



HAL
open science

Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex

Tania Goto

► **To cite this version:**

Tania Goto. Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT : . pastel-00002110

HAL Id: pastel-00002110

<https://pastel.hal.science/pastel-00002110>

Submitted on 26 Jan 2007

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI -
PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Physique et chimie des matériaux

Présentée par
Tania GOTO

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

Influence des paramètres moléculaires du
latex sur l'hydratation, la rhéologie et les
propriétés mécaniques des composites
ciment/latex

Soutenue le 30 Octobre 2006 devant le jury composé de

M. Patrick PERRIN
M. André NONAT
M. Roger ZURBRIGGEN
M. Henri VAN DAMME
Mme Nadège BLANCHARD
M. Pascal HEBRAUD
M. Jean-Christophe CASTAING

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Invité

A ma grand-mère,
Manman Ya

Remerciements

Je remercie Henri Van Damme et Franck Vallée de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse. Je suis par ailleurs, très reconnaissante à Henri Van Damme de m'avoir laissé tant de latitude dans la manière dont je souhaitais mener ma thèse. Je remercie Nadège Blanchard d'avoir pris la suite de Franck Vallée et d'avoir toujours été à l'écoute, en particulier dans les moments moins faciles que l'on rencontre inévitablement au cours d'une thèse.

Je remercie par ailleurs tous les partenaires du CEReM de la confiance dont ils ont fait preuve durant ces trois ans et des conseils qu'ils m'ont prodigués. Je tiens particulièrement à remercier Roger Zurbriggen pour les conseils précieux qu'il m'a fournis dès les premiers mois de ma thèse et pour les produits qu'il m'a toujours envoyés dès que j'en faisais la demande. Je lui suis très reconnaissante par ailleurs d'avoir accepté de rapporter mon travail. Je tiens également à remercier Thomas Bastelberger d'avoir accepté de me synthétiser, au pied levé, les latex que je souhaitais. Il a toujours été là pour toutes mes interrogations en chimie organique sur la caractérisation des latex. Je n'oublierai jamais tous les documents qu'il m'a fait parvenir et les précieuses indications qu'il m'a fournies pour optimiser mes expériences de RMN ^1H . Je remercie également Joachim Pakusch pour les latex qu'il m'a fait parvenir avec la caractérisation particulièrement exhaustive qui les accompagnait. Par ailleurs je le remercie pour les conseils qu'il m'a prodigué afin d'orienter mes travaux. Je remercie Laurent Guillot pour les nombreux fûts de ciment qu'il m'a envoyés mais également pour les ciments de laboratoire qu'il m'a fait synthétiser. J'ai particulièrement apprécié les conseils qu'il m'a prodigués notamment pour la conservation de mes ciments. Je remercie Daniel Brousseau d'avoir accepté de me relire un chapitre et de m'avoir apporté une partie de sa connaissance des mortiers.

Je remercie André Nonat de m'avoir si bien accueillie par deux fois dans son laboratoire de Dijon afin de faire mes très nombreux dosages COT. Je le remercie par ailleurs vivement d'avoir accepté de rapporter mon travail.

Je remercie Pascal Hébraud d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse, de m'avoir relu mes chapitres et pour ses conseils. J'en profite pour remercier Francesca Ianni de m'avoir aidée à monter certaines expériences et de m'avoir fait partager quelques aspects de sa culture italienne.

Je remercie également Isabelle Bruger-Dubois, Danielle Sorentino et Jean-Christophe Castaing de m'avoir reçue dans leur entreprise pour présenter l'avancée de mes travaux. Je tiens d'ailleurs à remercier particulièrement Jean-Christophe Castaing de m'avoir fait confiance depuis ma première expérience en recherche industrielle et de me soutenir depuis de longues années.

Je tiens à remercier particulièrement Jérémie Pourchez pour toutes les expériences qu'il a accepté de me faire dans son laboratoire de St Etienne, ainsi que pour tous les conseils qu'il m'a prodigués pour leur interprétation.

Je remercie également mes collègues du CSTB (en particulier mes collègues des services RF et L) pour les nombreux moments de convivialité partagés. J'en profite pour remercier Tuyet NGuyen, avec qui je partageais la double appartenance au CSTB et à l'ESPCI, d'avoir toujours été présente et de m'avoir accompagnée dans mon amour de la plongée.

Je remercie également mes collègues du laboratoire PCSM devenu PPMD (de l'escalier H et C). Je remercie vivement Patrick Perrin d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Par ailleurs, je tiens à remercier particulièrement Freddy Martin pour les magnifiques images MEB qu'il a eu la gentillesse de me faire.

Remerciements

Je remercie mes trois stagiaires, Jessica Gervais, Petrit Haviari et Anastasia Delattre qui, par leur grande motivation, m'ont aidée à faire avancer mon programme d'expériences.

Pour terminer (last but not least) je remercie ma famille de m'avoir toujours soutenue quoi qu'il arrive, en particulier ma soeur Marielle. J'ai, enfin, une pensée pour ma grand-mère, qui, où elle se trouve doit veiller sur moi.

Glossaire

ac1a

Latex acrylique faiblement chargé non ultrafiltré constitué d'un cœur en styrène/acrylate de n butyle

ac2a

Latex acrylique moyennement chargé non ultrafiltré constitué d'un cœur en styrène/acrylate de n butyle

ac3a

Latex acrylique fortement chargé non ultrafiltré constitué d'un cœur en styrène/acrylate de n butyle

ac1b

Latex acrylique faiblement chargé ultrafiltré constitué d'un cœur en styrène/acrylate de n butyle

ac3b

Latex acrylique fortement chargé ultrafiltré constitué d'un cœur en styrène/acrylate de n butyle

AFM

Microscopie à force atomique de l'anglais Atomic Force Microscopy

CEM I 42,5 R

Ciment Portland à prise rapide dont la résistance caractéristique minimum en compression à 28 jours est égale à 42,5 MPa R

CEReM

Consortium d'étude et de recherche sur les mortiers

COT

Dosage du carbone organique total

C₄AF

Ferroaluminatetétracalcique qui confère sa couleur grise au ciment gris.

C₃A

Aluminatetricalcique, une des phases pures du ciment

C₃S

Silicatetricalcique, la phase pure majoritaire du ciment

C₂S

Silicatetricalcique, une des phases pures du ciment

CaCl₂

Chlorure de calcium

Ca(OH)₂

Hydroxyde de calcium

CMC

Concentration micellaire critique. Concentration à partir de laquelle des tensioactifs commencent à former des micelles

C=O

Groupe carbonyle

COO⁻

Groupe carboxylique

C-S-H

Silicate de calcium hydraté, produit issu de l'hydratation du C₃S

CSTB

Centre scientifique et technique du bâtiment

DLVO

Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek qui permet d'expliquer l'interaction à longue distance de deux particules chargées

DSC

Calorimétrie à balayage différentiel

E/C

Rapport eau sur ciment

EO

Groupe oxyde d'éthylène

EVA

Latex non chargé constitué d'un coeur en éthylène/ acétate de vinyle

EVA/VeOVa

Latex non chargé ou chargé constitué d'un coeur en éthylène/ acétate de vinyle/acétate versatate

FTIR

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L/S

Rapport liquide sur solide

MEB

Microscopie électronique à balayage

MgO

Oxyde de magnésium

PC

Pourcentage de complexation

PEO

Poly(oxyde d'éthylène)

ppm

Partie par million

PVOH

Alcool polyvinylique

RMN ¹H

Résonance magnétique nucléaire du proton, technique de caractérisation qui permet de caractériser les protons présents sur une molécule organique

SA

Latex non chargé constitué d'un coeur en styrène/acrylate de n-butyle

SO₃⁻

Groupe sulfonate

TMFF

Température minimale de formation de film pour un latex

T_g

Température de transition vitreuse

Table des matières

Remerciements.....vi

Glossaireviii

Table des illustrations xv

Table des tableauxxxvi

Introduction générale.....xxviii

Chapitre 1 Etat de l'art : Présentation des composites ciment /latex 1

1.1	Le Ciment Portland, un matériau complexe.....	1
1.1.1	Le ciment Portland et son hydratation.....	1
1.1.2	L'importance du C-S-H dans l'hydratation du ciment Portland.....	5
1.1.3	L'évolution des propriétés mécaniques du ciment Portland	9
1.2	Les latex, des colloïdes particuliers.....	9
1.2.1	Les latex et leur stabilité colloïdale.....	9
1.2.2	La filmification, une propriété fondamentale du latex.....	16
1.3	Les composites ciment /latex	17
1.3.1	Présentation des mortiers et des exigences de leur marché.....	17
1.3.2	La nécessité d'utiliser des latex.....	18
1.3.3	Les problèmes liés à l'utilisation des latex	20
	L'essentiel.....	27

Chapitre 2 Présentation des systèmes minéraux et latex étudiés28

2.1	Présentation des matériaux minéraux : de la phase pure au système réel	28
2.1.1	Le C ₃ S, la phase pure majoritaire du ciment	28
2.1.2	Le ciment gris	28
2.2	Présentation des latex : caractérisation chimique à l'échelle moléculaire	30
2.2.1	Les latex terpolymères polyvinyliques chargés et non chargés	31
2.2.2	Les latex acryliques chargés non ultrafiltrés	36
2.2.3	Les latex acryliques chargés ultrafiltrés.....	39

2.2.4	Les latex copolymères polyvinyliques non chargés	43
	L'essentiel.....	48

Chapitre 3 Mise en évidence de l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur l'hydratation du ciment 49

3.1	Présentation de la méthode	49
3.1.1	Détermination de l'influence du latex sur l'hydratation des silicates en suspension diluée et en pâte	50
3.1.2	Discussion de la continuité des phénomènes en suspension diluée et en pâte en présence de latex.....	52
3.1.3	Développement d'un modèle pour déterminer la quantité de latex nécessaire au recouvrement total du grain de ciment.....	54
3.2	Etude de l'influence des latex sur l'hydratation des silicates en suspension.....	57
3.2.1	Etude de l'influence des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé sur l'hydratation du ciment - Mise en évidence de l'influence des fonctions carboxylates du système de stabilisation	57
3.2.2	Etude de l'influence de la densité de charges carboxylates des latex acryliques– Mise en évidence de l'influence des sulfates	62
3.2.3	Mise en évidence de l'influence des molécules hydrosolubles	66
3.2.4	Etude de l'influence des latex commerciaux.....	68
3.3	Mise en évidence de l'influence des latex sur l'hydratation des silicates en pâte de ciment	72
3.3.1	Etude de l'influence des fonctions carboxylates des latex EVA/VeOVa	72
3.3.2	Etude de l'influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés.....	73
3.3.3	Mise en évidence de l'influence des molécules hydrosolubles des latex acryliques chargés	75
3.3.4	Etude de l'influence de latex commerciaux	76
3.4	Mise en évidence de la continuité des phénomènes en milieu dilué et en pâte de ciment	77
3.4.1	Mise en évidence de la continuité des phénomènes en suspension et en pâte pour les latex EVA/VeOVa	77
3.4.2	Mise en évidence de la continuité des phénomènes en suspension et en pâte pour les latex EVA et SA.....	79
	L'essentiel.....	81

Chapitre 4 Détermination de la relation entre le type d'interaction latex/ciment à l'échelle moléculaire et la quantité de silicates hydratés formés 82

4.1	Présentation de la méthode	82
4.1.1	Quantification de la complexation des latex avec les cations de la solution interstitielle du ciment et de l'affinité du latex pour le ciment	83
4.1.2	Détermination du degré d'hydratation du composite ciment/latex	87
4.2	Quantification de la complexation des latex dans la solution interstitielle du ciment et sur le ciment et de l'affinité des latex pour le ciment	90
4.2.1	Etude de l'influence des fonctions carboxylates	90
4.2.2	Etude de l'influence des fonctions carboxylates et sulfates	99
4.2.3	Etude de l'influence des molécules hydrosolubles	106
4.2.4	Etude de l'influence des latex commerciaux	110
4.3	Détermination du degré d'avancement de l'hydratation des silicates...116	
4.3.1	Etude de l'influence des fonctions carboxylates	116
4.3.2	Etude de l'influence des fonctions carboxylates et des sulfates.....	119
4.3.3	Etude de l'influence des molécules hydrosolubles	122
4.3.4	Etude de l'influence des latex commerciaux.....	123
4.4	Relation entre le type d'interaction latex/ciment et la quantité de silicates hydratés formés.....	126
4.4.1	Pour les latex EVA/VeOVA	126
4.4.2	Pour les latex acryliques non ultrafiltrés	127
4.4.3	Pour les latex acryliques ultrafiltrés.....	127
4.4.4	Pour les latex commerciaux.....	127
	L'essentiel.....	128

Chapitre 5 Mise en évidence de l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la pâte de ciment fraîche et durcie 129

5.1	Présentation de la méthode.....	129
5.1.1	Détermination des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment fraîches	130
5.1.2	La signification de la maniabilité d'une pâte de ciment – analogie avec le seuil d'écoulement	134
5.1.3	Détermination des propriétés mécaniques de pâtes de ciment durcies.....	135
5.2	Détermination de la stabilité colloïdale des latex en présence de la solution interstitielle du ciment.....	136

5.2.1	Pour les latex EVA/VeOVa	136
5.2.2	Pour les latex acryliques ultrafiltrés et non	138
5.2.3	Pour les latex EVA et SA.....	140
5.3	Mise en évidence de l'influence du latex sur les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment fraîche.....	142
5.3.1	Etude de l'influence des latex EVA/VeOVa - Mise en évidence de l'influence des fonctions carboxylates	142
5.3.2	Etude de l'influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés – Mise en évidence de l'influence des fonctions carboxylates et des sulfates	145
5.3.3	Mise en évidence de l'influence des molécules hydrosolubles	147
5.3.4	Etude de l'influence des latex commerciaux.....	148
5.4	Mise en évidence de l'influence des latex sur les propriétés mécaniques de pâtes de ciment à l'état durci.....	151
5.4.1	Influence des latex EVA/VeOVa.....	151
5.4.2	Influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés.....	155
5.4.3	Influence des latex acryliques chargés ultrafiltrés	160
5.4.4	Influence des latex EVA et SA	164
	L'essentiel.....	169
 Conclusion générale et perspectives		171
 Bibliographie		175
 Annexes		181
 Index		204
 Résumé		206

Table des illustrations

Figure 1 : Schéma récapitulatif de l'hydratation de deux grains de ciment (données tirées de [7])	3
Figure 2 : Aiguilles d'ettringite	1
Figure 3 : Monosulfoaluminate	1
Figure 4 : Cristaux de Portlandite	5
Figure 5 : Gel de C-S-H	5
Figure 6 : Différentes phases de C-S-H. Le point invariant A correspond à la coexistence de la silice et de la phase α , le point B à la coexistence des phases α et β , le point C à la coexistence des phases β et γ , et le point D à la coexistence de la portlandite avec la phase γ . Les positions respectives des points invariants C et D est à l'heure actuelle encore l'objet d'investigations, et il est probable que le point C se trouve en fait au-delà de la saturation de la portlandite à 25°C (tiré de [24]).	6
Figure 7 : Structure de la tobermorite qui contient un double plan d'ions calcium au centre auquel sont greffées des chaînes de silicate de chaque côté. Les unités répétitives appelées dreierketten qui forment les chaînes sont constituées de deux tétraèdres appariés reliés aux polyèdre CaO par un sommet, et d'un tétraèdre pontant orienté dans l'autre sens. L'arrangement des tétraèdres de silice est également représentée dans les unités dreierketten (tiré de [31])	7
Figure 8 : Evolution de la structure du C-S-H lorsque le rapport Ca/Si passe de 0,66 à 1,5. Les charges électriques sont localisées à la surface des lamelles de C-S-H (tiré de [31])	7
Figure 9 : Représentation schématique d'un grain de ciment en cours d'hydratation	8
Figure 10 : Modèle de double couche électrostatique	12
Figure 11: Relation entre la distance et l'énergie d'interaction selon la théorie de DLVO. La courbe notée répulsion de double couche caractérise une suspension stable, la courbe notée potentiel total représente une suspension coagulée et la courbe notée attraction de van der Waals caractérise une suspension floculée. Le graphique encadré en bas à droite représente l'évolution du potentiel de DLVO dans plusieurs solutions de concentration croissante en électrolyte. Les attributions des courbes sont les suivantes : a : suspension stable, b : suspension cinétiquement stable, c : suspension floculant lentement, d et e : suspension instable	14
Figure 12 : Schématisation du phénomène de coagulation d'un latex	14
Figure 13 : Schématisation des principaux types de systèmes de stabilisation des latex	15
Figure 14 : Ionisation d'un latex chargé négativement dans une solution de chaux	16
Figure 15 : Schéma de la filmification d'un latex avec (a) évaporation de l'eau, (b) compacité maximale (c) déformation des billes et (d) formation d'un film continu de polymère	16
Figure 16 : De gauche à droite : sac, seau, silo, camion toupie	17
Figure 17 : Modèle simplifié de la formation de la co-matrice ciment/polymère (tiré de [67] et [78])	22
Figure 18 : Illustration schématique des différents effets physico-chimiques qui peuvent exister lors de l'interaction des adjuvants avec les particules de ciment à l'interface (interphase) avec la solution interstitielle. La surface des particules est montrée avec une couche d'hydrate et décrit la situation qui se produit peu après le contact du ciment avec l'eau. (a) adsorption des molécules organiques à l'interface ciment/ solution, (b) répulsion particule/particule due aux forces électrostatiques (répulsion entre les charges) et les forces stériques, (c) organisation moléculaire en couche (film) résultant de l'adsorption du surfactant à l'interface solide/solution, (d) adsorption préférentielle des adjuvants organiques sur des sites spécifiques, (e) complexation et solubilisation des espèces ioniques, (f) nucléation des cristaux d'hydrate et inhibition de la croissance par adsorption des adjuvants organiques, (g) intercalation des adjuvants dans les hydrates du ciment avec altération structurale (tiré de [6]).	23

Figure 19 : Grains de ciment observés par microscopie optique. On observe la polydispersité et la forme des grains.....	29
Figure 20 : Distribution granulométrique du ciment CEM I 42,5R On observe que le diamètre médian de la distribution de trouve à 10µm.....	29
Figure 21 : Spectre infrarouge d'une pâte de ciment après 28 jours d'hydratation.....	30
Figure 22 : Spectre infrarouge du latex EVA/VeOVa non chargé	34
Figure 23 : Spectre infrarouge du latex EVA/VeOVa chargé.....	34
Figure 24 : Spectre RMN ¹ H des latex EVA/VeOVa).....	34
Figure 25 : Spectre RMN ¹ H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex EVA/VeOVa non chargé.....	35
Figure 26. : Spectre RMN ¹ H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex EVA/VeOVa chargé	35
Figure 27 : Spectre RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique constituant le système de stabilisation des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé.....	35
Figure 28 : Spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique constituant le système de stabilisation des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé.....	35
Figure 29 : Spectres infrarouge des latex acryliques.....	38
Figure 30 : Spectres RMN ¹ H des latex acryliques.....	38
Figure 31 : Spectre infrarouge du latex ac1b (latex ac1a ultrafiltré).....	40
Figure 32 : Spectre RMN ¹ H du latex ac1b (latex ac1a ultrafiltré).....	40
Figure 33 : Spectre infrarouge du latex ac3b (latex ac3a ultrafiltré).....	40
Figure 34: Spectres RMN ¹ H du latex ac3b (latex ac3a ultrafiltré)	40
Figure 35 : Comparaison des spectres RMN ¹ H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex ac1a. De haut en bas, tensioactif ionique, tensioactif non ionique utilisé pour la stabilisation du latex, phase aqueuse du latex ac1a, phase aqueuse du latex ac1b.	41
Figure 36 : Comparaison des spectres RMN ¹ H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex ac3a. De haut en bas, tensioactif ionique, tensioactif non ionique utilisé pour la stabilisation du latex, phase aqueuse du latex ac3a, phase aqueuse du latex ac3b	41
Figure 37 : Spectre RMN ¹ H du tensioactif non ionique stabilisant les latex acryliques	41
Figure 38 : Spectre infrarouge du tensioactif non ionique stabilisant les latex acryliques	42
Figure 39 : Spectre RMN ¹ H du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques.....	42
Figure 40 Spectre infrarouge du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques.....	42
Figure 41 : Spectre infrarouge du latex EVA.....	44
Figure 42 : Spectre RMN ¹ H du latex EVA.....	44
Figure 43: Spectre infrarouge du latex SA.....	45
Figure 44: Spectre RMN ¹ H du latex SA	45
Figure 45 Spectre RMN ¹ H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex EVA.....	45
Figure 46 : Spectre RMN ¹ H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex SA.....	45
Figure 47 : Spectre RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex EVA.....	46
Figure 48 : Spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex EVA.....	46
Figure 49 : Spectre RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex SA.....	46
Figure 50 : Spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex SA.....	47
Figure 51 : Temps de précipitation de la portlandite d'une suspension de ciment.....	51
Figure 52 : Dégagement de chaleur lié à la réaction d'hydratation du ciment [107, 108]	51
Figure 53 : Comparaison du temps de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie à E/S=20 dans une solution de chaux à 20 mmol/L) et du maximum du pic de chaleur (mesuré par microcalorimétrie isotherme à E/C=0,5) pour le ciment CEM I 42,5R.....	52

Figure 54 : Représentation schématique du latex adsorbé à la surface du grain de ciment	55
Figure 55 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation mesurés par conductimétrie	57
Figure 56 : Pseudo-isothermes d'adsorption des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé sur le ciment gris.....	58
Figure 57 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment.....	59
Figure 58 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex	60
Figure 59 : Retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par l'alcool polyvinylique présent dans la phase aqueuse du latex en fonction de la quantité de polymère introduite au départ dans la formulation	61
Figure 60 : Retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par l'alcool polyvinylique et l'acide acrylique en fonction de la quantité de polymère introduite au départ dans la formulation.....	61
Figure 61 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induits par ac1a, ac2a et ac3a en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation	63
Figure 62 : Pseudo-isothermes d'adsorption des latex ac1a, ac2a et ac3a sur le ciment gris	63
Figure 63 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induits par ac1a, ac2a et ac3a en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment	64
Figure 64 : Retards de précipitation de la portlandite induits par le système de stabilisation de ac1a en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation mesuré par conductimétrie.....	65
Figure 65 : Retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les tensioactifs ioniques et non ioniques présents dans la phase aqueuse du latex en fonction de la quantité de polymère introduite au départ dans la formulation.....	65
Figure 66 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac1a et ac1b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation	66
Figure 67 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac3a et ac3b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation	66
Figure 68 : Comparaison des pseudo-isothermes d'adsorption des latex ac1a et ac1b sur le ciment gris67	
Figure 69 : Comparaison des pseudo-isothermes d'adsorption des latex ac3a et ac3b sur le ciment gris67	
Figure 70 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac1a et ac1b en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex 67	
Figure 71 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac3a et ac3b en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex 67	
Figure 72 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induit par EVA et SA en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation	69
Figure 73 : Comparaison des pseudo-isotherme d'adsorption des latex EVA et SA sur le ciment gris.69	
Figure 74 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par EVA et SA en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.....	70

Figure 75 : Retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par l'alcool polyvinylique en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment.....	71
Figure 76 : Comparaison des retards des maximum des pics de chaleur (mesurés par microcalorimétrie isotherme) induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.....	73
Figure 77 : Comparaison des retards des maximum des pics de chaleurs (mesurés par microcalorimétrie isotherme) induits par ac1a, ac2a et ac3a en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.....	74
Figure 78 : Comparaison du maximum du pic de chaleur (mesuré par microcalorimétrie isotherme) induit par les latex ac1a et ac1b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation.....	75
Figure 79 : Comparaison du maximum du pic de chaleur (mesuré par microcalorimétrie isotherme) induit par les latex ac3a et ac3b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation.....	75
Figure 80 : Comparaison des maximum des pics de chaleur (mesurés par microcalorimétrie isotherme) induits par EVA et SA en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment.....	76
Figure 81 : Comparaison des retards d'hydratation générés par les latex EVA/VeOVa non chargé et chargé à 25°C en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.....	78
Figure 82 : Comparaison des retards d'hydratation générés par les latex EVA et SA à 25°C en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.....	79
Figure 83 : Effet du nombre de groupes chélatants sur le retard. L'acide kéto-glutarique contient plus de ligands que l'acide gluconique. Le retard indiqué correspond au retard du pic principal d'hydratation (pic d'hydratation des silicates) par rapport au ciment seul pour du ciment adjuvanté à 0,1 wt% (tiré [67]).....	84
Figure 84 : Illustration schématique de la réaction entre les polymères contenant des groupes carboxylates (liaisons esters) et le ciment Portland ordinaire (tiré de [78]).....	84
Figure 85 : Schéma structural d'un C-S-H, montrant les deux définitions possibles de la surface. 1: la surface, dont la charge dépend uniquement du pH et donc de l'ionisation des sites silanol, est constituée des couches silicatées sur lesquelles le calcium s'adsorbe spécifiquement. 2: la surface contient à la fois les couches silicatées et les ions calcium, et la charge de surface dépend aussi de la concentration en ions calcium (tiré de [24]).....	87
Figure 86 : Cinétique de l'adsorption du latex EVA. La quantité adsorbée est quasiment constante à partir de 45 minutes de mise à l'équilibre du mélange.....	89
Figure 87 : Variation de la cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique en fonction du temps (tiré de [112]).....	89
Figure 88 : Modification de l'alcool polyvinylique dans la matrice cimentaire (adapté de [118] et [123]).....	91
Figure 89 : Schématisation de la formation de chélate due à l'interaction de l'acide poly(acrylique) avec les ions métalliques (tiré de [118]).....	92
Figure 90 : Comparaison des spectres RMN ¹ H du latex EVA/VeOVa non chargé dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	93
Figure 91 : Comparaison des spectres RMN ¹ H du latex EVA/VeOVa chargé dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	93
Figure 92 : Comparaison des spectres infrarouges du latex EVA/VeOVa non chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	93
Figure 93 : Comparaison des spectres infrarouges du latex EVA/VeOVa chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	93
Figure 94 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	96

Figure 95 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique et du poly(acide acrylique) utilisé pour la synthèse du latex EVA/VeOVa chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	96
Figure 96 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa non chargé sur le ciment et le C ₃ S.....	97
Figure 97 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa chargé sur le ciment et le C ₃ S.....	97
Figure 98 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex EVA/VeOVa (courbe rouge).....	98
Figure 99 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex EVA/VeOVa (courbe rouge).....	98
Figure 100 : Comparaison des spectres RMN ¹ H des latex ac1a, ac2a et ac3a dans l'eau.....	101
Figure 101 : Comparaison des spectres RMN ¹ H des latex ac1a, ac2a et ac3a dans la solution interstitielle du ciment.....	101
Figure 102 : Comparaison des spectres infrarouges des latex acryliques dans l'eau.....	101
Figure 103 : Comparaison des spectres infrarouges des latex acryliques dans la solution interstitielle du ciment.....	101
Figure 104 : Comparaison des spectres RMN ¹ H de l'alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	103
Figure 105 : Comparaison des spectres RMN ¹ H de l'alcool gras en C12/C14 contenant 30 motifs (EO) (tensioactif ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	103
Figure 106 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool gras en C16/C18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	103
Figure 107 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool gras en C12/C14 contenant 30 motifs (EO) (tensioactif ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	103
Figure 108 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1a sur le ciment et le C ₃ S.....	104
Figure 109 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac2a sur le sur le ciment et le C ₃ S.....	104
Figure 110: Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3a sur le sur le ciment et le C ₃ S.....	105
Figure 111 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac1a (courbe rouge).....	105
Figure 112 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac3a (courbe rouge).....	105
Figure 113 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac2a (courbe rouge). Le spectre du composite ciment/latex est zoomé sur la figure de droite.....	106
Figure 114 : Zoom du spectre du composite ciment + 5 wt% de latex ac2a (courbe rouge).....	106
Figure 115 : Comparaison des spectres RMN ¹ H du latex ac1b dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	108
Figure 116 : Comparaison des spectres RMN ¹ H des latex ac3b dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	108
Figure 117 : Comparaison des spectres infrarouges du latex ac1b dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	108
Figure 118 : Comparaison des spectres infrarouges du latex ac3b dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	108
Figure 119 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1b sur le ciment et le C ₃ S.....	109
Figure 120 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3b sur le ciment et le C ₃ S.....	109

Figure 121 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac1b (courbe rouge).....	109
Figure 122 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac3b (courbe rouge).....	109
Figure 123: Comparaison des spectres RMN ¹ H du latex EVA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	111
Figure 124: Comparaison des spectres RMN ¹ H du latex SA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	111
Figure 125 : Comparaison des spectres infrarouges du latex SA dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	111
Figure 126 : Comparaison des spectres infrarouges du latex EVA dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris).....	111
Figure 127 : Comparaison des spectres RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex EVA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	113
Figure 128 : Comparaison des spectres RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex SA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	113
Figure 129 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse du latex EVA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	113
Figure 130 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse du latex SA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas).....	113
Figure 131 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA sur le ciment et le C ₃ S.....	114
Figure 132 :Pseudo-isotherme d'adsorption du latex SA sur le ciment et le C ₃ S.....	114
Figure 133 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 20 wt% de latex EVA (courbe rouge).....	115
Figure 134 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex SA (courbe rouge).....	115
Figure 135 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex EVA/VeOVa non chargé (à E/C=0,5) en fonction du temps	116
Figure 136: Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex EVA/VeOVa chargé (à E/C=0,5) en fonction du temps	116
Figure 137 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics exothermiques des composites ciment/latex EVA/VeOVa non chargé et ciment/latex EVA/VeOVa chargé (à E/C=0,5) en fonction de la quantité de latex incorporée au départ.....	118
Figure 138 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac1a (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	119
Figure 139 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac2a (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	119
Figure 140 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac3a (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	120
Figure 141 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex acryliques (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	121
Figure 142 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac1b (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	122
Figure 143 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac3b (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	122
Figure 144 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics de chaleur des composites ciment/latex ac1a et ciment/latex ac1b (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	123

Figure 145 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics de chaleur des composites ciment/latex ac3a et ciment/latex ac3b (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	123
Figure 146 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex EVA (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	124
Figure 147 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex SA (à E/C=0,5) en fonction du temps.....	124
Figure 148 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics de chaleur des composites ciment/latex EVA et ciment/latex SA (à E/C=0,5) en fonction du temps	125
Figure 149 : Différents comportements rhéologiques de matériaux (tiré de [136])	131
Figure 150 : Le seuil d'écoulement est la force minimale nécessaire à la cassure des liaisons interparticulaires. Il augmente en fonction du nombre et de la force de ces liaisons intergranulaires. Ainsi, dans un volume d'un mètre carré, un fluide à seuil constitué d'un ensemble de grosses particules (1) engendrera un seuil d'écoulement plus faible qu'un mélange de grosses et de petites particules (2) et qu'un ensemble de petites particules (3) puisque le nombre de contacts interparticulaires augmente.	131
Figure 151 : Représentation de l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement d'un fluide thixotrope.....	133
Figure 152 : Réalisation du test du cône d'Abrams selon la norme SIA 162-1. Après avoir soulevé le cône, l'effondrement est mesuré. Les valeurs de l'étalement sont définies par l'étalement horizontal de la pâte exprimé en diamètre ou aire (adapté de [136])	134
Figure 153 : Corrélation entre le test du cône d'Abrams et le seuil d'écoulement (tiré de [136])	134
Figure 154 : Evolution du diamètre médian de solution de latex EVA/VeOVa à 107726 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment.....	136
Figure 155 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVa non chargé dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex.....	137
Figure 156 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVa non chargé dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex	137
Figure 157 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVa chargé dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex.....	137
Figure 158 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVa chargé dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex	137
Figure 159 : Evolution du diamètre médian de solution des latex acryliques non ultrafiltrés à 111562 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment.....	138
Figure 160 : Evolution du diamètre médian de solution des latex acryliques ultrafiltrés à 120048 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment	138
Figure 161 : Observation d'un film de latex ac1a dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex	138
Figure 162 : Observation d'un film de latex ac2a dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex	138
Figure 163 : Observation d'un film de latex ac3a dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex	138
Figure 164 : Observation d'un film de latex ac1a dans la solution interstitielle du ciment par AFM..	139
Figure 165 : Observation d'un film de latex ac2a dans la solution interstitielle du ciment par AFM..	139
Figure 166 : Observation d'un film de latex ac3a dans la solution interstitielle du ciment par AFM..	139
Figure 167 : Observation d'un film de latex ac1b dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex.	139
Figure 168 : Observation d'un film de latex ac1b dans la solution interstitielle du ciment par AFM..	139
Figure 169 : Observation d'un film de latex ac3b dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex	139

Figure 170 : Observation d'un film de latex ac3b dans la solution interstitielle du ciment par AFM...	139
Figure 171 : Evolution du diamètre médian de solution des latex EVA et SA à 580424 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment	140
Figure 172 : Observation du latex EVA dans l'eau par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex	141
Figure 173 : Observation du latex EVA dans la solution interstitielle du ciment par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex et les amas plus foncés représentent des amas de particules de latex	141
Figure 174 : Observation d'un film de latex EVA dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex	141
Figure 175 : Observation d'un film de latex EVA dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex	141
Figure 176 : Observation du latex SA dans l'eau par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex	141
Figure 177 : Observation du latex SA dans la solution interstitielle du ciment par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex.....	141
Figure 178 : Observation d'un film de latex SA dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex	142
Figure 179 : Observation d'un film de latex SA dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex	142
Figure 180 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex EVA/VeOVa incorporée au départ	143
Figure 181 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction du degré de recouvrement du ciment par les latex EVA/VeOVa.....	143
Figure 182 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité de latex EVA/VeOVa incorporée au départ	144
Figure 183 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité de latex EVA/VeOVa adsorbée sur le ciment.....	145
Figure 184 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique incorporé au départ	146
Figure 185 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique adsorbée sur le ciment.....	146
Figure 186 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique ultrafiltré incorporé au départ	147
Figure 187: Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique ultrafiltré adsorbée sur le ciment.....	148
Figure 188 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex EVA et SA incorporée au départ	148
Figure 189 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.....	149
Figure 190 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité de latex EVA et SA incorporée au départ	150
Figure 191 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité du degré de recouvrement du ciment par le latex	150
Figure 192 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex EVA/VeOVa en fonction de la quantité de latex incorporée au départ.....	152
Figure 193 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 2% latex EVA/VeOVa non chargé	153

Figure 194 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 2% latex EVA/VeOVa chargé	153
Figure 195 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex EVA/VeOVa en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	153
Figure 196 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex EVA/VeOVa en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	154
Figure 197 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 5% latex EVA/VeOVa non chargé. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.	155
Figure 198: Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 5% latex EVA/VeOVa chargé. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.	155
Figure 199 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex acrylique en fonction de la quantité de latex incorporée au départ.....	156
Figure 200 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 5% latex ac1a....	157
Figure 201 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 5% latex ac2a....	157
Figure 202 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 5% latex ac3a....	157
Figure 203 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ. Le point qui se démarque à 5 wt% de latex ac1a provient d'une éprouvette peu homogène (Nous avons eu, en effet, des difficultés à obtenir des éprouvettes homogènes à ce taux de latex)	158
Figure 204 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ ; Le point qui se démarque à 5 wt% de latex ac1a provient d'une éprouvette peu homogène (Nous avons eu, en effet, des difficultés à obtenir des éprouvettes homogènes à ce taux de latex)	158
Figure 205: Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac1a. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	159
Figure 206: Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac2a. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	159
Figure 207 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac3a. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	159
Figure 208 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex acrylique ultrafiltré faiblement chargé en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	160
Figure 209 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex acrylique ultrafiltré fortement chargé en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	160
Figure 210 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 4 % latex ac1b ..	161
Figure 211 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité ciment + 4 % latex ac3b.....	161
Figure 212 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	162
Figure 213 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	162
Figure 214 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	163
Figure 215 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ	163

Figure 216 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac1b. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	164
Figure 217 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac3b. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	164
Figure 218: Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex EVA et SA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ.....	165
Figure 219 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 20% latex EVA	165
Figure 220 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 20% latex SA	165
Figure 221 : Evolution de la contrainte à rupture en compression du composite ciment/latex EVA et SA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ.....	166
Figure 222 : Evolution de la contrainte à rupture en flexion trois points du composite ciment/latex EVA et SA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ.....	166
Figure 223 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment + 5% latex EVA. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	167
Figure 224 : Image en microscopie électronique des particules de latex dans le composite ciment + 20% latex EVA.....	167
Figure 225 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment + 5% latex SA. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.....	167
Figure 226 : Image en microscopie électronique des particules de latex dans le composite ciment + 3% latex SA	167
Figure 227 : Schéma du principe de la chromatographie ionique	183
Figure 228 : Représentation schématique du dispositif de mesure de la conductivité lors de l'hydratation de la pâte cimentaire	185
Figure 229 : Banc de mesure des modules d'élasticité dynamique.....	186
Figure 230 : Appareil pour le dosage du carbone organique total (COT).....	187
Figure 231 : Presse utilisée pour la détermination des propriétés à rupture des éprouvettes	188
Figure 232 : Géométrie utilisée pour la détermination des propriétés en compression	188
Figure 233: Géométrie utilisée pour le détermination des propriétés en flexion trois points	189
Figure 234 : poutre en flexion.....	189
Figure 235 : Rhéomètre AR100.....	191
Figure 236 : Géométrie hélicoïdale utilisée avec le rhéomètre AR 1000	191
Figure 237 : Spectromètre FTIR Perkin Elmer.....	192
Figure 238: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex EVA/VeOVA non chargé à 25°C.....	193
Figure 239: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex EVA/VeOVA chargé à 25°C	193
Figure 240 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac1a à 25°C.....	194
Figure 241 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac2a à 25°C.....	194
Figure 242 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac3a à 25°C.....	195
Figure 243 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac1b à 25°C.....	195

