adsorption réversible). La valeur de la quantité adsorbée à partir de laquelle ce changement de pente est observé sera prise comme valeur du « plateau d'adsorption ». Cette valeur est quasiment identique pour les deux polymères. Néanmoins, l'affinité des polymères pour les particules de ciment est différente et peut être évalué par la pente de la première partie de la courbe d'adsorption.

Nature du polymère	Pente calculée
PMAA-POPm greffé à 2.5%	7908
PMAA-POPm greffé à 10%	5292

L'affinité pour la surface des particules de ciment du PMAA-POPm greffé à 2.5% est donc bien plus importante que celle du polymère greffé à 10%. Cela explique que la concentration de polymère pour une même valeur de « plateau d'adsorption » soit bien plus élevée pour le polymère le plus greffé. Pour une même concentration de polymère dans le mélange ciment/eau/polymère, il restera plus de polymère en solution dans le cas du polymère greffé à 10%.

Pour les essais rhéologiques, la concentration de polymère dans la suspension sera prise au dessus du « plateau d'adsorption ». Une concentration de polymère supérieure à 0,7% dans le mélange devra être prise pour les deux types de polymères.

Ces résultats d'adsorption vont servir de référence pour étudier les deux systèmes modèles choisis pour le ciment :

- des suspensions de silice monodisperses de 900 nm dans l'eau,

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

- des suspensions de quartz en présence d'eau de chaux.

Le polymère thermoassociatif va être ajouté à ces deux systèmes pour regarder la façon dont il s'adsorbe sur ces particules. Les résultats d'adsorption du polymère avec les particules de silice vont être présentés dans le prochain paragraphe.

1.2 Adsorption sur les particules de silice de diamètre 900 nm

Les échantillons de silice de 900 nm ont été mélangés avec des concentrations variables de PMAA-POPm greffé à 1.9% dans de l'eau distillée. La surface spécifique BET est de 5,46 m^2/g. Pour pouvoir comparer avec les résultats obtenus pour le ciment, tous les échantillons ont été préparés à une fraction volumique en solide de 37,7%.

Aucune adsorption du polymère n'est constatée. Les concentrations en polymère restant en solution sont quasiment identiques aux concentrations initiales en polymère. Ceci s'explique par le fait qu'au pH choisi, la surface des silices est chargée globalement négativement, contrairement au ciment. Les interactions électrostatiques observées pour les systèmes ciment / polymère n'existent plus dans le cas de la silice. L'absence d'adsorption du polymère sur les particules de silice entraînera certainement un comportement rhéologique très différent de celui des systèmes ciment / polymère.

1.3 Adsorption sur les particules de quartz

Les mélanges quartz /polymère ont été préparés avec des proportions variables de PMAA-POPm greffé à 1.9% et avec de l'eau de chaux. La surface spécifique mesurée au BET est de 1.814 m^2/g ce qui est proche de la surface spécifique du ciment. De même que pour la silice, tous les échantillons ont été élaborés à une fraction volumique de quartz de 37,7%.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Masse de polymère (mg)	Concentration polymère restante en mg/L	Concentration polymère initiale mg/L	Concentration polymère adsorbée	Quantité adsorbée BET (mg/m^2)
0				0
9,2	44,89	1840	1795,11	0,99
17,7	479,58	3540	3060,42	1,68
35,8	295,15	7160	6864,85	3,78
70,6	1561,75	14120	12558,25	6,91

Tableau 17 : Paramètres expérimentaux obtenus par la méthode des restes en analyse de carbone total dans le cas des suspensions de quartz/ PMAA-POPm greffé à 10%.

Les ions calcium, dus à la présence d'eau de chaux dans la suspension de quartz, jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption du polymère. En effet, l'adsorption d'ions calcium sur le quartz confère à la surface des particules des sites de charge positive. L'adsorption du PMAA-POPm de charge négative est donc facilitée.

De plus, l'effet des ions calcium sur l'adsorption des polycarboxylates peut être expliqué par une complexation entre les macromolécules de polycarboxylates et les ions calcium ([1], [98], [99], [100]. L'adsorption peut donc être améliorée par cette complexation. En effet, la formation de ponts intramoléculaires entre les groupes carboxyliques et les ions calcium ($R\text{-}COO^- - Ca^{2+} - {}^-OOC\text{-}R$) permettent au polymère d'occuper un volume plus petit à la surface des particules. Ce phénomène entraîne une augmentation de la quantité de polymère adsorbé.

Le polymère PMAA-POPm greffé interagit avec les ions calcium, présents dans l'eau de chaux. Par cet intermédiaire, le polymère peut s'adsorber sur les grains de quartz. Pour savoir si le quartz est un bon système modèle pour les systèmes ciment / polymère, une comparaison des quantités de polymère adsorbé sur les deux types de particules doit être effectuée (cf. Figure 107).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

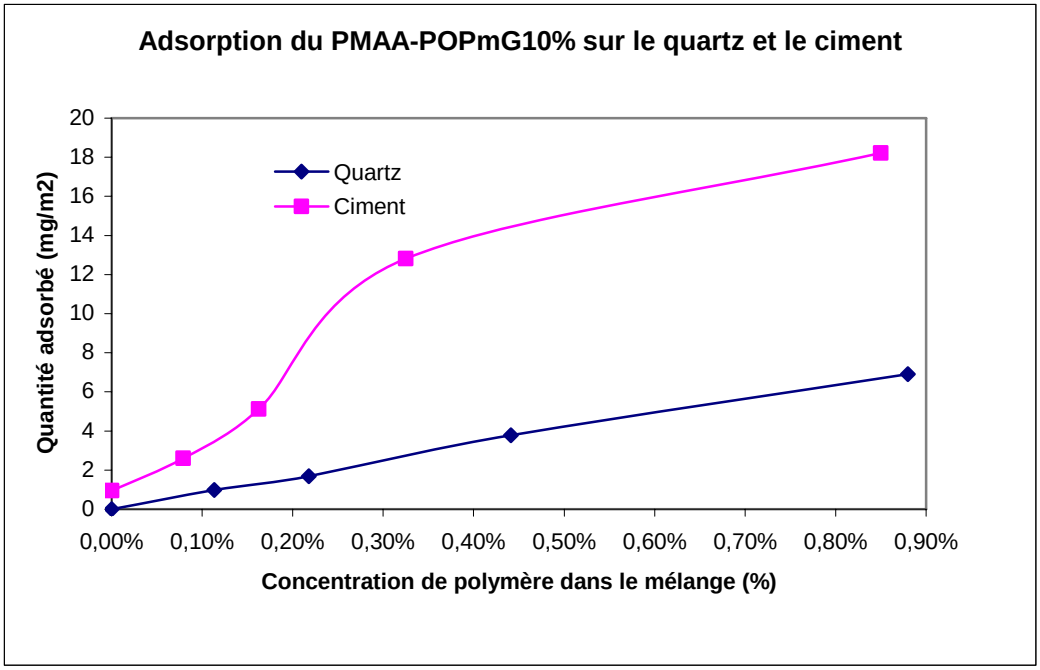


Figure 107 : Comparaison de l'adsorption du PMAA-POPm greffé à 10% sur des particules de ciment (en rose) et de quartz (en bleu).

Les quantités de polymère adsorbé sur les particules de quartz sont beaucoup plus faibles que sur les grains de ciment quelle que soit la concentration de polymère. L'adsorption du polymère dépend fortement des interactions avec les ions présents à la surface des grains. En effet, les polyélectrolytes en solution interagissent plus ou moins fortement et prennent des conformations différentes selon la nature des cations présents [101]. Les interactions ions- polymère sont donc dépendantes des ions en surface des grains. Ainsi, le ciment Portland contient des phases aluminates qui interagissent avec le polymère [28]. Ceci peut expliquer la différence de polymère adsorbé entre le quartz et le ciment.

2. Rhéologie

Tous les essais rhéologiques ont été effectués avec des suspensions de fraction volumique de 37.7%. Cela correspond pour le ciment à un rapport massique E/C = 0.5. Le comportement rhéologique des systèmes « suspensions granulaires / polymère » est étudié en écoulement et en mode oscillatoire. Pour étudier l'effet thermoassociatif des suspensions granulaires en présence de polymère, les essais ont été réalisés en dessous des températures d'association des différents polymères (20°C) puis au dessus de leurs températures d'association (60°C). La concentration en polymère est fixée en fonction des suspensions de ciment. Dans le paragraphe 1.1, la limite inférieure en concentration de

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

polymère a été définie à 0,7% de polymère dans la suspension. Dans cette partie, les pâtes de ciment seront étudiés avec une concentration en polymère de 0,8%. Ceci correspond à une solution de polymère dans l'eau à 2,5% en polymère (E/C = 0,5). En ce qui concerne les échantillons de quartz et de silice, la concentration de polymère a été ajustée en fonction de la masse de solide et de la surface spécifique des particules. Les propriétés rhéologiques des systèmes modèles de silice 900 nm puis de quartz en présence de polymère vont donc être étudiées en premier. Le comportement rhéologique des mélanges ciment / polymère sera analysé par la suite.

2.1 Suspensions de silice en présence de polymère

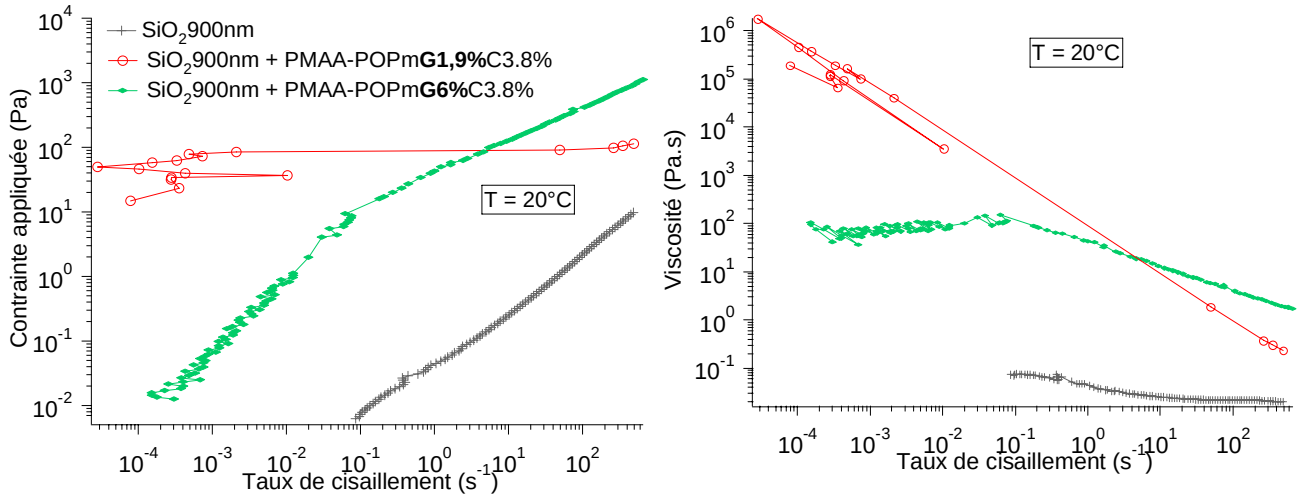
Pour réaliser les différents essais rhéologiques, les suspensions de silice sont préparées à une fraction volumique de 37,7% puis nous rajoutons le polymère sous forme de poudre dans la suspension. Le mélange est ensuite agité sur un agitateur à rouleaux jusqu'à la dissolution du polymère dans la suspension (48h).

a) En écoulement

Les essais rhéologiques effectués en écoulement consistaient à appliquer une rampe en contrainte de 30 minutes (cf. partie II.5.3) et à regarder le comportement rhéologique des pâtes sous contrainte. Avant de réaliser les mesures, une précontrainte de 50 Pa est appliquée pour obtenir le même état de contrainte pour la pâte de silice que pour celle de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

A 20°C



(a) **(b)**

Figure 108 : Courbes d'écoulement obtenues à 20°C pour les échantillons de particules de silice 900 nm sans polymère (en gris), avec le polymère greffé à 1.9% (en rouge), avec le polymère greffé à 6% (en vert). (a) Contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement ; (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

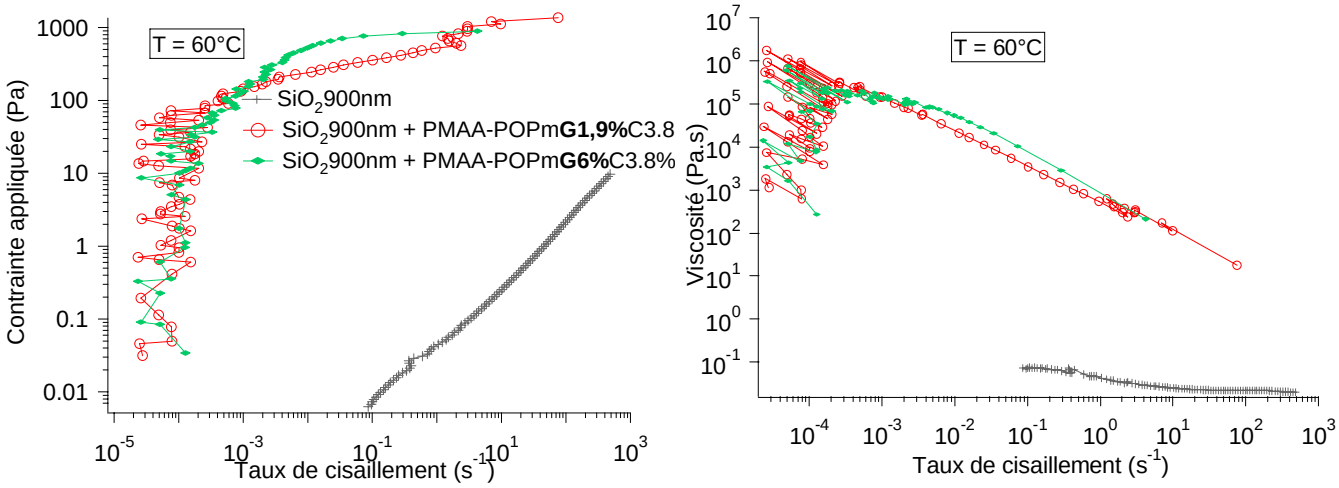
Sur la figure 108 (a), les contraintes obtenues pour les suspensions de silice 900 nm en présence ou en l'absence de PMAA-POPm sont représentées. Ainsi, dans le cas des mélanges silice / polymère, une contrainte plus importante doit être appliquée afin d'obtenir le même cisaillement de la suspension que pour les systèmes purs de silice. La viscosité (cf. Figure 108 (b)) des suspensions silice / polymère est donc aussi beaucoup plus élevée que celle de la suspension de silice seule. Les mélanges silice 900 nm / polymère greffé ne permettent pas la fluidification de la suspension de silice. Le polymère, se trouvant en solution, augmente la viscosité de la solution interstitielle. Cela peut expliquer, en partie, la différence de viscosité entre les suspensions pures de silice et les suspensions contenant du polymère. Cependant, cela n'explique pas la différence de comportement entre les deux suspensions contenant du PMAA-POPm. En effet, la suspension contenant le polymère le moins greffé présente une contrainte seuil élevée et fracture très vite au dessus de cette contrainte. Le système silice /polymère le plus greffé ne présente pas de contrainte seuil et s'écoule sans se fracturer sur une large gamme de contraintes.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

A 60°C

Les résultats obtenus pour les suspensions de particules de silice avec ou sans polymère sont représentés sur la figure 109.



(a) **(b)**

Figure 109 : Courbes d'écoulement obtenues à 60°C pour les échantillons de particules de silice 900 nm sans polymère (en gris), avec le polymère greffé à 1.9% (en rouge), avec le polymère greffé à 6% (en vert). (a) Contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement ; (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Pour les échantillons contenant du PMAA-POPm, les contraintes et les viscosités observées sont très supérieures à celles des suspensions de silice pure. Lors du passage à 60°C, les échantillons de silice contenant du polymère ont des propriétés rhéologiques (contraintes, viscosités) quasi-identiques quelle que soit la quantité de greffons thermoassociatifs. Cependant, l'évolution du comportement rhéologique en température est différente pour les suspensions avec le polymère.

Echantillons de silice avec le PMAA-POPm greffé à 1.9% :

Ces pâtes ont toujours les mêmes caractéristiques rhéologiques (contrainte seuil, viscosités) qu'à 20°C à faible taux de cisaillement. Lorsque le taux de cisaillement dépasse 10^{-3} s^{-1}, le mélange ciment / polymère présente un comportement très rhéofluidifiant avec un exposant de l'ordre de 0,18. Une fracture de la pâte est observée pour un taux de cisaillement supérieur à 10^{2} s^{-1}.

Echantillons de silice avec le PMAA-POPm greffé à 6% :

L'apparition d'une contrainte seuil, est constatée. Cette contrainte est quasi-identique à celle des échantillons contenant le PMAA-POPm greffé à 1.9%. Néanmoins, au dessus de cette contrainte seuil, le comportement en écoulement est différent. En effet, le comportement rhéofluidifiant peut se décomposer en deux parties :

- Taux de cisaillement compris entre 10^{-4} et 10^{-2} s^{-1} : La suspension s'écoule en suivant un comportement rhéofluidifiant. La contrainte suit une loi puissance d'exposant 0,5.
- Taux de cisaillement compris entre 10^{-2} et 10^{1} s^{-1} : La suspension suit un comportement rhéofluidifiant très drastique (exposant de la loi puissance < 0,1). Ceci correspond à la fracture du réseau formé par les particules de silice et le polymère.

En résumé, la présence de polymère thermoassociatif à 60°C permet une augmentation très importante des propriétés d'écoulement des suspensions de particules de silice. L'apparition d'une contrainte seuil de l'ordre de 100 Pa est déjà constatée. La présence de greffons hydrophobes influe aussi sur le comportement en cisaillement de la suspension. Ainsi, dans le cas du polymère le moins greffé, l'existence de l'effet thermoassociatif doit engendrer une meilleure cohésion du réseau, repoussant ainsi sa fracture vers des contraintes plus élevées. Au contraire dans le cas du polymère plus greffé, la forte quantité de greffons hydrophobes entraîne probablement une rigidification plus importante couplée à une plus grande fragilité du réseau. Cela provoque alors une fracture à des contraintes inférieures à celles obtenues pour les systèmes ayant du polymère greffé à 1.9%.
L'étude des propriétés viscoélastiques des suspensions silice / polymère vont permettre d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses.

b) En mode oscillatoire

Les modules viscoélastiques des pâtes de silice 900 nm sans ou avec polymère vont être étudiés en mode oscillatoire à deux températures d'étude 20°C (cf. Figure 110) et 60°C (cf. Figure 111). Pour mesurer ces modules, une fréquence de 1 Hz et une contrainte de 2 Pa ont été appliquées comme pour les échantillons cimentaires.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

A 20°C

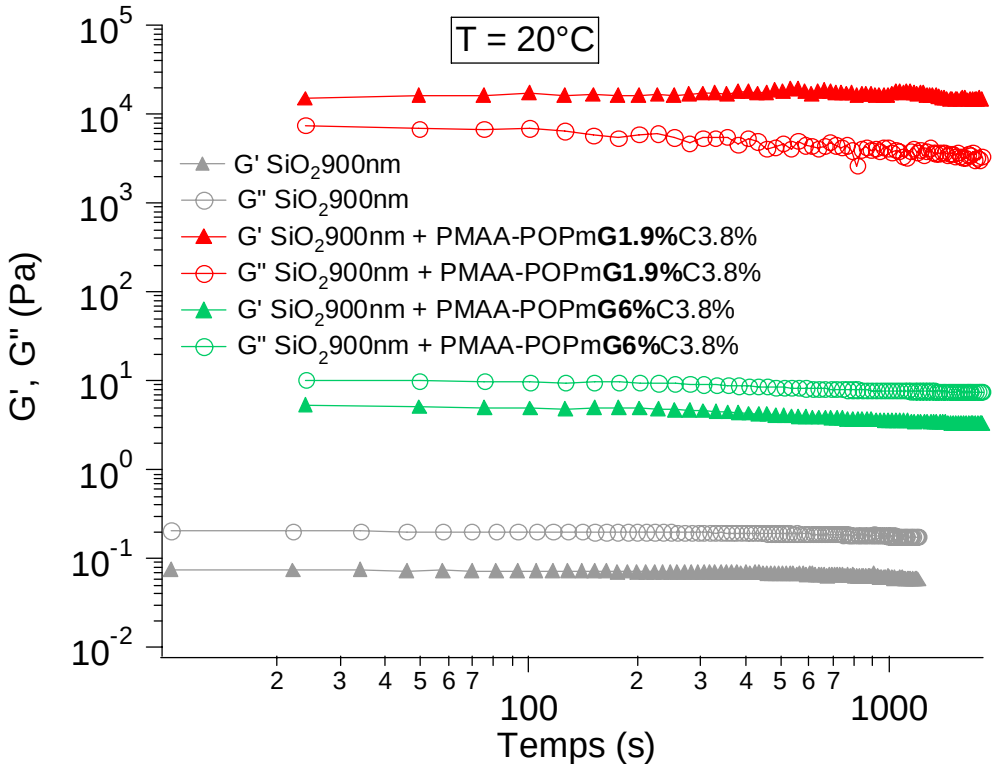


Figure 110 : Modules de conservation G' et de perte G" à 20°C pour les échantillons de silice pur (en bleu), les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 1.9% (en rouge) et les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 6% (en vert).

Pour toutes les suspensions, aucune évolution des modules n'est observée avec le temps. Il n'y a donc aucun phénomène de coagulation des pâtes de silice, contrairement à ce qui a été observé pour les échantillons de ciment.

Les modules des suspensions de silice pure sont inférieurs à ceux obtenus pour les échantillons contenant du polymère. La présence de PMAA-POPm permet donc d'augmenter les propriétés viscoélastiques du réseau de particules de silice. Cependant, les modules obtenus sont plus importants quand le taux de greffage est faible. Cela concorde bien avec les résultats obtenus en écoulement. La comparaison des modules élastiques G' et visqueux G" d'un même type d'échantillons est aussi intéressante. En effet, le module de perte G" est supérieur au module de conservation G' pour les échantillons de silice pure et ceux contenant du PMAA-POPm greffé à 6%. Pour les suspensions avec le polymère greffé à 1.9%, le module visqueux devient par contre inférieur au module élastique. Le caractère plus élastique de cette pâte, et donc plus proche de celui d'un solide, peut expliquer la fracture de cette suspension en écoulement à haut taux de cisaillement.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

A 60°C

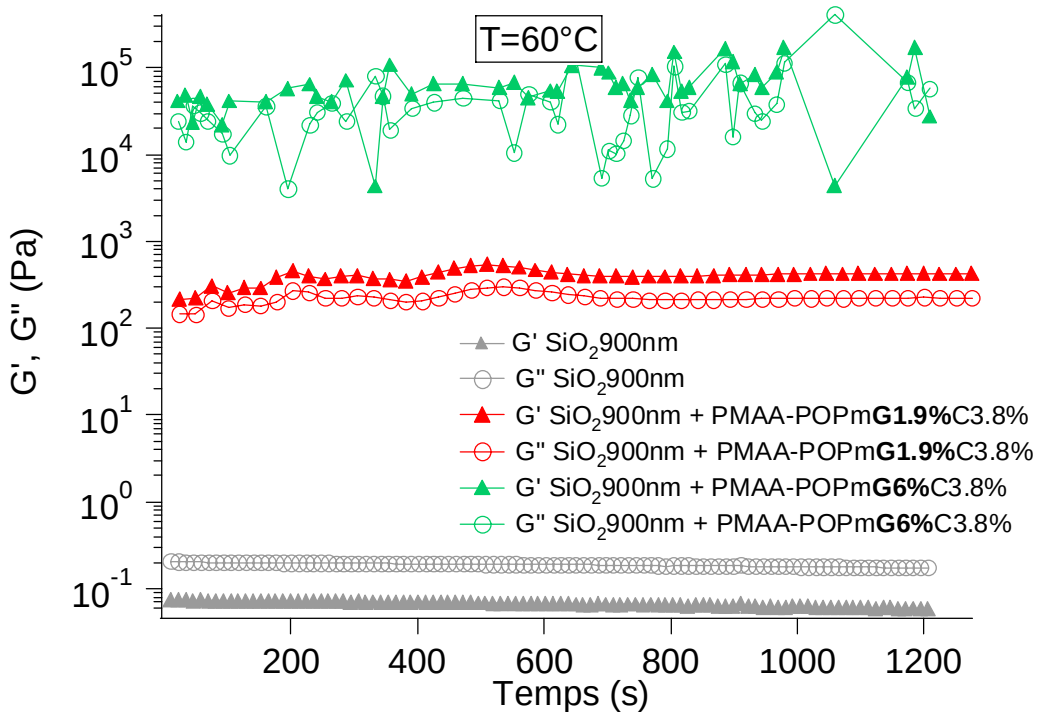


Figure 111 : Modules de conservation G' et de perte G" à 60°C pour les échantillons de silice pur (en gris), les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 1.9% (en rouge) et les mélanges silice 900 nm / PMAA-POPm greffé à 6% (en vert).

Comme pour les suspensions de silice à 20°C, les modules des échantillons à 60°C comportant du polymère sont bien supérieurs à ceux des suspensions de silice pure (cf. Figure 111). La présence de polymère augmente les caractéristiques viscoélastiques des pâtes de silice. Cependant, contrairement aux résultats obtenus à 20°C, plus le taux de greffage est élevé, plus les modules sont importants. Lorsque la température passe à 60°C, les greffons des deux polymères deviennent hydrophobes, formant des microdomaines hydrophobes. Ces microdomaines permettent la formation d'un réseau de polymère. Les propriétés viscoélastiques obtenues dans les mélanges silice / polymère sont complexes à expliquer.

Silice / PMAA-POPm greffé à 6% :

Comme attendu, le polymère le plus greffé provoque une augmentation importante des modules viscoélastiques lorsqu'on compare aux valeurs obtenues à 20°C. La courbe de ces suspensions silice / PMAA-POPm est très fluctuante. Cela peut s'expliquer probablement par une hétérogénéité des domaines hydrophobes au sein de la pâte. La fracture de la pâte de silice observée en écoulement dès que le taux de cisaillement dépasse 10^1 s^{-1} peut s'expliquer par ce réseau hétérogène.

Silice / PMAA-POPm greffé à 1.9% :

Dans ce cas, contrairement à ce qui était prévu, les modules sont moins importants que ceux observés à 20°C. Le fait que la formation des microdomaines soit hétérogène au sein de la suspension pourrait être une explication possible de ce résultat. Le phénomène thermoassociatif pourrait donc avoir deux effets qui entrent en compétition :

- A 60°C, les greffons thermoassociatifs deviennent hydrophobes ce qui permet une rigidification du réseau existant. Cela permet normalement d'augmenter les caractéristiques viscoélastiques des suspensions.
- La répartition des microdomaines hydrophobes étant certainement hétérogène dans la suspension engendre une baisse globale des propriétés viscoélastiques de la suspension.

Au dessus d'un certain taux de greffage, l'effet de renforcement du réseau par la formation de nombreux microdomaines hydrophobes devient prédominant par rapport à l'hétérogénéité du système.

En conclusion, la présence de polymère ne permet pas d'obtenir les caractéristiques rhéologiques souhaitées : une fluidification de la pâte à 20°C et un renforcement des propriétés à 60°C. Cependant, l'effet du polymère PMAA-POPm sur des suspensions de silice est loin d'être négligeable. Les propriétés rhéologiques en écoulement et en mode oscillatoire sont en effet renforcées en présence du polymère quelle que soit la température. Le taux de greffage a aussi une importance capitale car il joue de façon très sensible sur la magnitude de ce renforcement.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Pour essayer de se rapprocher du ciment et d'obtenir les caractéristiques rhéologiques voulues, la rhéologie des suspensions de quartz en présence de polymère va être maintenant étudiée.

2.2 Suspensions de quartz en présence de polymère

Comme pour la silice, la fraction volumique de particules de quartz est fixée à 37,7% de la suspension. Cependant, le mode de préparation n'est pas identique. La solution de polymère dans l'eau de chaux a été d'abord fabriquée. La poudre de quartz a ensuite été mélangée avec cette solution. Pour homogénéiser la pâte, un moteur a été utilisé à 2000 tours/min pendant 2 minutes pour éviter la gélification de la suspension de quartz.

a) En écoulement

De même que pour les suspensions de silice, une précontrainte de 50 Pa est appliquée pour obtenir le même état de contrainte dans la pâte que pour les pâtes de ciment. Les mesures ont ensuite été effectuées en rampe en contrainte de 30 minutes à une température de 20°C et de 60°C.

A 20°C

La figure 112 représente les caractéristiques rhéologiques à 20°C en écoulement des suspensions de quartz sans et avec le polymère thermoassociatif.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

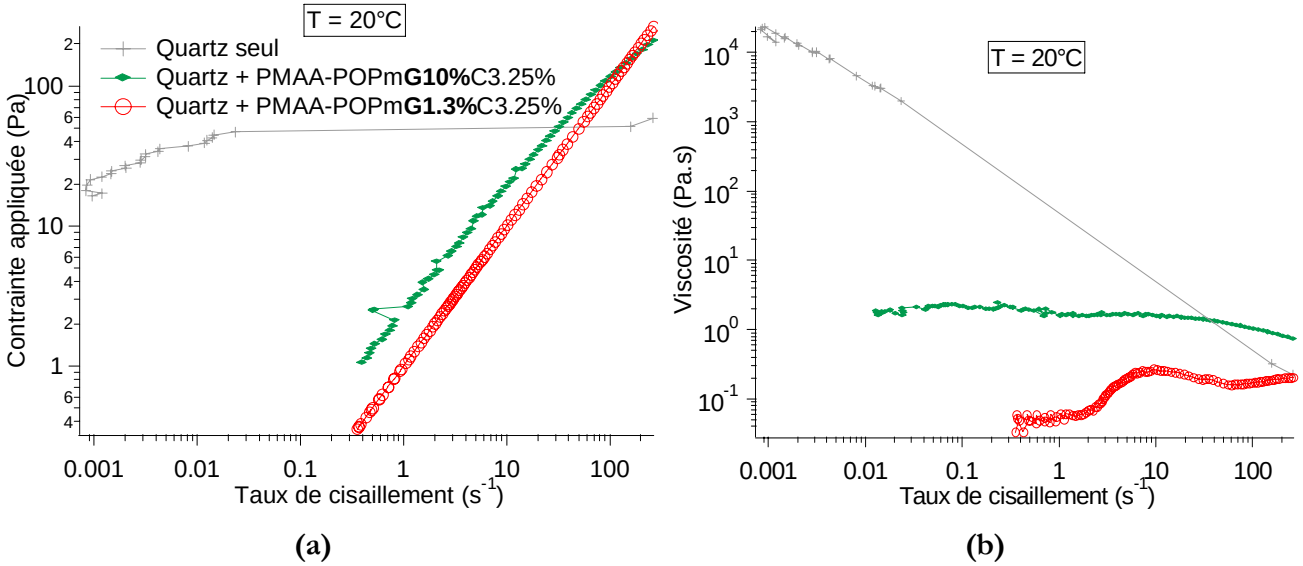


Figure 112 : Etude en écoulement des propriétés rhéologiques à 20°C de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge), avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert). (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement ; (b)Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Le comportement rhéologique des pâtes de quartz en écoulement sans et avec polymère est totalement différent. Dans le cas du quartz seul, la suspension s'écoule au dessus d'une contrainte seuil. Cette contrainte a été déterminée dans la partie III.4.1.b comme étant de 6 Pa. La zone d'écoulement est restreinte en taux de cisaillement ($8*10^{-3}$ à $3*10^{-2}$ s^{-1}). Au dessus de ce taux de cisaillement, la pâte de quartz se fracture. Les suspensions comportant du polymère ne présentent aucune contrainte seuil. En ce qui concerne les suspensions contenant du polymère, ces échantillons s'écoulent sur toute la gamme accessible en taux de cisaillement. De plus, dans la zone d'écoulement, les courbes contrainte / taux de cisaillement (cf. Figure 112(a)), répondent à des lois puissance avec des coefficients très variables. Ces coefficients sont reportés dans le tableau 18.