Figure 244 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac3b à 25°C.....	196
Figure 245: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex EVA à 25°C.....	196
Figure 246: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex SA à 25°C.....	197
Figure 247: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation des latex EVA et SA à 25°C.....	197
Figure 248: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA/VeOVa non chargé à 25°C .	198
Figure 249: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de l'alcool polyvinylique et de l'acide acrylique utilisés pour la stabilisation du latex EVA/VeOVa chargé à 25°C.....	198
Figure 250: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné des tensioactifs utilisés pour la stabilisation des latex acryliques ultrafiltrés ou non à 25°C.....	199
Figure 251 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa non chargé sur le MgO.....	200
Figure 252 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa chargé sur le MgO	200
Figure 253 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1a sur le MgO	200
Figure 254 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac2a sur le MgO	200
Figure 255: Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3a sur le sur le ciment, le MgO et le C3S	201
Figure 256 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1b sur le MgO	201
Figure 257 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3b sur le MgO	201
Figure 258 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA sur le MgO	201
Figure 259 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex SA sur le MgO	201

Table des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques chimiques du silicate tricalcique.....	28
Tableau 2 : Caractéristiques chimiques du ciment CEM I 42,5R	29
Tableau 3 : Attribution des bandes infrarouges d'une pâte de ciment à E/C=0,5 (âge : 28 jours) [93-95]	30
Tableau 4 : Caractéristiques chimiques des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé.....	33
Tableau 5 : Attribution des pics infrarouges des latex EVA/VeOVA [98].....	34
Tableau 6 : Attribution des pics de RMN ¹ H des latex EVA/VeOVA [99].....	34
Tableau 7 : Attribution des pics de RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique [100].....	35
Tableau 8 : Attribution des bandes infrarouges de l'alcool polyvinylique [101].....	35
Tableau 9 : Caractéristiques chimiques des latex acryliques.....	37
Tableau 10 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹ H des latex acryliques [102-104]. (φ) représente un groupe phényle	38
Tableau 11 : Caractéristiques chimiques des latex ac1b et ac3b.....	39
Tableau 12 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹ H du latex ac1b	40
Tableau 13 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹ H du latex ac3b	40
Tableau 14 : Attribution des pics RMN ¹ H du tensioactif non ionique stabilisant les latex acryliques ..	41
Tableau 15 : Attribution des bandes infrarouges du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques .	42
Tableau 16 : Attribution des pics RMN ¹ H du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques.....	42
Tableau 17 : Attribution des bandes infrarouges du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques .	42
Tableau 18 : Caractéristiques chimiques des latex EVA et SA.....	43
Tableau 19 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹ H du latex EVA (tiré de [83, 99]).....	44
Tableau 20 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹ H du latex SA [102-104].....	45
Tableau 21 : Attribution des pics de RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA [99, 100]	46
Tableau 22 : Attribution des bandes infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA [100, 101]	46
Tableau 23 : Attribution des pics RMN ¹ H de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex SA [99, 100].....	46
Tableau 24 : Attribution des bandes infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex SA [100, 101]	47
Tableau 25 : Quantité minimale théorique de latex nécessaire au recouvrement total de la surface du grain de ciment.....	56
Tableau 26 : Chaleur d'hydratation du ciment et de ses phases pures.....	88
Tableau 27 : Pourcentage de complexation du latex EVA/VeOVA non chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl ₂ et le Ca(OH) ₂	90
Tableau 28 : Pourcentage de complexation du latex EVA/VeOVA chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl ₂ et le Ca(OH) ₂	91
Tableau 29 : Pourcentage de complexation de l'alcool polyvinylique utilisé lors de la synthèse des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl ₂ et le Ca(OH) ₂	94
Tableau 30 : Pourcentage de complexation de l'alcool polyvinylique et de l'acide acrylique utilisé lors de la synthèse des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl ₂ et le Ca(OH) ₂	95
Tableau 31 : Pourcentage de complexation du latex ac1a dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl ₂ et le Ca(OH) ₂	99

Tableau 32 : Pourcentage de complexation du latex ac2a dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100
Tableau 33 : Pourcentage de complexation du latex ac3a dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100
Tableau 34 : Pourcentage de complexation des tensioactifs utilisés pour la synthèse des latex acrylique dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	102
Tableau 35 : Pourcentage de complexation du latex ac1b dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	107
Tableau 36 : Pourcentage de complexation du latex ac3b dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	107
Tableau 37 : Pourcentage de complexation du latex EVA dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	110
Tableau 38 : Pourcentage de complexation du latex SA dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$	110
Tableau 39 : Quantité de cations consommés par l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse des latex EVA et SA.....	112
Tableau 40 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_{∞}), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations.....	117
Tableau 41 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_{∞}), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations.....	120
Tableau 42 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_{∞}), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations.....	122
Tableau 43 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_{∞}), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations.....	124
Tableau 44 : Récapitulatif des techniques utilisées.....	182
Tableau 45 : Valeurs des conductivités ioniques équivalentes des ions présents dans la solution interstitielle du ciment.....	184
Tableau 46 : Caractéristiques chimiques de l'oxyde de magnésium.....	199

Introduction générale

Au cours des dernières décennies la formulation des mortiers a été profondément modifiée par l'introduction du latex. Dans ces formulations, le latex améliore de façon notable la maniabilité de la pâte, l'adhésion sur le support et les propriétés mécaniques du matériau durci notamment. Cependant, il entraîne également un retard d'hydratation du ciment. Dans ce contexte, les utilisateurs et les formulateurs ont exigé des mortiers une facilité d'application et des performances plus importantes. De ce fait, le gâchage des formulations sur le chantier a laissé la place à des usines automatisées qui mettent au point des produits prédosés. Ainsi, les mortiers sont devenus des formulations sophistiquées. Or, la formulation des mortiers est fortement basée sur l'empirisme et les échanges scientifiques et techniques entre les différents industriels concernés (cimentiers, chimistes, fabricants de mortiers ...) restent peu importants.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles d'hydratation du ciment en présence de latex. Chandra, notamment a décrit la formation d'un réseau dans lequel les hydrates du ciment et la phase polymérique interpénètrent pour former une co-matrice. Il a également compilé les données existant sur les formulations à base de latex et de ciment. Par ailleurs, Ohama a également observé la formation d'une co-matrice latex/ciment. Il a montré que des réactions chimiques se produisaient entre les polymères et les ions présents dans la solution interstitielle du ciment et/ou sur la surface des grains de ciment en cours d'hydratation. En outre, Jolicoeur a recensé les interactions physico-chimiques se produisant entre les adjuvants organiques et le ciment. Ces travaux ont permis une réelle avancée dans la compréhension des phénomènes se produisant entre le latex et le ciment. Cependant, ils ne se sont pas attachés à l'étude de l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur la prise. C'est pourquoi, aucun modèle n'est disponible pour expliquer de façon systématique l'influence de ces caractéristiques aux échelles moléculaires et macroscopiques.

Plus récemment, Vallée, Pascal, Merlin et Nicoleau notamment ont réalisé des études de compréhension sur ces systèmes. Ces études ont permis d'améliorer la compréhension de l'hydratation et des propriétés mécaniques des composites ciment/latex notamment. Mais, dans l'ensemble, les études restent peu nombreuses. C'est la raison pour laquelle, le CSTB a initié des travaux de recherche sur le sujet dès 1992. Dans la continuité de cette volonté, une thèse a été soutenue en 1999 par Franck Vallée. Cette dernière est à l'origine de la création du Consortium d'Etude et de Recherche sur les Mortiers (CEReM). Ce consortium a pour objectif d'approfondir la compréhension des mécanismes qui régissent les lois de comportement des mortiers via une synergie internationale de compétences. L'objectif ultime est d'améliorer la connaissance et les outils scientifiques existant dans le domaine pour permettre aux industriels de développer des mortiers encore plus fiables.

C'est dans ce contexte qu'a été menée notre thèse. Elle a pour objectif de comprendre l'interaction latex/ciment. Nous avons, en effet, cherché à déterminer, d'un point de vue physico-chimique, les paramètres moléculaires du latex qui influent sur l'hydratation du ciment et leur incidence sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du matériau. Dans ce cadre, plusieurs familles de latex ont été étudiées.

Pour cela, dans le chapitre 1, nous nous sommes attachés à faire l'inventaire des études relatives au domaine afin de présenter les données sur lesquelles nous nous sommes basés dans la suite de la thèse. Dans le chapitre 2, nous avons présenté et caractérisé de façon relativement exhaustive, les latex et les minéraux étudiés au cours de ce travail. Puis, dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur l'hydratation du ciment. Notre objectif était de savoir quelle partie du latex était susceptible de participer à l'interaction latex/ciment.

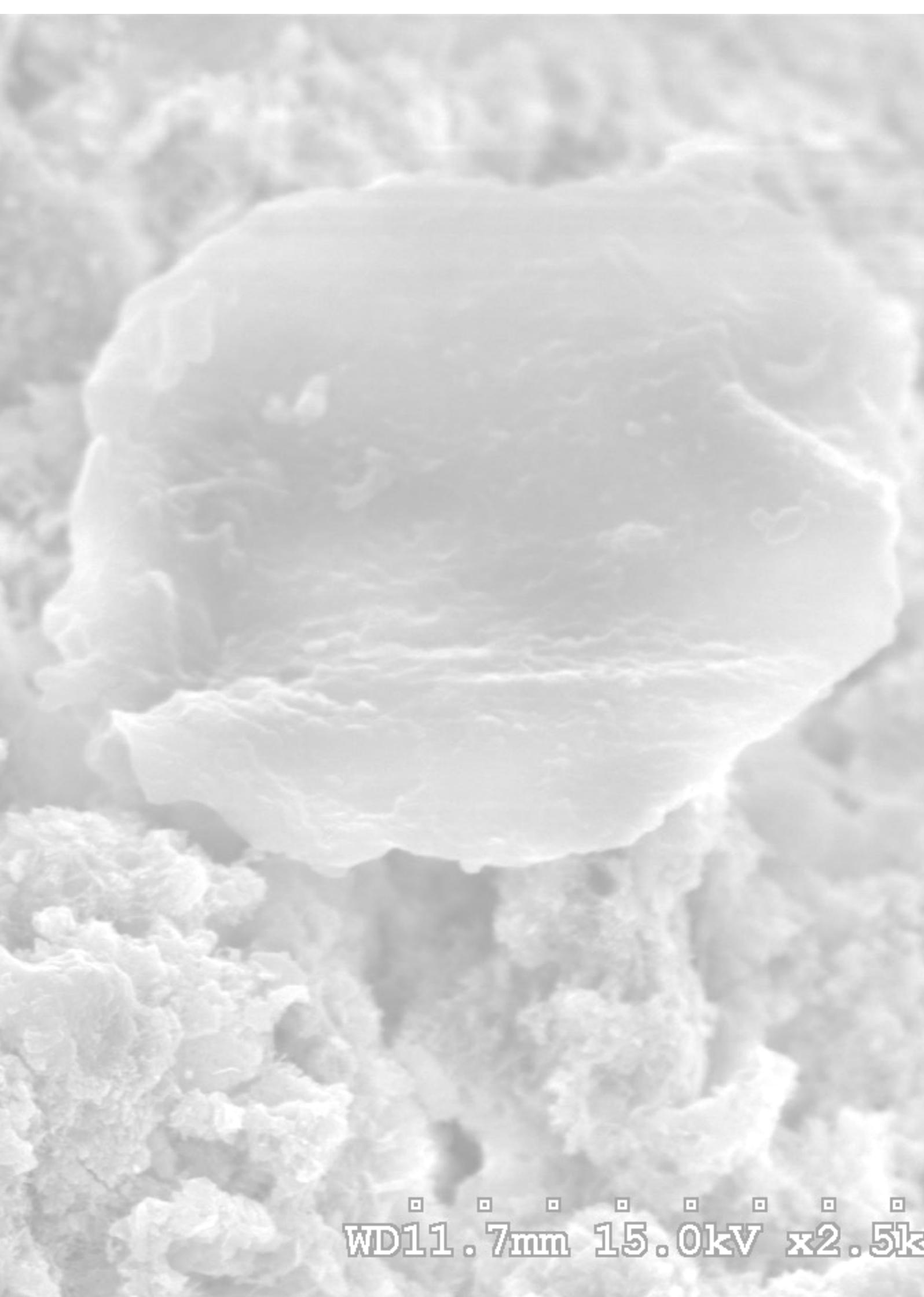
Dans le chapitre 4, le type d'interaction latex/ciment à l'échelle moléculaire a été déterminé et un mode d'action de chaque latex sur l'hydratation du ciment a été proposé. Par ailleurs, à l'échelle du chantier, l'influence du latex est essentiellement ressentie sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des formulations. C'est pourquoi, dans le chapitre 5, l'influence du latex sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des pâtes fraîches et durcies a été déterminée. Le fil conducteur de cette thèse a été le suivi de l'hydratation de la pâte, du jeune âge, au matériau durci.

L'originalité de ce travail réside dans l'étude de l'influence de paramètres du latex- jusqu'alors ignorés dans la littérature- sur les phénomènes importants qui se produisent lorsque le ciment a été en contact avec l'eau (hydratation et propriétés rhéologiques et mécaniques). Ces paramètres sont les fonctions carboxylates et sulfates dans le système de stabilisation et les molécules hydrosolubles. La difficulté de l'étude a résidé dans le fait que le ciment est un système minéral qui évolue continûment lorsqu'il se trouve au contact de l'eau. En parallèle, le latex est un système complexe qu'il est difficile de caractériser chimiquement simplement et qui filmifie lorsqu'il n'y a plus d'eau dans le milieu environnant. La mise en présence de ces deux systèmes complexes donne un composite évidemment complexe, mais surtout difficile à caractériser du fait de sa double composition minérale et organique.



Etat de l'art
et
présentation des
matériaux

WD11.7mm 15.0kV x2.5k



WD11.7mm 15.0kV x2.5k

Chapitre 1 Etat de l'art : Présentation des composites ciment /latex

Dans ce chapitre, notre objectif n'est pas de faire une présentation exhaustive et détaillée du ciment, des latex et des composites qui résultent de leur mélange. Il s'agit plutôt, de présenter les outils et les notions qui permettent de comprendre ce qu'est un composite latex/ciment et quels problèmes pose l'interaction latex/ciment. Ces données seront utilisées tout au long de cette thèse.

La problématique de cette thèse est d'expliquer l'influence du latex sur le retard d'hydratation du ciment et ses propriétés rhéologiques. C'est la raison pour laquelle la composition du ciment et les produits issus de sa réaction avec l'eau sont décrits de manière générale. Le ciment est constitué de différentes phases pures dont l'une a une importance particulière dans son hydratation. Cette phase est décrite de manière plus détaillée. L'évolution des propriétés mécaniques lors de l'hydratation est présentée. Dans le cas des latex, une description de la structure de ces systèmes et des forces qui agissent est menée afin d'expliquer l'importance du système de stabilisation et d'en aborder la filmification. Nous avons également choisi de présenter les principaux mortiers additionnés de latex existant de nos jours et leurs applications. A partir des contraintes liées à ces différentes applications, nous avons voulu expliquer pourquoi les latex sont utilisés dans ces formulations ainsi que leurs effets secondaires.

1.1 Le Ciment Portland, un matériau complexe

1.1.1 Le ciment Portland et son hydratation

Le ciment Portland est une poudre minérale, dont la propriété est de durcir au contact de l'eau. De ce fait, il est appelé *liant hydraulique*. Ce dernier est obtenu par le broyage du clinker et de sulfate de calcium. Le clinker est issu de la cuisson à haute température (1450°C) d'un mélange de 20% d'argile et 80% de calcaire. Au besoin, du minerai de fer, de la bauxite et du sable sont ajoutés à ce mélange afin d'obtenir la composition désirée. A l'issue de cette cuisson, le clinker est broyé avec environ 5% de sulfate de calcium. Ce sulfate de calcium permet de réguler l'hydratation du ciment. Il peut se présenter sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) ou de mélange des deux. Le gypse est souvent associé à de l'anhydrite (CaSO_4).

Ces différents minéraux sont des sources de chaux CaO , de silice SiO_2 , d'alumine Al_2O_3 et de ferrite Fe_2O_3 . Ce qui explique que les principaux constituants du ciment Portland soient:

- Le silicate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,
- Le silicate bicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,
- L'aluminate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,
- Le ferroaluminate tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Les silicates représentent 80% en masse de la composition du ciment tandis que les aluminates sont présents à hauteur de 20% en masse.

Afin de simplifier les écritures, les différentes phases minérales du ciment s'écrivent dans la nomenclature utilisée communément dans la chimie du ciment C_3S (alite) pour le $3CaO.SiO_2$, C_2S (bélite) pour le $2CaO.SiO_2$, C_3A pour le $3CaO.Al_2O_3$ et C_4AF pour le $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

C représente la chaux CaO , S remplace la silice SiO_2 , A représente l'alumine Al_2O_3 , F remplace la ferrite Fe_2O_3 , \bar{S} remplace le trioxyde de soufre SO_3 et H est utilisé pour l'eau. Le C_3S représente de 50 à 70 wt% en masse du clinker, le C_2S de 15 à 30 wt%, le C_3A de 5 à 10 wt% et le C_4AF de 5 à 15 wt% de ce dernier.

Lorsqu'elles sont mises au contact de l'eau, les différentes phases pures du ciment s'hydratent suivant un processus exothermique de *dissolution-précipitation* pour former un matériau cohésif [1-5]. L'hydratation du ciment se fait en 5 étapes (figure 1). Pendant la première étape qui dure une quinzaine de minutes l'*hydratation initiale* a lieu. Elle consiste en la dissolution des composés les plus solubles ($NaSO_4$, KSO_4 , $CaSO_4.xH_2O$). Parallèlement, l'hydrolyse des silicates les plus réactifs par dissolution complète (congruente) ou sélective (incongruente) produit des ions Ca^{2+} et OH^- [6]. Il en résulte une forte augmentation du pH et de la proportion des silicates et des aluminates en solution. Ces phases sont, en effet, très solubles dans les solutions très alcalines. La dissolution de ces produits s'accompagne de la formation d'une couche mince de produits intermédiaires amorphes. Le premier gel qui se forme est composé majoritairement d'aluminates. Il se forme également rapidement du gel de C-S-H sur le C_3S . La précipitation des premiers hydrates par nucléation hétérogène (à l'interface solide/solution) s'accompagne d'un ralentissement brutal des réactions d'hydratation. C'est pourquoi il apparaît une nouvelle période appelée période d'induction ou *période dormante*. Ce ralentissement est dû à la formation d'une couche d'hydrates peu perméables autour des grains anhydres. La réaction de dissolution est alors limitée par la diffusion des ions à travers cette couche. Au bout de quatre heures environ la concentration de la solution devient sursaturée par rapport à la portlandite (la portlandite est un hydrate issu du ciment que nous présenterons dans la suite du paragraphe). La *précipitation de la portlandite* qui se produit à ce moment là consomme une quantité importante de calcium. On parle ainsi d'un effet de « pompe à calcium » à la surface des grains en cours de réaction. L'apparition de l'accélération est due notamment à une rupture de la couche protectrice d'hydrates par des effets osmotiques [6]. Les phénomènes de cristallisation reprennent à partir de la solution saturée par un processus de nucléation homogène. Le déclenchement de cette cristallisation et l'accélération de la réaction accompagnent la structuration de la pâte pendant environ quatre heures. L'épuisement progressif des anhydres entraîne la décélération de l'hydratation. Le durcissement de la pâte se produit alors pendant les seize heures qui suivent. Le renforcement des propriétés mécaniques appelé *cure* du matériau dure plusieurs dizaines de jours [6].

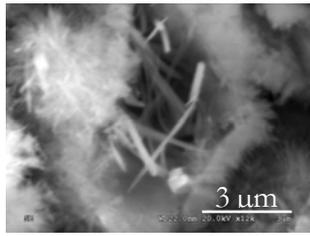


Figure 2 : Aiguilles d'ettringite

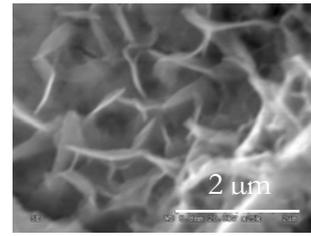


Figure 3 : Monosulfoaluminate

Le C_3A et le gypse se dissolvent les premiers lors de l'hydratation du ciment. Le C_3A s'enrobe ensuite d'une couche protectrice d'ettringite très finement cristallisée. Cette couche se dissout ensuite pour recristalliser sous la forme d'aiguilles prismatiques [8, 9]. C'est pourquoi, la présence de l'ettringite fragilise le matériau [10]. Le monosulfoaluminate cristallise sous la forme de plaquettes hexagonales. Sa structure est constituée d'une double couche d'hydroxyde avec une couche d'hydroxyde de calcium dans laquelle le tiers des ions calcium est remplacé par des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} et des contre-ions sulfates entourés de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. L'ettringite et les monosulfates représentent 20 à 30 wt% du ciment hydraté. La vitesse de recristallisation de l'ettringite est très faible. Cette particularité joue un rôle très important dans l'hydratation du ciment puisqu'elle permet de garder la *maniabilité* de la pâte dans les premières heures.

En outre, plus le C_3A est réactif, plus la vitesse de mise en solution et la solubilité du sulfate de calcium doivent être élevées pour que la réaction **(1)** soit favorisée. Dans le cas contraire, la réaction **(3)** prédomine. C'est pourquoi, le C_3A est très important dans l'hydratation du ciment puisque sa réactivité et le type de sulfate de calcium utilisé auront un effet direct sur la prise de la pâte de ciment. En effet, dans un ciment à fort taux de C_3A , l'enchevêtrement des aiguilles entraîne un raidissement de la pâte qui conduit à un temps de prise (mesuré par sonde Vicat) plus court que dans un ciment à faible taux de C_3A . C'est pourquoi, afin de simplifier les réactions mises en jeu, nous avons choisi un ciment de Portland ne contenant pas de C_3A pur mais seulement du C_4AF .

Hydratation des silicates

L'hydratation des silicates conduit à la formation de silicate de calcium hydraté ($C-S-H$) et d'hydroxyde de calcium ou *portlandite* (CH) selon les équations **(4)** et **(5)**:



La majeure partie de l'hydratation du C_3S se passe dans les vingt-huit premiers jours suivant le contact avec l'eau. Elle participe à la prise initiale et contribue aux résistances initiale et finale de la pâte. La réaction complète peut prendre jusqu'à une année voire plus.

L'hydratation du C_2S est beaucoup plus lente que celle du C_3S . Il participe aux résistances au-delà d'une semaine après le contact avec l'eau. La quantité de portlandite produite est plus faible d'un tiers que dans le cas du C_3S .

La portlandite est un composé défini et cristallisé (figure 4). Elle cristallise sous la forme de plaquettes hexagonales constituées d'un motif hexagonal en couche [8]. Elle est précipitée à partir de la solution et représente 5 à 15 wt% du ciment hydraté. Elle participe aux résistances à très jeune âge (dans les heures qui suivent le contact avec l'eau). Au cours de l'hydratation, elle est enrobée par les autres hydrates, c'est pourquoi sa croissance développe des contraintes internes qui pénalisent la résistance mécanique du matériau [10].

A l'inverse de la portlandite, le C-S-H n'est pas un « composé défini ». C'est le composé majoritaire du ciment hydraté puisqu'il représente 50 à 70 wt% de sa masse. Il est non stoechiométrique, mal cristallisé et de structure intermédiaire entre les cristaux et les gels (figure 5). Plus de trente phases cristallines de cet hydrate sont connues. Elles sont toutes nommées sous le terme générique de C-S-H. Les tirets dans l'appellation traduisent ce caractère non défini. Le C-S-H se forme sur la surface du grain de ciment. Il est constitué de polyanions silicates qui peuvent se ramifier grâce à la *création de ponts calcium* [11]. Ce pontage est à l'origine de l'aptitude liante des C-S-H qui peuvent se lier aussi bien à des surfaces calciques qu'à des surfaces siliceuses. Le vocable « pont de calcium » cache une réalité beaucoup plus complexe que celle que l'on y attache habituellement en biologie par exemple. Dans les C-S-H, la contribution des forces de corrélation ionique à ce « pontage » est particulièrement importante. C'est cette aptitude au « pontage » qui permet au C-S-H de développer la résistance de la pâte de ciment.

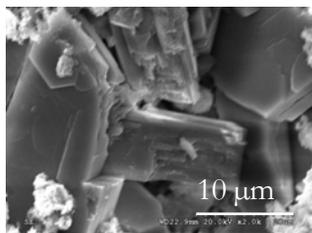


Figure 4 : Cristaux de Portlandite

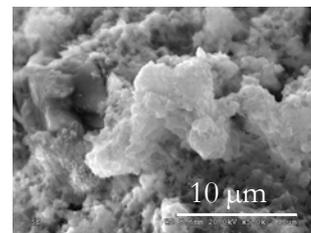


Figure 5 : Gel de C-S-H

1.1.2 L'importance du C-S-H dans l'hydratation du ciment Portland

De nombreuses études ont été menées sur la structure du C_3S et son hydratation [12-23]. Elles ont montré que la stœchiométrie du C-S-H (i.e le rapport Calcium/Silicium Ca/Si) dépend de la concentration en hydroxyde de calcium présente dans la solution interstitielle du ciment (figure 6).

Ainsi, Nonat et Lecoq [15] ont proposé un modèle faisant intervenir trois phases de C-S-H distinctes, chacune correspondant à une gamme de concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre. Le C-S-H α est en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium de concentration inférieure à 2 mmol/L et de la silice hydratée. Il possède un rapport Ca/Si variant de 0,66 à 1.

Le deuxième type de C-S-H β apparaît pour des concentrations en hydroxyde de calcium comprises entre 2 et 20 mmol/L. Il possède un Ca/Si allant de 1 à 1,5. Enfin, le C-S-H γ en équilibre avec la portlandite apparaît pour un rapport Ca/Si compris entre 1,7 et 2. La concentration en hydroxyde de calcium est alors supérieure à 20 mmol/L.

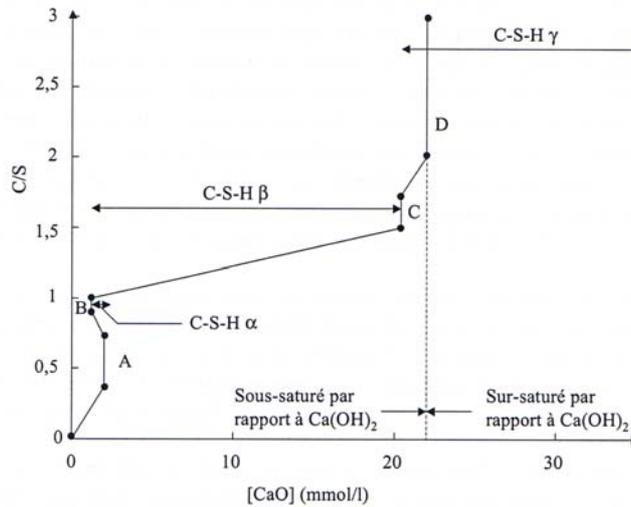


Figure 6 : Différentes phases de C-S-H. Le point invariant A correspond à la coexistence de la silice et de la phase α , le point B à la coexistence des phases α et β , le point C à la coexistence des phases β et γ , et le point D à la coexistence de la portlandite avec la phase γ . Les positions respectives des points invariants C et D est à l'heure actuelle encore l'objet d'investigations, et il est probable que le point C se trouve en fait au-delà de la saturation de la portlandite à 25°C (tiré de [24]).

Le C-S-H présente une structure cristalline en feuillets, apparentée à celle de la tobermorite ou de la jennite (figure 7) [1, 25-29]. Son squelette bidimensionnel est constitué d'un double plan d'ions Ca^{2+} auquel sont greffées des chaînes de silicate désordonnées. Jusqu'à $\text{Ca/Si}=1,5$, la structure des C-S-H peut être assimilée à une structure tobermoritique présentant des défauts. Les principaux défauts sont dus à des lacunes en tétraèdres pontants.

Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente, l'évolution structurale consiste en un remplacement progressif des protons des tétraèdres pontants, initialement doublement protonés, par des ions Ca^{2+} (figure 8). Pour un rapport $\text{Ca/Si}=1$, une première phase de transition semble se produire, conduisant à l'apparition d'un nouveau type de C-S-H avec un degré de polymérisation des chaînes plus faible. Plus le rapport Ca/Si est élevé, plus le nombre de tétraèdres pontants manquants est grand et plus la longueur moyenne de chaîne est faible. L'ionisation des groupements hydroxyles des liaisons pendantes qui résulte de ce raccourcissement des chaînes maintient la charge négative des feuillets et le nombre d'ions Ca^{2+} dans l'espace inter-feuillet [12]. Pour un rapport $\text{Ca/Si}=1,5$, une seconde transition semble se produire. La structure des C-S-H pour les rapports Ca/Si élevés, c'est à dire supérieurs à 1,5, est le point le plus controversé [30].

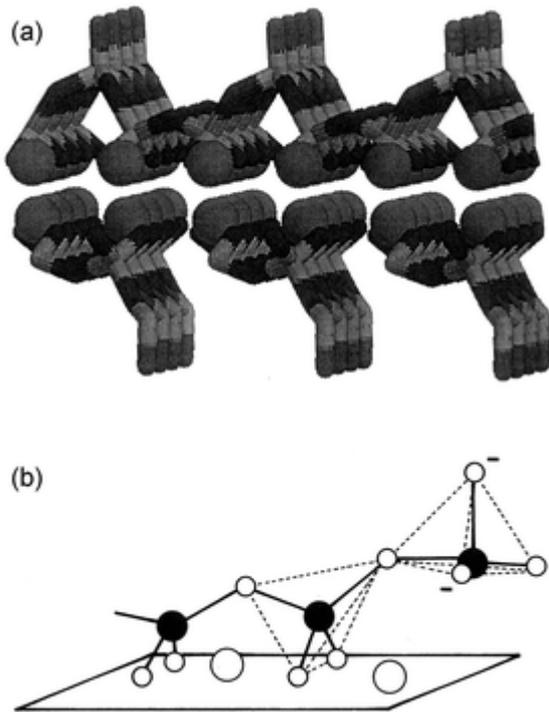


Figure 7 : Structure de la tobermorite qui contient un double plan d'ions calcium au centre auquel sont greffées des chaînes de silicate de chaque côté. Les unités répétitives appelées dreierketten qui forment les chaînes sont constituées de deux tétraèdres appariés reliés au polyèdre CaO par un sommet, et d'un tétraèdre pontant orienté dans l'autre sens. L'arrangement des tétraèdres de silice est également représentée dans les unités dreierketten (tiré de [31])

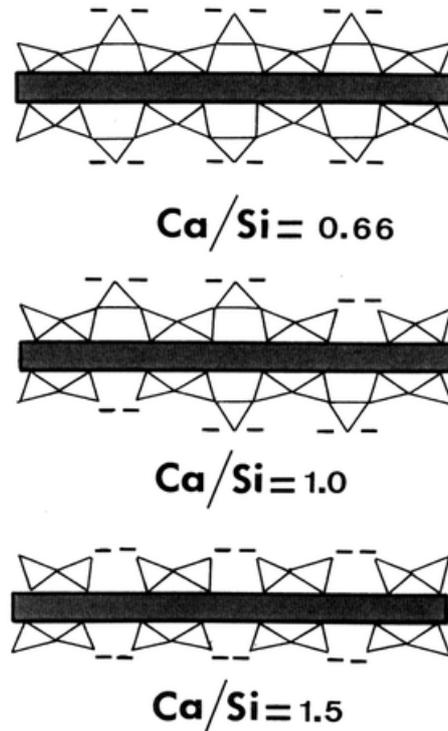


Figure 8 : Evolution de la structure du C-S-H lorsque le rapport Ca/Si passe de 0,66 à 1,5. Les charges électriques sont localisées à la surface des lamelles de C-S-H (tiré de [31])

Le rapport Ca/Si moyen dans une pâte de ciment durcie tourne aux alentours de 1,7 mais il peut descendre localement à des valeurs beaucoup plus faibles. Des valeurs locales, mesurées par microscopie électronique à transmission, fluctuent ainsi entre 0,6 et 2 voire plus [8, 32]. Cette brève description donne une idée de la forte hétérogénéité des propriétés de surface des particules de ciment dans l'eau et de la complexité de leurs éventuelles interactions avec les molécules organiques. Compte tenu de leur structure, les couches de C-S-H doivent porter un mélange de groupements $\equiv Si-OH$ et $\equiv Si-O^-$, avec une proportion croissante de ces derniers au fur et à mesure que le rapport Ca/Si et le pH augmentent. Les feuillets de C-S-H sont donc intrinsèquement des colloïdes chargés négativement.

Néanmoins, compte tenu de la très forte affinité des ions Ca^{2+} pour les groupements $\equiv Si-O^-$, une inversion de charge peut se produire. La modélisation des courbes de titrage de C-S-H avec la chaux révèle l'existence de trois équilibres acide-base [33]. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} et du pH, quatre types de groupements de surface apparaissent successivement: $>SiOH$, $>SiO^-$, $>SiOCa^+$ et enfin $>SiOCaOH$. Parallèlement à ces observations, des mesures par électrophorèse ont montré que le potentiel zéta (le potentiel zéta est présenté dans le paragraphe 1.2.1) des C-S-H augmente avec le rapport Ca/Si. Ce rapport Ca/Si est déterminé par la concentration en calcium et le pH dans la solution en équilibre avec le solide.

Le potentiel zéta devient positif dès que le rapport Ca/Si est supérieur à 0,8 et donc que la concentration en ions calcium à l'équilibre est de 2 mmol/L. Cela indique que les ions calcium qui compensent la charge des feuillettes jouent un rôle essentiel sur le potentiel [19, 22]. A une concentration d'ions Ca^{2+} à l'équilibre de l'ordre de 20 à 30 mmol/L, le potentiel zéta se situe dans la gamme 10 - 20 mV [19, 22]. Cette gamme de concentration est celle couramment atteinte dans la solution interstitielle d'un ciment Portland classique. Elle correspond à des *C-S-H* avec les plus hauts rapports Ca/Si. Ce potentiel zéta positif prouve que dans les silicates de calcium hydratés présents dans un ciment Portland ordinaire, tous les groupes de surface ne sont pas sous la forme neutre $>\text{SiOCaOH}$. Une proportion non négligeable de sites $>\text{SiOCa}^+$ est encore présente. Sur la base de ces considérations, il est difficile de prédire a priori les propriétés de surface des particules de ciment en cours d'hydratation. Il est cependant possible de dire que le potentiel zéta des particules de ciment Portland est généralement positif. Bien qu'il soit plus faible que celui des *C-S-H* à des rapports Ca/Si élevés, cela suggère que ces hydrates jouent un rôle essentiel dans les propriétés de surface [19, 22, 34]. Il faut cependant tenir compte des effets de compensation d'autres ions. Du fait de la substitution d'ions Ca^{2+} par des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} dans leur réseau cristallin, les hydrates issus des phases aluminates portent intrinsèquement une charge positive, mais on ignore encore dans quelle mesure cette charge est écrantée, voire inversée, par l'adsorption d'anions comme les ions sulfates ou carbonates par exemple. Les ions sulfates jouent également un rôle particulièrement important dans les propriétés de surface des *C-S-H*. En effet, l'addition d'un sulfate alcalin à la solution de *C-S-H* à l'équilibre décale le point de charge nulle vers des concentrations supérieures en calcium et diminue le potentiel zéta, qui peut aller jusqu'à devenir négatif pour des rapports Ca/Si faibles [19]. Il ressort donc que la surface des silicates de calcium et des particules de ciment dans l'eau est généralement positive à cause de la couche condensée d'ions calcium Ca^{2+} à leur surface [19, 34, 35] (figure 9).

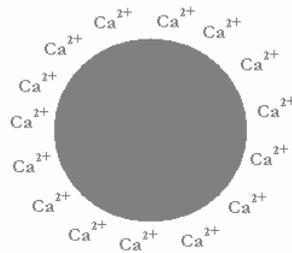


Figure 9 : Représentation schématique d'un grain de ciment en cours d'hydratation

Cette forte concentration de calcium autour des grains de ciment partiellement hydratés est à l'origine de l'hétérogénéité de la concentration en ions calcium de la solution. Il y a donc un gradient de concentration entre la surface des grains de ciment et la solution interstitielle du ciment. Ainsi, la précipitation des hydrates, en consommant des ions de la solution, agit comme une pompe. Elle contribue à maintenir le gradient de concentration entre la surface en cours de dissolution et le sein de la solution. Lorsque nul processus particulier ne limite la vitesse de dissolution, les réactions de dissolution-précipitation se font à grande vitesse.

1.1.3 L'évolution des propriétés mécaniques du ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland s'accompagne de la modification des propriétés mécaniques de la pâte (figure 10). La forte augmentation de la force ionique de la solution au cours de l'hydratation est à l'origine d'une diminution de la portée de la répulsion électrostatique due à une diminution de la longueur de Debye entre les grains partiellement hydratés [17, 19, 23, 36-38]. C'est pourquoi, ces derniers s'agglutinent. Ce phénomène réversible est appelé *coagulation*. La réversibilité de ce phénomène permet à la pâte de conserver sa maniabilité pendant la période dormante. Le nombre de points de contacts et la force de l'interaction est à l'origine des propriétés rhéologiques de la pâte. Ces propriétés rhéologiques sont dominées par la fraction volumique de particules (incluant l'air) par rapport au liquide, la surface spécifique des particules et leur forme [39]. La mesure de la contrainte en fonction du taux de cisaillement de cette pâte montre qu'il existe une contrainte seuil qui permet de casser le réseau de particules coagulées. Cette contrainte appelée seuil d'écoulement sera présentée en détail dans le chapitre 5. Le déclenchement de la précipitation massive qui suit la période dormante constitue la *prise* du ciment. Pour certains auteurs, ce moment correspond en fait au *début de prise* du ciment [40, 41]. Selon Bensted, le temps de *prise initiale* correspond à un niveau d'hydratation où les réactions chimiques, en particulier l'hydratation de l'alite pour former des C-S-H, sont assez avancées pour faire perdre une partie de sa plasticité à la pâte de ciment [41]. La perte totale de plasticité qui correspond à la *prise finale*, est expliquée par une telle formation de produits d'hydratation (C-S-H), que la mobilité des grains devient très difficile.