Echantillon	Coefficients
Quartz seul	0,59
Quartz + PMAA-POPmG1.3%	1,15
Quartz + PMAA-POPmG10%	0,65

Tableau 18 : Coefficients des lois puissance concordant avec les courbes contrainte/taux de cisaillement des suspensions de quartz.

D'après ces coefficients, le comportement rhéologique des suspensions de quartz seul est rhéofluidifiant dans la zone d'écoulement. De manière globale, la présence de polymère abaisse les contraintes applicables à la pâte de quartz aux faibles cisaillements. Pour les échantillons de quartz

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

contenant du PMAA-POPm greffé à 10%, le caractère rhéofluidifiant de la suspension, quoique moins marqué que pour les échantillons de quartz seul, reste présent. Par contre, dans le cas du PMAA-POPm greffé à 1.3%, les suspensions de quartz présentent un comportement newtonien (coefficient = 1).

Les variations de viscosité (cf. Figure 112(b)) entre les deux types d'échantillons comportant du polymère sont liées aux interactions du polymère avec les particules de quartz. Le polymère interagit avec les particules par l'intermédiaire de son squelette hydrophile et des ions calcium présents à la surface des grains de quartz. Les chaînes latérales greffées créent alors une répulsion stérique entre les particules de quartz, entraînant une diminution drastique de la viscosité. Le taux de greffage en greffons thermoassociatifs a une importance significative sur la fluidification de la pâte. En effet, plus le polymère est greffé, moins l'adsorption sur les particules devrait être importante en raison d'un nombre moins élevé de groupements COO^- disponibles. Ceci provoquerait une diminution des répulsions stériques lorsque le taux de greffage augmenterait. L'abaissement de viscosité serait alors moins drastique. Les résultats obtenus sur la figure 112(b) corroborent cette hypothèse. Cependant, pour confirmer cette hypothèse, des mesures d'adsorption complémentaires avec le polymère moins greffé seraient nécessaires.

De manière plus générale, le polymère permet d'obtenir à 20°C un abaissement de la viscosité à faible taux de cisaillement. Ceci correspond bien à l'effet souhaité pour le polymère. Cependant, cet effet est dépendant du taux de greffage. Ainsi, plus le taux de greffage est faible, plus la fluidification de la pâte est importante.

L'effet du caractère thermoassociatif du polymère sur la suspension va maintenant être regardé en rhéologie par un passage à 60°C.

<u>A 60°C</u>

Les propriétés rhéologiques en écoulement des échantillons de quartz sont étudiées à 60°C en absence ou en présence de polymère (cf. Figure 113).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

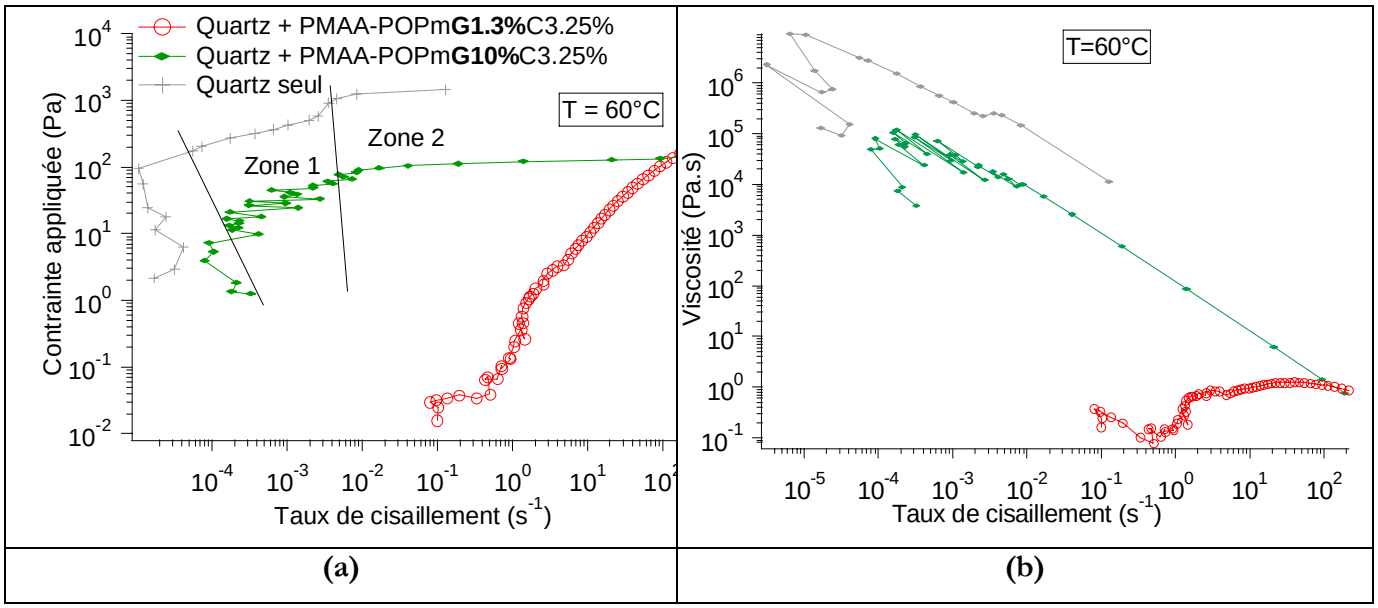


Figure 113 : Etude en écoulement des propriétés rhéologiques à 60°C de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge), avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert). (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement ; (b)Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Les valeurs de contrainte des suspensions de quartz seul à 60°C sont supérieures d'environ 2 décades à celles obtenues à 20°C. Ceci a déjà été expliqué dans la partie III.4.b, par un phénomène d'accélération de la gélification de la pâte. La fracture de la pâte apparaît aussi de manière beaucoup plus visible qu'à 20°C. Cela correspond à la zone 2 de notre échantillon. En ce qui concerne les pâtes contenant le PMAA-POPm greffé à 10%, le comportement rhéologique observé à 60°C se rapproche du comportement rhéologique des suspensions de quartz seul. En effet, ces échantillons possèdent une contrainte seuil et deux zones d'écoulement tout comme les systèmes de quartz. Pour les échantillons réalisés avec le polymère le moins greffé, aucune contrainte seuil n'est visible et une seule zone d'écoulement est observée. Le comportement rhéologique des suspensions dans les zones d'écoulement est décrit par des lois puissance dont les coefficients sont répertoriés dans le tableau 19.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Echantillon	Coefficient
Quartz seul	Zone 1 : 0,24 Zone 2 : 0,04
Quartz + PMAA-POPm greffé 10%	Zone 1 : 0,4 Zone 2 : 0,03
Quartz + PMAA-POPm greffé 1,3%	0,8

Tableau 19 : Coefficients des lois puissance utilisées pour modéliser les courbes contraintes / taux de cisaillement des suspensions de quartz.

Quartz + PMAA-POPm greffé à 10% :

Pour ces échantillons, les coefficients sont proches de ceux observés pour les suspensions de quartz seul. Cependant, dans la deuxième zone d'écoulement, au lieu d'avoir un échantillon qui se fracture quasi-instantanément, une zone d'écoulement est observée. Dans cette zone, le système quartz / polymère a un comportement très rhéofluidifiant, comme pour les échantillons de quartz seul avant fracture. Empêchant la fracture du réseau de particules de quartz, le polymère diminue donc la fragilité en cisaillement de celui-ci.

Les mesures en viscosité (cf. Figure 113 (b)) apportent des précisions sur l'effet du caractère thermoassociatif du polymère. La viscosité obtenue à faible taux de cisaillement pour les échantillons contenant ce polymère a fortement augmentée par rapport à la viscosité de ces mêmes suspensions à 20°C. La variation de viscosité en température atteint jusqu'à 5 décades. Cet écart de viscosités est cependant insuffisant pour obtenir des viscosités plus importantes que pour les pâtes de quartz à 60°C.

Quartz + PMAA-POPm greffé à 1,3% :

Dans ces suspensions, une seule zone est observable. Le comportement de la suspension reste proche d'un comportement newtonien comme observé à 20°C (coefficient de la loi puissance aux alentours de 1).

En ce qui concerne l'effet thermoassociatif, une légère augmentation de la viscosité est constatée lors du passage de 20°C à 60°C. Le taux de greffage étant faible, cette variation demeure très limitée. En effet, les associations hydrophobes des groupements POPm doivent être en nombre insuffisant pour obtenir un réel effet viscosifiant.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

En conclusion, contrairement aux suspensions de silice, la présence de polymère dans les suspensions de quartz provoque à 20°C un abaissement des viscosités des suspensions. Le polymère adsorbé sur les particules engendre certainement une répulsion stérique des particules de quartz. A 60°C, l'augmentation de viscosité, engendrée par les polymères PMAA-POPm, reste très limitée.

En mode oscillatoire

Les suspensions de quartz avec le polymère ont été étudiées en dynamique à une fréquence de 1 Hz et à une contrainte de 2 Pa. Ces paramètres ont été fixés en fonction des résultats obtenus pour le quartz seul (cf. partie III.4.1). Comme en écoulement, le comportement rhéologique des suspensions de quartz a été examiné à deux températures : 20°C et 60°C.

A 20°C

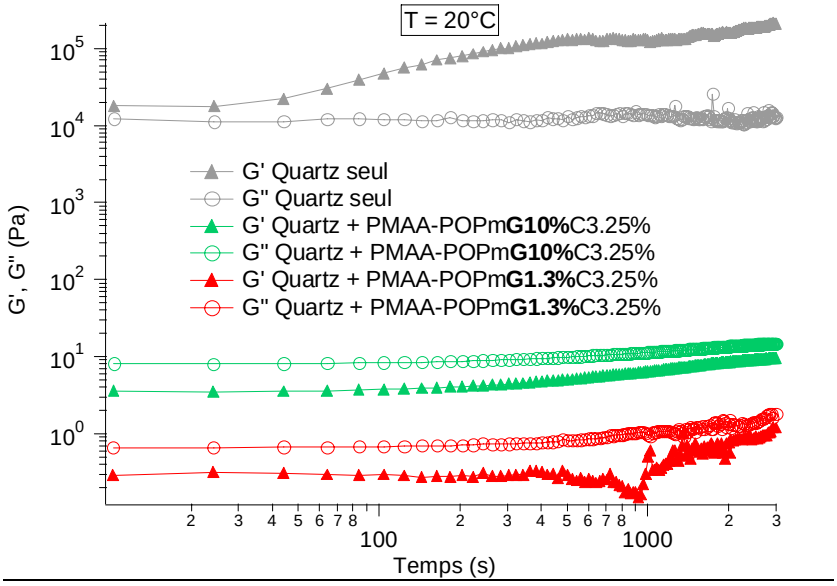


Figure 114 : Etude à 20°C des modules élastiques (G') et visqueux (G") de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge) et avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert) en fonction du temps.

Les pâtes de quartz pur possèdent des modules viscoélastiques très supérieures à celles des suspensions contenant du polymère (cf. Figure 114). Cela va dans le sens des résultats obtenus en écoulement. Les systèmes comportant du PMAA-POPm ont tous un module visqueux G" plus important que leur module élastique G'. Leurs comportement est donc plus proche de celui d'un liquide que de celui d'un solide. Cette caractéristique évite la fracture de la pâte de quartz en écoulement lorsqu'il contient du polymère. En ce qui concerne l'effet du taux de greffage, plus la quantité de greffons est faible, moins les modules viscoélastiques sont importants. Ceci s'explique

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

probablement par la quantité de polymère adsorbé sur les particules. Lorsque le taux de greffage augmente, l'adsorption est probablement moins élevée. Ceci provoque une diminution des répulsions stériques du polymère. En résumé, la cohésion du réseau de particules de quartz est amoindrie par la présence du PMAA-POPm mais cet affaiblissement est moins marqué quand le polymère est fortement greffé.

A 60°C

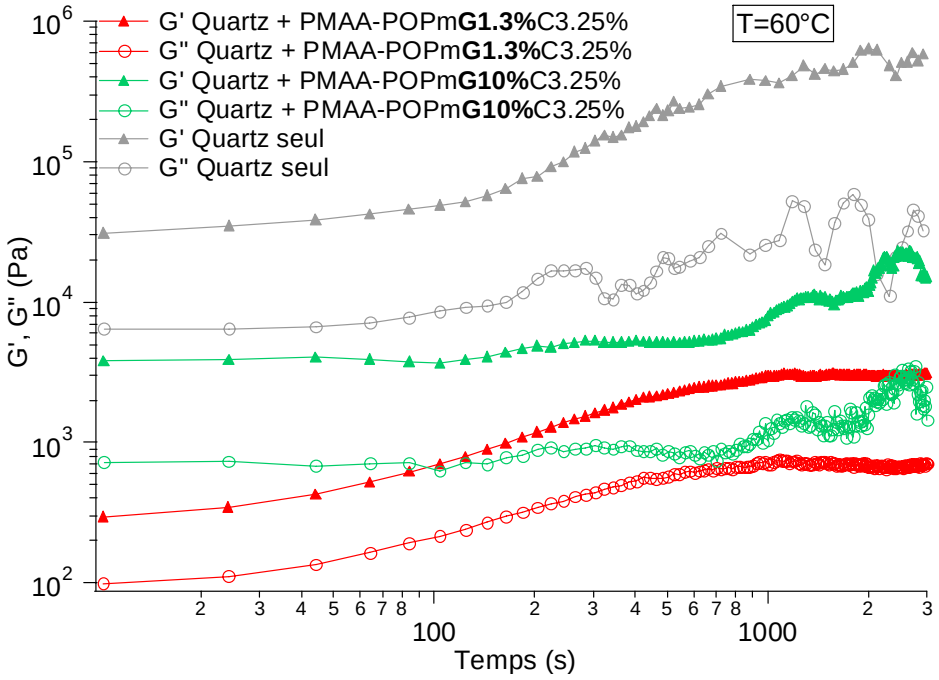


Figure 115 : Etude à 60°C des modules élastiques (G') et visqueux (G") de suspensions de quartz sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 1,3% (en rouge) et avec du PMAA-POPm greffé à 10% (en vert) en fonction du temps.