La précipitation des hydrates se poursuit bien au-delà de la prise. Cette dernière correspond généralement à un taux d'hydratation de quelques pourcents [42]. A mesure que les hydrates se forment, la porosité diminue et le matériau durcit.

En définitive, les propriétés des liants hydrauliques résultent de la superposition de trois types de phénomènes ; un phénomène chimique (l'hydratation), un phénomène physique (la précipitation des solides) et un phénomène mécanique (la prise et le durcissement).

1.2 Les latex, des colloïdes particuliers

1.2.1 Les latex et leur stabilité colloïdale

Les latex sont un ensemble de particules sphériques de polymères hydrophobes en suspension dans une phase aqueuse. Ainsi, un latex est une suspension colloïdale. La phase continue est constituée par le milieu aqueux et la phase dispersée par les particules. Ces dernières sont perpétuellement soumises à diverses sollicitations telles que l'agitation thermique (mouvement brownien), la gravitation, les forces interparticulaires attractives de type London-Van der Waals, les attractions ou répulsions de nature électrostatiques et les effets stériques. Après une présentation de ces forces, nous expliquerons celles qui influent sur la stabilité colloïdale des latex.

Le mouvement brownien

L'agitation thermique est à l'origine de mouvements aléatoires qui tendent à éloigner les particules de solide de leur position initiale sous l'effet de collisions avec les molécules de solvant. Ce mouvement est appelé mouvement brownien. Pour se déplacer de sa position d'origine d'une distance égale à sa taille dans le champ de la pesanteur, une particule sphérique de rayon R développe une énergie W telle que (équation (6)):

$$W = \rho g \frac{4\pi R^3}{3} 2d \quad (6)$$

Avec R : le rayon de la particule,

ρ : la masse volumique de la particule,

g : l'accélération de la pesanteur,

d : la distance parcourue ($2d=2R$).

Si on considère deux familles de particules de 200nm et 1 μ m de diamètre ayant une densité proche de 1, $W_{200nm}=1,3.10^{-25}J$ et $W_{1\mu m}= 8,2.10^{-23}J$. Ces valeurs sont plus faibles que l'énergie issue de l'agitation thermique $k_B T$ (qui vaut $4.10^{-21}J$ à 20°C) donc les particules subissent le mouvement brownien.

Les forces de gravité

Les particules de latex sont immergées dans un fluide dispersant. Elles subissent une force de gravité F_g telle que (équation (7)):

$$F_g = \frac{4\pi R^3}{3} \Delta\rho g \quad (7)$$

Avec R : rayon de la particule,

$\Delta\rho$: la différence entre la masse volumique des particules et celle du fluide dispersant,

g : l'accélération de la pesanteur.

Pour deux familles de particules de 200nm et 1 μ m de diamètre ayant une densité proche de 1 dans l'eau on trouve $F_{g\ 200nm} = 0N$ et $F_{g\ 1\mu m} = 0N$. La masse volumique de latex assimilable à celle de l'eau fait que ces derniers ne subissent pas les forces de gravitation.

Les forces de Van der Waals et interactions électrostatiques

Les forces de Van der Waals sont constituées de trois composantes. La première dite d'orientation est due aux interactions dipôle/dipôle. La deuxième dite d'induction est due aux interactions dipôle/dipôle induit. Enfin, la troisième dite de dispersion résulte des variations instantanées de moments dipolaires de valeur moyenne nulle. D'une manière générale, cette dernière composante est très supérieure aux deux autres. Pour des particules ponctuelles séparées d'une distance r , l'énergie d'interaction de Van der Waals prend la forme suivante (équation (8)) :

$$W(r) = \frac{C_{orientation} + C_{induction} + C_{dispersion}}{r^6} = \frac{-C}{r^6} \quad (8)$$

Avec

$C_{orientation}$: la composante d'orientation,

$C_{\text{induction}}$: la composante d'induction,

$C_{\text{dispersion}}$: la composante de dispersion.

Cette énergie varie en $1/r^6$, c'est la raison pour laquelle elle décroît assez rapidement avec la distance. Pour des sphères identiques de rayon R , séparées par une distance D faible devant R , la sommation des interactions de paires conduit à l'énergie $W(D)$ suivante (équation (9)) :

$$W(D) = \frac{\pi C \rho^2 R^2}{12D} = \frac{A_H R^2}{12D} \quad (9)$$

Avec R : rayon de la particule,

D : la distance séparant les particules,

C : la constante d'interaction,

ρ : la densité volumique en nombre d'atomes,

A_H : la constante d'Hamaker (typiquement de l'ordre de 10^{-19} J).

Pour nos deux familles de particules définies ci-dessus on trouve $W(D)_{200\text{nm}} = 1,7 \cdot 10^{-17}$ J et $W(D)_{1\mu\text{m}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ J. Pour des corps identiques, l'énergie de Van der Waals est toujours attractive. C'est pourquoi lorsqu'elle est seule à agir, elle provoque donc l'agrégation des particules. Les petits latex subiront plus les interactions de Van der Waals que les gros.

Le système est également le siège des forces électrostatiques attractives ou répulsives autres que celles prises en compte dans l'énergie de Van der Waals, à savoir les interactions charge/charge d'énergie

coulombienne $w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$, charge/dipôle permanent d'énergie $w(r) = \frac{Qu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ (où θ est l'angle

entre le dipôle et l'axe reliant le centre du dipôle à la charge), charge/dipôle induit d'énergie

$w(r) = \frac{Q^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4}$ et quadrupolaires.

Ainsi, les latex non stabilisés subissent les forces de van der Waals mais pas les interactions électrostatiques puisqu'ils ne sont pas chargés.

Les forces répulsives de double couche et la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Dans de nombreux systèmes, les forces de van der Waals sont en compétition avec des forces électrostatiques à longue portée dues à la présence d'une densité de charge en surface des particules. Le nuage d'ions s'organise alors suivant une structure en double couche décrite par le modèle de Graham-Gouy-Chapman. A proximité de la surface, il se crée une première couche dense immobilisée, enrichie en contre-ions et appauvrie en co-ions, appelée couche de Stern. Celle-ci est typiquement de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette épaisseur est liée à la taille finie des ions et groupes chargés. La couche de Stern est entourée d'une couche plus diffuse d'ions adsorbés, libres de se déplacer. Si on appelle r la distance entre la surface de la particule et un point situé dans le milieu environnant, plus r augmente plus le potentiel au niveau du point décroît en valeur absolue.

Pour un potentiel de surface ψ_0 faible, l'évolution du potentiel avec r est décrite par l'approximation de Debye-Hückel suivante (équation (10)):

$$\psi(r) = \psi_0 e^{-\kappa r} \quad (10)$$

Avec :

$$\kappa^{-1} : \text{la longueur de Debye définie par } \kappa^2 = \frac{e^2 N_A}{\epsilon \epsilon_0 k T} \sum_i C_{\infty i} Z_i^2 = \frac{2e^2 N_A}{\epsilon \epsilon_0 k T} I,$$

r : la distance entre la surface de la particule et un point situé dans le milieu environnant,

e : la charge élémentaire,

N_A : le nombre d'Avogadro,

ϵ_0 : la constante diélectrique du vide,

ϵ_r : la constante diélectrique relative du milieu,

C_{∞} : la concentration molaire en volume de l'espèce ionique i de valence Z_i ,

Z_i : la charge de l'ion,

I : la force ionique.

κ^{-1} est la longueur caractéristique de la décroissance de $\psi(r)$; cette longueur délimite un volume au-delà duquel les particules n'interagissent plus que faiblement entre elles. Cette grandeur est sensible aux concentrations en électrolytes et à la valence des ions. Ces deux paramètres définissent la force ionique de la solution. C'est la raison pour laquelle κ^{-1} est sensible à la force ionique. Ainsi une force ionique élevée tend à comprimer la double couche.

Lorsqu'une particule chargée se déplace dans la solution électrolytique, la couche de Stern immobilisée reste solidaire de la particule à la différence de la couche diffuse qui se déforme. La limite entre couche immobilisée et couche déformable définit un plan de cisaillement qui se situe légèrement à l'extérieur de la couche de Stern, pour lequel le potentiel est appelé potentiel zeta ζ (figure 10).

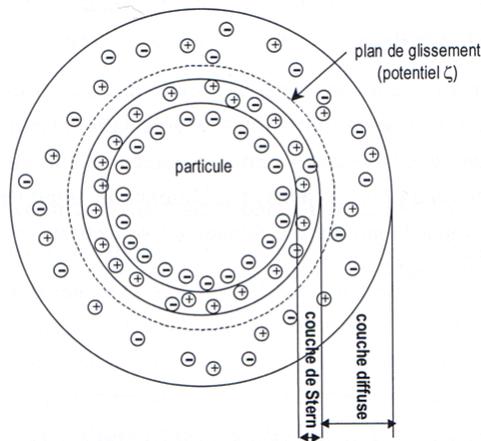


Figure 10 : Modèle de double couche électrostatique

La structure en double couche est à l'origine de forces répulsives entre surfaces chargées, le recouvrement des nuages de contre-ions induisant une pression osmotique. Bien qu'elles soient de nature osmotique, ces forces de répulsion sont fréquemment et improprement qualifiées de « forces électrostatiques ». Compte tenu de l'usage, nous adopterons cette terminologie.

Pour un potentiel de surface faible, l'énergie d'interaction entre deux sphères de rayon R séparées par une distance D s'écrit (équation (11)):

$$W(D) = \frac{2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}}{\kappa^2 \epsilon_0 \epsilon} = 2\pi R\epsilon\epsilon_0\psi_0^2 e^{-\kappa D} \quad (11)$$

Avec :

R : le rayon de la particule,

σ : la charge de surface des sphères,

κ : la longueur de Debye,

D : la distance séparant les particules,

ϵ : la constante diélectrique du vide,

ϵ_0 : la constante diélectrique relative du milieu,

Ψ_0 : le potentiel de surface,

Il faut noter que les ions divalents (et trivalents) ont une influence énorme sur le potentiel de surface ψ_0 . Au-delà d'une concentration de quelques millimoles, les cations divalents fixent la valeur de ψ_0 . Celle-ci devient très faible (d'amplitude inférieure à -100 mV) et totalement indépendante de la concentration en ions monovalents. A fortiori, de très faibles quantités d'ions trivalents neutralisent quasi- totalement le potentiel de surface des particules.

La théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) considère l'évolution du potentiel d'interaction W résultant de la combinaison des interactions attractives de van der Waals et des interactions répulsives de double couche en fonction de la distance D séparant deux surfaces. Les interactions attractives de Van der Waals, à la différence des interactions répulsives de double couche, sont insensibles à la force ionique du milieu.

A faible séparation, le potentiel attractif de van der Waals domine toujours par rapport à la répulsion de double couche. Suivant la charge de surface et la concentration électrolytique, différents cas se présentent :

- à forte charge de surface et faible concentration électrolytique (donc fort Ψ_0), il existe une répulsion à longue portée qui atteint un maximum. Ce maximum définit une barrière d'énergie pour une séparation donnée (courbe a),
- à concentration en électrolytes croissante, un minimum secondaire W_s de profondeur significative apparaît avant la barrière d'énergie puis le minimum d'énergie primaire, W_s , correspondant au contact (courbe b),
- quand la densité surfacique de charge diminue, la barrière énergétique est abaissée (cas de la courbe c), jusqu'à passer en dessous de la droite d'équation $W=0$ (courbe d),
- quand la charge de surface tend vers zéro, le potentiel d'interaction tend vers une interaction de van der Waals pure, les particules s'attirent quelle que soit la séparation D (courbe e).

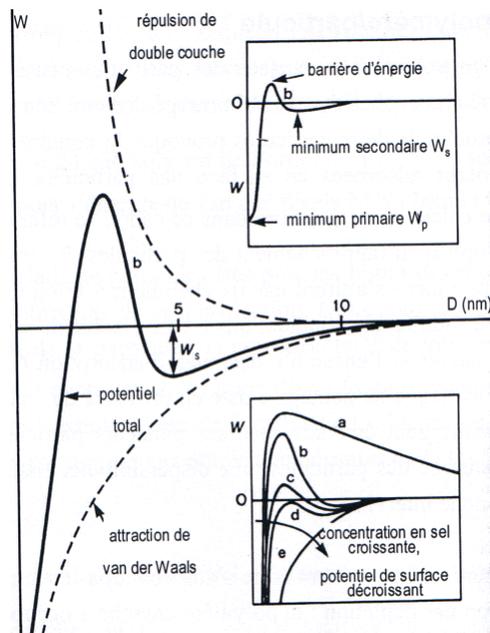


Figure 11: Relation entre la distance et l'énergie d'interaction selon la théorie de DLVO. La courbe notée répulsion de double couche caractérise une suspension stable, la courbe notée potentiel total représente une suspension coagulée et la courbe notée attraction de van der Waals caractérise une suspension floculée. Le graphique encadré en bas à droite représente l'évolution du potentiel de DLVO dans plusieurs solutions de concentration croissante en électrolyte. Les attributions des courbes sont les suivantes : a : suspension stable, b : suspension cinétiquement stable, c : suspension floculant lentement, d et e : suspension instable

Ces forces ne concernent pas les latex puisqu'ils ne sont pas chargés à l'état non stabilisé.

Les forces de solvation

Lorsque deux surfaces sont très proches, la présence du fluide dispersant ne peut plus être ignorée. Elle est à l'origine de forces dites de solvation. Celles-ci ont pour cause les variations de la densité en molécules de solvant au voisinage d'une surface lorsque deux surfaces se rapprochent. Une force répulsive supplémentaire intervient alors. Elle correspond à l'énergie requise pour rompre la structure ordonnée du solvant au voisinage de la surface et expulser ces molécules de solvant.

Il apparaît donc que les particules de latex, lorsqu'elles ne sont pas stabilisées, subissent principalement le mouvement brownien. Ainsi, elles sont fortement instables et ont tendance à s'agréger. Ce phénomène est appelé *floculation* (Figure 12).

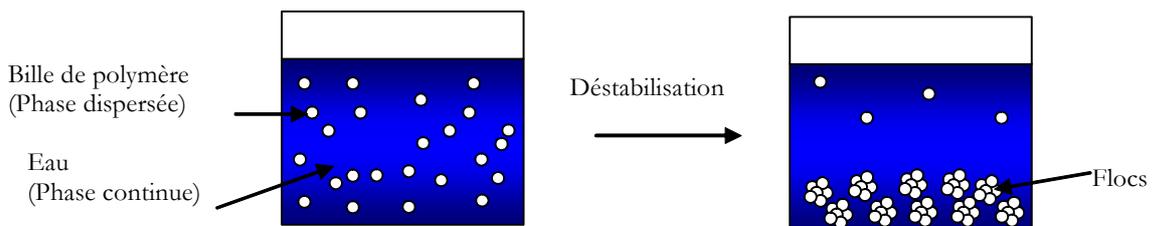


Figure 12 : Schématisation du phénomène de coagulation d'un latex

Une suspension colloïdale est dite stable si toutes les particules constituant la phase dispersée sont indépendantes et uniformément réparties dans la phase continue [43]. C'est pourquoi, pour assurer la stabilité colloïdale des latex, il est nécessaire d'introduire entre les particules des barrières énergétiques d'origine soit stérique, soit électrostatique, ou toute combinaison des deux (figure 13).

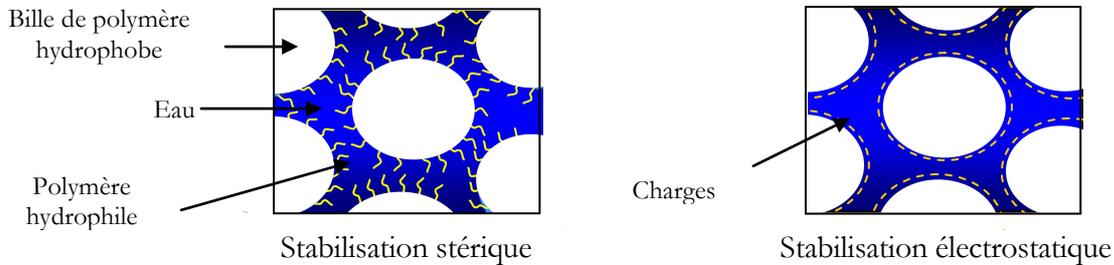


Figure 13 : Schématisation des principaux types de systèmes de stabilisation des latex

Concernant la stabilisation stérique, ce sont des polymères hydrophiles ou des tensioactifs qui jouent le rôle de barrière contre la floculation. En effet, l'attraction entre les particules résulte principalement des interactions de type Van der Waals. Si les forces répulsives générées par les barrières stériques sont supérieures aux interactions de Van der Waals il ne se produit pas de floculation. Par ailleurs, la stabilisation est d'autant plus efficace que les polymères hydrophiles confèrent à la particule hydrophobe une affinité pour le milieu aqueux environnant grâce aux forces de solvation.

Pour la stabilisation électrostatique, la stabilisation est assurée par l'introduction de charges électriques en surface des particules. Le plus souvent, ces charges proviennent de groupements sulfate SO_4^{2-} , sulfonate SO_3^- , ou carboxyliques COO^- . La force répulsive résulte alors de la présence d'une double couche électrique qui entoure la surface des particules de polymère. La répulsion se produit lorsque, sous l'action du mouvement brownien, les couches diffuses de particules se rapprochent et se recouvrent (force répulsive de double couche). Comme nous l'avons vu précédemment, l'épaisseur de cette couche répulsive est fonction de la concentration en électrolyte. Ainsi, à faible concentration et forte charge de surface, la répulsion électrostatique prédomine. La barrière de potentiel W_m à traverser est très supérieure à l'énergie issue de l'agitation thermique ($W_m \gg k_B T$). C'est pourquoi, dans ce cas la suspension est stable. Lorsque la concentration en électrolyte augmente et/ou que la charge de surface diminue, la barrière de potentiel diminue. Dans ce cas, la suspension est cinétiquement stable si la barrière de potentiel est assez grande devant $k_B T$. Dans le cas contraire, la suspension flocule lentement. Lorsque la concentration en électrolyte est telle que la barrière d'énergie vaut zéro, les particules coagulent rapidement. La suspension est alors instable.

Lorsqu'un fluide est dans un milieu continu de constante diélectrique ϵ , tel que l'eau ($\epsilon=80$), les ions présents en solution se dissocient. Par conséquent, les groupements stabilisateurs du latex « perdent » leurs contre-ions et acquièrent une charge de surface σ (figure 14). Il existe alors une densité de charge de surface $\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \rho_{\alpha} e$ qui est déduite du nombre d'espèces ioniques ρ_{α} présentes (avec ρ_{α} : nombre d'espèces ioniques, Z : charge de l'ion et e : coulomb).

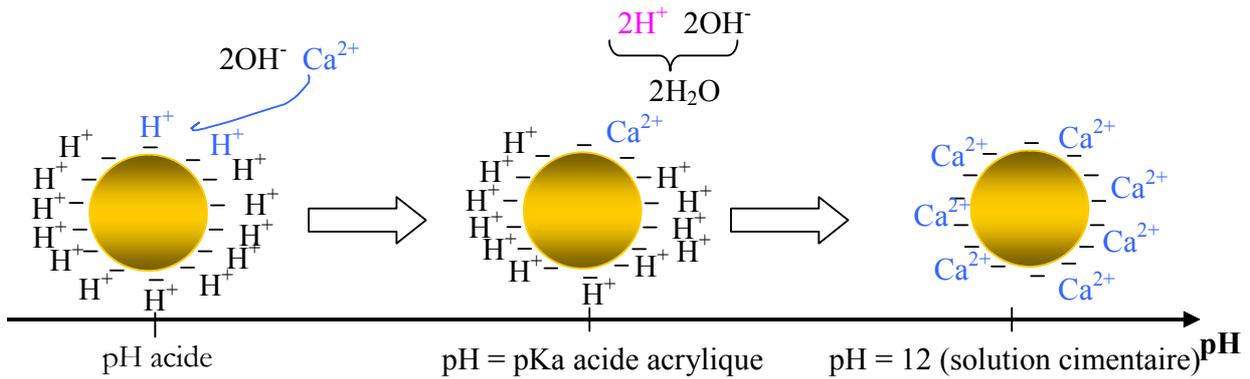


Figure 14 : Ionisation d'un latex chargé négativement dans une solution de chaux

La solution interstitielle du ciment a une force ionique très élevée, c'est pourquoi la densité de charges de surface des latex chargés devrait y être modifiée. C'est la raison pour laquelle, il est nécessaire de contrôler la stabilité colloïdale de ces latex dans ce milieu.

1.2.2 La filmification, une propriété fondamentale du latex

Les particules de latex ont la propriété de filmifier à partir d'une température donnée appelée température minimale de formation de film (TMFF) [44]. En effet, à partir de cette température, l'évaporation de l'eau a pour effet d'augmenter la concentration du latex. Ainsi, les particules se rapprochent jusqu'à atteindre leur compacité maximale. Lorsque le système est suffisamment concentré, elles se déforment progressivement et coalescent (i.e fusionnent) avec les particules adjacentes pour former un film continu de polymère (figure 15).

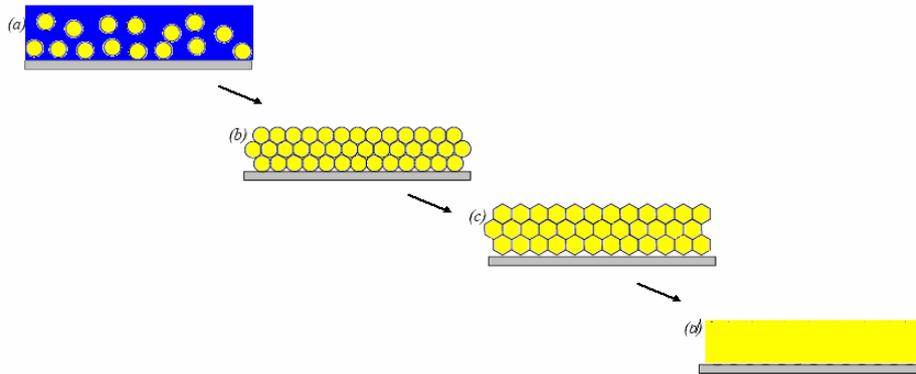


Figure 15 : Schéma de la filmification d'un latex avec (a) évaporation de l'eau, (b) compacité maximale (c) déformation des billes et (d) formation d'un film continu de polymère

Deux paramètres contrôlent la filmification du latex ; la température et le temps. En effet, la filmification ne peut avoir lieu que si les particules sont suffisamment déformables. C'est pourquoi la TMFF est proche de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère constituant le cœur du latex [45]. La T_g est la température à partir de laquelle les chaînes deviennent mobiles.

De plus, la cinétique d'évaporation de l'eau doit être suffisamment lente pour que les particules aient le temps de former un réseau compact [46]. Il a été démontré, par ailleurs, que les latex contenant des comonomères qui confèrent des propriétés hydrophiles tels que les méthyle et les acrylate d'éthyle sont plastifiés par l'eau [47, 48]. En effet, il se forme des gouttelettes d'eau dans la matrice polymérique. Ce phénomène entraîne la diminution de leur T_{MFF} en dessous de la température de fusion de l'eau. Les latex à base de polymères thermoplastiques forment un film continu lors du séchage.

1.3 Les composites ciment /latex

1.3.1 Présentation des mortiers et des exigences de leur marché

Les mortiers sont formulés à partir d'un ou plusieurs liants minéraux (chaux, ciment, plâtre, gypse) et/ou organiques (latex), de granulats (ou agrégats), d'additifs (fines) et/ou d'adjuvants [49, 50]. Ces différents mortiers se présentent principalement sous la forme de poudres (mortiers secs) à mélanger avec de l'eau pour les liants minéraux, de pâtes prêtes-à-l'emploi ou de pâte à mélanger avec du ciment pour les liants latex.

Contrairement à une idée très répandue, les applications des mortiers ne sont pas limitées à la maçonnerie si l'on définit celle-ci comme l'assemblage de manière irréversible d'objets élémentaires tels que les briques. Les mortiers sont certes utilisés pour assembler les matériaux, mais également pour égaliser ou conférer un fini régulier au mur et au sol. Ils permettent de réaliser des travaux d'isolation, de réparation et de rénovation (bâtiments, ouvrages d'art). En plus de ces fonctions, ils protègent et décorent les ouvrages (enduits d'imperméabilisation et de parement).

Les mortiers industriels les plus courants en volume en France sont les enduits monocouches devant les mortiers-colles pour la fixation des carrelages. Au-delà de ces mortiers d'usage courant, les mortiers de chape, les mortiers techniques (mortiers-colles pour la fixation du carrelage, mortiers de réparation etc.) sont répandus. On peut ajouter l'utilisation de mortiers à base de latex dans les colles à carrelage et les systèmes d'isolation thermique extérieure (ETICS de l'anglais external thermal insulation composite system). Ces différents mortiers industriels se retrouvent sur les chantiers sous trois formes ; en sacs ou en seaux pour les produits en poudre, en seaux pour les produits en pâte ou prêt-à-l'emploi dans des camions toupies comme pour les bétons sur de grands chantiers (figures 16).



Figure 16 : De gauche à droite : sac, seau, silo, camion toupie

Depuis des décennies, les formulateurs ont développé des mortiers toujours plus performants pour répondre aux exigences du marché : adhérence sur isolant de type polystyrène expansé, application en faible épaisseur, facilité et réduction des délais de mise en œuvre (monocouche, autoplâçant, durcissement rapide etc.). Les formulations sont ainsi devenues de plus en plus sophistiquées.

C'est la raison pour laquelle l'industrie des mortiers, notamment en Europe, est aujourd'hui constituée d'usines automatisées. Ces dernières ont mis au point des formulations industrielles avec contrôle permanent et certification de leurs caractéristiques. Ces formulations ont largement remplacé les mortiers traditionnels préparés sur les chantiers, sans contrôles autres que le savoir-faire du maçon. L'évaluation des caractéristiques de ces formulations est désormais définie dans des normes mises au point par les instances européennes [51-61]. Ces normes imposent notamment aux fabricants la nécessité de contrôler la rhéologie des pâtes fraîches et les propriétés des matériaux durcis. Ces nouvelles pratiques ont influencé l'organisation des chantiers vis-à-vis de l'assemblage des éléments de maçonnerie et des enduits. De plus, la composition des produits est en accord avec les standards environnementaux européens. Les principaux producteurs de mortiers sont regroupés au sein de syndicats : le SNMI (syndicat national des mortiers industriels) en France et l'EMO (european mortar organisation) en Europe.

1.3.2 La nécessité d'utiliser des latex

Pour contrôler la rhéologie de la formulation cimentaire on pourrait se contenter de contrôler l'étape de malaxage. En effet, la maniabilité de la formulation conditionne la réussite de sa mise en œuvre. Ainsi, un mélange fluide permettrait de réduire ou d'éliminer le ressuage, la ségrégation, la formation d'agrégats de ciment anhydre et autres défauts superficiels disgracieux pouvant résulter du manque de plasticité du mélange.

En réalisant une pâte de ciment pure (i.e ciment additionnée d'eau), il est possible d'augmenter la fluidité du mélange en augmentant la quantité d'eau de gâchage. Cependant, l'inconvénient d'une telle pratique est que le rapport eau/ciment nécessaire pour obtenir une pâte fluide est très supérieur au rapport eau/ciment nécessaire à l'hydratation optimale du ciment (typiquement $E/C_{\text{optimal}}=0,3$ [6]). Dans ces conditions, lorsque le matériau durcit, l'eau excédentaire s'évapore et est remplacée par des pores macroscopiques dans la matrice cimentaire. Le matériau ainsi obtenu a des performances mécaniques amoindries par rapport à un matériau contenant moins de pores. Il possède de mauvaises propriétés en flexion et une faible résistance à la rupture. Il est, par ailleurs, vulnérable aux agressions chimiques (carbonatation, corrosion) et climatiques (notamment le gel et l'humidité qui crée un encrassement biologique rapide).

Ainsi, la recherche de la qualité et de la durabilité d'une formulation passe toujours à la fois par l'amélioration de la maniabilité et par la diminution de la teneur en eau. C'est dans ce contexte contradictoire que s'est imposée l'utilisation des adjuvants. Les adjuvants sont des produits chimiques qui, ajoutés en faible quantité aux formulations (dose inférieure à 5% par rapport à la masse de ciment) orientent leurs propriétés à l'état frais, pendant la prise et le durcissement, et/ou à l'état durci.

Ainsi, certains adjuvants modifient les propriétés rhéologiques des formulations avec des teneurs en eau nettement inférieures aux formulations non adjuvantées. Ils permettent, par ailleurs, de modifier (accélérer ou de retarder) la cinétique d'hydratation (temps de prise et de durcissement) et les performances mécaniques selon les exigences du chantier. Ils sont également à l'origine d'une plus grande cohésion et d'une meilleure pompabilité de la pâte. L'utilisation d'adjuvants conduit à éliminer le ressuage et à un bon maintien de la travaillabilité (i.e le temps pendant lequel le mortier peut être réarrangé). Les mortiers obtenus sont plus durables car plus denses et moins perméables. Ils sont ainsi plus facilement utilisables et visent à éviter les pratiques inappropriées sur le chantier dues au manque de qualification de la main d'œuvre. Au final, la qualité de l'ouvrage est améliorée.

L'utilisation des adjuvants n'est pas nouvelle. En effet, les premiers brevets remontent au début du vingtième siècle [62-66]. Les latex sont utilisés comme adjuvants dans le bâtiment depuis 1924 [67]. Leur usage s'est généralisé dans les années soixante [67, 68]. De nos jours, les latex les plus utilisés dans les mortiers sont [69]:

- Les poly(acétate de vinyle) ou les copolymères d'acétate de vinyle tels que l'éthylène/acétate de vinyle,
- Le polystyrène ou les copolymères de styrène avec différents monomères acrylates tel que l'acrylate de n-butyle,
- Le poly(chlorure de vinyle) ou les copolymères de chlorure de vinyle avec des monomères tels que le chlorure de vinylidène et le propionate de vinyle,
- Les polyacrylates et leurs copolymères.

Ces latex sont utilisés car leur coût de production est faible par rapport à l'ensemble des latex existant sur le marché. Ils présentent une bonne stabilité hydrothermique. L'utilisation des latex éthylène/acétate de vinyle (EVA) est récente [68]. En effet, ils ont une meilleure résistance à l'hydrolyse que l'homopolymère d'acétate de vinyle. Ces latex sont largement employés dans les travaux de rénovation pour constituer une couche d'accrochage et de fixation pour la plupart des supports (même les supports friables et poussiéreux). Utilisés purs comme primaires et comme colle, ils peuvent servir d'agent de liaison entre les briques et le plâtre. Les colles ainsi formées sont de bonne qualité et généralement plus solides que les briques et le plâtre. Cette propriété est liée à leur énergie de surface élevée due à la présence de nombreux groupes fonctionnels polaires dans le latex [70].

Ajoutés dans les mortiers, les latex éthylène/acétate de vinyle améliorent la maniabilité de la formulation et réduisent la quantité d'eau nécessaire à maniabilité constante. Leur souplesse et leurs qualités d'adhésion améliorent les propriétés mécaniques des mortiers notamment en flexion et en adhérence et permettent de conserver ces propriétés dans un large domaine de température.

Les latex à base de copolymères acétate de vinyle/acétate versatate (EVA/VeOVa) sont également très employés. Leurs applications sont similaires à celles des latex éthylène/acétate de vinyle. Ils permettent cependant d'obtenir des performances mécaniques et une adhérence plus importantes que celles des latex éthylène/acétate de vinyle [70].

Les latex à base de copolymères ester acrylique/styrène sont moins largement utilisés que les latex précédemment cités à cause de leur coût plus important notamment. Ces latex sont utilisés pour les colles à carrelage (adhésif). Leur petite taille (de l'ordre de la centaine de nm) permet de les employer comme colles pour les substrats rugueux ou poussiéreux. De plus, lorsqu'ils sont stabilisés par des alcool gras éthoxylés et des polyacryliques, ils adhèrent aux surfaces non absorbantes [68]. Par ailleurs, leurs propriétés sont moins dépendantes de la température que les latex précédents. Ainsi, un latex rigide tel que le polystyrène aura un effet différent d'un latex plus flexible tel que l'EVA [67].

Cependant, les latex augmentent le temps au cours duquel la pâte peut être aisément mise en œuvre après le gâchage c'est-à-dire l'ouvrabilité. Cette augmentation est souvent considérée comme un effet secondaire. C'est pourquoi, un latex commercial est un produit qui permet de réaliser un compromis acceptable entre les propriétés recherchées et cet effet secondaire. Ainsi, le choix opportun d'un latex implique la connaissance physico-chimique des éléments du matériau à traiter et l'étude de la compatibilité ciment/latex à court et long terme. En effet, la compatibilité à long terme conditionne la durabilité des ouvrages ou des travaux de réparation.

1.3.3 Les problèmes liés à l'utilisation des latex

L'augmentation du temps ouvert est considéré comme un inconvénient par les formulateurs. Ainsi, quelques cas d'hydrolyse ont été observés pour les latex EVA et VeOVa. En effet, ces derniers contiennent des groupements acétate de vinyle qui peuvent s'hydrolyser en milieu alcalin.

Le produit de cette hydrolyse, l'anion acétate CH_3COO^- peut ainsi interagir avec les ions calcium issus de l'hydratation du C_3S et du C_2S pour former de l'acétate de calcium [71]. De plus, les groupes polaires tels que les groupements hydroxyles (OH) présents dans son système de stabilisation ralentissent la prise et réduisent la dureté finale des formulations [68].

Par ailleurs, les latex styrène/acrylate (SA) retardent de manière significative la prise et l'hydratation du ciment Portland [72]. Ils forment, en effet, une peau autour des grains de ciment qui nuit à la dissolution des parties anhydres. En outre, ils interagissent avec les ions calcium. Si leur système de stabilisation contient des groupes polaires tels que les groupements acides, ceux-ci auront un effet marqué sur le temps de prise [7].

Enfin, les latex acryliques ont également un effet marqué sur la prise. En effet, la présence de copolymère acrylate et d'acide acrylique est à l'origine d'une forte interaction avec le ciment. Ainsi, l'interaction entre un polyacrylate et le ciment peut être améliorée par la présence de liaisons ioniques entre les polyanions formés par hydrolyse et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formé par l'hydratation du ciment [68]. De plus, l'adsorption d'un latex acide acrylique/acrylate d'éthyle est 600% plus importante sur le ciment que celle d'un copolymère poly(acrylate d'éthyle)[73].

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles d'hydratation du ciment en présence de latex [74-77]. Ainsi, selon Ohama [78], il se forme une structure en réseau dans laquelle les hydrates du ciment et la phase polymérique interpénètrent pour former une co-matrice.

Il se produit des réactions chimiques entre les polymères et les ions présents dans la solution interstitielle du ciment et/ou la surface des grains de ciment en cours d'hydratation.

Il se forme des composites complexes qui modifient la morphologie et la composition des phases hydratées [20, 72, 79-82]. Cette co-matrice se construit en trois étapes [67, 78, 83] (figure 17) :

- **Étape 1 :**

Lors du mélange latex/ciment, les particules de latex sont dispersées uniformément dans la pâte de ciment. Il se forme progressivement un gel hydraté et la phase aqueuse se sature en hydroxyde de calcium. Par ailleurs, la surface spécifique des grains de ciment augmente à cause de l'hydratation. Les particules de latex se déposent partiellement sur les grains de ciment anhydres et sur les nouvelles surfaces formées. Il peut également y avoir formation d'une couche de silicate de calcium à la surface des agrégats siliceux. Cette couche de polymère qui recouvre les grains de ciment hydratés réduit la dissolution des phases anhydres [84].

- **Étape 2 :**

Au fur et à mesure de la consommation de l'eau par le ciment, la structure hydratée se développe. Le latex est ainsi confiné dans les pores capillaires. Alors que le ciment s'hydrate, la quantité d'eau capillaire diminue. Ce phénomène entraîne la floculation des particules de latex et la formation d'une couche continue de particules compactées sur le gel hydraté et sur les grains anhydres. A ce moment, quelques réactions chimiques se produisent entre la surface des particules des polymères réactifs tels que les esters polyacryliques et les ions Ca^{2+} , la surface des particules de portlandite, ou les surfaces siliceuses sur les agrégats [6, 67, 72, 78, 80, 85]. Ces réactions augmentent la cohésion entre les hydrates du ciment et les agrégats. Elles améliorent ainsi les propriétés du composite latex/ciment durci.

- **Étape 3 :**

La diminution de la quantité d'eau à cause de la réaction d'hydratation et par évaporation entraîne la coalescence de la couche compacte de particules.

Il se forme alors un film continu de polymère ou des membranes qui lient les hydrates du ciment entre eux et forment un réseau monolithique tridimensionnel. Dans ce réseau, la phase polymérique interpénètre dans la phase cimentaire partiellement hydratée. Ainsi, les propriétés de mortiers de ciment ordinaires sont fortement améliorées par le latex. Les microfissures qui apparaissent sous contrainte sont pontées par le film de polymère ou les membranes formées [86]. Ce phénomène prévient la propagation des fissures. Une amélioration de la résistance en traction est également observée. Cette amélioration est favorisée par l'augmentation de la quantité de polymère. Cependant, l'excès d'air entraîné cause des discontinuités dans le réseau monolithique formé. Ce facteur est nuisible à la force de la matrice. De plus, des polymères qui, en temps normal sont capables de former des films, peuvent voir leurs propriétés modifiées par d'éventuelles réactions chimiques [67].

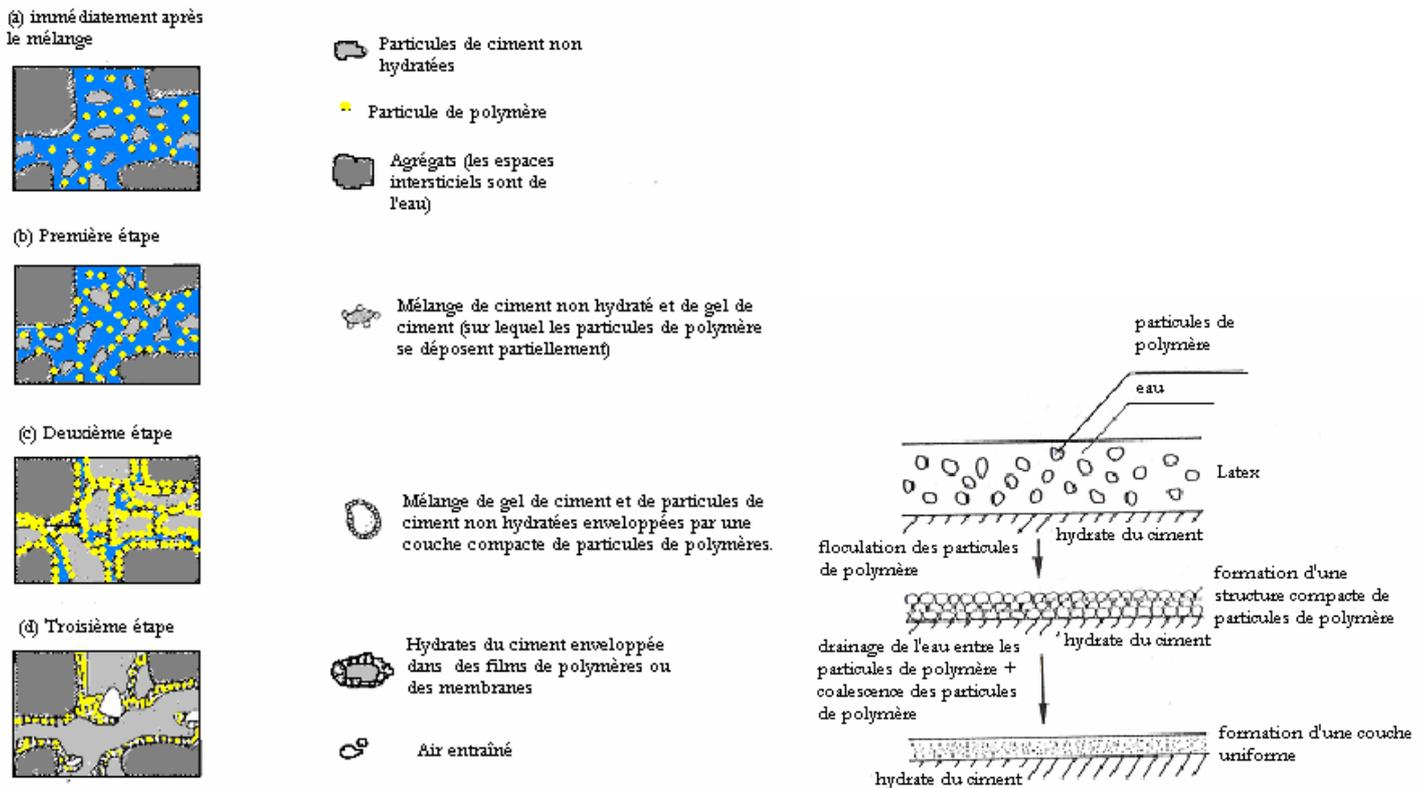


Figure 17 : Modèle simplifié de la formation de la co-matrice ciment/polymère (tiré de [67] et [78])

Cependant, jusqu'ici, les interactions latex/ciment ne sont pas bien comprises. Il existe peu de littérature qui puisse guider les formulateurs et les aider à comprendre les polymères et leur usage dans les matériaux cimentaires. Quelques études ont été menées dans ce sens, en particulier sur les phases pures du ciment notamment par Jolicoeur, Ohama, Vallée, Merlin, Pascal et Nicoleau [6, 11, 12, 78, 87, 88].

Jolicoeur a réalisé une synthèse des connaissances sur les interactions adjuvant organique/ciment [6]. Il a ainsi décrit ces interactions comme l'interaction d'un système complexe avec un autre système complexe. Il a également montré à quelle étape de l'hydratation du ciment les adjuvants étaient susceptibles d'agir et de quelle manière. Ainsi, il propose que l'interaction adjuvant/ciment soit mieux décrite par l'interaction adjuvants/hydrates. Par ailleurs, selon lui, l'interaction de beaucoup d'adjuvants avec le ciment est liée à leur affinité pour sa surface.

Ainsi, les molécules organiques contenant des groupements COO^- et SO_3^- peuvent interagir avec la surface minérale par des forces électrostatiques. Les groupes polaires (i.e OH) peuvent également interagir fortement avec les phases hydratées hautement polaires par des forces électrostatiques et des liaisons hydrogènes. Un adjuvant qui contient de façon significative des groupes hydrophobes (aliphatiques ou aromatique) interagit avec la surface en cours d'hydratation par ses groupes polaires ou ses groupes hydrophobes en fonction des groupes majoritaires. Pour une particule cumulant les fonctions hydrophobes, polaires et ioniques, l'interaction résulte de la somme des différentes interactions et pourra être favorisée par un gain entropique de la particule.

Les conséquences de ces interactions sur les propriétés de surface du ciment sont une modification de ces dernières. C'est la raison pour laquelle l'interaction entre la surface en cours d'hydratation et la solution est modifiée. Ainsi, les tensioactifs et les polymères anioniques confèrent une charge électrique négative à la surface (c'est-à-dire un potentiel zéta négatif). Cela induit une répulsion entre les particules de ciment voisines et disperse la pâte. La même répulsion est observée par l'effet stérique de polymères de forte masse molaire adsorbés sur la surface du ciment. L'importance de l'effet (électrostatique ou stérique) dépend de la nature chimique du polymère et sa masse molaire. Les différents types d'assemblages sont représentés sur la figure 18.

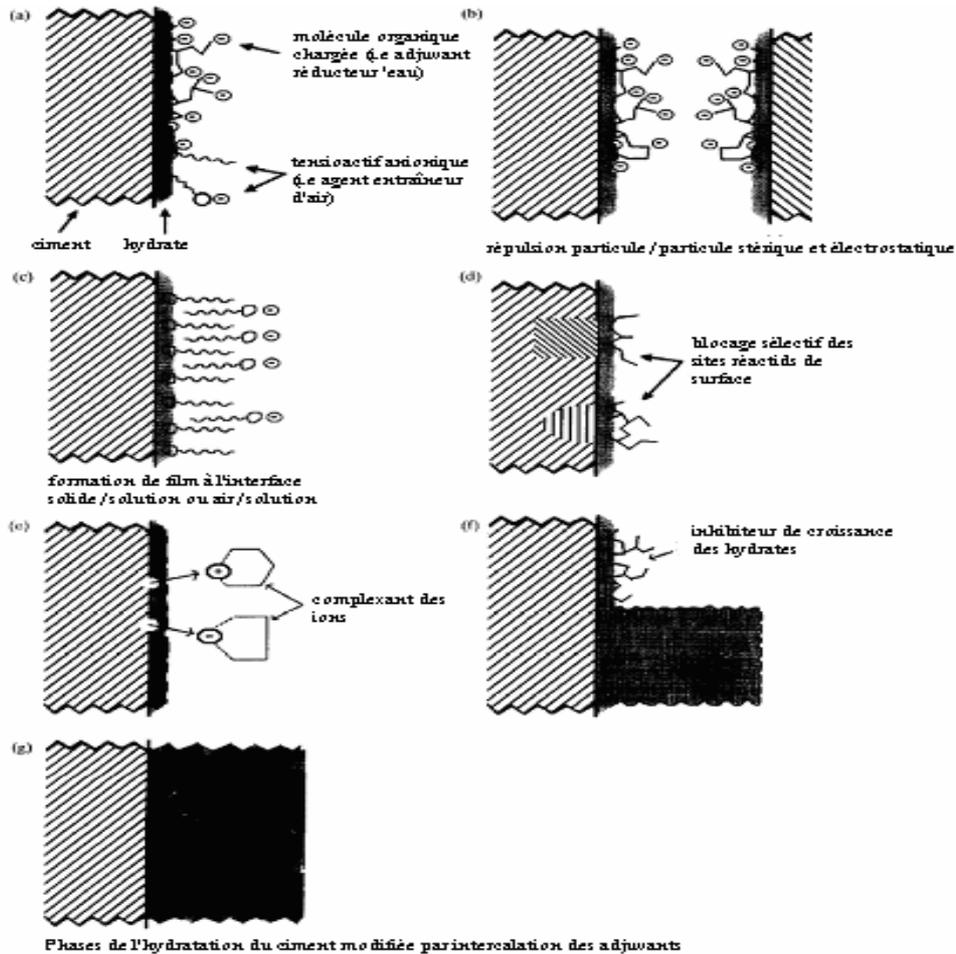


Figure 18 : Illustration schématique des différents effets physico-chimiques qui peuvent exister lors de l'interaction des adjuvants avec les particules de ciment à l'interface (interphase) avec la solution interstitielle. La surface des particules est montrée avec une couche d'hydrate et décrit la situation qui se produit peu après le contact du ciment avec l'eau. (a) adsorption des molécules organiques à l'interface ciment/ solution, (b) répulsion particule/particule due aux forces électrostatiques (répulsion entre les charges) et les forces stériques, (c) organisation moléculaire en couche (film) résultant de l'adsorption du surfactant à l'interface solide/solution, (d) adsorption préférentielle des adjuvants organiques sur des sites spécifiques, (e) complexation et solubilisation des espèces ioniques, (f) nucléation des cristaux d'hydrate et inhibition de la croissance par adsorption des adjuvants organiques, (g) intercalation des adjuvants dans les hydrates du ciment avec altération structurale (tiré de [6]).

Cette étude a permis de mieux appréhender les interactions polymère/ciment. Cependant, les systèmes étudiés n'étant pas des latex, elle ne permet pas de prendre en compte la particularité de ceux-ci (i.e le fait que le latex soit un colloïde et qu'il ait une partie hydrophile et une partie hydrophobe).

Ohama, a résumé le savoir concernant l'usage des adjuvants polymères, et en particulier des latex, dans les mortiers et les bétons [78]. Il a ainsi recensé les adjuvants polymères les plus utilisés et les caractéristiques d'un bon adjuvant. Par ailleurs, quelques données sur les réactions chimiques pouvant se produire entre ces adjuvants et le milieu cimentaire ont été relevées. Ainsi, des réactions de complexation entre les esters polyacryliques et les ions calcium de la solution cimentaire peuvent se produire. Ces réactions améliorent les propriétés mécaniques du mortier durci. Selon Ohama, les latex préviennent la propagation des microfissures puisque ces dernières sont pontées par le film de polymère formé. Des exemples de pontages ont d'ailleurs été visualisés par microscopie électronique à balayage pour des mortiers adjuvantés de latex EVA et de latex à base d'ester acrylique. Cet effet augmente avec le ratio polymère/ciment. De plus, ce pontage augmente l'imperméabilité du matériau, sa résistance à l'humidité, sa perméabilité à l'air, sa résistance chimique et sa résistance au gel/dégel. Cependant, l'excès d'air entraîné et les inclusions de polymère causent des discontinuités dans le réseau monolithique dont la résistance en compression est réduite dans le cas des mortiers. Cette étude a permis d'offrir une vue d'ensemble sur les composites ciment/latex, en particulier sur leurs propriétés mécaniques. Elle n'offre cependant pas d'informations détaillées sur les interactions latex/ciment.

Franck Vallée a étudié la durabilité des composites polymère/ciment [87]. Il a montré que l'interaction ciment/polymère est intimement liée à la nature des phases en présence. Par ailleurs, il a prouvé pour les latex qu'il a utilisés, que la saponification des polymères qui existe au sein du composite est suffisamment faible pour qu'elle n'explique pas la rigidification du matériau. Il a également observé une forte influence des agents de coalescence du latex sur la perméabilité de la couche de latex. Ces agents plastifient initialement le système et s'évaporent lentement au cours du temps. Ils favorisent initialement le développement de la phase organique au détriment de la phase minérale. Les agents les plus hydrophobes s'adsorbent sur le ciment et provoquent un retard à l'hydratation. L'hypothèse d'une influence possible du mode d'adsorption de la molécule organique et de la géométrie du système adsorbât/ciment sur l'hydratation a également été émise. Ainsi, une molécule qui contient plusieurs fonctions polaires est susceptible d'avoir chacune de ses fonctions qui constitue un point d'attache sur le grain de ciment. Dans ce cas, elle s'étale à plat sur le grain de ciment. A l'inverse, les tensioactifs non ioniques n'ont qu'une influence limitée sur l'hydratation du fait de leur adsorption perpendiculaire au grain. L'une des perspectives majeures de sa thèse a été de s'interroger sur la relation entre la nature des interactions ciment/latex et la nature du système de stabilisation du latex. Cette thèse a permis de définir les axes vers lesquels s'engager pour étudier l'interaction latex/ciment. Ses résultats ont été le point de départ du CEReM (consortium d'étude et de recherche sur les mortiers). Ce consortium regroupe une majorité de producteurs de matière première (ciment, polymère, charges notamment), des formulateurs et des laboratoires universitaires dans le but de mettre en commun un socle de connaissances fondamentales sur les ciments et leurs interactions avec les polymères.

Dans le cadre de CEReM, Fabrice Merlin a étudié le début de l'hydratation des enduits à l'aide de mélanges modèles constitués de phases pures (C_3S , monosulfate, ettringite, portlandite et gypse) et de latex méthacrylate de méthyle, acrylate de butyle et acide méthacrylique [31]. Il a montré que les tensioactifs non ioniques à base de polyéthoxy n'ont aucune interaction avec les phases cimentaires silicates et aluminates.

Les latex acrylates stabilisés par des groupes COO⁻ qu'il a utilisés ont une affinité très forte pour le C₃S au début de son hydratation et pour la portlandite. Cette affinité diminue en présence de sulfate à cause de la diminution du potentiel zéta ζ de la surface minérale. Par ailleurs, ces latex ont une affinité relativement faible pour le gypse. La majorité du latex est adsorbée au bout d'environ 20 min. La présence de sulfate ne semble pas perturber cette cinétique.

L'un des résultats majeurs de son étude a été de montrer que le rapport polymère /ciment (P/C) a une influence sur le temps de prise (mesuré par microcalorimétrie isotherme). En effet, le retard observé avec le latex est lié au taux de recouvrement des grains par le latex. Lorsqu'il est maximal le retard n'évolue plus et la prise a lieu en environ 15h. Un autre résultat important a été de montrer que le retard n'est pas infini à saturation maximale, ce qui prouve que la couche de latex est perméable aux ions calcium, silicates et à l'eau (qui sont nécessaires à la prise). Cette étude a permis de mettre en évidence la relation entre l'affinité du latex et le retard de prise des phases pures. Elle a proposé un modèle liant le retard de prise au taux de recouvrement du minéral par le latex. Cependant, elle ne s'est intéressée qu'aux phases pures. C'est la raison pour laquelle l'interaction de ces phases pures, entre-elles, dans le ciment et l'incidence de cette interaction sur l'interaction latex/ciment n'a pas été abordée.

Serge Pascal a réalisé une étude mécanique du composite mortier/ polymère [11]. Il a montré que, du point de vue de l'hydratation, le polymère intervient dans l'hydratation du ciment en augmentant le temps de prise par un ralentissement de la cinétique d'hydratation (mesurée par conductimétrie). Il a expliqué ce ralentissement par l'adsorption probable de particules de latex à la surface des grains de ciment qui inhiberait un peu la réaction d'hydratation. Il a, par ailleurs, montré que la composition du mortier et des composites mortier/polymère (mesurée par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X) est identique pour les polymères utilisés aux concentrations auxquelles il a travaillé. Il a, en effet, retrouvé les mêmes espèces cristallines dans chaque matériau. Les spectres infrarouges des composites mortier/polymère se différencient seulement des mortiers par le pic du latex. Il ne semble donc pas y avoir d'interaction chimique entre les espèces minérales et les molécules organiques qui pourraient conduire à la formation de nouveaux composés pour les systèmes qu'il a utilisés.

L'un des apports majeurs de la thèse de Serge Pascal a été l'observation du polymère dans le composite par attaque du minéral par l'acide chlorhydrique. Ces observations ont montré que le latex filmifie en se mélangeant à la fumée de silice. Il a également observé que le latex doit être intimement lié aux hydrates puisqu'il a trouvé des espèces minérales dans les fibrilles de taille inférieure au micron. Par cette méthode, il a pu déterminer la quantité de polymère nécessaire à la formation d'une comatrice polymère/minéral et le seuil de percolation de cette comatrice. Il a également relié la formation de cette comatrice à une amélioration de la résistance mécanique en traction.

Selon lui, la diminution de la cinétique d'hydratation a une influence sur l'établissement des propriétés mécaniques du matériau (évolution de la résistance mécanique en compression à 28 jours avec le latex). Cependant cette hydratation ne semble pas être bloquée puisqu'il a observé une évolution de la résistance mécanique en flexion trois points pour les fortes teneurs en polymères.

Luc Nicoleau a étudié les interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment en cours d'hydratation [88]. Il a montré que tous les latex utilisés (latex styrène-butadiène stabilisés par des fonctions polycarboxylates et latex styrène-butadiène stabilisé par des fonctions polyacrylamide) modifient la réactivité du ciment sauf le latex polyacétate de vinyle stabilisé par de l'alcool polyvinylique et le latex styrène-butadiène stabilisé par des fonctions polyacrylamides à faible densité de stabilisant. Les effets de ces latex sur l'hydratation sont dus à l'adsorption des billes de latex sur le ciment. En fonction de sa rapidité et de l'affinité du latex pour le silicate tricalcique, les répercussions sur l'hydratation sont différentes.

Ainsi, l'effet majeur des polycarboxylates est de ralentir fortement la dissolution du C_3S et de diminuer la vitesse de croissance des C-S-H. Ces phénomènes bloquent l'hydratation. Les latex polyacrylamide influent moins sur la réactivité. Ils recouvrent le C_3S et offrent une surface favorable à l'apparition de germes de C-S-H. Le latex polyvinylique a une influence modeste sur l'hydratation. Il s'adsorbe de façon tardive sur les silicates et ralentit fortement la dissolution. La surface de ce latex est cependant favorable à la croissance des C-S-H.

D'un point de vue mécanique, le latex a pour effet de rendre le réseau moins résistant que dans une pâte de ciment pure, sauf pour les polycarboxylates. Ce travail a permis une avancée considérable dans la compréhension des interactions latex/ciment du point de vue de l'hydratation et des propriétés mécaniques. Il n'a cependant pas étudié les modifications structurales du latex dans le milieu cimentaire afin de déterminer leur influence sur la modification de l'avancement de la réaction d'hydratation et les propriétés rhéologiques.

C'est donc dans cette optique qu'a été menée ma thèse. Son objectif est, en effet, de déterminer la relation entre l'interaction latex/ciment et l'hydratation du ciment, ainsi que l'influence de l'interaction latex/ciment sur les propriétés mécaniques du composite ciment/latex.

L'essentiel

Le ciment est constitué d'un mélange d'oxydes. Lorsqu'il est au contact de l'eau, ces différents oxydes s'hydratent avec des cinétiques différentes pour former au bout de quelques heures un matériau cohésif. Ces différentes cinétiques sont à l'origine du maintien de la maniabilité pendant les premières heures de l'hydratation, de la prise puis du durcissement d'une pâte de ciment. L'hydratation est un processus exothermique qui se fait par dissolution des ions dans la solution interstitielle et précipitation des hydrates à partir d'une certaine concentration différente pour chaque hydrate. L'hydrate majoritaire est le silicate de calcium hydraté (C-S-H). Ce n'est pas un composé défini. Il joue un rôle prépondérant dans le développement de la résistance du ciment. Ses propriétés de surface complexes varient en fonction de la concentration ionique du milieu environnant.

Le latex est un ensemble de particules de polymère hydrophobe en suspension dans l'eau. Sa stabilité colloïdale est assurée soit par des charges (stabilisation électrostatique), soit par des polymères hydrophiles (stabilisation stérique) ou par un mélange des deux (stabilisation « électrostérique »). Le latex a la particularité de filmifier lorsque la température augmente et que la quantité d'eau diminue.

L'usage du latex dans l'industrie des mortiers s'est imposé à cause des améliorations importantes qu'il apporte aux formulations (meilleure cohésion et plus grande maniabilité de la pâte fraîche, augmentation de l'adhérence sur les supports et obtention de matériaux plus durables car plus denses et moins perméables). Le latex est à l'origine d'un effet non recherché : l'augmentation du temps ouvert. Plusieurs études ont été menées dans ce domaine par Jolicoeur, Vallée, Merlin, Pascal et Nicoleau notamment. Elles ont montré qu'il se produit des réactions chimiques entre le polymère et les ions de la solution interstitielle du ciment. Le latex s'adsorbe à la surface du ciment. En fonction des latex, une corrélation entre le retard d'hydratation et le taux de recouvrement des latex par le ciment a été démontrée. La comatrice ciment/latex a pu être observée. Le mécanisme conduisant au retard d'hydratation dépend du type de latex. Il a pu être expliqué pour certains latex. Ces derniers peuvent soit bloquer l'hydratation par une inhibition de la dissolution et de la précipitation, soit la ralentir en bloquant la dissolution. Par ailleurs, certains latex servent de surface de croissance supplémentaire aux hydrates.

L'objectif de la thèse est de déterminer la relation entre l'interaction latex/ciment et l'influence du latex sur l'hydratation du ciment et ses propriétés rhéologiques.

Chapitre 2 Présentation des systèmes minéraux et latex étudiés

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques physico-chimiques des systèmes minéraux et des latex étudiés. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à la caractérisation chimique des latex. Cette caractérisation détaillée est un préalable nécessaire à l'étude réalisée dans le chapitre 4 pour la détermination du type d'interaction latex/ciment à l'échelle moléculaire.

2.1 Présentation des matériaux minéraux : de la phase pure au système réel

Deux systèmes minéraux ont été étudiés : le silicate tricalcique (C_3S) et le ciment gris CEM I 42,5R sans C_3A . Ces deux systèmes minéraux constituent respectivement la phase pure majoritaire du ciment et un système réel du ciment.

2.1.1 Le C_3S , la phase pure majoritaire du ciment

Le C_3S est la phase majoritaire du ciment. Il représente en effet environ 50 à 70% de la masse totale de ce dernier. Son hydratation conduit, entre autre, à la formation du CSH qui joue un rôle important dans l'avancement de la réaction d'hydratation du ciment et dans sa prise. C'est pourquoi, l'utilisation de cette phase pure du ciment pour connaître l'influence du latex sur l'avancement de la réaction d'hydratation et la prise du ciment est importante. Le C_3S a été synthétisé et gracieusement fourni par le Centre Technique de Guerville du groupe Italcementi. Ses caractéristiques physico-chimiques se trouvent dans le tableau 1.

Quantité libre de chaux	Densité (g/cm ³)	Surface Blaine (cm ² /g)	Composition chimique					
			C_3S	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O
1,21%	3,14	4040	99%	<0,1 wt%	<0,1 wt%	<0,1 wt%	<0,1 wt%	<0,1 wt%

Tableau 1 : Caractéristiques chimiques du silicate tricalcique.

2.1.2 Le ciment gris

Lors de l'hydratation du ciment, les différentes phases pures en cours d'hydratation interagissent pour conduire au développement des résistances et à la prise. C'est pourquoi, l'étude de la phase pure majoritaire du ciment n'est pas suffisante [89]. Il convient d'étudier également le système réel constitué des différentes phases pures c'est-à-dire le ciment. Le ciment étudié est un ciment gris CEM I 42.5 R. Ce type de ciment est généralement utilisé dans les mortiers modifiés par les polymères [90]. Selon les marquages CE et NF, la dénomination CEM I signifie que ce ciment est un ciment Portland. Elle signifie également que le ciment contient au moins 95 wt% de clinker et 5 wt% d'adjuvants minéraux (gypse). 42,5 est la résistance caractéristique minimum en compression à 28 jours (en MPa) [91]. R signifie que la prise du ciment est rapide.

Ce ciment ne contient pas de C_3A . En effet, selon Burger, la présence de C_3A peut-être la cause de problèmes d'incompatibilité avec les adjuvants polymères [92]. Les ions aluminates proviennent uniquement du C_4AF . Par ailleurs, ce ciment provient de Trieste en Italie. Il est gracieusement fourni par le groupe Italcementi (France). L'image en microscopie optique des grains de ciment (figure 19), la distribution granulométrique (figure 20) ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques recensées dans le tableau 2 sont reportées ci-dessous.

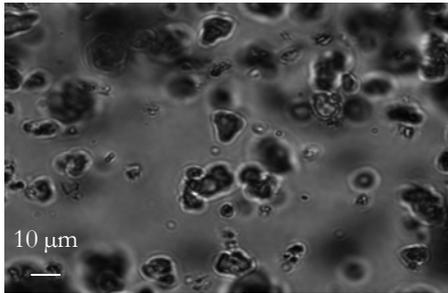


Figure 19 : Grains de ciment observés par microscopie optique. On observe la polydispersité et la forme des grains.

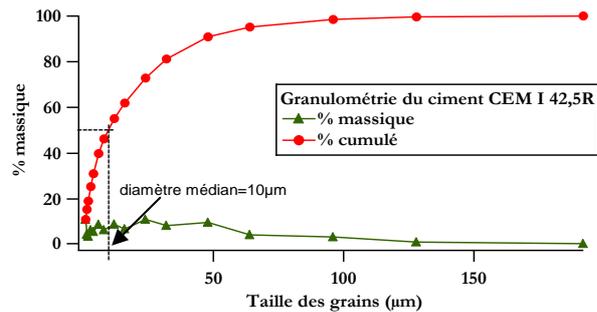


Figure 20 : Distribution granulométrique du ciment CEM I 42,5R. On observe que le diamètre médian de la distribution de grains est à 10µm.

Composition de phase (fluorescence X) (wt%)		% de phase pure	
C_2S	20,2	SiO_2	21,16
C_3S	56,2	Al_2O_3	3,41
C_3A	0	Fe_2O_3	5,37
C_4AF	16,2	TiO_2	0,19
		MnO	0,09
équivalent SO_3 (XRD) (wt%)		CaO	63,64
Gypse	0,2	MgO	1,84
Anhydrite	3,6	K_2O	0,51
équivalent SO_3 (DSC) (wt%)		P_2O_5	0,04
Gypse	0,05	SrO	0,03
Anhydrite	0,66	Na_2O	0,31
Diamètre médian (µm)	10	Na_2O équivalent total	0,65
Surface Blaine (m^2/g)	0,36	Perte au feu (wt%)	1,19
Masse volumique réelle (sans air) (g/cm^3)	3,2	Masse volumique apparente (g/cm^3)	1

Tableau 2 : Caractéristiques chimiques du ciment CEM I 42,5R

La structure chimique d'une pâte de ciment pure a été déterminée par spectroscopie infrarouge. Le spectre et le tableau recensant les attributions des pics sont recensés respectivement sur la figure 21 et dans le tableau 3.

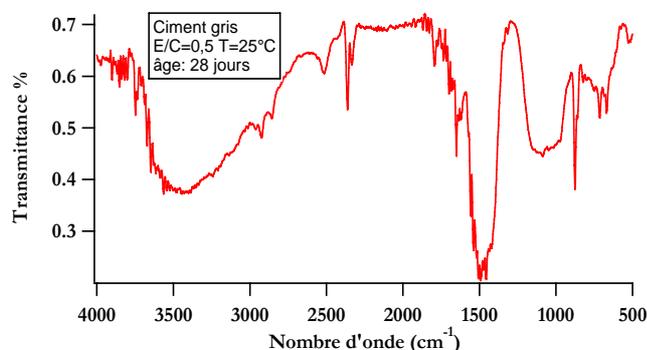


Figure 21 : Spectre infrarouge d'une pâte de ciment après 28 jours d'hydratation

Position du pic (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Composé associé
3700-3000	H ₂ O, OH, liaisons hydrogènes	hydrate hexagonal portlandite, gypse
2966	OH, H ₂ O	
2927	C-O	CaCO ₃ (Calcite)
2858	C-O	CaCO ₃ (Calcite)
2515	C-O	CaCO ₃ (Calcite)
1796	C-O	CaCO ₃ (Calcite)
1650	H ₂ O	gypse
1632	H ₂ O, OH	Gypse, portlandite
1598-1324	H ₂ O, OH	portlandite
1284-912	SO ₄ , Si-O	C-S-H, gypse, ettringite
876	C-O	CaCO ₃ (Calcite)
713	C-O	CaCO ₃ (Calcite)
671	S-O	Gypse

Tableau 3 : Attribution des bandes infrarouges d'une pâte de ciment à E/C=0,5 (âge : 28 jours) [93-95]

2.2 Présentation des latex : caractérisation chimique à l'échelle moléculaire

Quatre familles de latex ont été étudiées : deux latex terpolymères polyvinyliques chargés et non chargés, trois latex acryliques chargés non ultrafiltrés, deux latex copolymères polyvinyliques et deux latex acryliques chargés ultrafiltrés. Ces familles sont constituées de latex de laboratoire à l'exception de la dernière famille qui est constituée de latex commerciaux. Les deux latex copolymères polyvinyliques sont les latex commerciaux. La différence entre les latex commerciaux et les latex de laboratoire réside dans le fait que les latex commerciaux peuvent contenir des adjuvants supplémentaires afin de les stabiliser à l'inverse des latex de laboratoire.

Nous avons donc choisi d'étudier les latex par complexité du système de stabilisation croissante puis de se rapprocher des cas réels en étudiant l'influence de latex couramment utilisés dans les mortiers. Les latex de laboratoire sont utilisés pour connaître l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur l'hydratation du ciment tandis que les latex commerciaux nous permettront de savoir quelle est l'influence sur l'hydratation des latex couramment utilisés dans les mortiers. Ainsi, les latex terpolymères polyvinyliques chargés et non chargés sont étudiés pour déterminer l'influence des fonctions carboxylates du système de stabilisation sur l'hydratation du ciment et l'interaction latex/ciment. Les latex acryliques chargés non ultrafiltrés permettent de déterminer l'influence de la densité de charge des fonctions carboxylates, des fonctions sulfonates et sulfates sur ces hydratation et interaction. Les latex acryliques chargés ultrafiltrés permettent d'étudier l'influence des molécules hydrosolubles présentes dans la phase aqueuse du latex sur cette interaction.

Les latex sont caractérisés par RMN ^1H et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le solvant utilisé pour la RMN ^1H est un mélange de chloroforme et d'acide acétique deutérés (3 :1). L'utilisation d'acide acétique deutéré, permet de déplacer les signaux provenant de protons échangeables (groupes OH de l'eau, alcool et acides) au-delà de 8 ppm. Ainsi, les spectres des latex ne sont pas masqués par ces pics. De plus, avec ce mélange de solvants hydrophiles et hydrophobes, il est possible d'obtenir un mélange homogène lorsqu'on y ajoute le latex. Le chloroforme est, en effet, un bon solvant pour le cœur hydrophobe du latex et l'acide acétique est un bon solvant pour le système de stabilisation puisqu'il est miscible à l'eau. Cependant, le système de stabilisation représente en moyenne moins de 10% de la quantité totale de solide présente dans le latex. C'est la raison pour laquelle il n'est pas visible par RMN ^1H . De même, la sensibilité du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé ne permet pas toujours de déceler ces concentrations. En effet, l'élargissement des pics qui en résulte rend leur détection plus difficile. En revanche, ces deux techniques (RMN ^1H et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) permettent de caractériser le cœur des latex. Les molécules hydrosolubles présentes dans la phase aqueuse du latex sont également caractérisées. Leur structure chimique est comparée à celle des polymères et les tensioactifs utilisés au cours de la synthèse du latex pour constituer son système de stabilisation

Les latex ont également été caractérisés par diffusion simple de lumière et par DSC (calorimétrie différentielle à balayage de l'anglais differential scanning calorimetry). La diffusion simple de la lumière permet de déterminer la distribution granulométrique des latex tandis que la DSC permet de mesurer la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. Cette température est la température à partir de laquelle les chaînes de polymère deviennent mobiles.

Les polymères servant à la stabilisation des latex ont été caractérisés, en plus de la RMN ^1H et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, par chromatographie d'exclusion stérique afin de déterminer leur masse molaire moyenne. L'eau deutérée est utilisée comme solvant de la RMN ^1H .

2.2.1 Les latex terpolymères polyvinyliques chargés et non chargés

Les latex terpolymères polyvinyliques (EVA/VeOVA) chargés et non chargés se différencient par leur système de stabilisation. C'est la raison pour laquelle, ce deux latex nous permettent d'étudier l'influence des fonctions carboxyliques sur l'hydratation du ciment. Nous distinguons ainsi, le latex EVA/VeOVA stabilisé par de l'alcool polyvinylique (stabilisation stérique) et le latex EVA/VeOVA stabilisé, en plus de l'alcool polyvinylique, par des charges COO^- provenant de l'acide acrylique (stabilisation électrostérique). Dans la suite de la thèse le latex stabilisé de manière stérique sera dénommé EVA/VeOVA non chargé tandis que le latex stabilisé de manière électrostérique sera dénommé EVA/VeOVA chargé. Ces deux latex font respectivement 236 et 450 nm de diamètre médian. Ils sont constitués d'un cœur en terpolymère 70% acétate de vinyle (Va)/ 18% acétate versatate (VeoVa10)/ 12% éthylène (E).

L'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation est un mélange de plusieurs alcools polyvinyliques disponibles dans le commerce de faible masse molaire et d'environ 86% de degré d'hydrolyse.

Pour des raisons de confidentialité la source et la composition exacte de ce mélange n'ont pas été divulguées par le fournisseur. L'acide acrylique et l'alcool polyvinylique sont incorporés durant la polymérisation. Sous les conditions particulières utilisées lors de la synthèse du latex, la structure et la composition de l'alcool polyvinylique et l'acide acrylique sont radicalement modifiées par leur greffage sur le coeur du latex¹. En effet, le latex est synthétisé par polymérisation radicalaire en émulsion. Au cours de celle-ci le radical éthylène généré par la polymérisation se greffe à l'alcool polyvinylique [96].

Cet alcool polyvinylique greffé au latex a ainsi une structure chimique différente de l'alcool polyvinylique utilisé avant la polymérisation. De la même façon, l'alcool polyvinylique libre dans le sérum du latex est modifié par cette synthèse. L'acide acrylique polymérise avec le styrène, l'acétate versatate et l'éthylène. Il est réparti entre le coeur du latex et sa surface où il se trouve sous forme polymérisée. On le retrouve préférentiellement en bouts de chaînes, plus particulièrement à la surface des particules au contact de la phase aqueuse. Il apporte ainsi des charges COO^- qui contribuent à la stabilisation du latex. Ceci explique comment sa structure est fortement modifiée par la synthèse du latex. Il se forme également dans la phase aqueuse des oligomères de polyacide acrylique et/ou des copolymères acide acrylique/acétate de vinyle et peut être l'acétate versatate et l'éthylène. La répartition de l'acide acrylique entre le coeur du latex, sa surface et les molécules solubles du sérum est fortement influencée par le pH pendant la polymérisation mais également les comonomères et l'initiateur utilisés lors de la synthèse notamment.

Le monomère VeoVa a une solubilité très faible dans l'eau. A l'inverse, le monomère acétate de vinyle a une solubilité relativement élevée dans l'eau (La solubilité à 20°C de l'acétate de vinyle dans l'eau est égale à 2,3 % en masse). C'est pourquoi, lors de la polymérisation en émulsion des copolymères VeoVa/ acétate de vinyle, les bouts de chaînes sont relativement plus riches en acétate de vinyle que la composition moyenne du copolymère [97]. Ces latex sont synthétisés et gracieusement fournis par le groupe Wacker (Allemagne). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le tableau 4.

¹ Extrait d'une conversation privée avec Thomas Bastelberger (manager R&D, groupe Wacker)

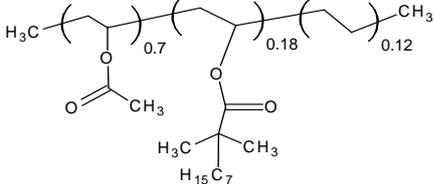
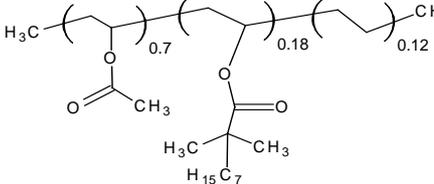
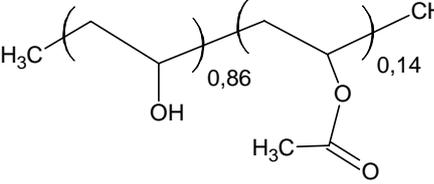
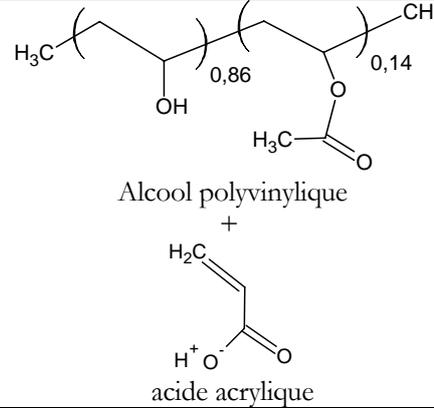
	Latex EVA/VeOVa non chargé 	Latex EVA/VeOVa chargé 
Nature chimique du cœur	70% acétate de vinyle/ 18% l'acétate versatate / 12% éthylène (Vac/VeoVa10/E)	70% acétate de vinyle/ 18% l'acétate versatate / 12% éthylène (Vac/VeoVa10/E)
Formule chimique du cœur		
Système de stabilisation	Alcool polyvinylique	Alcool polyvinylique + acide acrylique
Formule chimique du système de stabilisation		
Quantité de système de stabilisation contenue dans le latex	10% PVOH / phase solide du latex	10% PVOH/ phase solide du latex + 0,9% acide acrylique/ phase solide du latex
Degré d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique	86 mole%	86 mole%
Diamètre médian (nm)	236	450
Indice de polydispersité	1	1
Extrait sec	55%	55%
Tg (°C)	12,5°C	12,5°C
pH	4,43	4,51

Tableau 4 : Caractéristiques chimiques des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé.

Ces latex et les molécules présentes dans la phase aqueuse du latex sont caractérisés par RMN ^1H et par spectroscopie infrarouge. Ces molécules sont comparées aux polymères utilisés lors de la synthèse du latex pour sa stabilisation.