A 60°C, les propriétés viscoélastiques des pâtes de quartz contenant du PMAA-POPm se rapprochent de celles obtenues pour les pâtes de quartz pur (cf. Figure 115). Le passage de 20°C à 60°C entraîne une augmentation des modules d'environ deux décades pour les systèmes quartz /polymère.

Les greffons thermoassociatifs produisent donc deux effets :

- Une augmentation significative des modules viscoélastiques par rapport à 20°C,
- Une transition des suspensions quartz/polymère vers un système de type « solide ». Contrairement à ce qui était observé à 20°C, le module élastique devient plus important que le module visqueux.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Ceci s'explique par l'apparition de domaines hydrophobes à 60°C. Si l'adsorption est plus importante pour le polymère le moins greffé, le polymère contenu dans la solution est beaucoup plus faible pour ce polymère que pour celui hautement greffé. La variation des modules élastiques en température pour les suspensions contenant du polymère est par contre du même ordre (deux décades) quel que soit le taux de greffage du polymère. La partie « active » du polymère dans le renforcement des propriétés ne serait donc pas celle se trouvant dans la solution interstitielle mais celle adsorbée sur les particules de quartz.
Ce renforcement des modules en température reste cependant insuffisant pour obtenir des propriétés viscoélastiques supérieures à celles des suspensions de quartz seul.

L'utilisation de polymères hautement greffés (>10%) serait probablement une solution pour parvenir à 60°C à une viscosification en écoulement et une amélioration des propriétés viscoélastiques des suspensions de quartz. Néanmoins, un polymère plus greffé produira une fluidification moins forte de la pâte de quartz à 20°C.

2.3 Suspensions de ciment en présence de polymère

Lors de l'étude rhéologique menée sur les pâtes de silice et de quartz en présence du polymère thermoassociatif PMAA-POPm, une viscosification de la pâte est observée à 60°C par rapport aux viscosités à 20°C probablement due à la formation d'agrégats hydrophobes entre les greffons du POPm. Cependant, cette augmentation de viscosité n'a qu'un intérêt limité car à température ambiante (20°C) :

- pour la silice, une augmentation de viscosité est déjà observée. Le passage à 60°C n'apporte qu'une variation faible de viscosité par rapport à l'augmentation de viscosité obtenue à 20°C.
- pour le quartz, une diminution forte de la viscosité est obtenue. La compétition entre l'effet fluidifiant et le comportement thermoassociatif du polymère entraîne une viscosification insuffisante du système à 60°C. Ainsi, les valeurs de viscosité à 60°C pour les pâtes de quartz en présence de polymère restent inférieures à celles des pâtes de quartz seul à 60°C.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Pour obtenir un effet intéressant du polymère thermoassociatif avec les pâtes de ciment, il faudrait que ce polymère permette d'obtenir :

- à température ambiante, une fluidification du système pour améliorer l'ouvrabilité de la pâte. Cette fluidification devra être bien contrôlée pour éviter d'interférer de manière trop importante avec le phénomène de thermoassociation.
- A 60°C, un effet viscosifiant suffisant pour obtenir un système avec une viscosité plus importante que celle de la pâte de ciment seul.

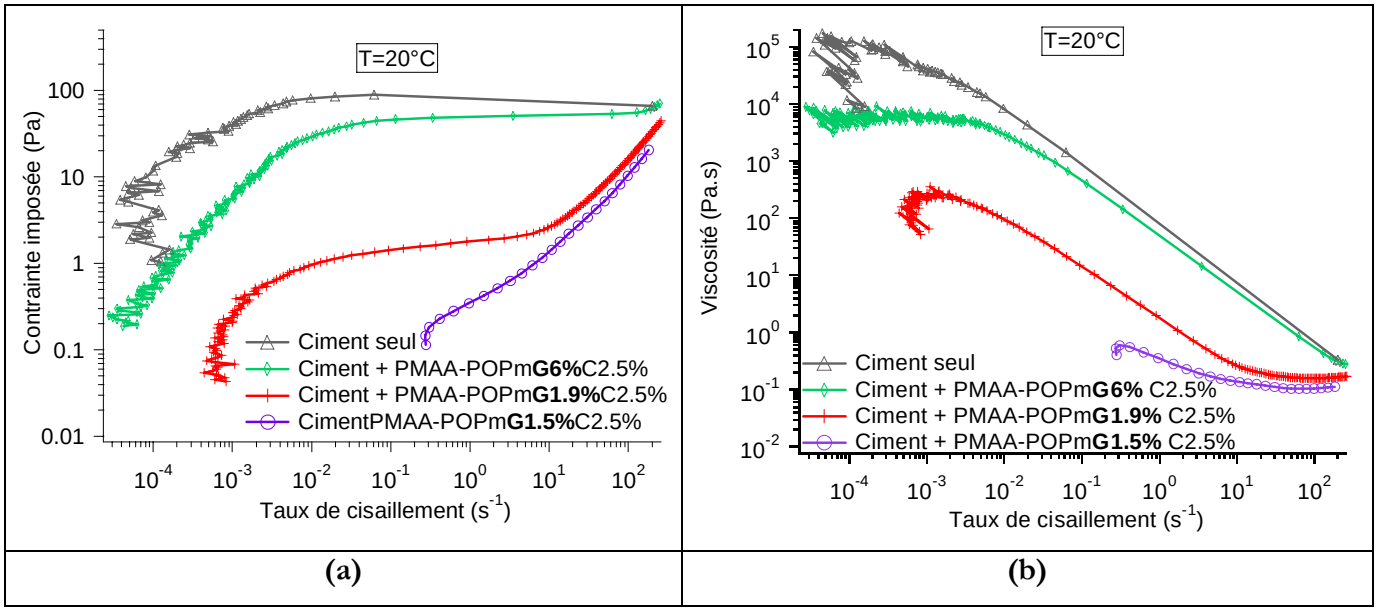
a) En écoulement permanent.

Les mélanges ciment / polymère thermoassociatif sont préparés en deux étapes. La solution de polymère dans l'eau est préparée puis la poudre de ciment est ajoutée à la solution. Ce mélange est par la suite homogénéisé manuellement avec une spatule la première minute puis sur un agitateur horizontal pendant 2 minutes. Le rapport massique E/C est toujours de 0.5.

Toutes les expériences de rhéologie sur les systèmes ciment / polymère ont été réalisées en utilisant une rampe en contraintes d'une durée de trente minutes. Tout comme pour les études menées sur les pâtes de ciment seul, cette procédure est effectuée après une période de précisaillement sous une contrainte de 50 Pa permettant la désagglomération des particules.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

A 20°C



(a) **(b)**

Figure 116 : Comparaison des caractéristiques rhéologiques à 20°C des pâtes de ciment sans polymère et en présence de PMAA-POPm greffé à 1.5%, 1.9% et 6%, à une concentration de 2.5% dans l'eau. (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Sur la figure 116(a), la contrainte à 20°C du ciment seul est comparée à celles de ciment avec du polymère PMAA-POPm en fonction du taux de cisaillement. Le comportement rhéologique des systèmes ciment / polymère est bien différent de celui du ciment seul. Ainsi, le phénomène de fracturation de la pâte de ciment à un taux de cisaillement supérieur à 10^{-2} s^{-1} observé dans les pâtes de ciment pur disparaît lorsqu'on ajoute du polymère. De plus, le comportement rhéologique de ces systèmes ciment / polymère ont des zones rhéologiques différentes de celles des pâtes de ciment pur (cf. Figure 117).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

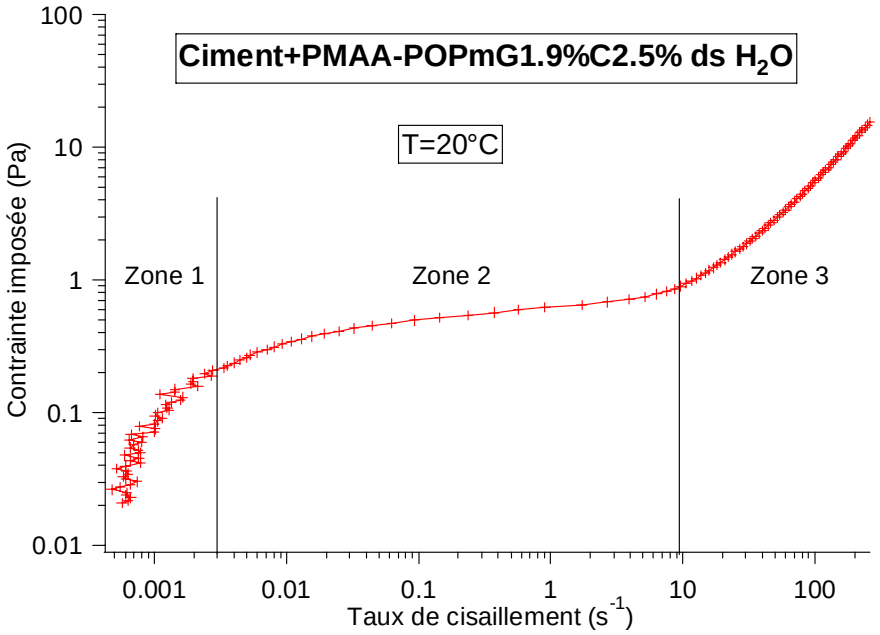


Figure 117 : Représentation des zones d'écoulement observées dans le système ciment / PMAA-POPm greffé à 1.9% avec une concentration de polymère de 2.5% dans l'eau.

Les courbes contrainte / taux de cisaillement pour les systèmes ciment / PMAA-POPm ne suivent plus une loi classique d'Herschel-Buckley. En effet, la présence d'une contrainte seuil n'est plus aussi évidente. Dans le cas du polymère le plus greffé (6%), une disparition de la contrainte seuil est clairement observée. De plus, ces systèmes présentent de nouvelles zones d'écoulement, qui ont été modélisées par des lois puissances. Les exposants de ces lois obtenus pour les différents échantillons sont reportés dans le tableau 20.

Nom de l'échantillon	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Ciment seul	1.73	0.034	/
Ciment+PMAA-POPmG1.5%	0.58		1.14
Ciment+PMAA-POPmG1.9%	1.1	0.033	1.14
Ciment+PMAA-POPmG6%	0.81	0.026	/

Tableau 20 : Exposants des lois puissance à 20°C des échantillons ciment / polymère dans les différentes zones.

La première zone d'écoulement correspond au début de l'écoulement de la pâte de ciment. Les échantillons contenant du polymère ont un exposant plus faible que la pâte de ciment seul dans cette zone. Cela veut dire que le polymère engendre une rhéofluidification de la pâte de ciment. Dans la

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

zone 2 de la courbe d'écoulement, les systèmes ont tous un exposant faible. Les différentes suspensions ont donc un comportement rhéofluidifiant. Le comportement de l'échantillon contenant du polymère greffé à 1.5% peut s'expliquer par une superposition de la zone 1 et de la zone 2 d'écoulement. L'ajout de polymère entraîne aussi l'apparition d'une nouvelle zone d'écoulement. L'exposant de la loi puissance observée dans la zone 3 est très proche de 1. Le comportement obtenu s'apparente donc à un comportement newtonien. Barnes [21] argumente que les suspensions granulaires dans le régime rhéofluidifiant, sont en arrangement ordonné en 2D avec des particules séparées les unes des autres par un fluide. Quand le taux de cisaillement augmente, les attractions interparticules diminuent facilitant l'écoulement de la suspension. Ce changement structurel entraîne un écoulement plus proche du newtonien.

Sur la figure 116(b), la viscosité à 20°C est représentée en fonction du taux de cisaillement pour des pâtes de ciment sans polymère et en présence de polymère. L'ajout de polymère permet d'abaisser la viscosité de la pâte. Il agit donc comme un superplastifiant. Cependant, la variation de viscosité de la pâte dépend du taux de greffage du polymère en greffons POPm. En effet, plus le polymère est greffé, moins son effet fluidifiant sera important. Cela peut s'expliquer par les résultats obtenus en adsorption. Lorsque le polymère a un taux de greffage plus important, son adsorption sur les particules de ciment est plus faible (cf. paragraphe 4. A.1). La surface des particules de ciment est moins bien recouverte quand le polymère est plus greffé. Différentes études menées sur les superplastifiants à base de polycarboxylates greffés POE ont montré que les forces impliquées lors de la fluidification de pâte par des superplastifiants sont de deux origines : électrostatiques et stériques. Yoshioka et al. [26] ont calculé les forces de répulsion stérique et électrostatique pour des polycarboxylates greffés avec des chaînes latérales POE. Les forces électrostatiques étaient négligeables par rapport aux répulsions stériques dues aux greffons POE. D'autres études ont été menées dans le même sens [102], [25]. Ainsi, lorsque le PMAA-POPm est adsorbé sur le ciment, les répulsions stériques prédominent. La figure 118 représente donc un schéma de la conformation du polymère à la surface des particules de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

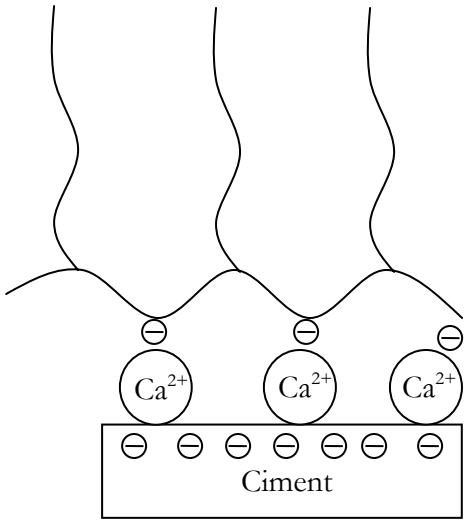


Figure 118 : Schéma de conformation du polymère PMAA-POPm à la surface des particules de ciment.

Lorsque le taux de greffage augmente, l'adsorption du polymère est moins importante et entraîne une diminution de l'effet stérique. La dispersion des grains de ciment en solution est moindre. Le système est donc plus visqueux.