Les figures 22 à 24 et les tableaux 5 et 6 recensent les spectres et l'attribution des pics des latex, tandis que les figures 25 à 28 et les tableaux 8 et 9 concernent les molécules présentes dans la phase aqueuse et les polymères utilisés pour la stabilisation de ces latex.

Caractérisation chimique des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé

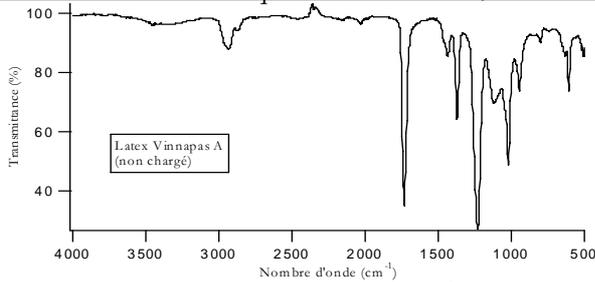


Figure 22 : Spectre infrarouge du latex EVA/VeOVa non chargé

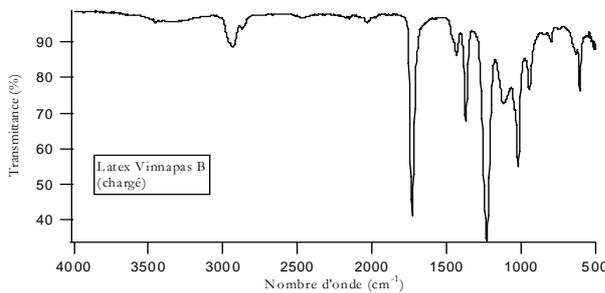


Figure 23 : Spectre infrarouge du latex EVA/VeOVa chargé

Position du pic (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Polymère associé
3608-3180	OH	PVOH
2940	CH ₂ , CH ₃	éthylène
2870	CH ₂ , CH ₃	éthylène
1730	C=O	Acétate de vinyle
1434	CH ₂ , CH ₃	éthylène
1368	C-O	éthylène
1230	C-O	Acétate de vinyle
1118	C-O, OH	Acétate versate PVOH
1020	C-O, CH ₃	Acétate de vinyle
946	C-C du COOCH	Acétate de vinyle
852	CO ₃ ²⁻	Acétate versate
800	CH ₂	éthylène
630	OCO	Acétate de vinyle PVOH
606	C-O du COOCH ₃	Acétate de vinyle PVOH

Tableau 5 : Attribution des pics infrarouges des latex EVA/VeOVa [98]

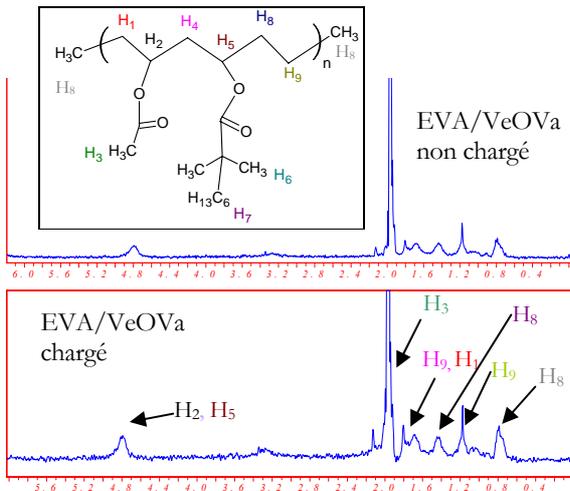


Figure 24 : Spectre RMN ¹H des latex EVA/VeOVa)

Position du pic (ppm)	Groupe chimique	Polymère associé
4,9	CH	Acétate de vinyle Acétate versate
2,1	CH ₃ COO-	Acétate de vinyle Acétate versate
1,7-1,9	CH ₂	Acétate de vinyle Acétate de versate
1,4	CH ₂	Ethylène
1,3	CH ₂	Ethylène
0,9	CH ₃	Bouts de chaînes, initiateur, démoussant

Tableau 6 : Attribution des pics de RMN ¹H des latex EVA/VeOVa [99]

Les figures 22 et 23 sont identiques, de même que les deux spectres de la figure 24. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la sensibilité de la RMN ¹H et de notre spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ne permet pas de distinguer le système de stabilisation des deux latex.

Ce dernier représente 10% par rapport à la phase solide du latex EVA/VeOVa non chargé tandis que le système de stabilisation du latex EVA/VeOVa chargé représente 10% par rapport à la phase solide du latex pour l'alcool polyvinylique et 0,9% pour l'acide acrylique.

Le surnageant obtenu après la sédimentation complète du latex par ultracentrifugation est également caractérisé par RMN ¹H. Sa structure chimique est ensuite comparée avec celle du polymère majoritaire constituant le système de stabilisation.

Caractérisation chimique des molécules hydrosolubles issues de la centrifugation des latex

Les figures 25 et 26 montrent que les mêmes types de molécules hydrosolubles se retrouvent dans la phase aqueuse des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé.

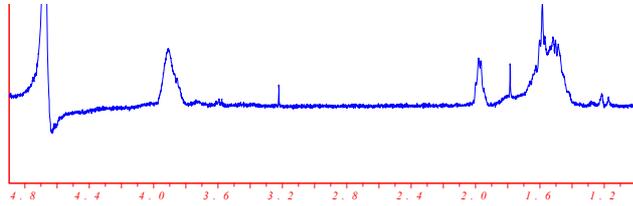


Figure 25 : Spectre RMN ¹H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex EVA/VeOVa non chargé

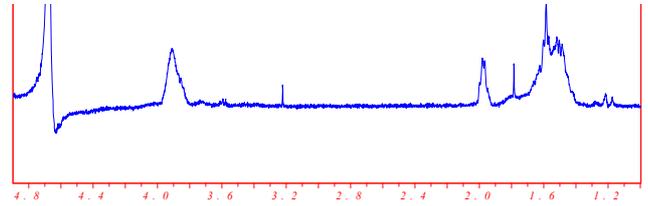


Figure 26 : Spectre RMN ¹H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex EVA/VeOVa chargé

Leur comparaison avec les polymères utilisés pour la stabilisation du latex nous permet de les caractériser comme de l'alcool polyvinylique (figure 27). La RMN ¹H nous permet également de quantifier cet alcool polyvinylique. Dans le latex, il y a 10⁻⁶ g/L d'alcool polyvinylique.

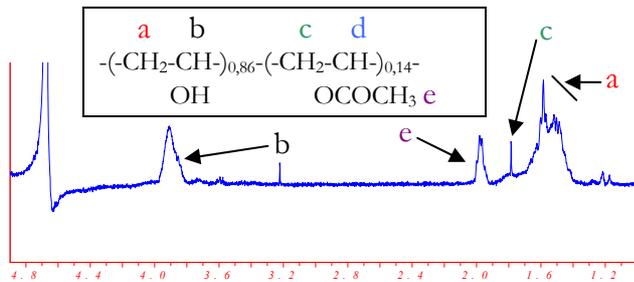


Figure 27 : Spectre RMN ¹H de l'alcool polyvinylique constituant le système de stabilisation des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé

Position du pic (ppm)	Groupement chimique	Polymère associé
1,4-1,7	CH ₂	Alcool
3,9	CH	Alcool
1,8	CH ₂	Acétate
2	OCOCH ₃	Acétate

Tableau 7 : Attribution des pics de RMN ¹H de l'alcool polyvinylique [100]

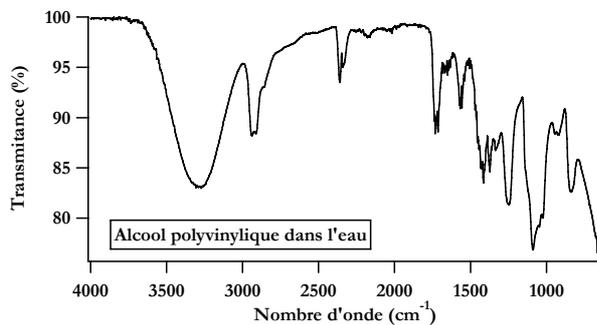


Figure 28 : Spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique constituant le système de stabilisation des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé

Position du pic (cm ⁻¹)	Groupement chimique	Polymère associé
3600-3000	OH	Alcool
2940	OH	Alcool
2918	CH ₂ + CH	Alcool
1732	C=O	Acétate
1716	CO	Alcool
1574	C-C	Alcool
1566	C-C	Alcool
1418	CH ₂	Alcool
1376	CH	Alcool
1336	CCH ₃	Acétate
1256	CO	Acétate
1092	CO + CC	Acétate
936	CH ₂	Alcool
840	CC	Alcool

Tableau 8 : Attribution des bandes infrarouges de l'alcool polyvinylique [101]

2.2.2 Les latex acryliques chargés non ultrafiltrés

Les latex ac1a, ac2a et ac3a sont stabilisés de manière « électrostatique » par deux tensioactifs et par les charges provenant de l'acide méthacrylique. Le tensioactif non ionique est un alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs éthoxy, tandis que le tensioactif ionique est un alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs éthoxy et une terminaison-SO₃Na. La synthèse du latex est réalisée par polymérisation en émulsion. La phase dispersée de l'émulsion est constituée de 46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/x% acide méthacrylique et la phase continue de l'émulsion est une solution aqueuse qui contient notamment les deux tensioactifs décrits ci-dessus. La quantité d'acide méthacrylique est modulée entre 1 et 3%. C'est elle qui permet de faire varier la densité de charges de surface du latex. L'acide méthacrylique est introduit en faible quantité par rapport aux deux autres monomères. Dans ce cas, il est appelé comonomère. La polymérisation du latex est initiée par un amorceur.

Au cours de la synthèse du latex, une partie des tensioactifs est greffée au cœur du latex. Cela implique une modification structurale de ces tensioactifs². Parallèlement, l'acide méthacrylique copolymérise avec le styrène et l'acrylate de n-butyle. L'acide méthacrylique est réparti entre le cœur du latex et sa surface suivant des proportions que nous n'avons pas pu déterminer puisque pour des raisons de confidentialité nous n'avons pas eu accès à la recette du latex. Ainsi, la stabilisation du latex est assurée par les deux tensioactifs partiellement greffés sur le cœur du latex, les charges carboxyliques (COO-) issues de l'acide méthacrylique polymérisé et des charges sulfates SO₄²⁻ issues de l'amorceur. Elle est également assurée par des tensioactifs en solution ainsi que par des polymères et des oligomères solubles riches en acide méthacrylique présents aussi bien à la surface du latex que dans la phase aqueuse. Ceci implique deux choses que nous exploiterons dans les chapitres suivants. D'une part, une partie des tensioactifs est modifiée chimiquement par la synthèse et d'autre part l'acide méthacrylique n'est plus du tout présent sous forme de monomère dans le latex. Ce dernier, est présent sous forme polymérisée avec les autres monomères constituant le cœur du latex.

Ces trois latex sont des suspensions modèles qui se différencient par leur densité de charge de surface (en fonctions COO). En effet, le latex ac1a possède une densité de charge de surface trois fois moins importante que celle de ac3a. Le latex ac2a a été synthétisé de manière à ce qu'il ait une densité de charge de surface deux fois plus importante que celle du latex ac1a. Cependant, la détermination de la densité de charges menées par le groupe BASF n'a pas pu confirmer cette caractéristique. Nous tiendrons donc compte de ce point lors de l'analyse des résultats.

Ces trois latex sont parfaitement monodisperses. Ils ont été synthétisés et gracieusement fournis par le groupe BASF (Allemagne). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le tableau 9.

² Extrait d'une conversation privée avec Joachim Pakusch (R&D, groupe BASF)

	Latex ac1a 	Latex ac2a 	Latex ac3a 		
Nature chimique du coeur	46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/1% acide méthacrylique	46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/2% acide méthacrylique	46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/3% acide méthacrylique		
Formule chimique du coeur					
Nature chimique du système de stabilisation	Alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) + Alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs (EO)-SO3Na (tensioactif ionique)	Alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) + Alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs (EO)-SO3Na (tensioactif ionique)	Alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) + Alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs (EO)-SO3Na (tensioactif ionique)		
Formule chimique du système de stabilisation	 Tensioactif non ionique Tensioactif ionique	 Tensioactif non ionique Tensioactif ionique	 Tensioactif non ionique Tensioactif ionique		
Quantité de système de stabilisation contenue dans le latex	3% par rapport à la phase solide	3% par rapport à la phase solide	3% par rapport à la phase solide		
Masse molaire moyenne en poids système de stabilisation (g/mol)	tensioactif non ionique	1076	tensioactif non ionique	1076	
	tensioactif ionique	1630	tensioactif ionique	1630	
Concentration micellaire critique du système de stabilisation (g/L)	tensioactif non ionique	0,0002	tensioactif non ionique	0,0002	
	tensioactif ionique	0,03	tensioactif ionique	0,03	
Densité de charges de surface mesurée par conductimétrie (μmol/m²)	COO ⁻	0,90	Non déterminé	COO ⁻	3,60
	SO ₄ ⁻	0,06		SO ₄ ⁻	0,07
Diamètre médian des particules (nm)	192	154	188		
Indice de polydispersité	1	1	1		
Extrait sec	49%	49%	49%		
Tg (°C)	15	15	15		
pH	7,38	8,06	7,54		

Tableau 9 : Caractéristiques chimiques des latex acryliques.

Ces latex ont été caractérisés par RMN ¹H et par spectroscopie infrarouge. Les figures 29 et 30 et le tableau 10 recensent les spectres et l'attribution des pics des latex.

Caractérisation chimique des latex acryliques

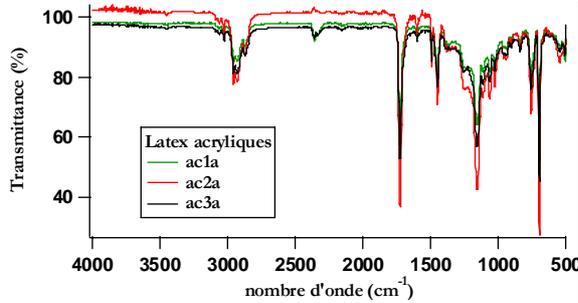


Figure 29 : Spectres infrarouge des latex acryliques

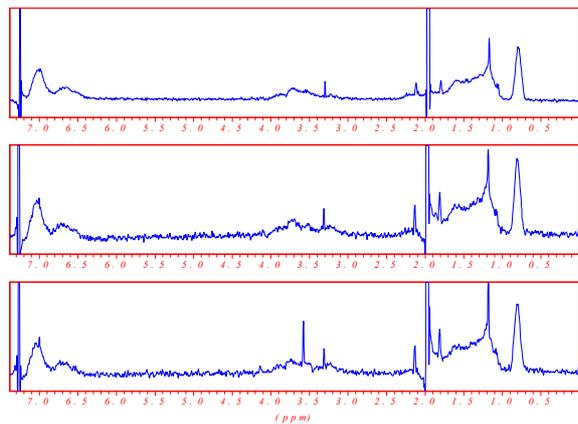


Figure 30 : Spectres RMN ¹H des latex acryliques

Position des pics en IR (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Position des pics en RMN ¹ H (ppm)	Groupe chimique et polymère associé
3066	CH	7	CH métha et para styène
3032	CH		
2946	OH		
2870	CH ₂		
1732	C=O Styène	6,5	CH ortho Styène
1600	C-C Styène (φ)		
1572	C-C Styène (φ)		
1492	C-C Styène (φ)		
1456	CH ₂	3,5	CH ₂ CH ₂ OCO Acrylate de n-butyle
1376	CH		
1250	CO Styène		
1164	COC Styène		
1112	CO, OH	1,2-2	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O Acrylate de n-butyle
1062	CO		
1030	CO		
954	CH ₂		
906	CH ₂	0,8	CH ₃ Acrylate de n-butyle
844	C-C		
758	CH Styène (φ)		
698	CH Styène (φ)		

Tableau 10 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹H des latex acryliques [102-104]. (φ) représente un groupe phényle

Deux de ces trois latex ont été ultrafiltrés par le groupe BASF. Cette technique permet d'éliminer les molécules hydrosolubles présentes dans la phase aqueuse.

2.2.3 Les latex acryliques chargés ultrafiltrés

Les latex ac1b et ac3b sont respectivement les latex ac1a et ac3a qui ont été ultrafiltrés. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le tableau 11.

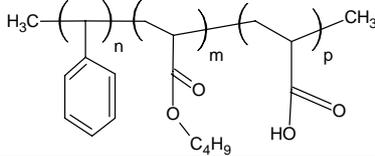
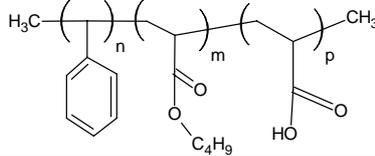
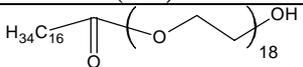
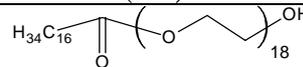
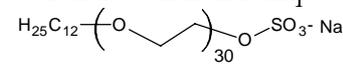
	Latex ac1b 	Latex ac3b 
Nature chimique du coeur	46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/1% acide méthacrylique	46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/3% acide méthacrylique
Formule chimique du coeur		
Nature chimique du système de stabilisation	Alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs (EO) + Alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs (EO)-SO ₃ Na	Alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs (EO) + Alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs (EO)-SO ₃ Na
Formule chimique du système de stabilisation	 Tensioactif non ionique  Tensioactif ionique	 Tensioactif non ionique  Tensioactif ionique
Quantité de système de stabilisation contenue dans le latex	3 wt% par rapport à la phase solide	3wt% par rapport à la phase solide
Diamètre médian (nm)	192	188
Indice de polymolécularité	1	1
Extrait sec	32,1%	32,8%
Tg (°C)	15	15
pH	7,83	8,31
Caractéristique	Ultrafiltré	Ultrafiltré

Tableau 11 : Caractéristiques chimiques des latex ac1b et ac3b.

Les deux latex ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (IR) et RMN ¹H. Les spectres et les résultats sont donnés ci-dessous (figures 31 à 34 et tableaux 12 et 13).

Caractérisation chimique des latex acryliques ultrafiltrés

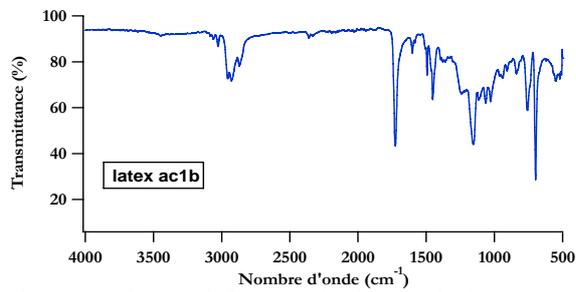


Figure 31 : Spectre infrarouge du latex ac1b (latex ac1a ultrafiltré)

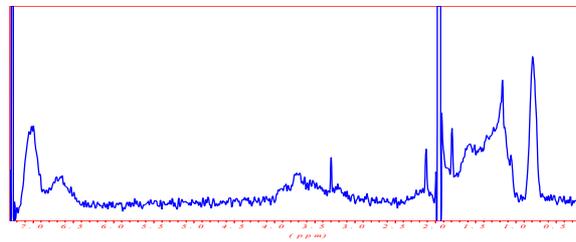


Figure 32 : Spectre RMN ¹H du latex ac1b (latex ac1a ultrafiltré)

Position des pics en IR (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Position des pics en RMN ¹ H (ppm)	Groupe chimique et polymère associé
3598-3154	OH	7	CH métha et para styrène
3066	CH styrène		
3032	CH styrène		
2946	OH		
2870	CH ₂		
1732	C=O	6,5	CH ortho styrène
1600	C-C styrène		
1572	C-C styrène		
1492	CH ₂	3,5	CH ₂ CH ₂ OCO Acrylate de n-butyle
1456	CH ₂		
1376	CH		
1250	CH		
1164	COC		
1112	CO, OH	1,2-2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O Acrylate de n-butyle
1062	CO		
1030	CO		
954	CH ₂		
906	CH ₂	0,8	CH ₂ styrène
844	C-C		
758	CH styrène		
698	CH styrène		

Tableau 12 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹H du latex ac1b

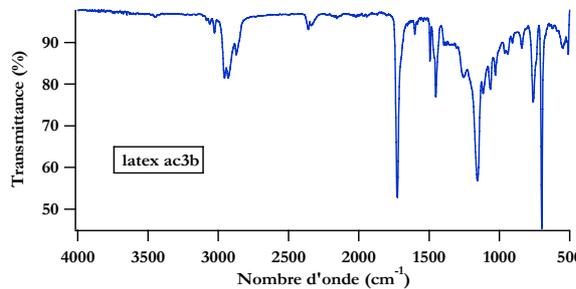


Figure 33 : Spectre infrarouge du latex ac3b (latex ac3a ultrafiltré)

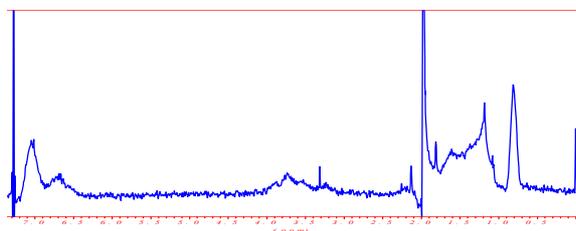


Figure 34 : Spectres RMN ¹H du latex ac3b (latex ac3a ultrafiltré)

Position des pics en IR (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Position des pics en RMN ¹ H (ppm)	Groupe chimique et polymère associé
3598-3154	OH	7	CH métha et para styrène
3066	CH styrène		
3032	CH styrène		
2946	OH		
2870	CH ₂		
1732	C=O	6,5	CH ortho styrène
1600	C-C styrène		
1572	C-C styrène		
1492	CH	3,5	CH ₂ CH ₂ OCO Acrylate de n-butyle
1456	CH ₂		
1376	CH		
1250	CH		
1164	COC		
1112	CO, OH	1,2-2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O Acrylate de n-butyle
1062	CO		
1030	CO		
954	CH ₂		
906	CH ₂	0,8	CH ₂ styrène
844	C-C		
758	CH styrène		
698	CH styrène		

Tableau 13 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹H du latex ac3b

Caractérisation chimique des molécules hydrosolubles issues de la centrifugation des latex non ultrafiltrés et ultrafiltrés

La différence entre les latex ultrafiltrés et les latex non ultrafiltrés réside dans la présence de molécules hydrosolubles dans la phase aqueuse du latex pour les latex non ultrafiltrés. Nous avons donc caractérisé ces molécules dans le cas du latex non ultrafiltré et nous avons vérifié que le latex ultrafiltré n'en contient pas (figures 35 et 36).

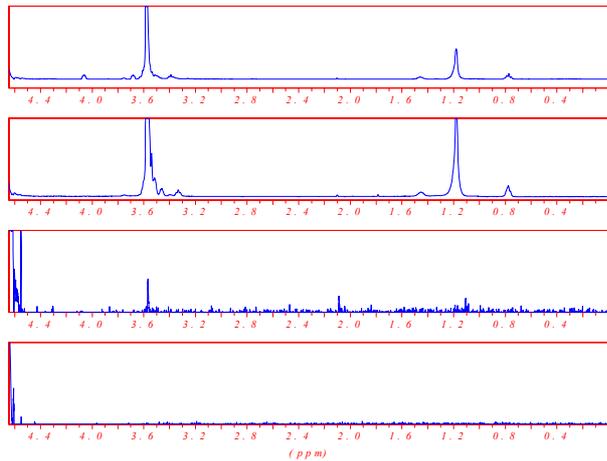


Figure 35 : Comparaison des spectres RMN ¹H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex ac1a. De haut en bas, tensioactif ionique, tensioactif non ionique utilisé pour la stabilisation du latex, phase aqueuse du latex ac1a, phase aqueuse du latex ac1b.

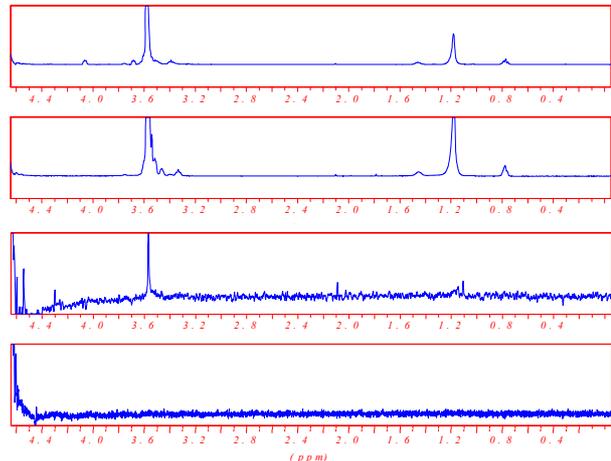


Figure 36 : Comparaison des spectres RMN ¹H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex ac3a. De haut en bas, tensioactif ionique, tensioactif non ionique utilisé pour la stabilisation du latex, phase aqueuse du latex ac3a, phase aqueuse du latex ac3b

Il apparaît que les latex ultrafiltrés sont bien exempts de molécules hydrosolubles. Par ailleurs, les latex non ultrafiltrés contiennent dans leur phase aqueuse des molécules dont la structure semble s'apparenter à celle des tensioactifs utilisés pour la stabilisation du latex. Cependant, il est difficile d'être plus précis puisque la quantité de ces molécules est tellement faible que nous nous trouvons dans les limites de détection de la RMN ¹H. Les spectres RMN ¹H et infrarouge des tensioactifs utilisés pour la stabilisation et leurs attributions sont recensés dans les figures 37 à 40 et les tableaux 14 à 17.

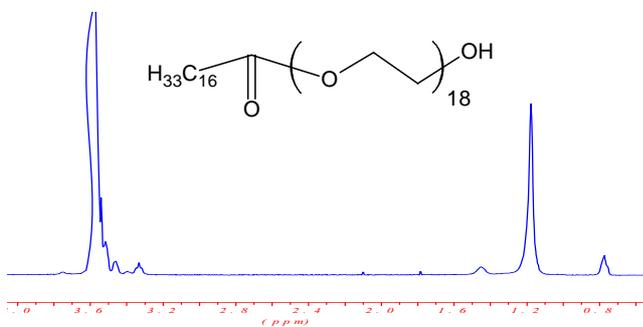


Figure 37 : Spectre RMN ¹H du tensioactif non ionique stabilisant les latex acryliques

Position du pic (ppm)	Groupe chimique
0,8	CH ₂ -CH ₃
1,2	(CH ₂) ₁₃
1,5	CH ₂
3,3	CH ₂ OH
3,4	2(COOCH ₂)
3,7	(CH ₂) ₃₄
3,8	OH

Tableau 14 : Attribution des pics RMN ¹H du tensioactif non ionique stabilisant les latex acryliques

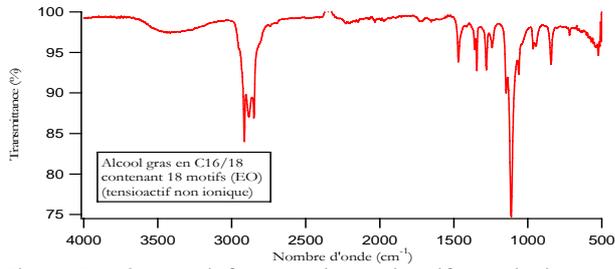


Figure 38 : Spectre infrarouge du tensioactif non ionique stabilisant les latex acryliques

Position du pic (cm ⁻¹)	Groupe chimique
2916-2848	CH ₂
1472	CH ₂
1346	C-CH ₃
1280	COC
1242	CH
1148	COC
1112	CO, OH
1062	CO
962	CH ₂
844	CH ₂

Tableau 15 : Attribution des bandes infrarouges du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques

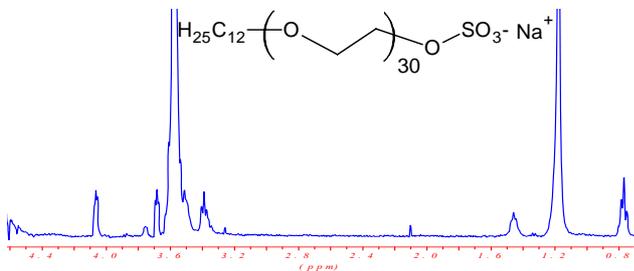


Figure 39 : Spectre RMN ¹H du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques

Position du pic (ppm)	Groupe chimique
1,2	(CH ₂) ₁₀
1,5	CH ₂ O
3,4 à 3,8	(CH ₂) ₂₈
4,1	CH ₂ OSO ₃ Na

Tableau 16 : Attribution des pics RMN ¹H du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques

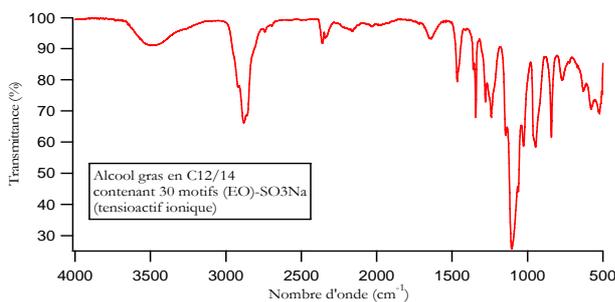


Figure 40 Spectre infrarouge du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques

Position du pic (cm ⁻¹)	Groupe chimique
2916-2854	CH ₂
1466	CH ₂
1342	C-CH ₃
1280	COC
1242	CH
1106	CO, OH
960	CH ₂
842	CH ₂
768	CH ₂
718	CH

Tableau 17 : Attribution des bandes infrarouges du tensioactif ionique stabilisant les latex acryliques

Face à ces latex de laboratoire, deux latex commerciaux couramment utilisés dans la formulation de mortiers ont été étudiés.

2.2.4 Les latex copolymères polyvinyliques non chargés

Deux latex stabilisés par l'alcool polyvinylique ont été étudiés ; un latex éthylène/acétate de vinyle (EVA) et un latex styrène/acrylate de n-butyle (SA). Les latex EVA et SA sont des latex commerciaux. Bien qu'ils soient tous deux stabilisés par l'alcool polyvinylique, leur système de stabilisation n'est pas le même. En effet, dans le cas du latex SA, au cours de la synthèse du latex par polymérisation radicalaire, les radicaux styrène et acrylate de n-butyle formés au cours de la synthèse sont stabilisés par délocalisation électronique. Cela entraîne que l'alcool polyvinylique du système de stabilisation n'est pas greffé au cœur mais simplement adsorbé physiquement. A l'inverse, dans le cas du latex EVA, il n'est pas possible pour le radical éthylène d'être stabilisé par délocalisation électronique. C'est la raison pour laquelle il se greffe sur l'alcool polyvinylique. Ainsi, pour le latex EVA, l'alcool polyvinylique du système de stabilisation est greffé au cœur du latex. C'est la raison pour laquelle ces latex ne permettent pas d'étudier une caractéristique particulière du latex mais seulement l'effet global des latex.

Ces deux latex sont des polymères thermoplastiques. Les diamètres médians sont respectivement de 700 nm et 1040 nm. Ces latex sont synthétisés et gracieusement fournis par la société Elotex (Suisse). Les caractéristiques physico-chimiques des latex sont répertoriées dans le tableau 18.

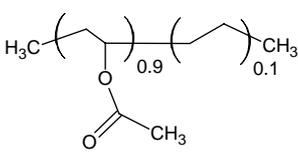
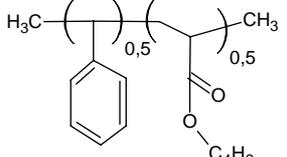
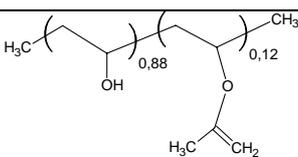
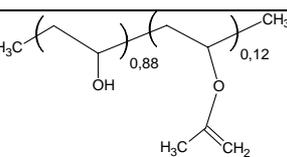
	Latex EVA 	Latex SA 
Nature chimique du coeur	90% acétate de vinyle/ 10% d'éthylène	50% styrène/ 50% acrylate de n-butyle
Formule chimique du coeur		
Nature chimique du système de stabilisation	Alcool polyvinylique	Alcool polyvinylique
Formule chimique du système de stabilisation		
Quantité de système de stabilisation contenue dans le latex	10%/ phase solide du latex	10%/ phase solide du latex
Degré d'hydrolyse du système de stabilisation	88 mole%	88 mole%
Masse molaire moyenne en poids du système de stabilisation (g/mol)	24078	22411
Indice de polymolécularité du système de stabilisation	5,4	4,3
Diamètre médian des particules (nm)	700	1040
Extrait sec	56,3%	45,9%
pH	4,77	6,36
Tg (°C)	19	19

Tableau 18 : Caractéristiques chimiques des latex EVA et SA.

Les deux latex ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et RMN ¹H. Les spectres et les attributions des pics sont donnés ci-dessous (figures 41 à 44 et tableaux 20 et 21). Les molécules hydrosolubles ont également été caractérisées par RMN ¹H (figures 45 et 46). Elles ont ensuite été comparées aux alcools polyvinyliques introduits lors de la synthèse du latex pour le stabiliser. Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les deux polymères ont également été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et RMN ¹H. Les spectres et les résultats sont donnés ci-dessous (figures 41 à 44 et tableaux 19 et 20).

Caractérisation chimique des latex EVA et SA

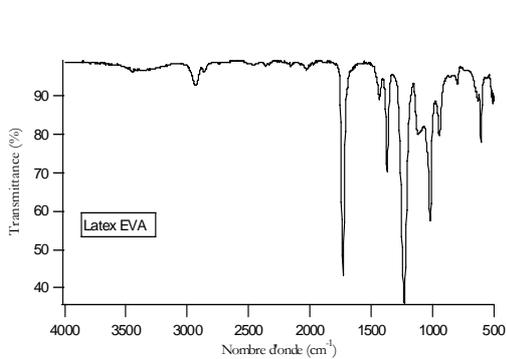


Figure 41 : Spectre infrarouge du latex EVA

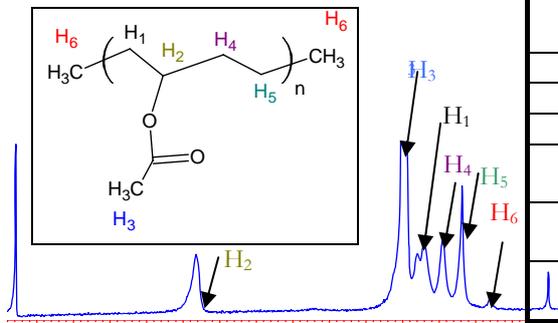


Figure 42 : Spectre RMN ¹H du latex EVA

Position des pics en IR (cm ⁻¹)	Groupements chimiques Polymère associé	Position des pics en RMN ¹ H (ppm)	Groupements chimiques Polymère associé
3620	CH ₂ éthylène	4,9	CH acétate de vinyle
2940	CH ₂ , CH ₃ éthylène		
2864	CH ₂ , CH ₃ éthylène		
1740	C=O acétate de vinyle	2,1	CH ₃ acétate de vinyle
1442	CH ₂ , CH ₃ éthylène		
1378	C-CH ₃ éthylène	1,8-2	CH ₂ acétate de vinyle
1244	C-O acétate de vinyle		
1102	C-O, OH		
1022	C-O, CH ₃ acétate de vinyle	1,7	CH ₂ éthylène
944	C-C acétate de vinyle		
798	CH ₂ éthylène		
748	CH ₂ éthylène	1,4	CH ₂ éthylène
630	OCO acétate de vinyle		
606	COOCH ₃ acétate de vinyle		
540	C=O acétate de vinyle		

Tableau 19 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹H du latex EVA (tiré de [83, 99])

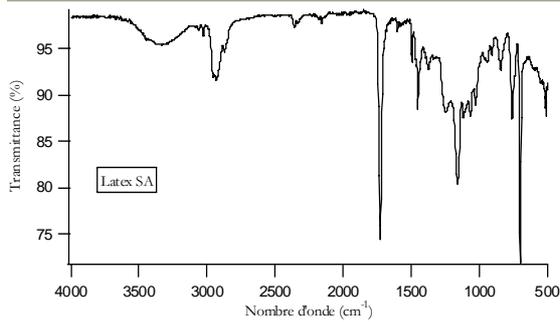


Figure 43: Spectre infrarouge du latex SA

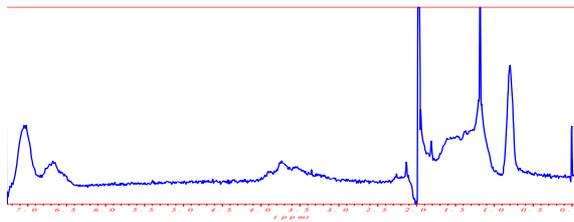


Figure 44: Spectre RMN ¹H du latex SA

Position des pics en IR (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Position des pics en RMN ¹ H (ppm)	Groupe chimique et polymère associé
3598-3154	OH	7	CH méth et para Styrene
3066	CH styrene		
3032	CH styrene		
2946	OH	6,5	CH ortho Styrene
2870	CH ₂ acrylate de n-butyle		
1732	C=O acrylate de n-butyle		
1600	C-C styrene	3,5	CH ₂ CH ₂ OCO Acrylate de n-butyle
1572	C-C styrene		
1456	CH ₂ acrylate de n-butyle		
1376	CH acrylate de n-butyle	1,2-2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O Acrylate de n-butyle
1250	CH acrylate de n-butyle		
1164	COC acrylate de n-butyle		
1112	CO, OH acrylate de n-butyle	0,9	CH ₃ Acrylate de n-butyle
1030	CO acrylate de n-butyle		
954	CH ₂ acrylate de n-butyle		
844	C-C acrylate de n-butyle	0,9	CH ₃ Acrylate de n-butyle
758	CH styrene		
698	CH styrene		

Tableau 20 : Attribution des bandes infrarouges et RMN ¹H du latex SA [102-104]

Caractérisation chimique des molécules hydrosolubles issues de la centrifugation des latex

Les molécules hydrosolubles présentes dans la phase aqueuse des latex sont caractérisées (figures 45 et 46). Ces figures montrent que les mêmes molécules hydrosolubles se retrouvent dans la phase aqueuse des latex EVA et SA.