L'idée innovante de cette étude est l'utilisation d'un polymère thermoassociatif. Le comportement de ce polymère avec le ciment, à une température supérieure à celle d'association du polymère, va donc être étudié. La principale caractéristique espérée des mélanges ciment / polymère est une augmentation significative de la viscosité sous l'effet de la température ce qui limiterait les problèmes de sédimentation des particules de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

A 60°C

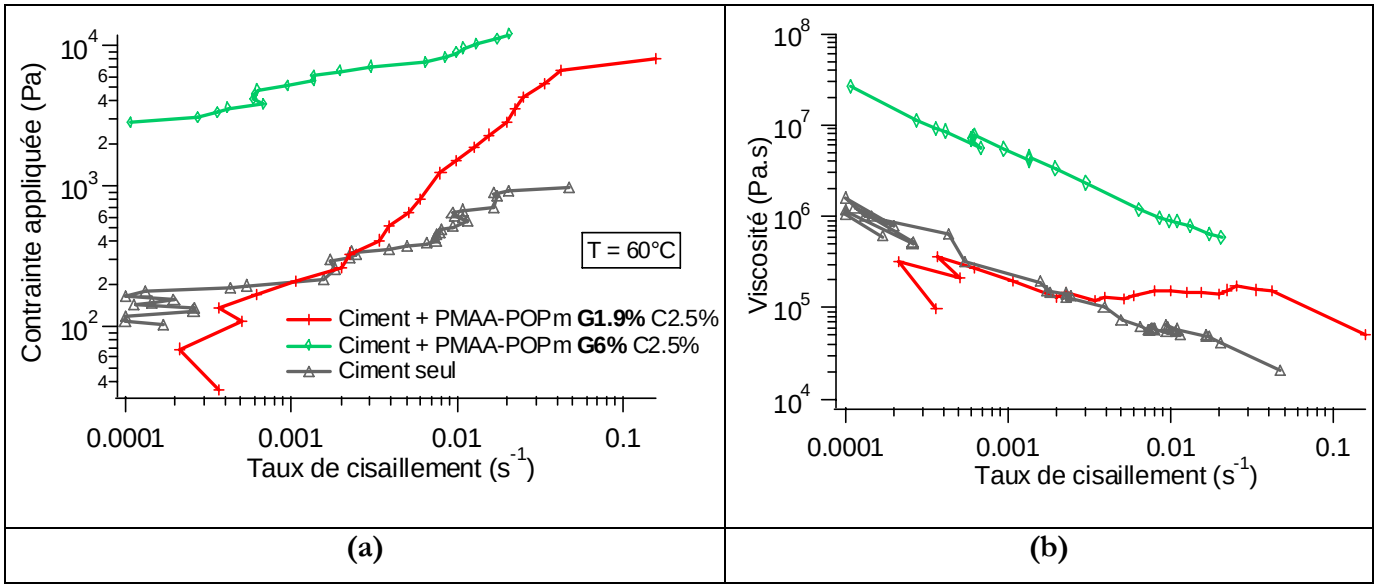


Figure 119 : Comparaison des caractéristiques rhéologiques à 60°C des pâtes de ciment sans polymère et en présence de PMAA-POPm greffé à 1.5%, 1.9% et 6%, à une concentration de 2.5% dans l'eau. (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Sur la figure 119(a), la contrainte de pâtes de ciment sans et avec polymère thermoassociatif est représentée en fonction du taux de cisaillement pour une température de 60°C. Toutes les suspensions observées sur ce graphe présentent une fracture à un taux de cisaillement peu élevé.

La contrainte à appliquer pour obtenir l'écoulement de la pâte est globalement plus importante dans le cas des suspensions avec le PMAA-POPm. Cela veut dire que la viscosité à 60°C des suspensions contenant du polymère sont plus élevées que celles composées de ciment seul. Ces résultats sont en effet observés sur la figure 119(b). Le polymère a, comme espéré, un réel effet épaississant sur les pâtes de ciment.

<u>Comparaison du comportement rhéologique à 20°C et 60°C.</u>

Les courbes de viscosité des pâtes de ciment à 20°C et 60°C sont représentées sur la figure 120 récapitulative.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

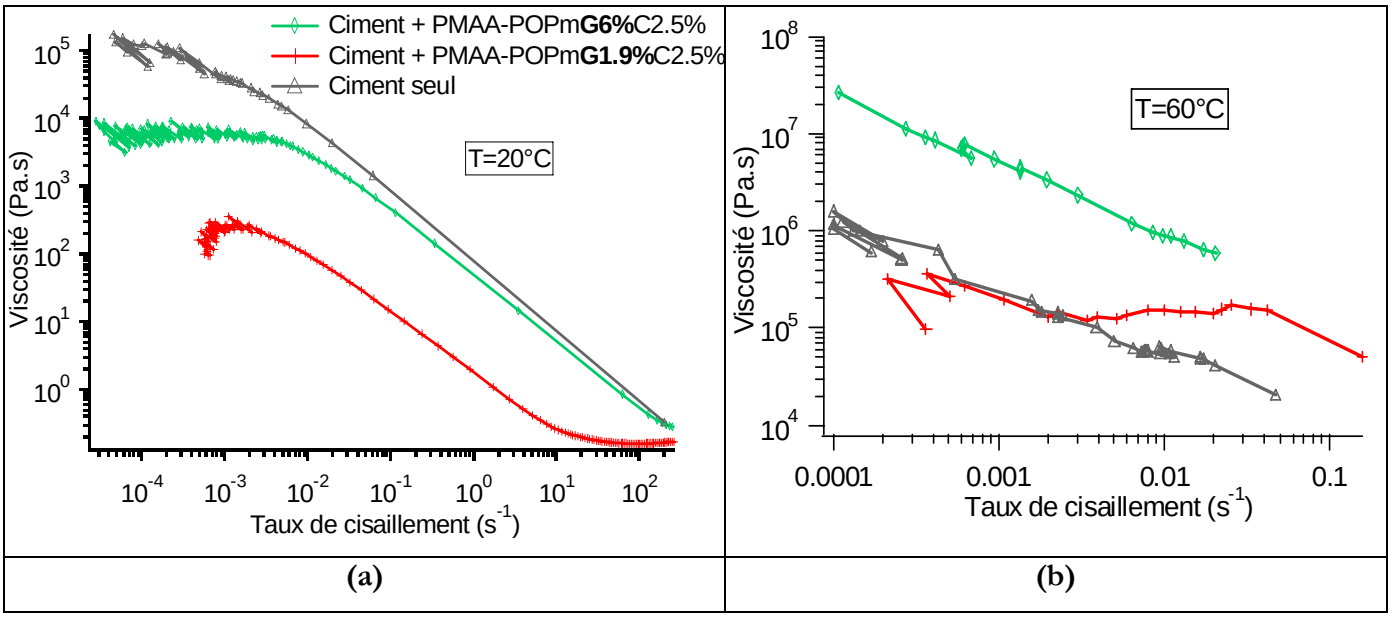


Figure 120 : Comparaison des viscosités en fonction du taux de cisaillement à 20°C et à 60°C des pâtes de ciment en présence de PMAA-POPm greffé à 1.9% et 6%.

Dans le cas des échantillons avec polymère, la viscosité augmente au minimum de trois décades lorsqu'on passe de 20°C à 60°C. Cependant, l'augmentation de viscosité observée dépend peu du taux de greffage. L'amplitude de cette augmentation est quasiment identique dans le cas du polymère greffé à 1.9% et celui greffé à 6%. L'effet thermoassociatif du PMAA-POPm est équivalent pour les deux suspensions avec polymère. Cette constatation corrélée aux mesures d'adsorption permet d'éclairer le fonctionnement de l'effet thermoassociatif du PMAA-POPm sur les pâtes de ciment. En effet, le polymère le moins greffé est celui qui est le plus adsorbé en surface des grains de ciment (cf. partie IV.1.1). La quantité de polymère restante en solution est donc plus faible que dans le cas du polymère greffé à 6%. Si le polymère en solution était prépondérant dans l'effet thermoépaississant, la viscosification serait beaucoup plus marquée pour les systèmes ciment / polymère greffé à 6%. Dans le cas présent, ce n'est pas ce qui est observé pour les pâtes de ciment. Le comportement thermoépaississant observé est donc principalement dû au polymère adsorbé sur les grains de ciment.

En conclusion, le polycarboxylate PMAA-POPm fluidifie les pâtes de ciment à température ambiante quel que soit le taux de greffage. Cependant, plus la quantité de greffons thermoassociatifs est importante, moins le polymère jouera son rôle fluidifiant. Pour ce qui est du comportement en température, la présence de polymère entraîne une forte viscosification de la pâte de ciment.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Cependant, l'effet thermoépaississant observé sera fortement dépendant du taux de greffage du polymère mais aussi de l'adsorption du polycarboxylate sur les particules de ciment.

En mode oscillatoire

A 20°C

Les modules élastiques G' et visqueux G" des pâtes de ciment, sans et avec polymère, ont été étudiés à une fréquence de 1 Hz et à une contrainte de 2 Pa (cf. Figure 121). Cette configuration d'expérience a été choisie suite aux mesures réalisées sur le ciment seul (cf. partie III.31).

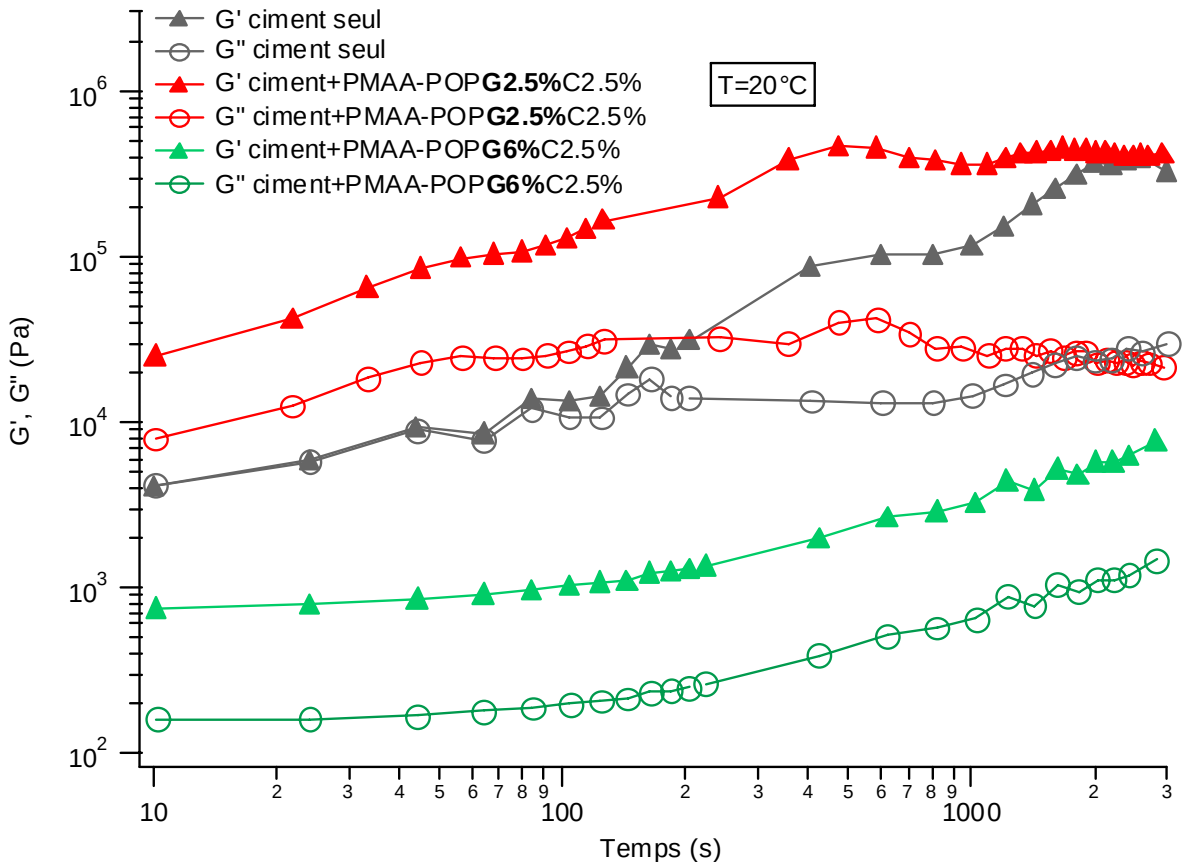


Figure 121 : Modules de conservation G' et de perte G" en fonction du temps des pâtes de ciment sans polymère (en gris), en présence de PMAA-POPm greffé à 2.5% (en rouge) et en présence de PMAA-POPm greffé à 6% (en vert).

Dans la pâte de ciment pur, le module visqueux est légèrement plus important que le module de conservation. Cependant, le module élastique G' devient très rapidement supérieur au module visqueux G". C'est le phénomène de coagulation de la pâte de ciment. Pour les suspensions de ciment contenant du PMAA-POPm, aucun processus de coagulation n'est observé aux temps courts,

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

contrairement aux pâtes de ciment pur. Pour tous les échantillons avec polymère, le module élastique G' est très supérieur au module visqueux G". Les propriétés élastiques de ces suspensions ciment / polymère laissent supposer la formation plus rapide d'un réseau de particules connectées que dans le cas de pâte de ciment pur.

Cependant, les modules obtenus sont dépendants de la quantité de greffons thermoassociatifs. Ainsi, les modules des suspensions avec le PMAA-POPmG2.5% sont plus élevés que ceux des suspensions de ciment pur ou avec du PMAA-POPmG6%. Ceci est surprenant au vu du fort effet fluidifiant constaté en écoulement pour un taux de greffage faible. La même molécule peut très bien améliorer les propriétés élastiques dans le régime élastique linéaire en dessous de la contrainte seuil et faciliter l'écoulement du réseau de particule au dessus de cette contrainte. Ceci a déjà été observé avec des superplastifiants classiques composé d'acide polyméthacrylique greffé avec des chaînes de poly(oxyde d'éthylène). D. Platel avait alors avancé l'hypothèse d'un étirement sous cisaillement des chaînes latérales, augmentant ainsi l'effet répulsif des chaînes. Ceci entraîne une plus grande fluidification de la pâte. Les polymères les moins greffés étant les plus déformables, ceux-ci doivent plus facilement s'étirer que les polymères ayant un taux de greffage plus important.

A 60°C

La figure 122 représente les modules élastiques en fonction du temps des pâtes de ciment sans et avec polymère à une température de 60°C, supérieure à la température d'association des polymères étudiés.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

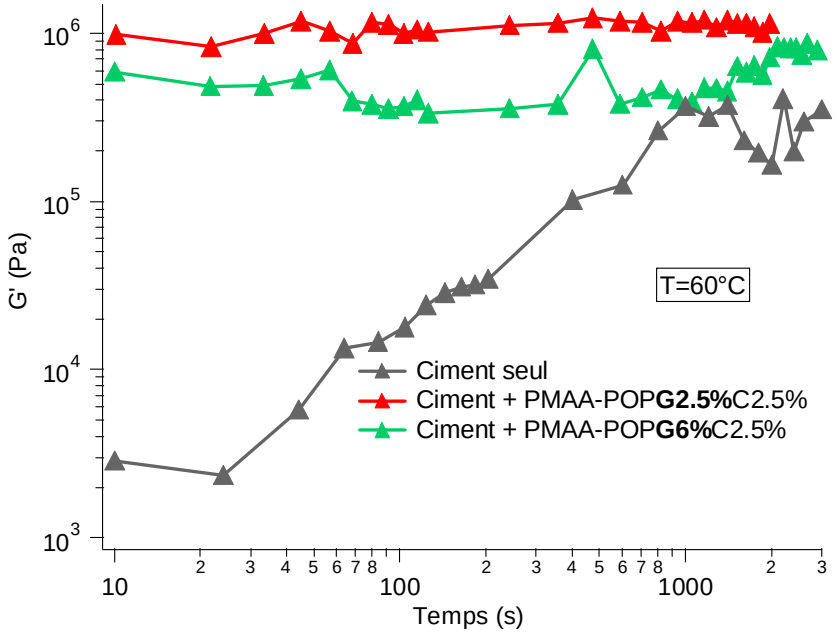


Figure 122 : Modules élastiques en fonction du temps de pâte de ciment sans polymère (en gris), avec du PMAA-POPm greffé à 2.5% (en rouge), avec du PMAA-POPm greffé à 6% (en vert).

Les modules de conservation des deux systèmes ciment / PMAA-POPm sont très supérieurs à celui de la pâte de ciment pur aux temps courts. L'augmentation du module élastique obtenu avec le polymère peut aller jusqu'à plus de deux décades par rapport aux suspensions de ciment sans polymère. La présence de PMAA-POPm donne de meilleures propriétés élastiques à la pâte de ciment. Les systèmes ciment / polymère forment donc un réseau plus structurés que la pâte de ciment pur aux temps courts.

Contrairement aux mélanges ciment/ polymère, le module de conservation en régime linéaire de la pâte de ciment pur augmente avec le temps. Des études à temps longs montreraient peut-être de meilleures propriétés élastiques de la pâte de ciment pur. Cela est probablement dû à un retard de prise de la pâte de ciment, comme avec des superplastifiants classiques, en présence de PMAA-POPm.

Lorsque les propriétés élastiques des deux mélanges ciment/ polymère en régime linéaire sont comparées, un module élastique plus important est obtenu pour le polymère le moins greffé, comme à 20°C. Néanmoins, quand la température passe de 20°C à 60°C, les propriétés élastiques du mélange ciment / PMAA-POPm**G6%** augmentent de plus de deux décades. L'augmentation observée pour le mélange ciment / PMAA-POPm**G2.5%** est d'environ une décade. La variation en module est donc

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

plus importante pour le polymère le plus greffé, lors du passage en température. Les propriétés élastiques du réseau de particules sont donc dépendantes du taux de greffage du polymère.

En conclusion, la présence de polymère thermoassociatif PMAA-POPm entraîne une modification des propriétés rhéologiques en régime linéaire des pâtes de ciment. A 20°C, lorsque le polymère est peu greffé, on constate une augmentation des modules viscoélastiques de la suspension. Pour un polymère fortement greffé, les propriétés viscoélastiques de la pâte sont plus faibles que celles de la pâte de ciment pur. Lors du passage à 60°C, tous les systèmes ciment / polymère ont des modules élastiques et visqueux plus élevés que la pâte de ciment pur aux temps courts. On a donc un renforcement des propriétés viscoélastiques en présence de polymère des suspensions de ciment à 60°C.

3. Comparaison en présence de polymère du comportement des systèmes modèles et de celui des pâtes de ciment.

Pour mieux comprendre les interactions ciment / polymère thermoassociatif, deux systèmes modèles ont été choisis :

- des suspensions de silice monodisperse de taille 900 nm,
- des suspensions de quartz, ayant une population de tailles proche de celle du ciment, en présence d'eau de chaux.

Ces deux catégories de particules ont donc été mélangées avec des polymères thermoassociatifs PMAA-POPm. Leurs comportements rhéologiques vont donc être comparés à celui de pâtes de ciment en présence de polymères identiques.

3.1 <u>En écoulement</u>

Les viscosités des différentes suspensions en présence de PMAA-POPm ont été étudiées pour une fraction volumique de particules de 37,7% à 20°C (cf. Figure 123) et à 60°C (cf. Figure 124).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

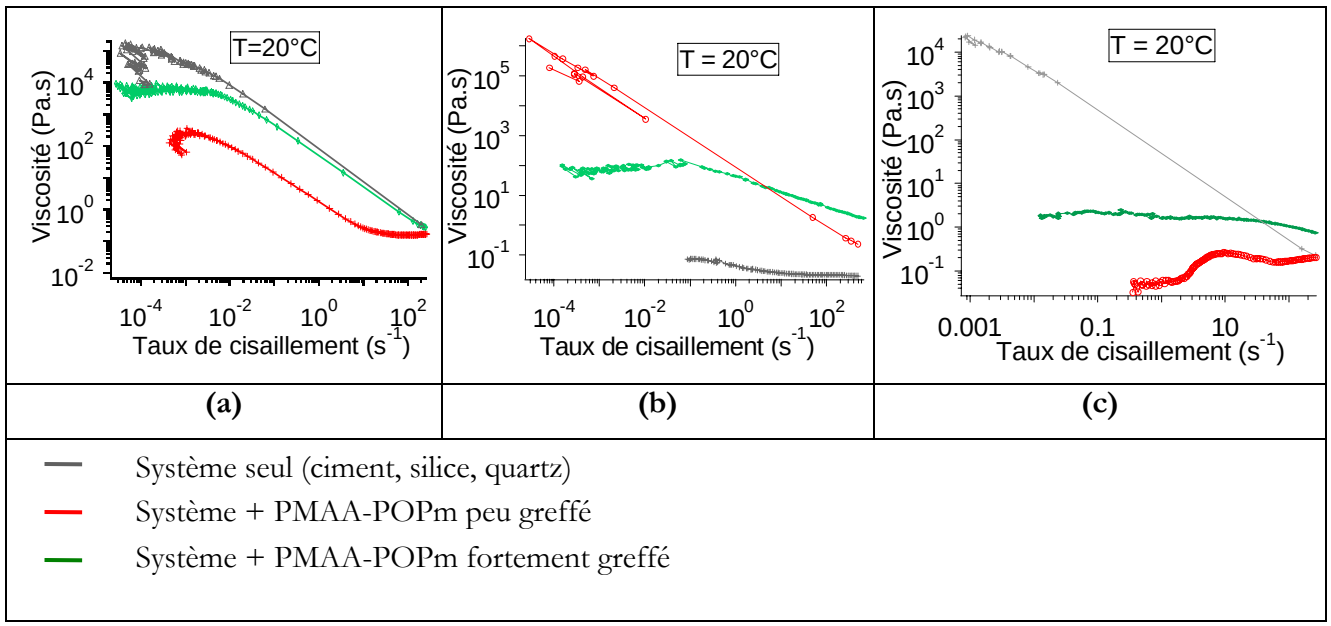


Figure 123 : Comparaison des viscosités à 20°C des différentes suspensions, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz.

A 20°C, la viscosité des pâtes de ciment seul ou contenant du polymère a été comparée à celle des suspensions modèles de silice et de quartz / eau de chaux. Le comportement rhéologique des suspensions modèles de silice est totalement inversé par rapport à celui des pâtes de ciment. Par contre, la même tendance est observée en rhéologie pour les suspensions de quartz et pour les pâtes de ciment. Ainsi, la fluidification de la suspension est d'autant plus importante que le taux de greffage du polymère est faible. Cependant, l'ampleur de la fluidification est beaucoup plus grande pour les pâtes de quartz (5 décades en viscosité) à taux de greffage du polymère équivalent. Cela est certainement dû à l'adsorption différente du polymère à la surface des grains de ciment et de quartz.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

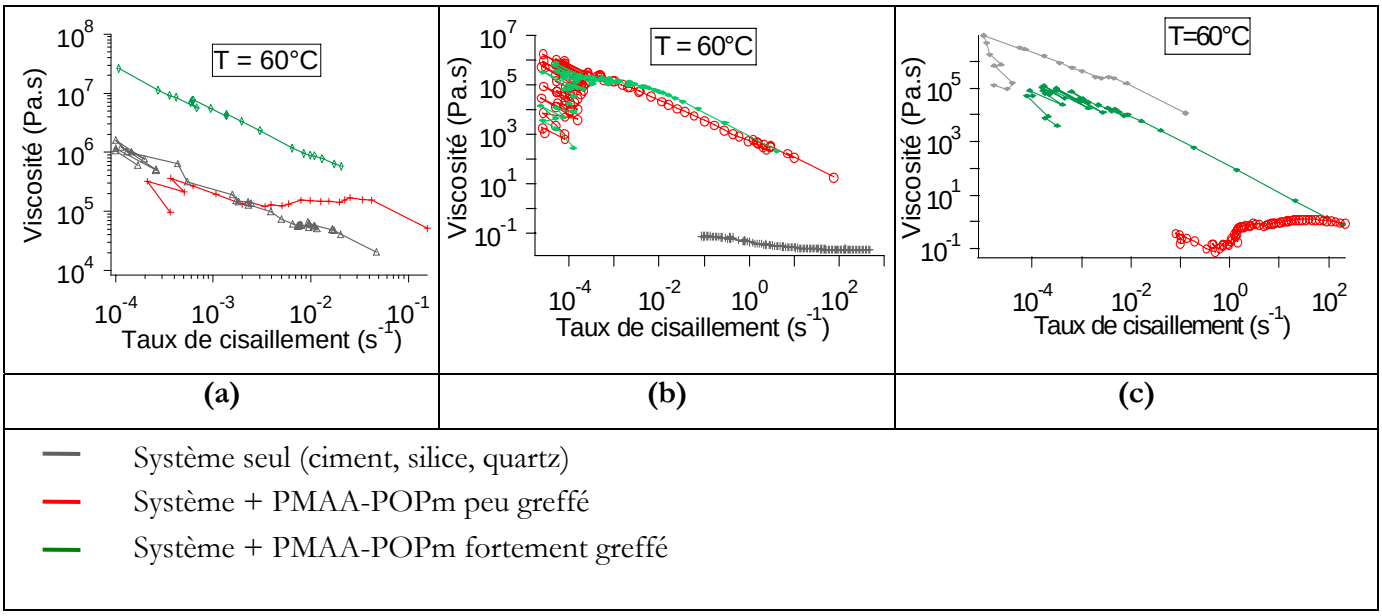


Figure 124 : Comparaison des viscosités à 60°C des systèmes, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz.

A 60°C, le comportement rhéologique des pâtes de ciment est très différent que celui des suspensions de silice, en présence ou en l'absence de polymère. Ainsi, contrairement aux pâtes de ciment, le taux de greffage du polymère n'a aucun effet sur la viscosification des suspensions de silice. Par contre, dans le cas du quartz, lorsque le taux de greffage augmente, la viscosité s'accroît, comme pour les pâtes de ciment. Bien que le gain en viscosité des suspensions de quartz / polymère soit important lors du passage à 60°C, les viscosités obtenues restent cependant inférieures à celle de la pâte de quartz seul. Ainsi, la viscosification espérée avec le polymère n'est pas atteinte dans le cas du quartz, à l'inverse de la pâte de ciment.

En conclusion, en écoulement, les suspensions de silice monodisperses /polymère sont un mauvais système modèle pour simuler le comportement rhéologique des pâtes de ciment en présence de polymère. Cela est dû à l'absence d'adsorption sur les particules de silice. Par contre, les pâtes de quartz sont des suspensions ayant un comportement en présence de polymère proche de celui des pâtes de ciment. Le quartz peut donc être utilisé en écoulement pour simuler le comportement rhéologique des pâtes de ciment (sans ou avec polymère).

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

3.2 En mode oscillatoire

Une comparaison en mode oscillatoire des suspensions de particules en l'absence ou en présence de PMAA-POPm a été réalisée à 20°C (cf. figure 125) et à 60°C (cf. figure 126).

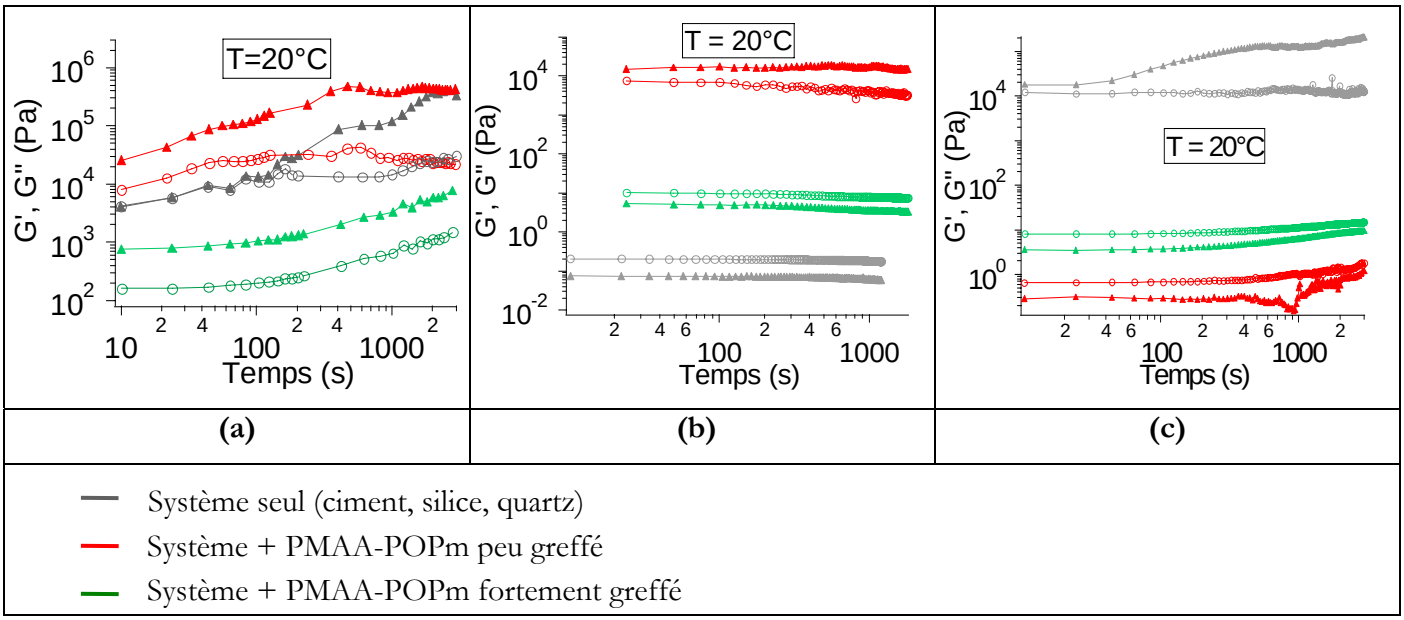


Figure 125 : Modules viscoélastiques des systèmes de particules, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz.

Au vu des conclusions en écoulement, il était attendu en mode oscillatoire des modules viscoélastiques très différents entre les suspensions de ciment et de silice et des modules similaires pour les suspensions de ciment et de quartz. Or, les résultats sont surprenants. Ainsi, les suspensions de ciment ont un comportement rhéologique à 20°C en régime linéaire totalement différent de celui observé pour les deux autres types de suspensions. En effet, le polymère permet dans un cas, une augmentation des modules et dans un autre, une diminution de ceux-ci. L'effet obtenu sur les pâtes de ciment est donc très dépendant du taux de greffage du polymère.

En ce qui concerne les suspensions de silice et de quartz à 20°C, leur comportement en mode oscillatoire est totalement inversé. Ainsi, une forte augmentation des modules est observée avec le polymère dans le cas des suspensions de silice. Par contre, les modules diminuent fortement lors de l'ajout du polymère pour les suspensions de quartz. Seule l'ampleur de la diminution ou de l'augmentation des modules est dépendante du taux de greffage du polymère.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

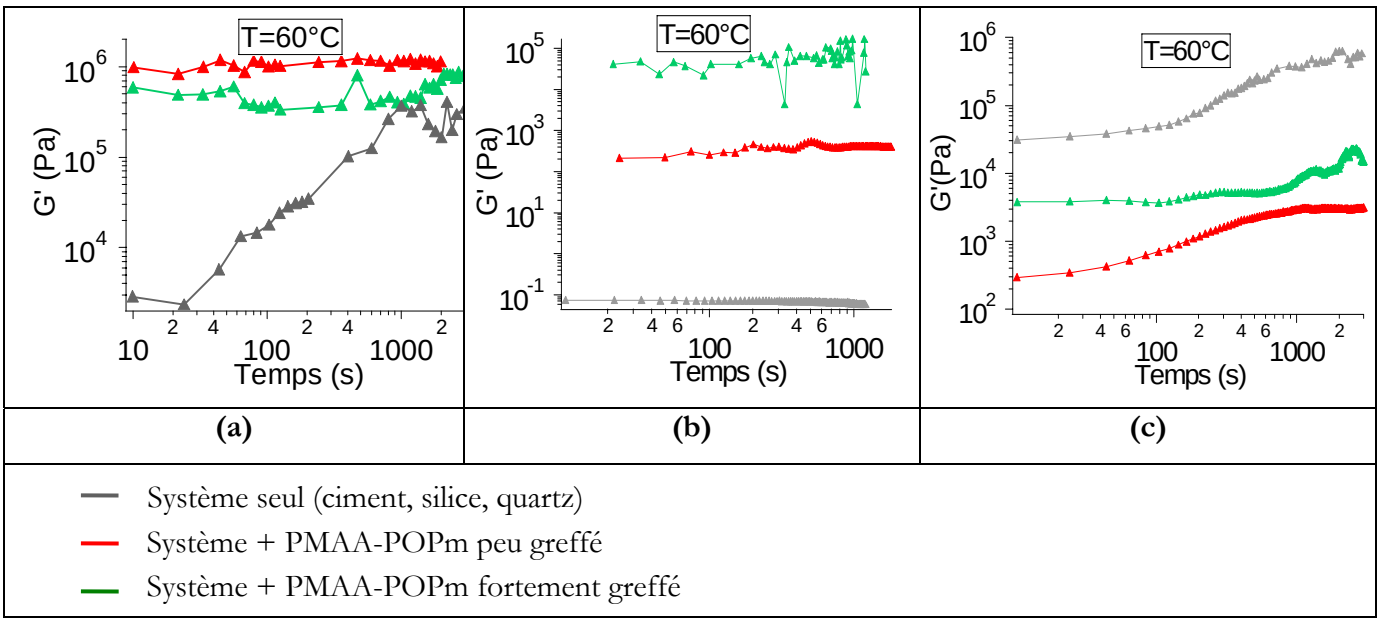


Figure 126 : Modules élastiques des suspensions de particules, sans et avec PMAA-POPm, en fonction du taux de cisaillement. (a) Ciment ; (b) Silice ; (c) Quartz.