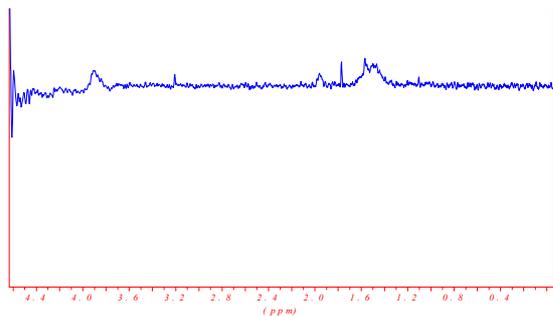


Figure 45 Spectre RMN ¹H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex EVA

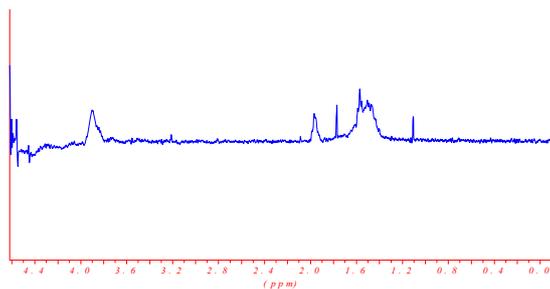


Figure 46 : Spectre RMN ¹H des molécules hydrosolubles contenues dans la phase aqueuse du latex SA

Leur comparaison avec les polymères utilisés pour la stabilisation du latex nous permet de dire qu'il s'agit d'alcool polyvinylique (figures 47 et 49). Ces polymères sont également caractérisés par spectroscopie infrarouge (figures 48 et 50). Les tableaux 21 à 24 recensent l'attribution de leurs pics caractéristiques.

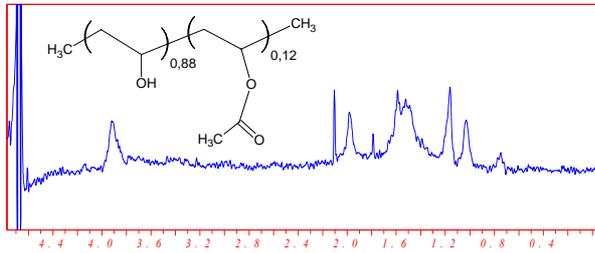


Figure 47 : Spectre RMN ¹H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex EVA

Position des pics (ppm)	Groupe chimique	Polymère associé
1,1	CH ₂	Impuretés
1,2	CH ₂	Impuretés
1,4-1,7	CH ₂	Alcool
3,9	CH	Alcool
1,8	CH ₂	Acétate
2	OCOCH ₃	Acétate

Tableau 21 : Attribution des pics de RMN ¹H de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA [99, 100]

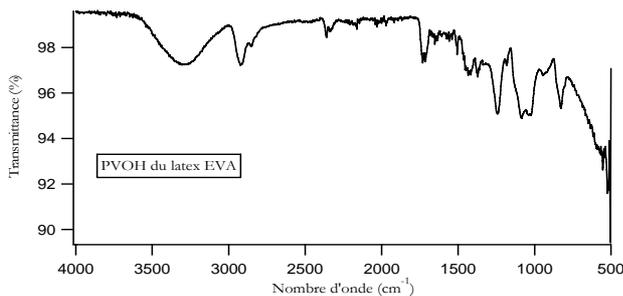


Figure 48 : Spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex EVA

Position des pics (cm ⁻¹)	Groupe chimique	Polymère associé
3600-3000	OH	Alcool
2922	CH ₂	Alcool
2858	CH ₂ + CH	Alcool
1732	C=O	Acétate
1716	CO	Alcool
1506	CH ₂	Acétate
1456	CH ₂	Alcool
1416	CH ₂	Alcool
1378	CH	Alcool
1244	CH	Alcool
1184	C-O-C	Acétate
1118	CO	Acétate
1094	CO + CC	Acétate
1032	CO	Alcool
954	CH ₂	Alcool
832	CC	Alcool

Tableau 22 : Attribution des bandes infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA [100, 101]

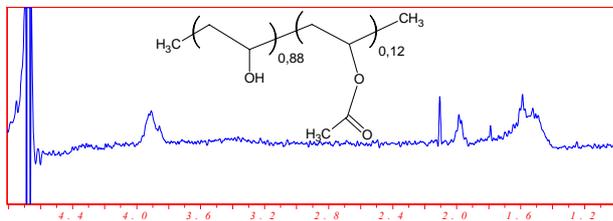


Figure 49 : Spectre RMN ¹H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex SA

Position des pics (ppm)	Groupe chimique	Polymère associé
1,4-1,7	CH ₂	Alcool
3,9	CH	Alcool
1,8	CH ₂	Acétate
2	OCOCH ₃	Acétate

Tableau 23 : Attribution des pics RMN ¹H de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex SA [99, 100]

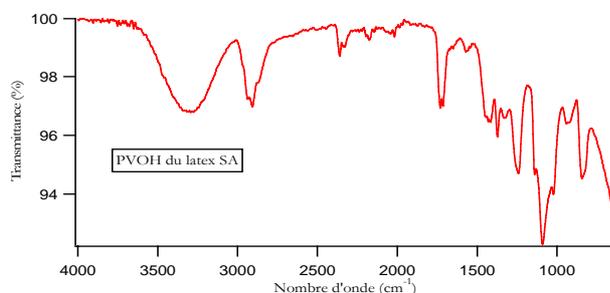


Figure 50 : Spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex SA

Position des pics (cm ⁻¹)	Groupe ment chimique	Polymère associé
3600-3000	OH	Alcool
2922	CH ₂	Alcool
2858	CH ₂ + CH	Alcool
1732	C=O	Acétate
1456	CH ₂	Alcool
1416	CH ₂	Alcool
1378	CH	Alcool
1244	CH	Alcool
1184	C-O-C	Acétate
1142	CO	Acétate
1118	CO	Acétate
1094	CO + CC	Acétate
1024	CO	Alcool
954	CH ₂	Alcool
832	CC	Alcool

Tableau 24 : Attribution des bandes infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex SA [100, 101]

Les spectres RMN ¹H de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA et du latex SA sont différents (figures 47 et 49). Ces polymères, ont été synthétisés par deux fournisseurs différents. Cela implique que les modes de synthèses peuvent être différents. Dans ce cas, il peut subsister des impuretés différentes. Cependant, pour la stabilisation du latex ce sont le degré d'hydrolyse du polymère et sa masse molaire qui comptent[‡]. C'est la raison pour laquelle nous considérons que les deux polymères sont similaires.

[‡] Extrait d'une conversation privée avec Thomas Lys (R&D, groupe Elotex)

L'essentiel

Deux systèmes minéraux ont été utilisés :

- Le C_3S ,
- Un ciment gris CEM I 42,5R sans C_3A .

Il est important de connaître l'affinité du latex sur le C_3S puisque cette phase est la phase majoritaire du ciment de Portland.

Par ailleurs, un ciment gris CEM I 42,5R sans C_3A a été choisi comme système réel. Ainsi, on s'affranchit des problèmes d'incompatibilité avec le polymère liés à la présence du C_3A .

Quatre familles de latex ont été étudiées :

- Deux latex terpolymères polyvinyliques chargés et non chargés,
- Trois latex acryliques chargés non ultrafiltrés,
- Deux latex acryliques chargés ultrafiltrés,
- Deux latex copolymères polyvinyliques.

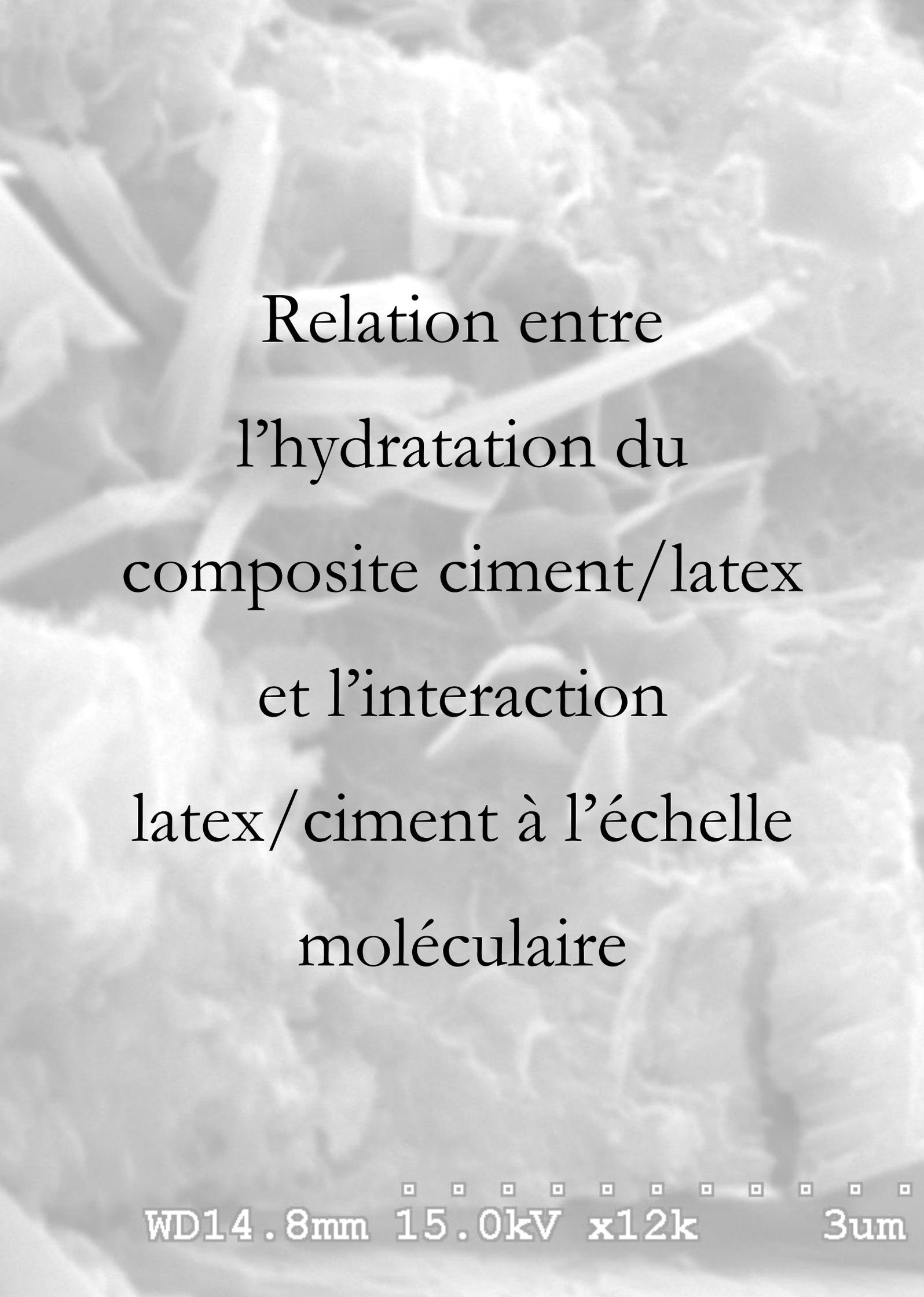
Les trois premières familles sont des latex de laboratoire tandis que la dernière famille est constituée de latex commerciaux. La différence entre les latex modèles et les latex commerciaux réside dans les ajouts éventuels de stabilisants pour les latex commerciaux.

Les latex terpolymères polyvinyliques chargés et non chargés, ont un cœur de même nature chimique (70% acétate de vinyle/ 18% acétate versatate / 12% éthylène) et des systèmes de stabilisation chargé grâce à des fonctions carboxylates dans un cas (latex **EVA/VeOVa chargé**) et non chargé dans l'autre (latex **EVA/VeOVa non chargé**). Ils permettront de déterminer l'influence des fonctions carboxylates sur l'hydratation du ciment et l'interaction latex/ciment.

Les latex acryliques chargés non ultrafiltrés sont tous des latex chargés. Ils ont un cœur de même nature chimique (46% styrène/ 53% acrylate de n-butyle/acide acrylique) et possèdent des densités de charges de surface croissantes de fonctions carboxylates. La stabilisation est également assurée par des fonctions sulfonates et sulfates. Ainsi le latex **ac1a** possède une densité de charge de surface trois fois moins importante que celle de **ac3a**. Le latex **ac2a** a été synthétisé de manière à ce qu'il ait une densité de charges deux fois plus importante que celle du latex **ac1a**. Ces latex permettront de déterminer l'influence de la densité de charge des fonctions carboxylates, mais également l'influence des fonctions sulfates et sulfonates sur l'interaction latex/ciment et l'hydratation du ciment.

Les latex acryliques chargés ultrafiltrés sont les latex **ac1a** et **ac3a** qui ont été ultrafiltrés. Ainsi, **ac1b** est l'homologue ultrafiltré de **ac1a** et **ac3b** est l'homologue ultrafiltré de **ac3a**.

Les latex copolymères polyvinyliques **EVA** et **SA**, permettent de connaître l'influence sur l'hydratation du ciment de latex couramment utilisés dans l'industrie des mortiers.

The background of the slide is a grayscale scanning electron micrograph (SEM) showing a complex, interconnected network of fibers and particles, characteristic of a cement-latex composite. The structure consists of numerous thin, elongated fibers and larger, more irregular clusters, creating a porous and interconnected morphology.

Relation entre
l'hydratation du
composite ciment/latex
et l'interaction
latex/ciment à l'échelle
moléculaire

WD14.8mm 15.0kV x12k 3um



WD14.8mm 15.0kV x12k 3um

Chapitre 3 Mise en évidence de l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur l'hydratation du ciment

Notre objectif est de mettre en évidence les caractéristiques chimiques des latex qui influent le plus sur l'avancement de l'hydratation du ciment. Pour cela, deux types de systèmes adjuvants de latex ou d'autres composés ont été étudiés : une suspension diluée de ciment dans une solution de chaux à 20 mmol/L et une pâte de ciment concentrée à $E/C=0,5$. Deux repères d'hydratation ont été utilisés pour déterminer le retard d'hydratation. De plus, un modèle a été développé afin de prendre en compte, en plus des caractéristiques chimiques des latex, l'influence du degré de recouvrement du grain de ciment par le latex.

3.1 Présentation de la méthode

La méthode consiste à quantifier l'influence de quatre familles de latex sur l'avancement de la réaction d'hydratation du ciment. Trois des quatre familles de latex permettent d'étudier l'influence d'une caractéristique chimique particulière du latex sur l'hydratation du ciment (le système de stabilisation, la densité de charge de surface et la présence des molécules hydrosolubles). La dernière famille de latex permet d'étudier l'influence sur l'hydratation du ciment de latex commerciaux couramment utilisés dans l'industrie des mortiers. Pour quantifier cette influence, le temps correspondant à l'apparition d'un repère d'hydratation du ciment est déterminé pour chaque formulation constituée de ciment et de latex. Pour chacune de ces formulations, les retards d'apparition de ce repère par rapport à une pâte ou une suspension pure de ciment (i.e constituée de ciment seul) sont calculés. Pour les suspensions de ciment ($L/S=20$) dans l'eau de chaux à 20 mmol/L, le repère est le temps de précipitation de la portlandite tandis que pour les pâtes concentrées ($E/C=0,5$), le maximum du pic de chaleur dégagée par la réaction d'hydratation est choisi comme repère. Ainsi, nous avons considéré qu'un latex qui génère un retard d'hydratation important a une forte influence sur l'avancement de l'hydratation du ciment.

Pour chaque famille de latex, la quantité de latex incorporée dans la formulation est modulée en fonction d'un modèle développé afin de prendre en compte l'influence du degré de recouvrement du grain de ciment par le latex sur la réaction d'hydratation. Par ailleurs, le degré de recouvrement du grain de ciment par le latex dépend de l'affinité du latex pour le ciment. C'est la raison pour laquelle des pseudo-isothermes⁴ d'adsorption des latex sur le ciment ont été réalisées. Elles ont permis de reporter les retards, non plus en fonction de la quantité de latex incorporée au départ dans la formulation, mais en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment et du degré de recouvrement du ciment par le latex.

⁴ Le terme « pseudo-isotherme » est utilisé pour indiquer que, en toute rigueur, il ne s'agit pas d'isotherme d'adsorption à l'équilibre puisque notre système est évolutif.

Par ailleurs, pour dissocier l'influence du latex de celle des molécules hydrosolubles présentes dans la phase aqueuse du latex, l'influence sur l'hydratation du ciment des polymères et des tensioactifs présents dans cette phase aqueuse a été étudiée dans le cas des suspensions diluées.

3.1.1 Détermination de l'influence du latex sur l'hydratation des silicates en suspension diluée et en pâte

L'hydratation du ciment est la combinaison de processus en solution, de phénomènes interfaciaux et de réactions à l'état solide [6]. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux phénomènes en solution, via le suivi de l'hydratation du ciment en suspensions diluées, et aux réactions de formation des hydrates, via le suivi des chaleurs d'hydratation des hydrates en pâte de ciment.

Concernant l'hydratation en suspensions diluées, de nombreuses études ont été menées principalement à Dijon par Nonat, Damidot et Lecoq [14, 15, 17]. Ces études ont notamment porté sur l'hydratation du C_3S en suspension diluée dans une solution saturée par rapport à la portlandite. Elles ont montré que la concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle est le paramètre clé qui contrôle l'évolution chimique du système. Elle détermine en effet, le nombre de germes de C-S-H formés, leur vitesse de croissance à la surface des particules, la vitesse de diffusion à travers la barrière de C-S-H formée, la nature des hydrates formés et leur stoechiométrie. Dans le cas des pâtes de C_3S concentrées gâchées dans l'eau ($E/C < 0,5$), la solution interstitielle est presque immédiatement saturée par rapport à la portlandite. C'est pourquoi, la cinétique d'hydratation du C_3S dans une solution saturée par rapport à la portlandite (à E/C élevé), est comparable à la celle de l'hydratation du C_3S en pâte concentrée. Les principales différences entre une pâte concentrée et une suspension diluée sont le nombre initial de germes de C-S-H qui sont plus nombreux en solution diluée et la concentration en hydroxyde de calcium qui est supérieure dans une pâte concentrée [105]. L'hydratation de mélanges C_3S , C_3A et gypse en suspension diluée dans une solution saturée par rapport à la portlandite a été étudiée par Hélène Minard [21]. Elle a montré que la présence d'ions aluminates et de gypse ne semble pas modifier le nombre de germes de C-S-H initiaux. En effet, la quantité de ces derniers est comparable à celle générée lors de l'hydratation du C_3S . Dans ce cas, la cinétique de l'hydratation de ces mélanges est donc comparable à celle du C_3S en pâte. Cependant, en présence de sulfates de potassium K_2SO_4 , le nombre de germe de C-S-H est augmenté, la cinétique de la réaction d'hydratation est plus rapide et le mode de croissance des C-S-H change par rapport à une hydratation sans sulfates.

Luc Nicoleau a étudié l'hydratation du ciment en suspension dans une solution saturée par rapport à la portlandite [88]. Il a ainsi montré que l'hydratation du ciment riche en silicates qu'il a utilisé permet de suivre l'hydratation des silicates.

Notre ciment CEM I 42,5R est riche en silicates et dépourvu de C_3A . C'est la raison pour laquelle, son hydratation en suspension saturée par rapport à la portlandite nous permet comme Nicoleau de suivre l'hydratation des silicates. Ce suivi se fait à l'aide de la conductimétrie dans une suspension à 20 mmol/L de $Ca(OH)_2$ afin de repérer le pic de conductivité caractéristique de la fin de la période dormante et le début de la précipitation massive de la portlandite [42, 106] (figure 51).

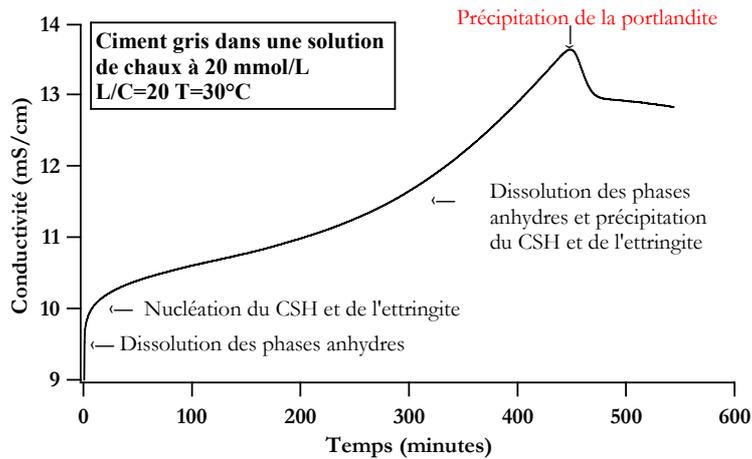


Figure 51 : Temps de précipitation de la portlandite d'une suspension de ciment.

L'hydratation du ciment en pâte a été étudiée afin de suivre la formation des phases solides hydratées. Cette réaction est exothermique. C'est la raison pour laquelle elle peut être caractérisée par le dégagement de chaleur lié à la réaction. En utilisant la microcalorimétrie isotherme, on peut ainsi quantifier ce dégagement de chaleur. Les études menées par Damidot et Jolicoeur [6, 14] notamment ont montré qu'il existe trois pics qui correspondent à trois maximums de dégagement de chaleur (figure 52). Le premier pic, le plus haut, correspond à l'hydratation initiale. Il dure environ quinze minutes. Il est suivi de la période dormante pendant laquelle le dégagement de chaleur est relativement faible, sans jamais être nul. Au cours de cette période, il se produit des transformations physico-chimiques que l'on peut détecter par l'augmentation de la consistance de la pâte. Cette phase dure environ quatre heures. Le deuxième pic correspond à l'augmentation du dégagement de chaleur dû à la fin de la période dormante et à la prise du ciment. Cette période d'accélération et de structuration de la pâte dure environ quatre heures. Pour le ciment, ce pic de chaleur se produit au même moment que le pic de chaleur lié à l'accélération de l'hydratation du C_3S [6]. C'est la raison pour laquelle le suivi de ce pic permet de suivre l'hydratation des silicates. Pour un ciment ordinaire à 20°C, le maximum de ce pic de chaleur est atteint en neuf à dix heures. Ce maximum est facile à mesurer expérimentalement puisque c'est le point où la dérivée de la courbe s'annule. Il offre ainsi un repère précis dans l'avancement de la réaction d'hydratation.

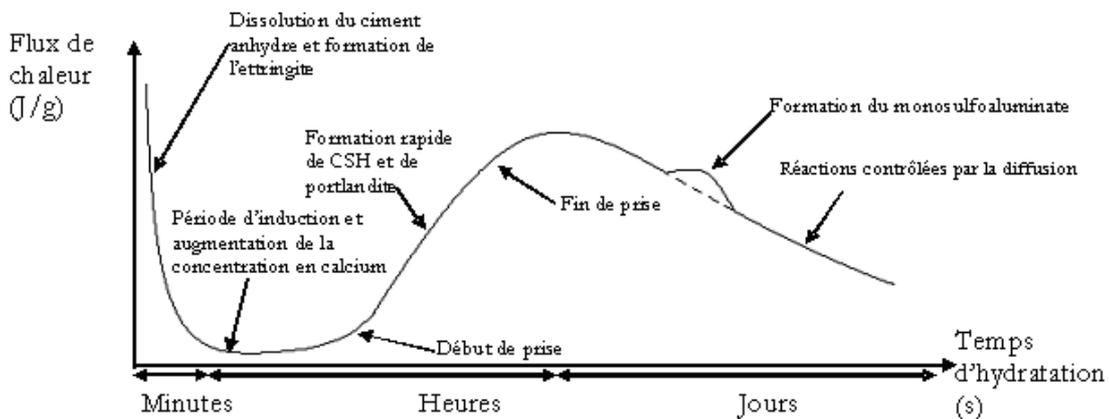


Figure 52 : Dégagement de chaleur lié à la réaction d'hydratation du ciment [107, 108]

Dans le cas de notre ciment pur (i.e sans adjuvant), l'évolution des repères d'hydratation des silicates en fonction de la température est similaire pour des suspensions à E/C=20 dans l'eau de chaux à 20 mmol/L et des pâtes à E/C=0,5 (figure 53).

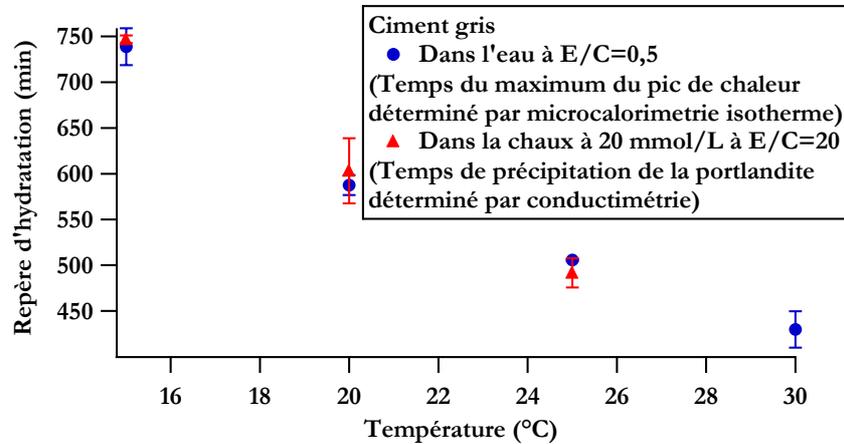
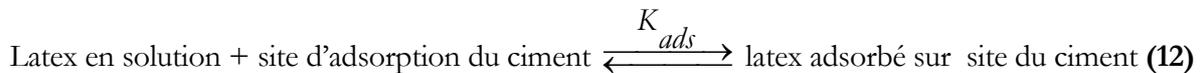


Figure 53 : Comparaison du temps de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie à E/S=20 dans une solution de chaux à 20 mmol/L) et du maximum du pic de chaleur (mesuré par microcalorimétrie isotherme à E/C=0,5) pour le ciment CEM I 42,5R

Pour les formulations composées de ciment pur, il y a donc continuité des évolutions des phénomènes en pâte et en suspension diluée. Cependant, en présence d'adjuvant la continuité des phénomènes est à démontrer.

3.1.2 Discussion de la continuité des phénomènes en suspension diluée et en pâte en présence de latex

Il est difficile de prévoir la continuité des processus se produisant en suspension diluée et en pâte en présence d'adjuvant. En effet, il est possible que l'adsorption du latex sur le ciment soit une des causes du retard d'hydratation. Or le degré d'adsorption est régi par l'équilibre entre le polymère adsorbé à la surface du ciment et le polymère dans la solution interstitielle selon l'équation suivante (équation (12)) :



Comme la quantité totale de latex dans la formulation est fixée par rapport à la masse de ciment, il se trouve qu'en suspension diluée, la concentration de latex en équilibre avec le ciment est beaucoup moins importante qu'en pâte concentrée à cause des volumes différents de solution. C'est la raison pour laquelle en suspension diluée, l'équilibre d'adsorption est déplacé vers la gauche. En conséquence l'adsorption du polymère est moins importante en suspension qu'en pâte.

Ainsi, si le retard d'hydratation est régi par l'adsorption du latex sur le ciment, les phénomènes qui se produisent en suspension ne sont comparables à ceux qui se produisent en pâte que si l'affinité du latex pour le ciment est haute. Cela implique donc que tout le latex incorporé dans la formulation soit adsorbé sur le ciment aussi bien en pâte qu'en suspension diluée.

Dans le cas où l'affinité du latex n'est pas haute, la quantité de latex adsorbée est moins importante en suspension diluée. Ainsi, si le retard d'hydratation est régi par l'adsorption il sera exacerbé en pâte. C'est la raison pour laquelle les retards d'hydratation sont représentés en fonction de la quantité de latex adsorbée. Les pseudo-isothermes d'adsorption sont réalisées à E/C=0,5.

L'adhésion de particules de petite taille sur des particules de grande taille est considérée comme de l'hétérocoagulation. Dans ce cas, les pseudo-isothermes d'adsorption sont modélisées par le modèle de Langmuir [109] (équation **(13)**).

$$m_{ads} = m_o \frac{K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (13)$$

Avec

m_{ads} : la masse de latex adsorbée sur le ciment,

m_o : la masse de latex adsorbée au plateau de saturation,

K_{ads} : la constante d'équilibre,

C_{eq} : la concentration de latex en équilibre avec le ciment.

Pour interpréter une pseudo-isotherme d'adsorption, on considère trois paramètres : la forme de la courbe, la pente de la partie linéaire de l'isotherme et la valeur au plateau de saturation. La forme de la courbe définit le type d'arrangement substrat/adsorbat. On peut, par exemple, déduire si la pseudo-isotherme présente un plateau de saturation qu'il y a formation d'une monocouche d'adsorbât sur le substrat. La valeur numérique de ce plateau de saturation peut permettre de connaître de façon indirecte le nombre de sites d'adsorption n_{max} présents sur le substrat. La pente de la partie linéaire de la courbe donne une information sur l'affinité du latex pour le ciment. Plus cette pente est élevée, plus l'affinité est haute.

Nous avons postulé que l'affinité du latex est la même à E/C=0,5 et à E/C=20. C'est la raison pour laquelle, ces pseudo-isothermes ont été utilisées pour connaître la quantité de latex adsorbée à E/C=20. Pour ce faire, nous avons déterminé l'équation liant la quantité de latex en équilibre avec le ciment avec le volume de solution (équation **(19)**).

On a
$$m_{ads} = m_o \frac{K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (\text{équation de Langmuir}) \quad (13)$$

Or
$$m_{tot} = m_{ads} + m_{eq} \quad (14)$$

Donc
$$m_{tot} = m_o \frac{K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} + m_{eq} \quad (15)$$

Or
$$m_{eq} = C_{eq} * V_{eq} \quad (16)$$

D'où
$$m_{tot} = m_o \frac{K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} + C_{eq} V_{eq} \quad (17)$$

On en tire l'équation du second degré suivante :

$$V_{sol} C_{eq}^2 + (m_o - m_{tot} + \frac{V_{sol}}{K_{ads}}) C_{eq} - \frac{m_{tot}}{K_{ads}} = 0 \quad (18)$$

$$\text{On en tire } C_{eq} = \frac{-\left(\frac{V_{sol}}{K_{ads}} + m_o - m_{tot}\right) + \sqrt{\left(\frac{V_{sol}}{K_{ads}} + m_o - m_{tot}\right)^2 + 4 \frac{V_{sol} m_{tot}}{K_{ads}}}}{2V_{sol}} \quad (19)$$

Avec

m_{tot} : la masse totale de latex,

V_{sol} : le volume de solution.

Cette quantité de latex en équilibre avec le ciment de l'équation (19) est ensuite introduite dans l'équation de Langmuir (équation (13)) afin de déterminer la masse de latex adsorbée sur le ciment.

Il est possible cependant, d'un latex à l'autre, que pour une même quantité de latex adsorbée, le degré de recouvrement du ciment soit différent. C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point un modèle afin de déterminer la quantité minimale de latex nécessaire au recouvrement total du grain de ciment.

3.1.3 Développement d'un modèle pour déterminer la quantité de latex nécessaire au recouvrement total du grain de ciment

Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, les composites latex/ciment sont décrits par Ohama comme une matrice continue de polymère enrobant les grains de ciment partiellement hydratés [78]. C'est la raison pour laquelle l'influence du degré de recouvrement du grain de ciment par le latex nous semble un paramètre important pouvant influencer sur l'interaction latex/ciment. Ainsi, les surfaces spécifiques calculées des latex et du ciment ont été utilisées afin de déterminer la quantité de latex nécessaire pour recouvrir totalement la surface d'un grain de ciment. Cette situation est atteinte lorsqu'il y a formation d'une monocouche de latex autour de ce grain de ciment.

Considérons le latex comme une petite particule sphérique de diamètre r et le ciment comme une grosse sphère de diamètre R (figure 54). Le paramètre d'empilement du latex sur le ciment est choisi égal à 0,5 [12]. La polydispersité du ciment et du latex est prise en compte. Le nombre N_{sat} de particules de latex contenu dans une monocouche de latex localisée autour de la surface du grain de ciment est donné par l'équation (20). Les masses du ciment et du latex sont données par les équations (21) et (22). On en tire la quantité de latex par gramme de ciment m_{sat} contenue dans une monocouche (équation (23)).

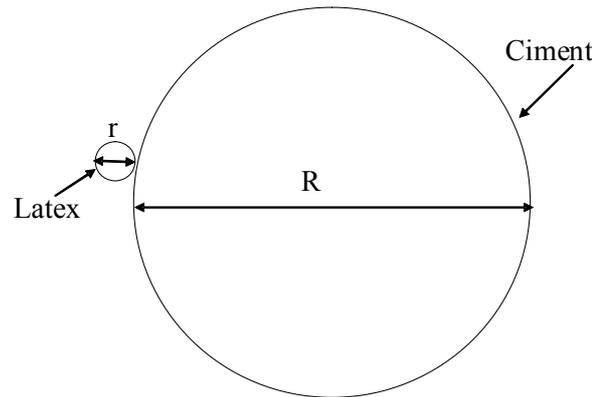


Figure 54 : Représentation schématique du latex adsorbé à la surface du grain de ciment

$$N_{sat} = \frac{\text{Surface spécifique du ciment}}{\text{Section de la particule de latex}}$$

$$N_{sat} = \frac{4I_{ciment}\alpha\pi R^2}{I_{latex}\pi r^2}$$

$$\text{D'où } N_{sat} = \frac{2R^2 \times I_{ciment}}{r^2 \times I_{latex}} \quad (20)$$

$$\text{Or } m_{sat} = \frac{N_{sat} \times m_{latex}}{m_{ciment}} = \frac{2R^2 \times I_{ciment} \times m_{latex}}{r^2 \times I_{latex} \times m_{ciment}}$$

$$\text{Et } m_{ciment} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{ciment} \quad (21) \quad \text{et } m_{latex} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{latex} \quad (22)$$

$$\text{Donc } m_{sat} = \frac{2rI_{ciment}\rho_{latex}}{RI_{latex}\rho_{ciment}} \quad (\text{en } g_{latex}/g_{ciment}) \quad (23)$$

Avec:

α = paramètre d'empilement,

r = rayon médian de la particule de latex,

R = rayon médian du grain de ciment,

ρ_{Latex} = masse volumique du latex $\approx 1\text{g/cm}^3$,

ρ_{Ciment} = masse volumique du ciment = $3,2\text{g/cm}^3$,

I_{latex} = indice de polydispersité du latex,

I_{ciment} = indice de polydispersité du ciment.

L'indice de polydispersité I donne une indication sur la distribution de diamètres d'une population de particules. Pour des particules de même diamètre I est égal à 1. Par analogie avec l'indice de polymolécularité des polymères, nous avons calculé I de la manière suivante (équation (24)) :

$$I = \frac{\text{diamètre moyen en poids}}{\text{diamètre moyen en nombre}} \quad (24)$$

$$\text{Le diamètre moyen en poids} = \frac{\sum_i \phi_i m_i}{\sum_i m_i} \quad (25) \quad \text{et le diamètre moyen en nombre} = \frac{\sum_i \phi_i N_i}{\sum_i N_i} \quad (26)$$

Avec

ϕ_i le diamètre de la population i de particules,

m_i la masse de la population i de particules de diamètre ϕ_i ,

Et N_i le nombre de particules de diamètre ϕ_i ,

Les valeurs numériques de ϕ_i , m_i et N_i sont obtenues par diffusion simple de la lumière pour le latex et par granulométrie pour le ciment. Les quantités de latex m_{sat} contenues dans une monocouche pour chaque famille de latex sont reportées dans le tableau 25.

Latex	diamètre médian (en nm)	I_{latex}	I_{ciment}	m_{sat} (g/g _{ciment})	m_{sat} (wt%/ciment)
EVA/VeOVa non chargé	236	1	7,6	0,06	6
EVA/VeOVa chargé	450	1	7,6	0,11	11
Ac1a	232	1	7,6	0,06	6
Ac2a	155	1	7,6	0,04	4
Ac3a	188	1	7,6	0,04	4
EVA	700	1	7,6	0,17	17
SA	1040	1	7,6	0,25	17
Ac1b	232	1	7,6	0,06	6
Ac3b	188	1	7,6	0,04	4

Tableau 25: Quantité minimale théorique de latex nécessaire au recouvrement total de la surface du grain de ciment

Notre modèle ne tient pas compte du fait qu'en réalité un grain de ciment présente des aspérités. Ainsi, afin d'être sûr de couvrir la totalité de la surface du grain de ciment, il aurait fallu utiliser une quantité de latex égale au double de m_{sat} . Cependant, de telles quantités ne sont pas réalistes dans le cadre de l'adjuvantation des formulations de mortiers par le latex.

En effet, dans ce cadre, la quantité de latex par rapport au ciment ne dépasse pas 5 wt% par rapport au ciment. C'est pourquoi nous avons choisi pour les petits latex (tous les latex sauf EVA et SA) d'étudier des formulations contenant jusqu'à 5 wt% de latex par rapport au ciment. A l'inverse, dans le souci de comparer des formulations avec des degrés de recouvrement du ciment par le latex similaire et compte tenu du rapport de diamètre entre les petits et les gros latex (égal en moyenne à 4), il faut une quantité en moyenne quatre fois plus importante de gros latex (EVA et SA) par rapport à celle des petits latex. Ainsi, nous avons choisi pour les gros latex d'étudier des formulations contenant jusqu'à 20 wt% de latex par rapport au ciment.

3.2 Etude de l'influence des latex sur l'hydratation des silicates en suspension

3.2.1 Etude de l'influence des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé sur l'hydratation du ciment - Mise en évidence de l'influence des fonctions carboxylates du système de stabilisation

Deux latex EVA/VeOVa ont été étudiés. Ces deux latex sont le latex EVA/VeOVa stabilisé de manière stérique par l'alcool polyvinylique et le latex EVA/VeOVa stabilisé de manière électrosterique par l'alcool polyvinylique et l'acide acrylique. Selon Jolicoeur [6] dans des molécules contenant des groupements hydrophobes, polaires (alcool polyvinylique) et ionique (fonctions carboxylates), l'adsorption sur le ciment résulte de la somme de chaque effet. Ainsi, si le retard est lié à l'adsorption, les retards générés par les deux parties du système de stabilisation peuvent être additifs. Pour cette raison, la comparaison des deux latex peut, si le retard est lié à l'adsorption, permettre de connaître l'influence des fonctions carboxylates sur l'hydratation du ciment. L'influence des polymères se trouvant dans la phase aqueuse a été déterminée afin de tenter de savoir si les influences observées proviennent également de ces molécules et/ou du latex.