Le module élastique G' à 60°C des trois types de suspensions, sans ou avec du polymère, est représenté sur la figure 126. Les comportements obtenus pour les trois suspensions granulaires en présence de polymère sont très différents. Ainsi, pour les pâtes de ciment, une augmentation des propriétés élastiques du réseau granulaire à temps courts est observée en présence de polymère. Pour les suspensions de silice, l'augmentation du module avec le polymère est beaucoup plus prononcée que pour les pâtes de ciment. Enfin, le réseau formé avec les particules de quartz a de moins bonnes propriétés élastiques en présence de polymère.

En résumé, les pâtes de ciment en mode oscillatoire ont un comportement singulier avec le polymère qui ne peut décrit ni par des suspensions de silice monodisperse de 900 nm, ni par des suspensions de quartz.

En conclusion, dans cette section, il a été montré que la rhéologie des suspensions en présence de ce polymère est fortement liée à l'adsorption du polymère à la surface des particules. Ainsi, pour le ciment, la diminution à 20°C et l'augmentation à 60°C de la viscosité sont dues essentiellement à la partie du polymère adsorbé à la surface des grains. Pour les pâtes de quartz, la même corrélation entre la rhéologie en écoulement et l'adsorption du polymère sur les particules de quartz peut être

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

faite. Les suspensions de quartz peuvent donc être utilisées comme système modèle des pâtes de ciment en écoulement. En ce qui concerne les particules de silice de 900 nm, leur comportement en solution en présence de polymère est totalement différent de celui des deux autres types de suspensions. Encore une fois, cette différence de comportement peut être expliquée par les isothermes d'adsorption. En effet, aucune adsorption du polymère n'est observée à la surface de la silice.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

CONCLUSION

Le but des superplastifiants est de fluidifier les pâtes de ciment, améliorant ainsi leur ouvrabilité, sans ajouter d'eau supplémentaire. Cependant, ces polymères ont souvent pour conséquence un retard de la prise du ciment et, en diminuant la viscosité de la pâte cimentaire, provoquent parfois la sédimentation des grains de ciment.

Le premier objectif de ma thèse consistait à trouver un polymère réduisant les effets secondaires observés avec les superplastifiants. Nous avons utilisé un polymère composé d'un squelette hydrophile d'acide polyméthacrylique et de greffons thermoassociatifs de copolymères de poly(oxyde de propylène) et de poly(oxyde d'éthylène). Lorsque ce polymère est ajouté à la pâte de ciment, nous avons observé une viscosification de la suspension à température élevée. Cette amplification de la viscosité permet de réduire les problèmes de sédimentation des particules. Cependant, comme un superplastifiant ordinaire, ce polymère engendre à température ambiante un abaissement de la viscosité de la pâte de ciment qui facilitera sa mise en place.

Le deuxième objectif de ce travail consistait à proposer un système modèle du comportement rhéologique de la pâte de ciment. Plusieurs types de particules ont été utilisées : des particules de silice monodisperses et bidisperses et une poudre de quartz polydisperse. Lors de l'étude des systèmes isolés, les suspensions de quartz en présence d'eau de chaux semblaient être appropriées pour modéliser le comportement rhéologique des pâtes de ciment. La rhéologie des particules de silice dans l'eau aussi bien monodisperses que bidisperses était beaucoup plus éloignées de celle des pâtes de ciment. Lors de l'ajout du polymère, ce résultat a été confirmé en écoulement. En effet, les suspensions de quartz étaient encore celles qui avaient un comportement proche de celui des pâtes de ciment. Des particules de quartz polydisperses en présence d'eau de chaux peuvent donc être utilisées comme système modèle de ciments Portland du point de vue de la rhéologie en écoulement. Nous allons revenir plus en détail sur les différents résultats que nous avons obtenus au cours de ce projet.

Synthèse des matériaux

Pour accomplir ce travail, sept greffages de copolymères de poly(oxyde de propylène) (POP) et de poly(oxyde d'éthylène) (POE) sur un squelette d'acide polyméthacrylique ont été réalisés. Les systèmes modèles à base de silice (400 nm, 900 nm et bidisperses) ont été aussi synthétisés grâce à une nucléation de type Stöber suivie d'une méthode de croissance automatisée jusqu'à la taille souhaitée. Ces particules ont ensuite été caractérisées par diffusion de la lumière, par centrifugation et

en microscopie électronique à balayage. Ces méthodes ont permis de déterminer la taille des particules, leurs formes et leurs polydispersités.

Caractérisation rhéologique des systèmes isolés

Polymères greffés

Le comportement rhéologique des polymères greffés avec les copolymères POE/POP, et plus particulièrement l'effet thermoassociatif de ces polymères, est influencé par plusieurs facteurs :

- Le ratio POP/POE : Lorsque le pourcentage de POP reste faible par rapport au pourcentage de POE, aucun effet thermoassociatif n'est observé à une température inférieure à 70°C.
- La concentration : Plus la concentration en polymère est importante, plus l'effet thermoassociatif est important : un décalage modéré vers des températures plus basses de la température d'association T_{ass} apparaît et l'amplitude de l'effet thermoassociatif augmente.
- Le taux de greffage : Le taux de greffage influe fortement sur le comportement thermoassociatif du polymère. Une augmentation du taux de greffage de l'ordre de 8% peut entraîner un renforcement de la viscosité 1000 fois plus important au dessus de T_{ass}. De plus, un décalage important de la température d'association a été observé en fonction du taux de greffage.
- Le pH et la force ionique : L'objectif était alors de savoir si l'influence du pH élevé des suspensions de ciment influerait sur le comportement du polymère. A pH 13 ou à force ionique élevée, le phénomène thermoassociatif a été observé pour des températures plus basses et avec une magnitude plus grande qu'à pH 8 dans l'eau.

Ciment seul

Le comportement rhéologique des pâtes de ciment a été étudié en mode oscillatoire et en écoulement. La contrainte seuil a été déterminée en mode oscillatoire par des mesures de modules en contrainte et le domaine linéaire a pu être ainsi défini. Aux temps courts, le système est dans un état dispersé de type liquide (G">G'). Il passe très rapidement (quelques minutes) à un état solide (G'>G"). Ce changement de modules est dû à la coagulation des particules sous l'effet de forces attractives. Aux temps longs, les propriétés élastiques de la pâte augmentent de manière lente ce qui est caractéristique de la période dormante de la réaction d'hydratation du ciment.

Le comportement rhéologique de la pâte de ciment en écoulement à 20°C et 60°C a été décrit par une loi d'Herschel-Buckley, ayant un exposant inférieur à 1. En écoulement, le passage de 20°C à

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

60°C entraîne une augmentation de la viscosité d'environ une décade, qui est probablement due à une formation plus rapide des hydrates CSH.

Suspensions de particules de silice monodisperses et bidisperses

Le comportement rhéologique des suspensions monodisperses et bidisperses de particules de silice a été étudié en écoulement. Les courbes contrainte / taux de cisaillement ont été découpées en plusieurs régimes de déformation. Il peut être distingué :

- Un régime de non écoulement : à faible contrainte imposée, la suspension ne s'écoule pas : on observe l'existence d'une contrainte seuil,
- Une régime d'écoulement plastique : sous une contrainte plus forte que la contrainte seuil, la suspension est rhéofluidifiante. Pour certaines concentrations, ce régime se décompose en deux régimes rhéofluidifiants distincts. Le taux de cisaillement critique, séparant les deux comportements, varie peu pour les suspensions monodisperses. Dans le cas des suspensions bidisperses, ce taux de cisaillement critique se décale à plus bas taux de cisaillement lorsque la fraction volumique en particules augmente. Les exposants des lois puissance des deux régimes pour les suspensions monodisperses et bidisperses évoluent de façon très différente avec la fraction volumique de la suspension.
- Un régime de blocage: sous forte contrainte, et pour les fortes concentrations de particules, on observe un blocage de l'écoulement. La formation d'un réseau tridimensionnel aléatoire provoque des blocages de la structure, entraînant une forte hausse de la viscosité.

Lorsque la contrainte augmente encore, une fracture de la pâte apparaît.

Une étude comparative de la viscosité relative des trois types de suspensions (monodisperses de diamètre 400 nm et 900 nm et bidisperses) a été effectuée en fraction volumique. Le passage de suspensions monodiperses à bidisperses entraîne un abaissement de la viscosité relative. Une fluidification d'une suspension peut donc être faite en rajoutant une deuxième population de particules. Enfin, la compacité maximale correspond à une fraction volumique plus importante que celle des suspensions monodisperses.

Quartz seul

Les suspensions de particules de quartz en présence d'eau de chaux présentant un comportement rhéologique très proche de celui des pâtes de ciment. Les modules viscoélastiques en mode oscillatoire augmentent fortement lors des premières minutes. Le module élastique devient très rapidement supérieur au module de perte, caractéristique, comme pour le ciment, d'une coagulation des grains. Lors du passage de 20°C à 60°C, une augmentation des modules est observée. Elle est

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

vraisemblablement due à une accélération du processus de dissolution / gélification des silicates avec la température. Le comportement des pâtes de quartz, en écoulement, peut être décrit comme les pâtes de ciment par une loi d'Herschel-Buckley. La contrainte seuil, ainsi que la viscosité plastique, des suspensions de quartz à 20°C est très proche de celle des pâtes de ciment. Par contre, à 60°C, les lois d'Herschel-Buckley, définissant en écoulement le comportement des pâtes de ciment et de quartz, diffèrent. Le quartz est cependant le système modèle le plus proche de la rhéologie du ciment.

Caractérisation des suspensions en présence de polymère thermoassociatif.

Particules de silice :

Les résultats obtenus, aussi bien en écoulement qu'en mode oscillatoire, étaient très surprenants. En effet, en écoulement, que l'on soit à 20°C ou à 60°C, la présence de polymère PMAA-POPm entraîne une augmentation significative de la viscosité des suspensions ainsi que l'apparition d'une contrainte seuil. Le passage à 60°C a par contre un effet important sur la viscosité des suspensions mélangées avec le polymère le plus greffé. En mode oscillatoire, les suspensions comprenant du polymère PMAA-POPm ont des modules viscoélastiques plus importants que ceux des suspensions de silice seules. Comme constaté en écoulement, l'augmentation de température entraîne une augmentation forte des modules viscoélastiques pour les suspensions de silice contenant le polymère le plus greffé.

Particules de quartz et particules de ciment :

En ce qui concerne les particules de quartz et les particules de ciment, il a été observé un abaissement de la viscosité lors de l'ajout de polymère PMAA-POPm à 20°C. Le polymère PMAA-POPm a donc, comme un superplastifiant traditionnel, permis une fluidification des pâtes de ciment. Lors du passage à 60°C, la pâte de quartz et la pâte de ciment deviennent plus visqueuses qu'à 20°C. Cependant, dans le cas du ciment, la viscosité des pâtes contenant du polymère greffé est même supérieure à celle des pâtes de ciment pur. Cela s'explique par une adsorption plus importante du polymère sur les particules de ciment que sur les particules de quartz. Cependant, l'influence du taux de greffage des polymères n'est pas le même en mode oscillatoire sur le comportement rhéologique des suspensions de quartz et de ciment.

En effet, dans le cas des suspensions de quartz, les propriétés viscoélastiques augmentent lorsque la viscosité augmente. Dans la pâte cimentaire, la diminution de la viscosité n'est pas lié à une diminution des propriétés viscoélastiques de la pâte.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

Une hypothèse permettant d'expliquer ces résultats consiste à considérer que les polymères les moins greffés sont les plus déformables. S'étirant sous cisaillement de façon plus importante, l'effet répulsif des chaînes latérales est augmenté, entraînant encore une amélioration de la fluidification.

Ce travail pourrait être complété par la suite par des mesures des propriétés mécaniques des pâtes de ciment une fois durcies par ultrasons ou par des méthodes plus traditionnelles (flexion, compression). D'autres essais rhéologiques pourraient être effectués en faisant varier la longueur des chaînes latérales thermoassociatives, la concentration en polymère. Une étude comparative avec un superplastifiant traditionnel serait aussi intéressante pour déterminer l'ampleur de l'effet défloculant du polymère thermoassociatif. Enfin, l'étude rhéologique des propriétés thermoassociatives du polymère devrait aussi être effectuée, non plus dans du ciment pur mais dans des mortiers, voire même des bétons, afin de connaître ses réelles possibilités d'applications industrielles.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Perche, F., *Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfates sur poudre modèle et ciments*. 2004, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
2. Fairhurst, A.J., P. Warwick, and S. Richardson, *The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1995. **99**: p. 187-189.
3. De Larrard, F., *Concrete Mixture Proportionning : A scientific approach*. 1998.
4. Dubois, N., *Comportement d'un nouveau matériau pour la cimentation de puits de pétrôle : Relations entre la structure particulaire et les propriétés rhéologiques*, in *Université d'Orléans*. 1999, Laboratoire DCDS (Coignières) / Centre de recherche sur la matière divisée (Orléans) / IFP / Bouygues. p. 195.
5. Chougnet, A., *Composites ciment / polymère : rhéologie et hydratation*. 2006, Bretagne occidentale.
6. Bénézet, J.C. and A. Benhassaine, *Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders*. Powder technology, 1999. **105**: p. 167-171.
7. Bénézet, J.C. and A. Benhassaine, *Contribution des populations granulométriques d'une poudre lors de la réaction pouzzolanique en pâte de chaux*. Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, 2001. **235**: p. 59-67.
8. Coussot, P. and C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. 1999: EDP Sciences.
9. Guyon, E., J.-P. Hulin, and L. Petit, *Hydrodynamique physique*. 2001.
10. Farris, R.J., *Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data*. Transactions of the society of rheology, 1968. **12**(2): p. 281-301.
11. Batchelor, G.K. and J.T. Green, *The determination of the bulk stress in a suspension spherical particles to order f^2*. Journal of Fluid Mechanics, 1972. **56**(3): p. 401-427.
12. Thomas, D.G., *Transport characteristics of suspension VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles*. Journal of Colloid Science, 1965. **20**(3): p. 267-277.
13. Krieger, I.M. and T.J. Dougherty, *A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres*. Transactions of the society of rheology, 1959. **3**: p. 137-152.
14. Qin, K. and A.A. Zaman, *Viscosity of concentrated colloidal suspensions: comparison of bidisperse models*. Journal of Colloid and interface science, 2003. **266**: p. 461-467.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

15. Barnes, H.A., M.F. Edwards, and L.V. Woodcock, *Applications of computer simulations to dense suspension rheology*. Chemical engineering science, 1987. **42**(4): p. 591-608.

16. Quemada, D. and I. Talbi-Boucenna, *Effets rhéoépaississants dans des suspensions concentrées de silice*. GFR - 31ème colloque annuel du groupe français de rhéologie, 1996.

17. Lootens, D., *Ciments et suspensions concentrées modèles : écoulement, encombrement et floculation*, in *Université Paris 6*. 2004, laboartoire PCSM: Paris. p. 172.

18. Bertrand, E., J. Bibette, and V. Schmitt, *From shear thickening to shear-induced jamming*. Physical Review E, 2002. **66**: p. 1166-1174.

19. Andrade, E.N. and J.W. Fox, *The mechanism of dilatancy*. Proceedings of the physical society section B, 1949. **62**(8): p. 483-500.

20. Hoffman, R.L., *Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions*. Transactions of the society of rheology, 1972. **16**: p. 155-173.

21. Barnes, H.A., *Shear-Thickening ("Dilatancy") in suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispêrsed in Newtonian Liquids*. Society of rheology, 1989. **33**(2): p. 329-366.

22. Zaman, A.A. and B.M. Mougdil, *Rheology of bidisperse aqueous silica suspensions: A new scaling method for the bidisperse viscosity*. Journal of rheology, 1998. **42**(1): p. 21-39.

23. Rodriguez, B.E. and E.W. Kaler, *Binary mixtures of monodisperse latex dispersions. 2. Viscosity*. Langmuir, 1992. **8**: p. 2382-2389.

24. Ramachandran, V.S., *Use of superplastizicers in concrete*. Il cemento, 1987. **84**(3): p. 273-298.

25. Kauppi, A., K.M. Andersson, and L. Bergström, *Probing the effect of superplastizicer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique*. Cement and Concrete Research, 2004. **35**: p. 133-140.

26. Yoshioka, K., et al., *Adsorption characteristics of superplastizicers on cement componenet minerals*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**: p. 1507-1513.

27. Platel, D., *Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimique des coulis de ciment.*, in *Université Paris 6*. 2005, Laboratoire LPM: Paris. p. 167.

28. Giraudeau, C., *Interactions organo - aluminates dans les ciments.*

Intercalation de polyméthacrylates-g-PEO dans l'hydrocalumite. 2009.

29. Zingg, A., *Cement superplasticizer interaction: link between macroscopic phenomena and microstructural date of th eearly cement hydration.*. **2008**, Institut technologique fédéral suisse de Zürich

30. Neuville, M., *Les fluidifiants du plâtre*. 2007, Nice-Sophia Antipolis.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

31. Gil, E.S. and S.M. Hudson, *Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates*. Progress in polymer science, 2004. **29**: p. 1173-1222.

32. Philippova, O., et al., *pH-responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid)*. Macromolecules, 1997. **30**: p. 8278-8285.

33. Tanaka, F., *Thermoreversible gelation coupled to polymer conformational transition*. Macromolecules, 2000. **33**: p. 4249-4263.

34. Chung, J.E., et al., *Effect of molecular architecture of hydrophobically modified poly(N-isopropylacrylamide) on the formation of thermoresponsive core-shell micellar drug carriers*. Journal of Controlled Release, 1998. **53**: p. 119-130.

35. Ostroha, J., et al., *Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels*.

36. Chen, J., et al., *Radiation synthesis of pH-sensitive hydrogels from b-cyclodextrin-grafted PEG and acrylic acid for drug delivery*. Materials chemistry and physics, 2009. **116**: p. 148-152.

37. Vihola, H., et al., *Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly(N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam), and amphiphilically modified poly(N-vinylcaprolactam)*. Biomaterials, 2004. **26**: p. 3055-3064.

38. Aoki, T., et al., *Thermosensitive phase transition of an optically active polymer in aqueous milieu*. Macromolecules, 2000. **34**: p. 3118-3119.

39. Schäfer-Soenen, H., et al., *Zero and Off-Zero Critical Concentrations in Systems Containing Polydisperse Polymers with Very High Molar Masses. 2. The System Water-Poly(vinyl methyl ether)*. Macromolecules, 1997. **30**: p. 410-416.

40. Cho, S.H., et al., *Temperature-induced phase transition of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-acrylamide)*. Journal of polymer science Part B : Polymer Physics, 1997. **35**: p. 595-598.

41. Kishida, A., Y. Kikunaga, and M. Akashi, *Synthesis and functionality of Poly(N-vinylalkylamide). X. A novel aqueous two-phase system based on thermosensitive polymers and dextran*. Journal of applied polymer science. **73**: p. 2545-2548.

42. Liu, H.Y. and X.X. Zhu, *Lower critical temperatures of N-substitued acrylamide copolymers in aqueous solutions*. Polymer, 1999. **40**: p. 6985-6990.

43. Asseyev, V., et al., *Mesoglobules of thermoresponsive polymers in dilute aqueous solutions above the LCST*. Polymer, 2005. **46**: p. 7118-7131.

44. Gan, L.H., Y.Y. Gan, and G. Roshan Deen, *Poly(N-acryloyl-N'-propylpiperazine) : A new stimuli-responsive polymer*. Macromolecules, 2000. **33**: p. 7893-7897.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

45. Bromberg, L.E. and E.S. Ron, *Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery*. Advanced drug delivery reviews, 1998. **31**: p. 197-221.

46. Zhang, K. and A. Khan, *Phase behavior of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in water*. Macromolecules, 1995. **28**: p. 3807-3812.

47. Alexandridis, P., T. Nivaggioli, and T.A. Hatton, *Temperature effects on structural properties of Pluronic P104 and F108 PEO-PPO-PEO block copolymer solutions*. Langmuir, 1995. **11**: p. 1468-1476.

48. Holland, R.J., *Fluorescence probe studies of ethylene oxide / propylene oxide blocks copolymers in aqueous solution*. Journal of Chemical Physics, 1995. **99**: p. 11981-11988.

49. Almgrem, M., W. Brown, and S. Hvidt, *Self-aggregation and phase behavior of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-(polyethylene oxide) blockcopolymers in aqueous solution*. Colloid and polymer science, 1995. **273**: p. 2-15.

50. Alexandridis, P. and T.A. Hatton, *Amphiphilic copolymers and their applications*. Current opinion of colloid interface science, 1996. **1**: p. 490-501.

51. Lee, S.B., et al., *A new class of biodegradable thermosensitive polymers. 2. Hydrolytic properties and salt effect on the lower critical solution temperature of poly(organophosphazenes) with methoxypoly(ethylene glycol) and amino acid esters as side groups*. Macromolecules, 1999. **32**: p. 7820-7827.

52. Ahn, S., E.C. Monge, and S.-C. Song, *Ion and pH effect on the lower critical solution temperature phase behavior in neutral and acidic poly(organophosphazene) counterparts*. Langmuir, 2009. **25**: p. 2407-2418.

53. Kaneko, Y., et al., *Rapid deswelling response of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels by formation of water release channels using poly(ethylene oxide) graft chains*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 6099-6105.

54. Szczubialka, K., et al., *Photocrosslinkable smart terpolymers responding to pH, temperature and ionic strength*. Journal of polymer science Part A : Polymer Chemistry, 2004. **42**(15): p. 3879-3886.

55. Bag, D., S. Alam, and G.N. Mathur, *Terpolymer smart gels : Synthesis and characterizations*. Smart materials and Structures, 2004. **13**(5): p. 1258-1262.

56. L'alloret, F., et al., *Thermoassociative water-soluble polymers*, in *Chemicals in the oil industry*, C.L.B. Ogden P.H. , Editor. 1998.

57. Durand, A., D. Hourdet, and F. Lafuma, *Thermoassociative Graft Copolymers: NMR investigation and comparison with rheological behavior*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**: p. 9371-9377.

58. Borget, P., et al., *Microstructural characterisation and behavior in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **260**: p. 173-182.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

59. Wang, T.K., I. Iliopoulos, and R. Audebert. *Waters soluble polymers*. in *ACS*. 1991.

60. L'alloret, F., *Copolymères hydrosolubles thermoassociatifs : Synthèse et étude des relations structure / propriétés rhéologiques*, in *Université Paris 6*. 1993, Laboratoire LPM: Paris.

61. Monfreux Gaillard, N., *Stabilisation d'émulsions par des polymères amphiphiles : Contrôle de l'inversion, caractérisation granulométrique et rhéologique*, in *Université Paris 6*. 1998, Laboratoire Physico-chimie Macromoléculaire: Paris.

62. Stöber, W. and A. Fink, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface science, 1968. **26**: p. 62-69.

63. Bogush, G.H., M.A. Tracy, and C.F. Zukoski IV, *Control of size and mass fraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **104**: p. 95-106.

64. Yuasa, *Amorphous, spherical inorganic compound and process for preparation thereof*. 1986.

65. Unger, et al., *Spherical SiO2 particles*. 1988.

66. Barder, *Process for forming highly uniform silica spheres*. 1991.

67. Barnes, H.A., J.F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology*, ed. Elsevier. 1989.

68. Krieger, I.M., *Direct determination of the flow curves of non-newtonian fluids. II. Shearing rate in the concentric cylinder viscometer*. Journal of applied physics, 1953. **24**(2): p. 134-136.

69. Krieger, I.M., *Direct determination of the flow curves of non-newtonian fluids. III. Standardized Treatment of Viscometric Data*. Journal of applied physics, 1954. **25**(1): p. 72-75.

70. Bousmina, M., A. Ait-Kadi, and J.B. Faisant, *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data*. The society of rheology, 1999. **43**(2): p. 415-433.

71. Aït-Kadi, A., et al., *Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy*. The canadian Journal of Chemical Engineering, 2002. **80**: p. 1166-1174.

72. Chrissemant, A.S., *Rhéométrie de procédé : Analogie Couette*. 1997, ENSIC.

73. Coussot, P. and J.L. Grossiord, *Comprendre la rhéologie : De la circulation du sang à la prise du béton*, ed. E. Sciences. 2001.

74. Graessley, W.W., *Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power*. Polymer, 1980. **21**: p. 258.

75. Perrin, P. and D. Hourdet, *Polymères en solutions*. Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites, 1997. **AM1**(A3050): p. 1-19.

76. Dobrynin, A., R.H. Colby, and M. Rubinstein, *Scaling theory of polyelectrolytes solutions*. Macromolecules, 1995. **28**(6): p. 1859-1871.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

77. Hervé, M., *Polymères greffés thermoassociatifs : de l'organisation en solution aux propriétés macroscopiques*. 2002, Université Pierre et Marie Curie: Paris.

78. Friedrich, C., et al., *Electron-Spin Resonance Study of Chain Motion of Spin-Labeled Poly(Ethylene Oxide) in Dilute-Solution*. Macromolecules, 1980. **13**(6): p. 1625-1629.

79. Bailey, F.E.J. and R.W. Callard, *Some properties of poly(ethylene oxide) in aqueous solution*. Journal of applied polymer science, 1959. **1**(1): p. 56.

80. L'alloret, F., D. Hourdet, and R. Audebert, *Aqueous solution behavior of new associative polymers*. Colloids Polymer Science, 1995. **273**(12): p. 1163-1173.

81. Durand, A. and D. Hourdet, *Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Relation between the chemical structure and the rheological properties*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000. **201**(8): p. 858-868.

82. Dejean de la Batie, R., F. Lauprêtre, and L. Monnerie, *Carbon-13 NMR investigation of local dynamics in bulk polymers at temperatures well above the glass transition temperature. II: Poly(propylene oxide) and linear and cross-linked poly(ethylene oxides)*. Macromolecules, 1988. **21**(7): p. 2052-2058.

83. Hourdet, D., F. L'alloret, and R. Audebert, *Synthesis of thermoassociative copolymers*. Polymer, 1997. **38**(10): p. 2535-2547.

84. Fontanille, M. and Y. Gnanou, *Chimie et Physico-chimie des polymères*, ed. Dunod. 2002.

85. Hourdet, D., et al., *Small angle scattering study of microphase separation in thermoassociative copolymers*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 5323-5335.

86. Nachbaur, L., et al., *dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 183-192.

87. Mitkova, D., *Oscillatory measurements of the rheological properties of cement pastes. Part1: methodology and cement pastes without superplastizicers*. Cement international, 2004. **2**: p. 89-95.

88. Lombois-Burger, H., *Malaxage et comportement rhéologique des pâtes granulaires en présence de polymère : application à l'extrusion de formulations cimentaires*, in *Laboratoire Physico-chimie Structurale des Polymères*. 2003, Université Pierre et Marie Curie: Paris.

89. Foss, D.R. and J.F. Brady, *Structure, diffusion and rheology of Brownian suspensions by Stockesian Dynamics simulation*. Journal of Fluid Mechanics, 2000. **407**: p. 167-200.

90. Shapiro, A.P. and R.F. Probstein, *Random packings of spheres and fluidity Limits of monodisperse and bidisperse suspensions*. Physical Review Letters, 1992. **68**(9): p. 1422-1425.

91. Tseng, W.J. and K.-C. Lin, *Rheology and colloidal structure of aqueous TiO2 nanoparticle suspensions*. Materials science and engineering A, 2003. **355**: p. 186-192.

tel-00514170, version 1 - 2 Sep 2010

92. Liu, D.M., *Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions : f_m determination and viscosity prediction.* Journal of materials science, 2000. **35**: p. 5503-5507.

93. Onoda,G.Y. and E.G. Liniger, *Random loose packings of uniform spheres and the dilatancy onset.* Physical Review Letters, 1990. **64**: p. 2727-2730.

94. Winnefeld, F., *Effects of molecular architecture of comb-shaped superplastizicers on their performance in cementitious systems.* Cement and Concrete Composites, 2007. **29**: p. 251-262.

95. Kong, H.J., S. Bike, and V. Li, *Electrosteric stabiliztion of concentrated cement-suspensions imparted by a strong anionic polyelectrolyte and non-ionic polymer.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**: p. 842-850.

96. Ye Y.S., H.H.L., Hsu K.C., *A water-soluble acrylate/sulfonate copolymer. I. Its synthesis and dispersing ability on cement.* Journal of applied Polymer science, 2006. **100**: p. 2490-2496.

97. Flatt, R.J. and Y.F. Houst, *A simplified view of chemical effects perturbing the action of superplastizicers.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 1169-1176.

98. Geffroy, C., et al., *Surface complexation of calcite by carboxylates in water.* Journal of Colloid and Interface science, 1999. **211**: p. 45-53.

99. Dupont, L., et al., *Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina.* Journal of Colloid and Interface science, 1993. **161**: p. 455-464.

100. Iida, S., *Interactions of calcium ions and polyelectrolytes.* Biophysical chemistry, 1996. **57**: p. 133-142.

101. Axelos, M., Mestdagh, M., François, J., *Phase diagrams of aqueous solutions of polycarboxylates in the presence of divalent cations.* Macrolecules, 1994. **27**: p. 6594-6602.

102. Flatt, R.J., *The rheology of cementitous materials.* ciments, bétons, plâtres, chaux, 2004. **867**: p. 48-55.