Les deux latex EVA/VeOVa influent sur l'avancement de la réaction d'hydratation des silicates. On observe des retards de précipitation de la portlandite pour toutes les formulations étudiées (figure 55). Par ailleurs, le latex chargé semble avoir une influence plus marquée sur la précipitation de la portlandite pour les formulations contenant plus de 2 wt% de latex par rapport au ciment. Il semble donc que la quantité de latex incorporée dans la formulation influe sur la précipitation de la portlandite.

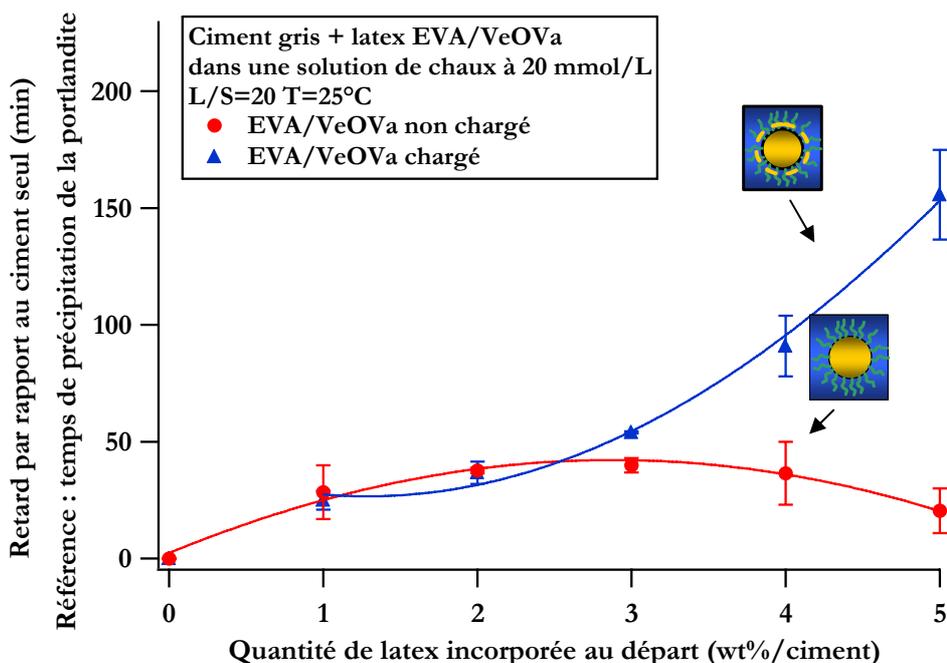


Figure 55 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation mesurés par conductimétrie

Pour déterminer si ce retard est lié à l'adsorption du latex sur le ciment, il faut savoir quelle proportion du latex incorporé se positionne autour du grain de ciment. Cette proportion dépend de l'affinité du latex pour le ciment. C'est la raison pour laquelle cette affinité a été mesurée en réalisant des pseudo-isothermes d'adsorption des latex sur le ciment (figure 56).

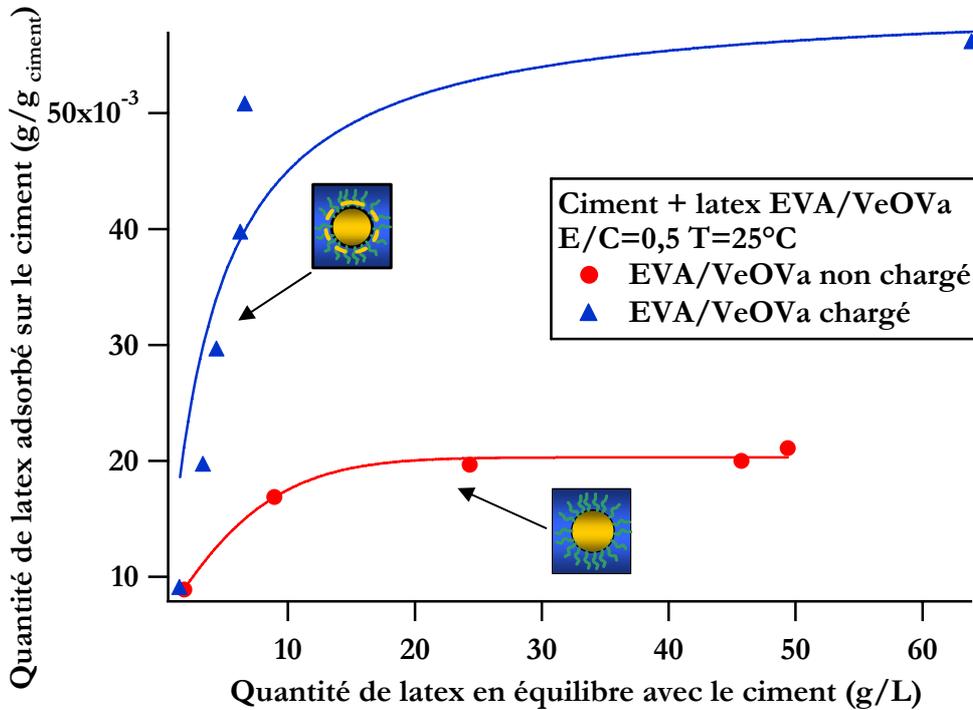


Figure 56 : Pseudo-isothermes d'adsorption des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé sur le ciment gris

La comparaison des deux pseudo-isothermes montre que l'affinité des latex pour le ciment n'est pas la même. Le latex EVA/VeOVa chargé a une affinité plus haute pour le ciment que le latex EVA/VeOVa non chargé. Par ailleurs, la masse de latex adsorbée au plateau de saturation est deux fois et demie plus importante pour le latex EVA/VeOVa chargé. Les pseudo-isothermes d'adsorption des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé peuvent être décrites par la relation de Langmuir suivante (équation (27)) [110]:

$$m_{ads} = m_o \frac{K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (27)$$

Où m_{ads} est la masse de latex adsorbée sur le ciment,
 m_o est la masse de latex adsorbée au plateau de saturation,
 C_{eq} est la concentration de latex en équilibre avec le ciment,
 K_{ads} est la constante d'équilibre.

Concernant la pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa chargé, cette modélisation est une approximation puisque la forme de la courbe se rapproche de celle d'une pseudo-isotherme de type haute affinité.

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3.1.2, la quantité de latex adsorbée dans une pâte à E/C=0,5 est différente de celle adsorbée dans une suspension à E/C=20. C'est la raison pour laquelle les pseudo-isothermes d'adsorption sont extrapolées pour déterminer les quantités adsorbées à E/C=20. Ainsi, la concentration de latex en équilibre avec le ciment à E/C=20 est déterminée par l'équation (19). La quantité de latex adsorbée est déduite de cette concentration par l'équation (27).

Par la suite, pour toutes les formulations en suspensions diluées, la quantité de latex adsorbée sera calculée de cette manière.

Le retard d'hydratation en fonction du taux de latex adsorbé sur le ciment est déterminé (figure 57). Pour chaque latex, les retards d'hydratation sont fonction de la quantité de latex adsorbée. On observe, par ailleurs, que pour une même quantité de latex adsorbée sur le ciment, les retards générés par le latex EVA/VeOVa non chargé sont plus élevés que ceux générés par le latex EVA/VeOVa chargé. L'évolution du retard généré par le latex EVA/VeOVa non chargé présente un maximum. Cependant, la barre d'erreur plus importante des points avant et après le maximum ne permet pas de s'avancer plus sur sa signification. A l'inverse, l'évolution du retard dû au latex EVA/VeOVa chargé est continûment croissante.

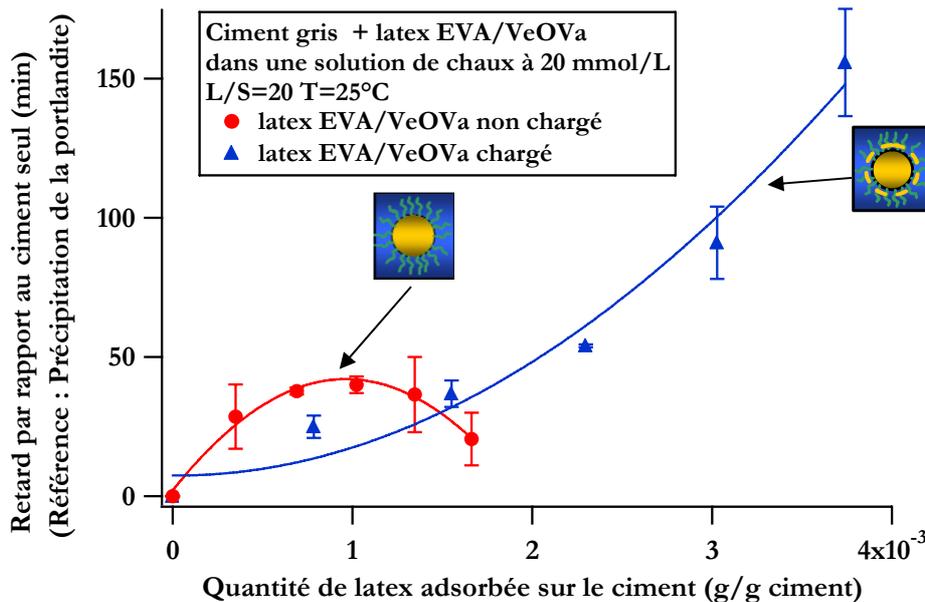


Figure 57 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment

Cette figure ne nous permet pas de conclure quant à l'additivité des retards évoquée ci-dessus et à l'influence des fonctions carboxylates. En effet, en plus des affinités différentes, les valeurs des plateaux de saturation des pseudo-isothermes sont très différentes. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de normaliser les quantités adsorbées par la valeur de ce plateau. Cette normalisation nous permet de calculer le degré de recouvrement θ des latex sur le ciment. Ce dernier est calculé par l'équation suivante (équation (28)).

$$\theta = \frac{m_{ads}}{m_{sat}} \quad (28)$$

Avec m_{ads} : la masse de latex adsorbée sur le ciment,
 m_{sat} : la masse de latex au plateau de saturation.

L'évolution du retard en fonction du degré de recouvrement du ciment est représentée (figure 58). On observe ainsi que jusqu'à environ 3% de ciment recouvert, les retards d'hydratation sont similaires pour un même degré de recouvrement. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que jusqu'à ce degré de recouvrement, le retard puisse être dû à un phénomène physique de recouvrement du ciment. Au-delà, de 3% de ciment recouvert, le retard généré par le latex chargé diverge de celui généré par le latex non chargé. Il devient toujours supérieur à ce dernier. Dans ce deuxième cas, il semble qu'un paramètre autre que le degré de recouvrement influe sur le retard.

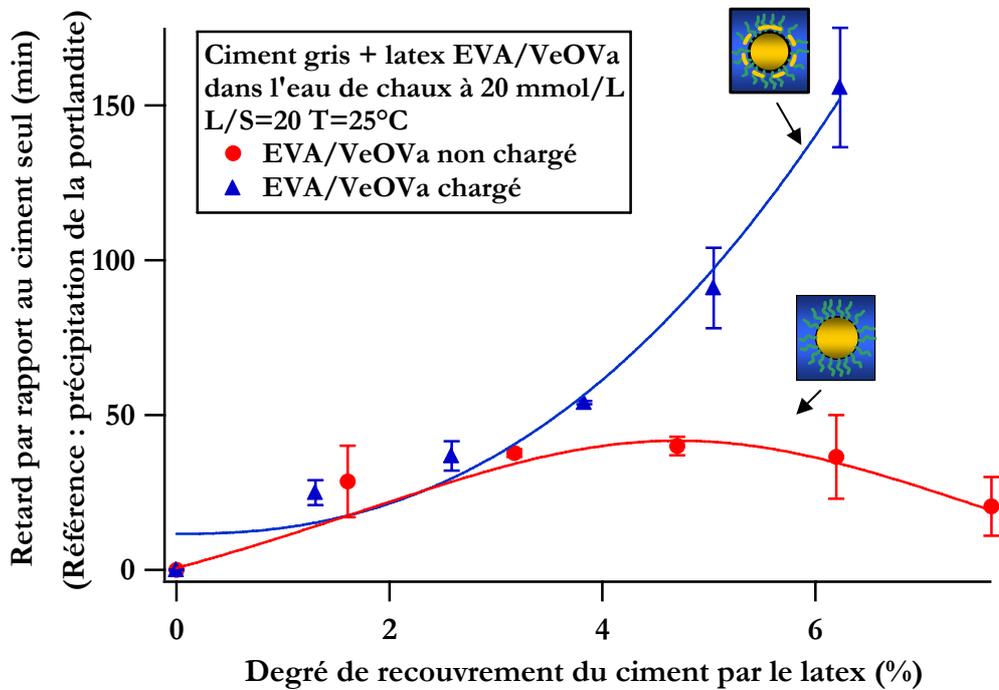


Figure 58 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par l'EVA/VeOVa non chargé et l'EVA/VeOVa chargé en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Ainsi l'additivité des retards d'hydratation de l'alcool polyvinylique et des fonctions carboxylates du système de stabilisation, si elle existe, se produit à partir d'un certain seuil.

Ces expériences ne permettent de connaître qu'indirectement l'influence relative de l'alcool polyvinylique et des fonctions carboxylates du système de stabilisation du latex. Afin de pouvoir confirmer ces observations, nous devons vérifier si d'autres paramètres du latex n'interviennent pas.

Nous avons montré dans le chapitre 2 qu'il y a dans la phase aqueuse du latex des polymères issus du système de stabilisation. C'est la raison pour laquelle nous avons déterminé l'influence de ces polymères sur l'hydratation du ciment (figure 59). La quantité de polymère présente dans la phase aqueuse est infime. Pour des raisons de fiabilité, nous avons donc choisi de travailler avec les quantités de latex introduites dans le latex lors de sa synthèse puis d'extrapoler les résultats afin de déterminer le retard pour les quantités de polymère présentes réellement dans la phase aqueuse du latex.

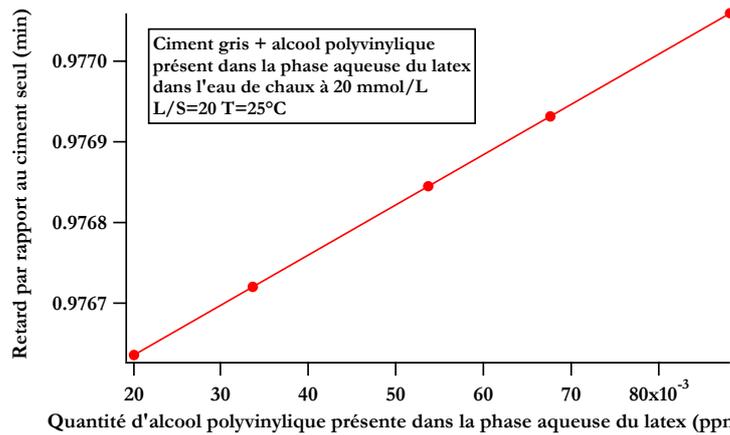


Figure 59 : Retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par l'alcool polyvinylique présent dans la phase aqueuse du latex en fonction de la quantité de polymère introduite au départ dans la formulation

Un retard est systématiquement observé avec l'alcool polyvinylique. Cependant les valeurs des retards observés sont tellement faibles qu'elles ne peuvent pas expliquer le retard généré par les deux latex EVA/VeOVA.

Ce retard bien qu'infime nous donne un indice sur l'influence possible de l'alcool polyvinylique présent dans le système de stabilisation. Ainsi, l'influence de l'alcool polyvinylique seul et d'un mélange d'acide acrylique et d'alcool polyvinylique est également déterminée (figure 60). Ces expériences nous donneront une idée de l'influence directe de polymères et molécules présents dans le système de stabilisation des latex EVA/VeOVA.

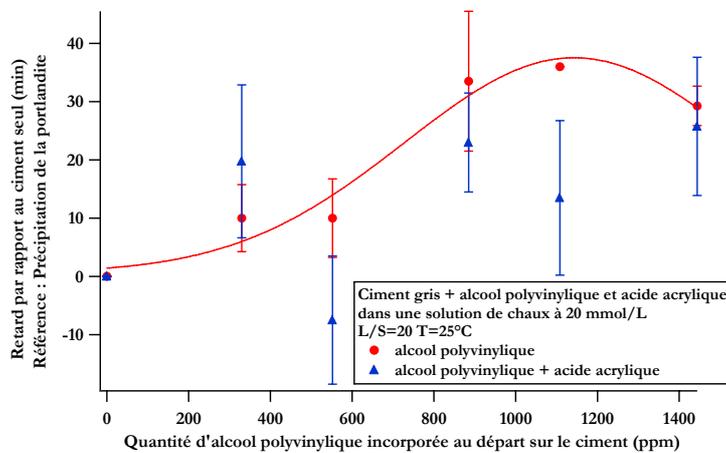


Figure 60 : Retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par l'alcool polyvinylique et l'acide acrylique en fonction de la quantité de polymère introduite au départ dans la formulation

Concernant l'alcool polyvinylique seul, un retard est observé pour l'ensemble des formulations étudiées. L'allure de la courbe et les valeurs des retards sont proches de ceux observés avec le latex EVA/VeOVA non chargé (figure 56). A l'inverse, les retards générés par le mélange alcool polyvinylique/acide acrylique sont très dispersés et ne permettent pas de conclure quant à une tendance particulière. Il faut par ailleurs ajouter que comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, la synthèse du latex modifie la structure chimique de l'alcool polyvinylique puisqu'il est en partie greffé sur le cœur du latex. L'acide acrylique n'est plus présent que sous la forme polymérisée. C'est la raison pour laquelle les résultats de la figure 56 doivent être utilisés avec précaution.

Nous pouvons dire à ce stade que les retards d'hydratation générés par les deux latex EVA/VeOVA sur les silicates évoluent en fonction du degré de recouvrement du grain de ciment par le latex. Pour un même degré de recouvrement, les latex chargés et non chargé entraînent un retard similaire jusqu'à 3% de recouvrement. Au-delà de ce degré de recouvrement, le retard généré par le latex chargé continue à augmenter avec le degré de recouvrement tandis que le retard généré par le latex non chargé semble stagner voire diminuer. De plus, les molécules hydrosolubles a priori présentes dans ces latex semblent avoir une influence minimale sur le temps d'hydratation.

Nous pouvons ainsi supposer une influence purement physique du latex (par recouvrement du ciment) sur le retard jusqu'à un certain seuil puis une combinaison de cette influence physique avec un autre type d'influence. Le degré de couverture des particules de latex par l'alcool polyvinylique est le même pour les deux latex EVA/VeOVA.⁵ Ainsi, le seul paramètre chimique qui varie entre les deux latex est la présence de charges COO⁻ pour le latex EVA/VeOVA chargé.

C'est la raison pour laquelle le deuxième type d'influence observé peut être d'origine chimique et lié aux charges amenées par l'acide acrylique du système de stabilisation.

Il n'a cependant pas été possible de déterminer de manière directe et indiscutable l'influence des polymères présents dans le système de stabilisation du latex. C'est pourquoi, afin d'apporter de nouveaux éléments quant à l'influence physique et / ou chimique du latex, nous nous sommes intéressés à l'influence de la densité de charge de surface de trois latex acryliques chargés. Le seul point commun entre ces latex et les latex EVA/VeOVA réside dans la présence de fonctions carboxylates. Ils nous permettent donc de vérifier si les influences trouvées avec les latex EVA/VeOVA sont propres à ces latex ou si elles peuvent être généralisées à d'autres latex. Le système de stabilisation de ces latex est plus complexe que celui des latex EVA/VeOVA.

3.2.2 Etude de l'influence de la densité de charges carboxylates des latex acryliques— Mise en évidence de l'influence des sulfates

Afin de connaître l'influence de la densité de charge des fonctions carboxylates du latex, trois latex ont été étudiés : La stabilisation de ces trois latex acryliques chargés est assurée par un alcool gras en C16/18 contenant 18 motifs éthoxy, un alcool gras en C12/14 contenant 30 motifs éthoxy et trois densités différentes d'acide méthacrylique.

⁵ Extrait d'une conversation privée avec Thomas Bastelberger

Des fonctions sulfates issues de l'amorceur sont également présentes pour stabiliser le latex. L'influence des tensioactifs présents dans la phase aqueuse du latex est également déterminée.

Les trois latex acryliques influent sur l'hydratation du ciment. On observe, en effet, des retards de précipitation de la portlandite pour toutes les formulations étudiées (figure 61). La densité de charge de surface des fonctions carboxylates ne semble pas avoir d'influence marquée sur la précipitation de la portlandite puisqu'aux barres d'erreur près les latex génèrent un retard d'hydratation des silicates similaire. Il semble par ailleurs que la quantité de latex incorporée dans la formulation influe fortement sur la précipitation de la portlandite.

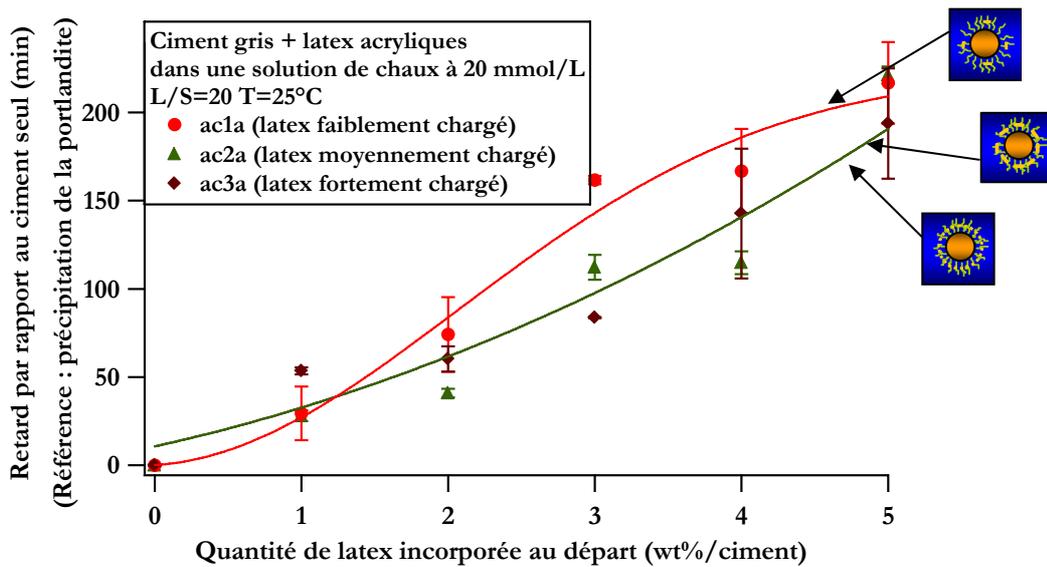


Figure 61 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induits par ac1a, ac2a et ac3a en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation

Comme pour la famille de latex précédente, les pseudo-isothermes d'adsorption ont été mesurées afin de pouvoir établir l'influence de la quantité de latex adsorbée et du degré de recouvrement sur la réaction d'hydratation (figures 62).

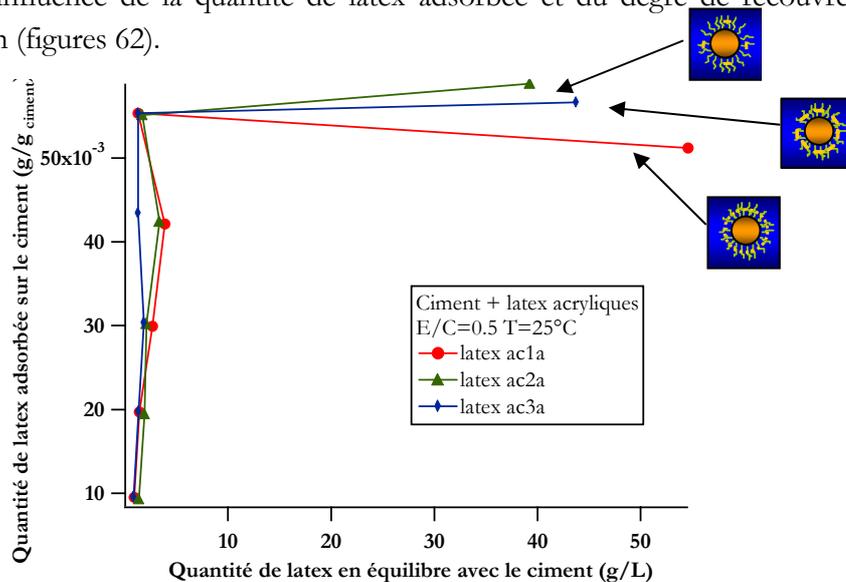


Figure 62 : Pseudo-isothermes d'adsorption des latex ac1a, ac2a et ac3a sur le ciment gris

Les pseudo-isothermes sont de type haute affinité. Cela implique que la quasi-totalité du latex incorporée dans la formulation est adsorbée sur le ciment. De plus, la valeur du plateau de saturation de chaque isotherme est proche c'est la raison pour laquelle l'évolution du retard en fonction du degré de recouvrement du ciment est similaire à l'évolution du retard en fonction de la quantité de latex adsorbée. L'évolution du retard en fonction de la quantité de latex adsorbée est représentée (figure 63).

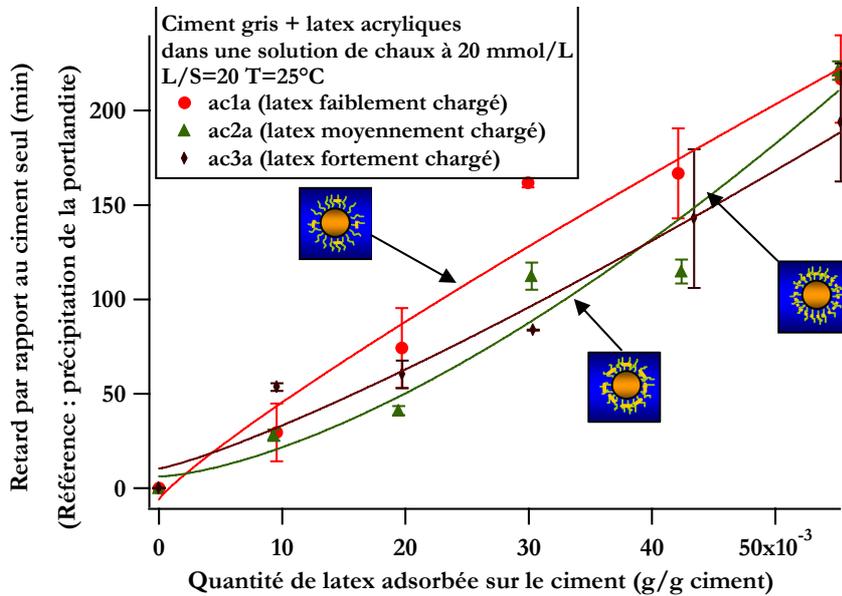


Figure 63 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induits par ac1a, ac2a et ac3a en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment

Il semble que la quantité de latex adsorbée et donc le degré de recouvrement du latex par le ciment soient les paramètres qui contrôlent totalement le retard. Ainsi, ces expériences sont en accord soit avec une influence physique du latex sur le retard, soit avec une influence chimique due à un paramètre qui n'évolue pas d'un latex à l'autre.

Nous avons ainsi montré de manière indirecte que pour différentes densités de charges de fonctions carboxylates les retards sont similaires. Nous ne connaissons cependant pas l'influence des tensioactifs utilisés pour la stabilisation. Ces derniers se retrouvent aussi bien dans la phase aqueuse du latex (comme nous l'avons montré dans le chapitre 2) qu'à la surface des particules. C'est la raison pour laquelle nous avons déterminé l'influence de ces tensioactifs sur l'hydratation du ciment (figure 68).

Le retard généré par les tensioactifs présents dans le système de stabilisation est déterminé (figure 64). Malgré la barre d'erreur importante des expériences, il semble que dans presque tous les cas il existe un retard. Ces retards sont inférieurs à ceux obtenus avec le latex. Cela suppose donc que les tensioactifs ne contribuent que partiellement au retard observé, l'essentiel du retard étant peut-être dû à un autre paramètre du latex. Ces conclusions doivent cependant être tirées avec précaution car comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, une partie du tensioactif est modifiée chimiquement par la synthèse du latex.

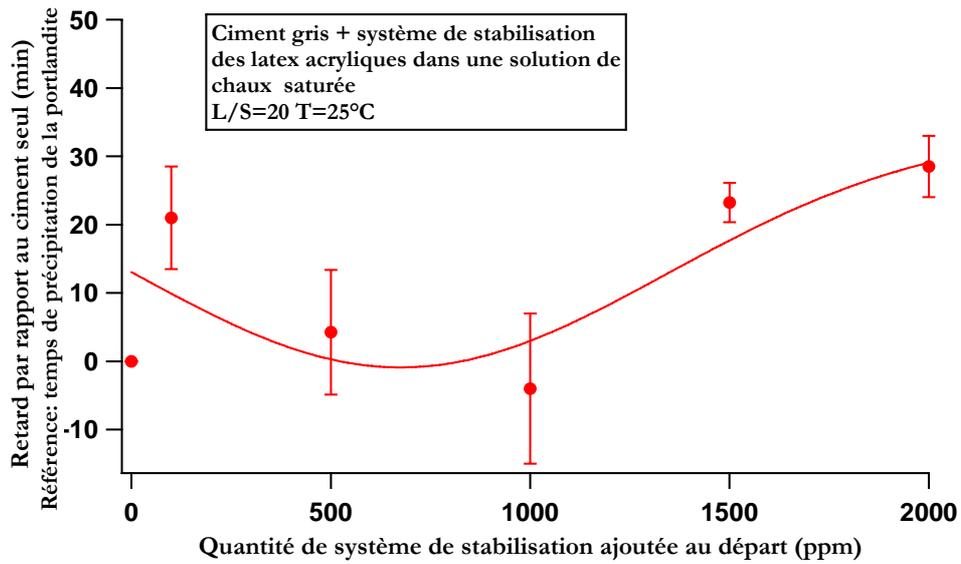


Figure 64 : Retards de précipitation de la portlandite induits par le système de stabilisation de ac1a en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation mesuré par conductimétrie

La quantité de tensioactif présente dans la phase aqueuse est infime. Pour cette raison, nous n'avons pas pu distinguer précisément quel tensioactif (le chargé, ou le non chargé) se trouvait dans la phase aqueuse du latex. Nous avons donc choisi de travailler avec un mélange des deux tensioactifs dans les mêmes proportions que celles introduites dans le latex lors de sa synthèse. Nous avons extrapolé les résultats afin de connaître les retards générés par les molécules hydrosolubles (figure 65).

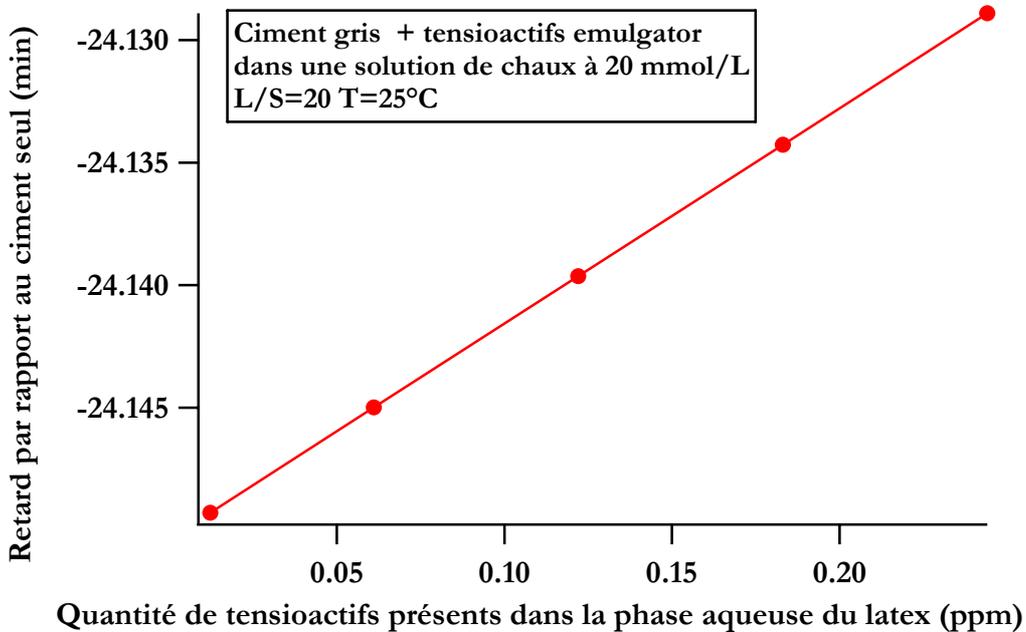


Figure 65 : Retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les tensioactifs ioniques et non ioniques présents dans la phase aqueuse du latex en fonction de la quantité de polymère introduite au départ dans la formulation

Cette extrapolation conduit à un retard négatif dans l'ensemble des cas. Cela peut signifier que les tensioactifs présents dans la phase aqueuse accélèrent la réaction d'hydratation.

A ce stade, nous avons montré pour les latex acryliques que le retard d'hydratation varie en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex et non en fonction de la densité de fonctions carboxylates. L'étude directe de l'influence des molécules hydrosolubles et des tensioactifs est à utiliser avec précaution puisque d'une part la précision de la RMN ^1H ne nous permet pas de conclure de façon certaine sur la nature des molécules hydrosolubles, d'autre part, une partie des tensioactifs est modifiée chimiquement lors de la synthèse du latex suivant des proportions que l'on ne connaît pas. Ainsi, l'étude des tensioactifs introduits lors de la synthèse du latex ne donne qu'une idée partielle de leur influence.

Nous ne pouvons pas déterminer de façon directe et précise l'influence des molécules hydrosolubles du latex. C'est pourquoi nous avons choisi de déterminer leur influence de façon indirecte. Pour cela deux des latex acryliques chargés ont été ultrafiltrés. Leur influence est décrite dans le chapitre qui suit.

3.2.3 Mise en évidence de l'influence des molécules hydrosolubles

Les latex acryliques chargés ultrafiltrés étudiés sont les latex ac1a et ac3a ultrafiltrés. L'observation du retard de précipitation de la portlandite en fonction de la quantité de latex incorporée montre qu'aux barres d'erreur près, les retards générés par les latex ultrafiltrés sont similaires à ceux générés par les latex non ultrafiltrés (figures 66 et 67).

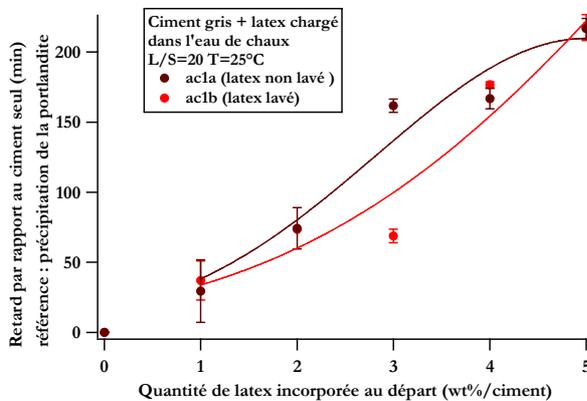


Figure 66 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac1a et ac1b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation

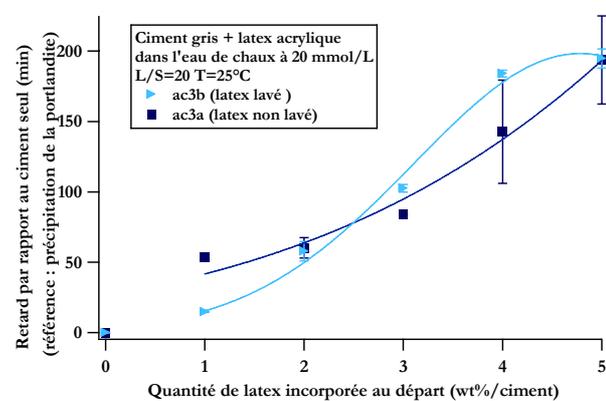


Figure 67 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac3a et ac3b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation

Afin d'être certain que les influences en fonction de la quantité de latex adsorbée sont similaires, il nous faut comparer les pseudo-isothermes d'adsorption des latex ultrafiltrés et non ultrafiltrés (figures 68 et 69).

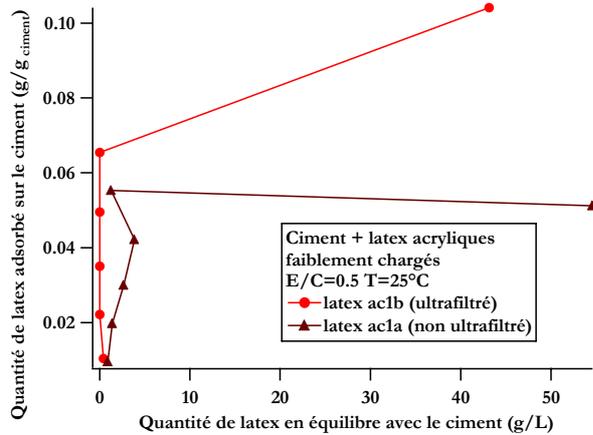


Figure 68 : Comparaison des pseudo-isothermes d'adsorption des latex ac1a et ac1b sur le ciment gris

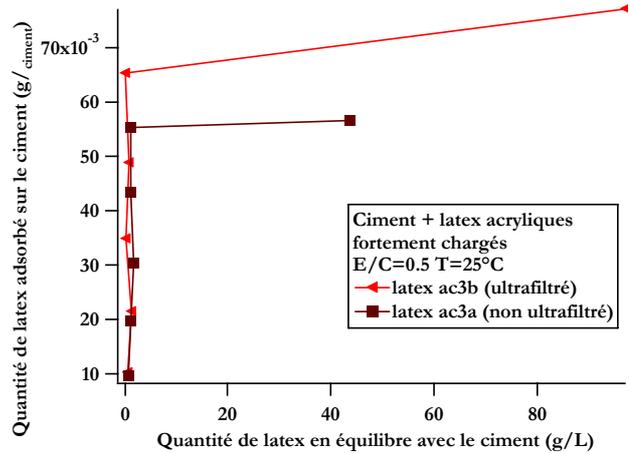


Figure 69 : Comparaison des pseudo-isothermes d'adsorption des latex ac3a et ac3b sur le ciment gris

Il apparaît que l'adsorption des latex ultrafiltrés est plus importante que celle des latex non ultrafiltrés. De plus, la valeur des plateaux de saturation est plus importante pour les latex ultrafiltrés. Il est donc nécessaire d'observer le retard d'hydratation non pas en fonction de la quantité adsorbée mais en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex (figures 70 et 71).

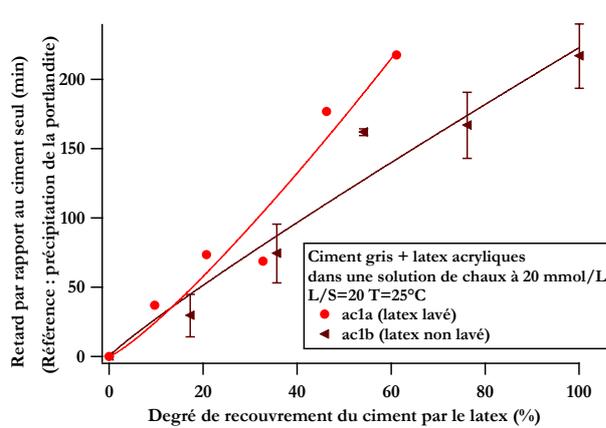


Figure 70 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac1a et ac1b en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

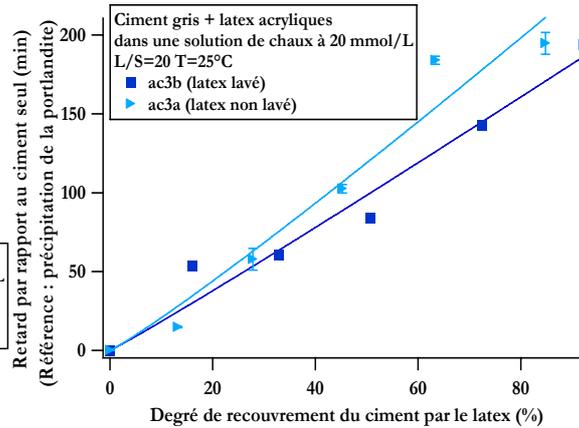


Figure 71 : Comparaison du retard de précipitation de la portlandite (mesuré par conductimétrie) induit par les latex ac3a et ac3b en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Nous observons que les molécules hydrosolubles ont une influence sur l'hydratation des silicates. En effet, en l'absence de molécules hydrosolubles, les retards d'hydratation sont supérieurs aux retards observés en leur présence. Ces résultats sont donc en faveur d'une influence chimique accélératrice des molécules hydrosolubles sur le temps d'hydratation des silicates.

Nous montrons ainsi que le retard du latex non ultrafiltré n'est pas égal au retard du latex ultrafiltré additionné de celui généré par les molécules hydrosolubles. Ces résultats peuvent être expliqués de deux manières.

La première hypothèse envisageable est que les molécules hydrosolubles contiennent des fonctions sulfates issues de l'amorceur. Il a été prouvé par Nachbaur que les ions sulfates ont un effet accélérateur sur l'hydratation des silicates [24]. On peut peut-être expliquer ainsi qu'en l'absence de sulfates les retards d'hydratation soient plus importants. La seconde hypothèse est qu'il existe une synergie entre les molécules hydrosolubles et le latex qui diminuerait le retard d'hydratation. Il a en effet, été prouvé que l'adsorption sur le ciment des adjuvants à base d'acide polycarboxylique est fortement réduite en présence de sulfate [85]. Cet argument peut peut-être expliquer pourquoi on n'observe pas d'effet de la densité de charge de fonction carboxylates.

Ces résultats tendent à montrer l'importance des molécules hydrosolubles présentes dans les latex acryliques non ultrafiltrés dans l'hydratation du ciment. De plus, nous montrons que seule la détermination indirecte de leur effet est fiable. Deux hypothèses exploitant la forte influence des sulfates sur l'hydratation sont envisagées afin d'expliquer leur influence. Il est cependant possible qu'une conjonction de ces hypothèses se produise.

Les expériences précédentes ont été réalisées avec des latex modèles. Cependant, les latex utilisés dans les mortiers sont synthétisés de manière industrielle. Cela implique qu'ils peuvent potentiellement contenir des adjuvants ajoutés après la synthèse afin d'améliorer leur stabilité à l'inverse des latex de laboratoire. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence de deux latex commerciaux couramment utilisés dans les mortiers modifiés aux latex.

3.2.4 Etude de l'influence des latex commerciaux

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature chimique de latex commerciaux sur l'hydratation du ciment, deux latex ont été étudiés : les latex EVA et SA stabilisés de manière stérique par de l'alcool polyvinylique.

Les latex EVA et SA modifient les temps d'hydratation des silicates (figure 72). On observe, en effet, des retards de précipitation de la portlandite pour toutes les formulations étudiées c'est-à-dire de 1 à 20 wt% de latex par rapport au ciment. Il semble que la quantité de latex incorporée dans la formulation influe sur le temps de précipitation de la portlandite. Par ailleurs, l'effet du latex SA est plus important que celui du latex EVA. Pour SA, le retard d'hydratation est proportionnel à la quantité de latex incorporée dans la formulation tandis que pour le latex EVA, le retard est nul pour les formulations contenant moins de 6 wt% de latex/ciment puis devient proportionnel à la quantité de latex incorporée à partir de ce taux de latex. Le retard de précipitation de la portlandite généré par EVA à partir de 6wt% est deux fois moins importante que celui induit par le latex SA.

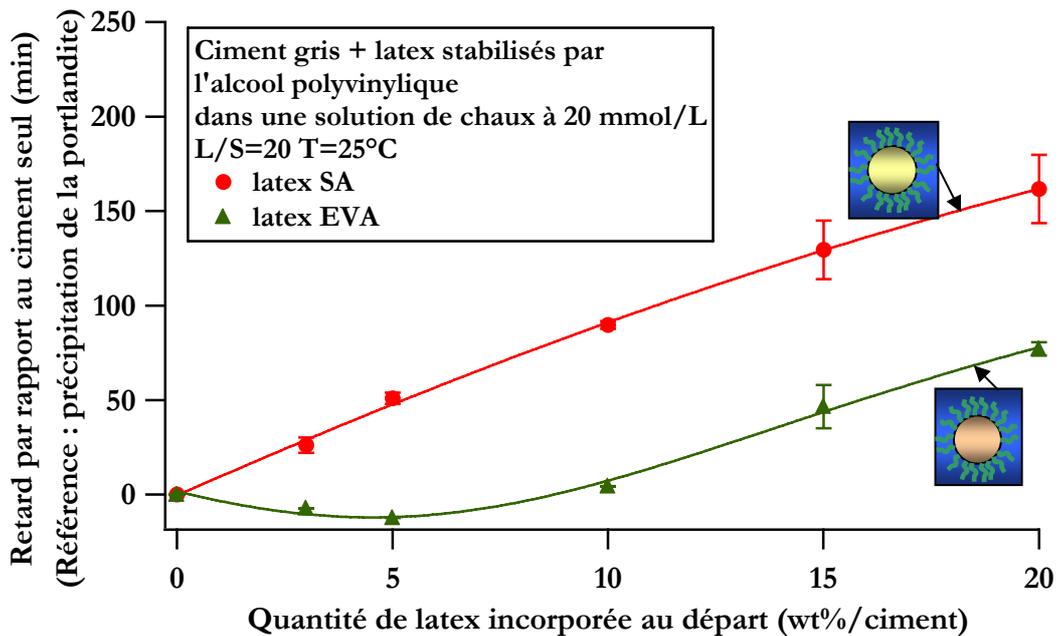


Figure 72 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induit par EVA et SA en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation

Afin de savoir si ce retard est lié à l'adsorption du latex sur le ciment, les pseudo-isothermes d'adsorption des latex sur le ciment ont été mesurées (figures 73 et 74).

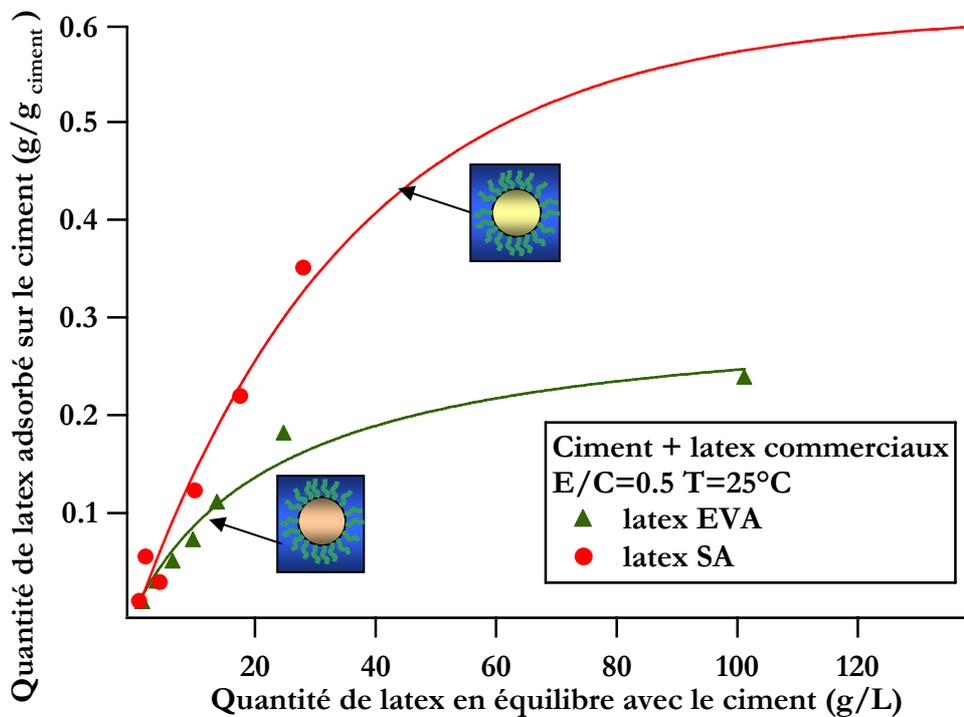


Figure 73 : Comparaison des pseudo-isotherme d'adsorption des latex EVA et SA sur le ciment gris

L'affinité des deux latex pour le ciment n'est pas la même. En effet, le latex SA a une affinité pour le ciment supérieure à celle du latex EVA. De plus, le plateau de saturation de sa pseudo-isotherme est trois fois supérieur à celui du latex EVA. C'est la raison pour laquelle le retard d'hydratation est déterminé en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex (figure 75).

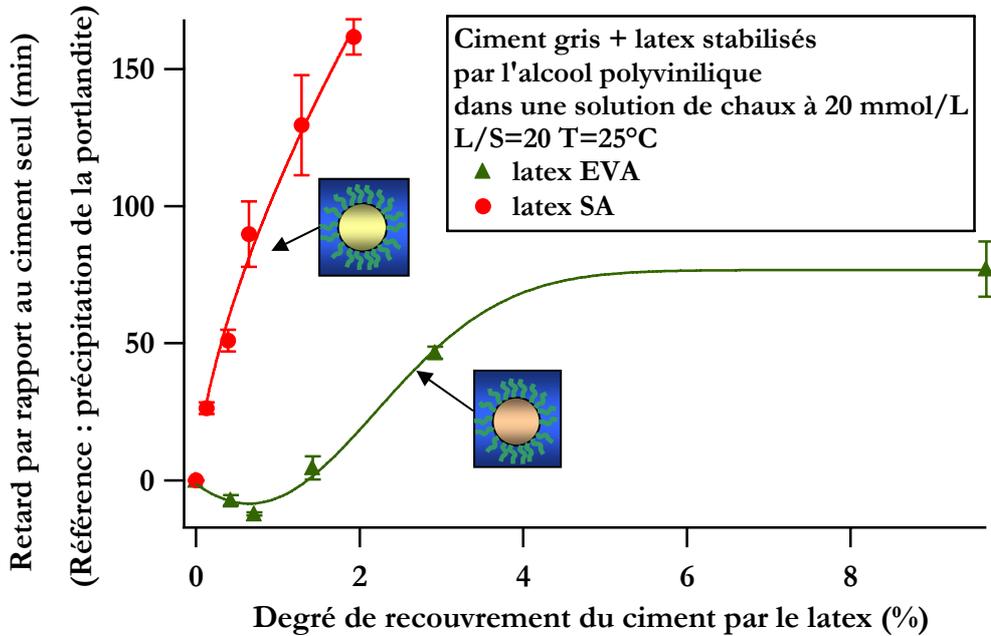


Figure 74 : Comparaison des retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par EVA et SA en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Les deux latex ont une influence marquée sur la précipitation de la portlandite. Le latex SA a une influence très importante comparée à celle du latex EVA. En effet, pour ce premier latex, le retard est proportionnel au degré de recouvrement du ciment par le latex. A l'inverse, pour le latex EVA, le retard est proportionnel dans une gamme particulière de degré de recouvrement et stagne dans l'ensemble des autres gammes de degré de recouvrement.

La différence entre les latex EVA et SA réside dans la nature chimique du cœur du latex, le degré de greffage de l'alcool polyvinylique sur le cœur du latex mais également le mode de synthèse. Concernant le mode de synthèse, nous avons vu que pour les latex acryliques les sulfates issus de l'amorceur peuvent avoir un fort effet. Ainsi, les modes de synthèse différents peuvent conduire à des molécules hydrosolubles différentes. Pour toutes ces raisons, il n'est pas possible de comparer les deux latex.

Nous avons cependant déterminé l'influence du composé majeur du système de stabilisation (l'alcool polyvinylique) sur le temps de précipitation de la portlandite (figure 75).

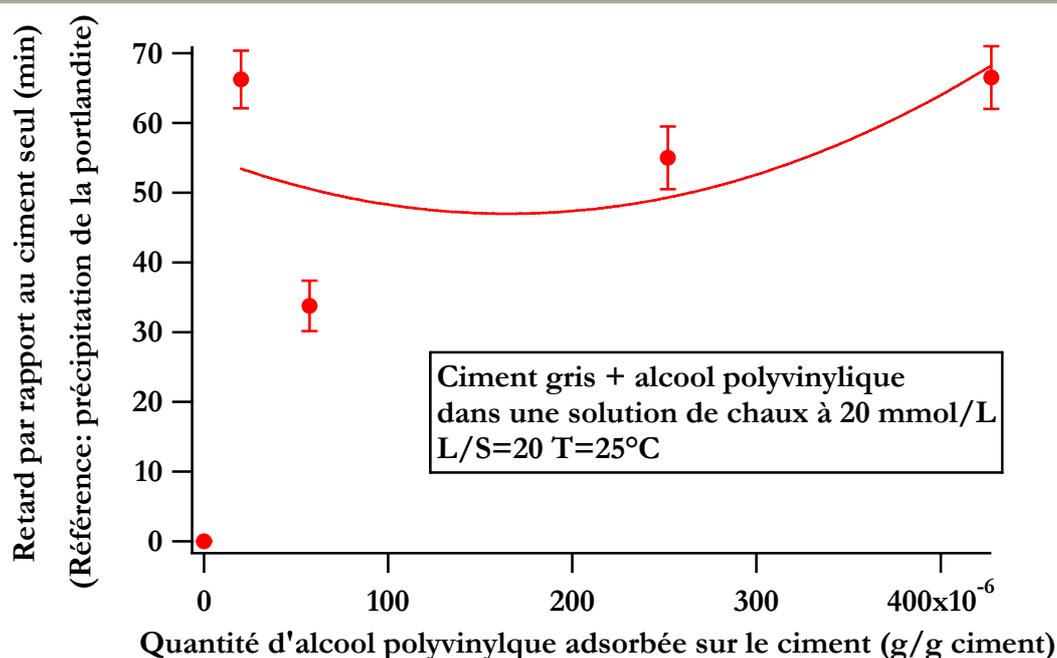


Figure 75 : Retards de précipitation de la portlandite (mesurés par conductimétrie) induits par l'alcool polyvinylique en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment

On observe dans tous les cas un retard d'hydratation. L'essentiel de ces retards est dans la même gamme que les retards générés par le latex EVA. Nous ne pouvons pas tirer plus de conclusion par rapport à cette observation puisque pour des raisons de confidentialité nous n'avons pas suffisamment d'information concernant la formulation des latex.

Nous pouvons conclure que les deux latex commerciaux tous deux stabilisés par l'alcool polyvinylique influent sur l'hydratation des silicates. Le latex SA génère un retard plus important que le latex EVA.

En résumé, du point de vue des équilibres en solution, et en particulier du processus de précipitation de la portlandite, nous avons pu mettre en évidence d'une manière générale une variation du retard d'hydratation avec le degré de recouvrement du latex.

Pour les latex EVA/VeOVa chargés, la présence de charge carboxylates semble influencer à partir d'un certain seuil sur le retard d'hydratation des silicates. Une combinaison d'une influence physique du latex (par recouvrement du grain de ciment) avec une influence chimique des fonctions carboxylates est supposée. De plus, les molécules hydrosolubles présentes dans ce latex semblent avoir une influence minimale sur le temps d'hydratation.

Concernant les latex acryliques chargés, la densité de charge surface ne semble pas avoir d'influence sur le temps d'hydratation des silicates. L'hypothèse envisagée est que les molécules hydrosolubles contiennent des fonctions sulfates issues de l'amorceur. Ces fonctions sulfates réduisent fortement l'adsorption des adjuvants à base d'acide polycarboxylique sur le ciment. Ce qui peut peut-être expliquer que l'effet des fonctions carboxylates ne soit pas visible.

Pour les latex acryliques ultrafiltrés, nous avons montré que la détermination de l'influence des molécules hydrosolubles est plus fiable de façon indirecte. L'absence de ces molécules augmente le retard d'hydratation généré par les latex. Cette observation renforce l'hypothèse faite pour les latex non ultrafiltrés. En effet, comme les sulfates accélèrent l'hydratation des silicates, en leur absence, on devrait observer des retards d'hydratation plus importants.

Concernant les latex EVA et SA, il n'est pas possible de comparer les deux latex. Nous avons cependant observé une forte influence du latex SA sur l'hydratation du ciment. Son influence est plus importante que celle du latex EVA. Il est difficile d'émettre des hypothèses afin d'expliquer ces différences puisqu'elles peuvent venir aussi bien de la nature chimique du cœur du latex, que du degré de greffage de l'alcool polyvinylique sur le cœur du latex ou encore des résidus de synthèse mêlés aux éventuels adjuvants après la synthèse.

L'ensemble de ces observations montre l'importance du système de stabilisation du latex et des molécules hydrosolubles contenant des sulfates. Il est en faveur d'une influence conjointe d'un effet physique du latex et d'un effet chimique sur le retard d'hydratation, tel qu'on peut le mesurer par conductimétrie. Dans le paragraphe qui suit, nous tentons de voir si, du point de vue de la formation des hydrates, l'influence des latex est similaire.

3.3 Mise en évidence de l'influence des latex sur l'hydratation des silicates en pâte de ciment

Le suivi de l'hydratation en pâte est réalisé par mesure de la chaleur liée à la formation des phases solides hydratées. Les retards d'hydratation sont indiqués en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex. Compte tenu de la plus grande fiabilité de la détermination indirecte de l'influence des molécules hydrosolubles, seule l'influence sur le temps d'hydratation des latex est déterminée.

3.3.1 Etude de l'influence des fonctions carboxylates des latex EVA/VeOVa

L'influence des latex EVA/VeOVa sur le maximum du pic de chaleur est déterminée (figure 76). Les deux latex influent sur l'avancement de la réaction d'hydratation. On observe, en effet, des retards importants du maximum du pic de chaleur de la réaction pour toutes les formulations étudiées. A partir de 30% de recouvrement, il semble que le retard d'hydratation stagne. A même degré de recouvrement, le latex EVA/VeOVa non chargé semble générer un retard plus important que le latex EVA/VeOVa chargé. Cependant compte tenu des barres d'erreur importantes observées avec la microcalorimétrie isotherme et l'amplitude peu importante des différences observées (environ 10 minutes), nous considérons que les retards sont similaires.

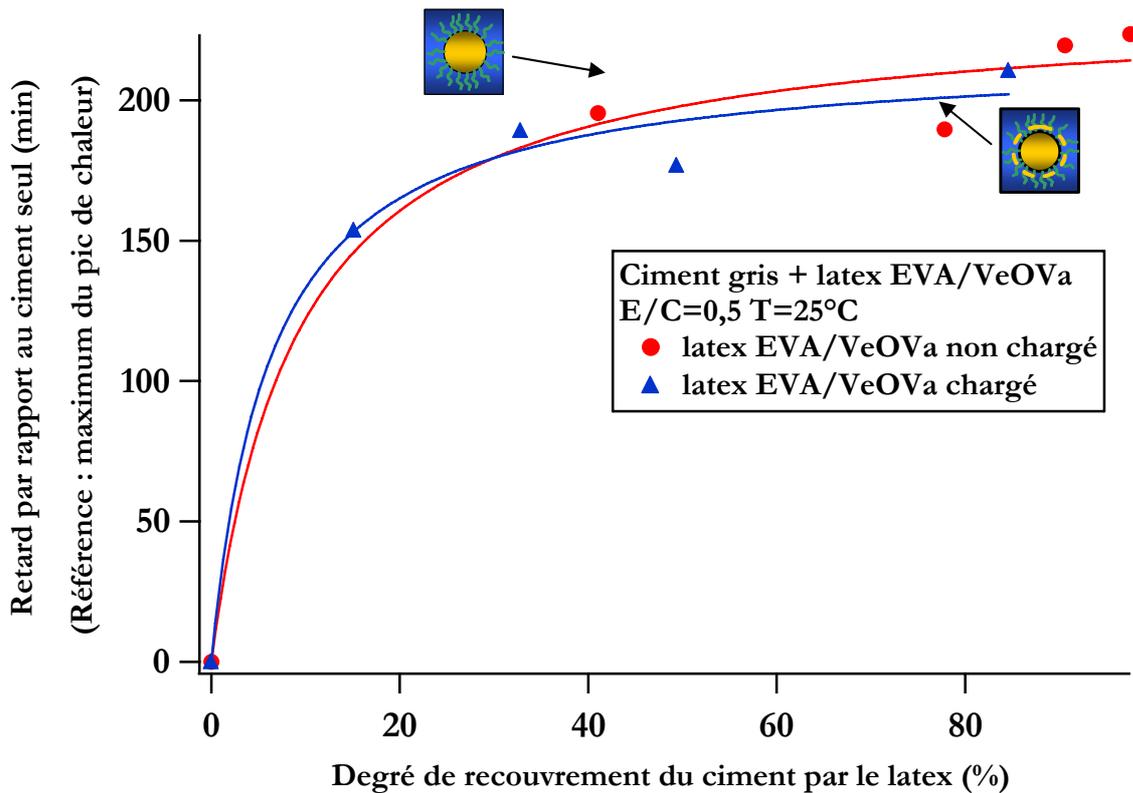


Figure 76 : Comparaison des retards des maximum des pics de chaleur (mesurés par microcalorimétrie isotherme) induits par l'EVA/VeOVA non chargé et l'EVA/VeOVA chargé en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Les retards obtenus sont supérieurs à ceux mesurés en suspension diluée, cependant les degrés de recouvrement sont supérieurs, ce qui peut peut-être expliquer que les retards soient supérieurs.

L'influence des fonctions carboxylates ne semble visible que pour les faibles degrés de recouvrement. Ces résultats sont en faveur soit d'une influence purement physique du latex sur le retard d'hydratation, soit d'une influence chimique qui conduit à une saturation du retard. Ces conclusions sont différentes de celles faites en suspensions diluées, cependant sachant que les quantités adsorbées sont différentes, il n'est peut-être pas possible de comparer les deux systèmes.

L'influence des fonctions carboxylates lorsque le degré de recouvrement est important est différente de celle observée à faible degré de recouvrement. Nous souhaitons donc savoir lorsque ces fonctions carboxylates sont associées à des fonctions sulfates, si les influences sont également différentes en pâte.

3.3.2 Etude de l'influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés

L'influence sur le maximum du pic de chaleur des trois latex acryliques chargés stabilisés de manière électrostatique est déterminée (figure 77). L'ensemble de ces latex influe sur l'hydratation des silicates puisqu'on observe des retards du maximum du pic de chaleur de la réaction pour toutes les formulations étudiées. Il semble, par ailleurs, que la densité de charges de surface ait une influence. Ainsi plus le latex est chargé, plus le retard d'hydratation est important.

Par ailleurs, le retard d'hydratation varie en fonction du degré de recouvrement du ciment.

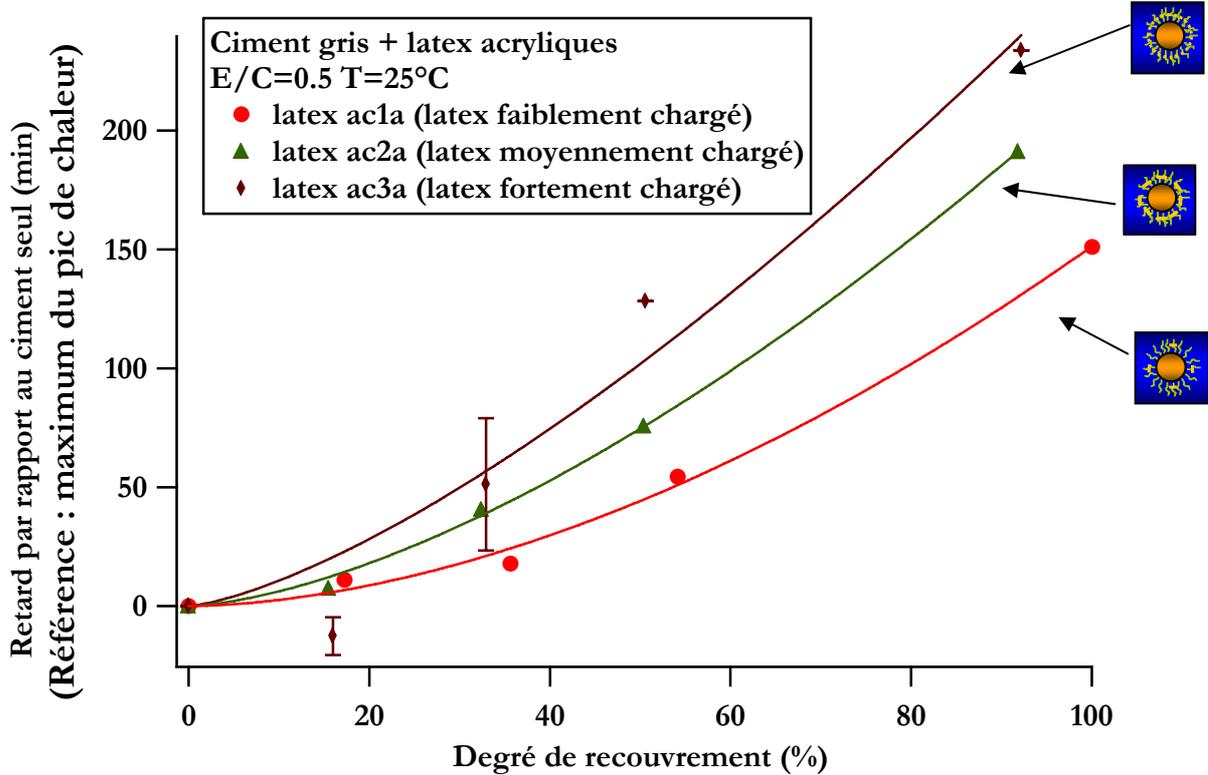


Figure 77 : Comparaison des retards des maximum des pics de chaleurs (mesurés par microcalorimétrie isotherme) induits par ac1a, ac2a et ac3a en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Nous n'avons pas constaté en suspension d'influence notable de la densité de charges carboxylates des latex acryliques chargés sur l'hydratation. Nous avons conclu à une influence des fonctions sulfates. Il se trouve qu'en pâte le latex se trouve en milieu beaucoup plus concentré qu'en suspension puisque le rapport des volumes de solution est de 40. Ainsi, les réactions chimiques que nous avons supposées dans le paragraphe 3.2.3 passeraient d'un régime dilué à un régime concentré. Cette forte augmentation de la concentration peut être propice à l'exacerbation des interactions latex/latex et/ou latex/ciment. Si ces interactions sont à l'origine du retard, on peut ainsi expliquer que ce retard soit plus important en pâte qu'en suspension.

Ainsi, nous pouvons conclure à une influence chimique du latex probablement exacerbée par le passage régime dilué à un régime concentré.

Nous avons montré une influence des molécules hydrosolubles sur l'hydratation du ciment en suspension diluée. Nous avons donc souhaité savoir si cette influence se retrouve en pâte et dans quelle mesure elle diffère de celle obtenue en suspension diluée.

3.3.3 Mise en évidence de l'influence des molécules hydrosolubles des latex acryliques chargés

Les latex acryliques chargés ultrafiltrés influent sur l'hydratation des silicates ciment. On observe, en effet, des retards du maximum du pic de chaleur de la réaction pour toutes les formulations étudiées (figures 78 et 79). De plus, les latex ultrafiltrés induisent, pour l'ensemble des formulations, un retard plus important que les latex non ultrafiltrés.

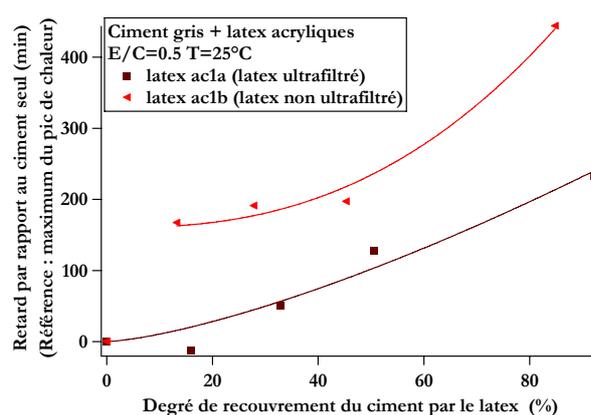


Figure 78 : Comparaison du maximum du pic de chaleur (mesuré par microcalorimétrie isotherme) induit par les latex ac1a et ac1b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation

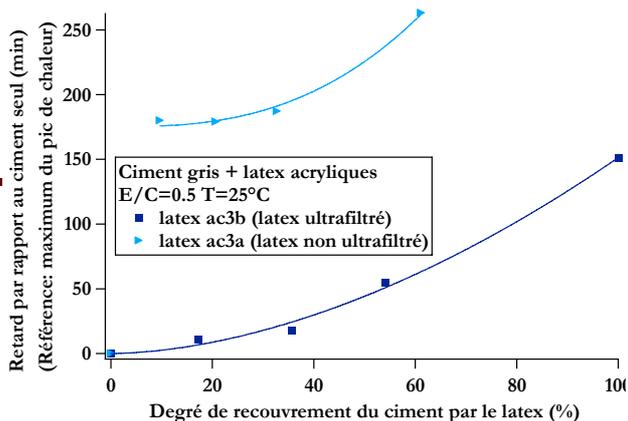


Figure 79 : Comparaison du maximum du pic de chaleur (mesuré par microcalorimétrie isotherme) induit par les latex ac3a et ac3b en fonction de la quantité de latex introduite au départ dans la formulation

Ce résultat est conforme à l'observation faite est suspension diluée. Nous constatons cependant que l'écart observé entre les retards générés par les latex ultrafiltrés et ceux issus des latex non ultrafiltrés est important. Cette observation semble renforcer notre hypothèse d'une exacerbation des effets en milieu concentré.

A ce stade, nous avons montré pour les latex EVA/VeOVA qu'à fort degré de recouvrement le retard stagne. Concernant les latex acryliques chargés non ultrafiltrés les évolutions sont similaires à celles observées en suspension diluée mais les valeurs des retards sont plus importantes en pâte. De plus, les fonctions carboxylates semblent influencer sur l'hydratation. L'hypothèse émise pour expliquer ce retard est le passage du régime dilué au régime concentré qui exacerberait les effets et permettrait d'observer l'effet des fonctions carboxylates. Cette hypothèse est renforcée par l'influence des latex acryliques chargés ultrafiltrés. Nous avons en effet observé la même tendance qu'en suspension diluée (i.e un retard plus important généré par les latex ultrafiltrés) mais des valeurs de retard plus importantes qu'en suspension diluée.

Nous avons observé des effets plus importants en pâte qu'en suspension pour tous les latex de laboratoire. Nous avons donc voulu savoir si les mêmes tendances se retrouvent pour les latex commerciaux.

3.3.4 Etude de l'influence de latex commerciaux

Les latex EVA et SA modifient les temps d'hydratation. On observe, en effet, des retards du maximum du pic de chaleur de la réaction pour toutes les formulations étudiées (figure 80). Les retards induits par le latex SA sont supérieurs à ceux générés par le latex EVA. Concernant ce dernier, avant 15 % de recouvrement, on n'observe pas d'effet visible sur la cinétique de la réaction d'hydratation. De 15 à 30% de recouvrement le retard est proportionnel à la quantité de latex ajoutée. Après ce point, le retard est quasi constant. A l'inverse, le retard généré par le latex SA est quasi constant dès 5% de couverture du grain de ciment.

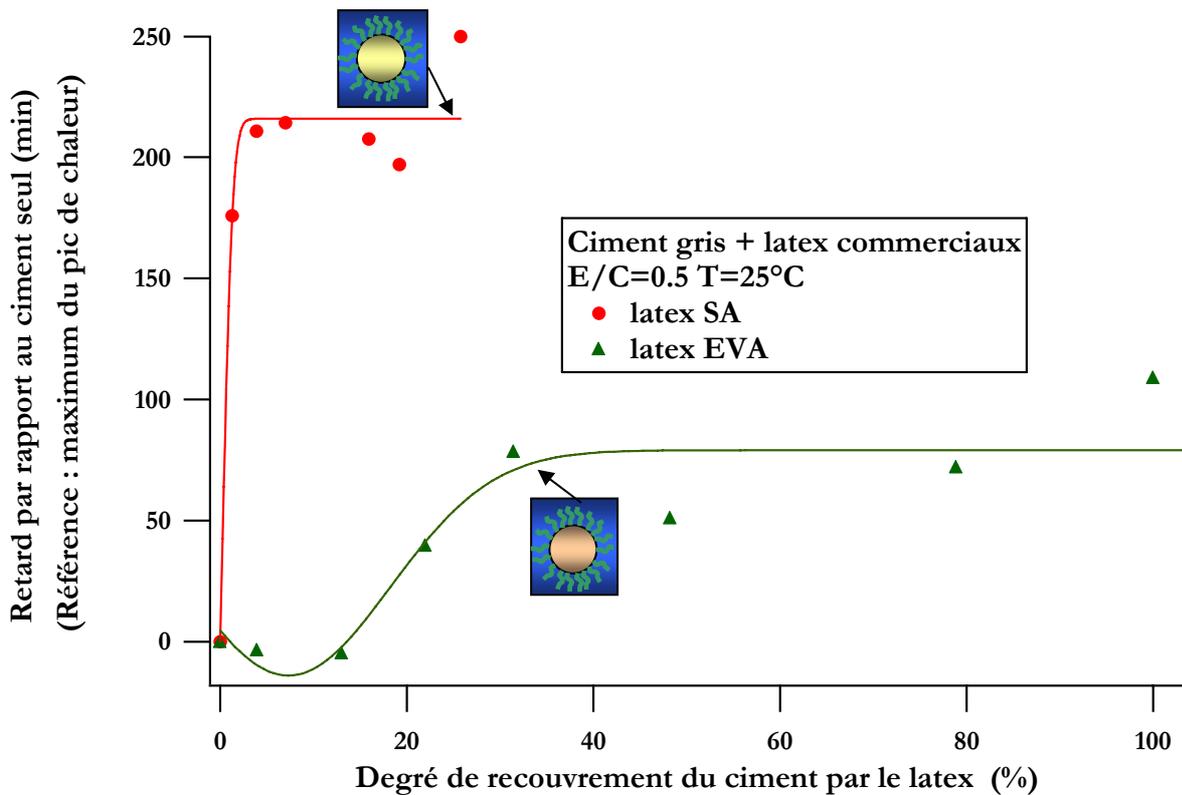


Figure 80 : Comparaison des maximum des pics de chaleur (mesurés par microcalorimétrie isotherme) induits par EVA et SA en fonction de la quantité de latex adsorbée sur le ciment

Ainsi, pour le latex SA, l'effet semble exacerbé par rapport à l'hydratation en suspension. Cependant les degrés de recouvrement sont supérieurs, ce qui peut peut-être expliquer que les retards soient supérieurs. Concernant le latex EVA, l'allure de la courbe est similaire à celle observée en suspension diluée.

Ces observations sont conformes aux évolutions observées en suspension diluée puisque le retard du latex SA est toujours très supérieur à celui du latex EVA.

En résumé, du point de vue de la formation des hydrates, nous avons pu mettre en évidence une influence conjuguée du degré de recouvrement du ciment par le latex et de facteurs chimiques sur le retard d'hydratation des silicates. Deux situations différentes se dégagent. Dans la première, l'affinité des latex pour le ciment est haute et les retards observés en pâte sont exacerbés par rapport à ceux observés en suspension. Dans le deuxième cas, l'affinité du latex pour le ciment est modérée. Le degré de recouvrement et les retards observés en pâte sont supérieurs à ceux observés en suspension.

Nous avons ainsi souhaité savoir s'il y a continuité des retards en suspension et en pâte pour les latex à affinité modérée. C'est l'objet du paragraphe qui suit.

3.4 Mise en évidence de la continuité des phénomènes en milieu dilué et en pâte de ciment

Nous avons montré, dans le paragraphe 3.1.3, la continuité des phénomènes en milieu dilué et en pâte pour notre ciment pur. En présence de latex, il n'est pas sûr que cette continuité existe toujours. Nous avons donc tracé les retards en fonction du degré de recouvrement puis tenté de définir une loi générale définissant le retard en fonction du degré de recouvrement. La recherche de la continuité des phénomènes n'a, selon nous, de sens que lorsque le degré de recouvrement n'est pas le même en suspension diluée et en pâte. C'est la raison pour laquelle la continuité n'est recherchée que pour les latex EVA/VeOVA, EVA et SA.

3.4.1 Mise en évidence de la continuité des phénomènes en suspension et en pâte pour les latex EVA/VeOVA

La superposition des retards d'hydratation obtenus en suspension et en pâte en fonction du degré de recouvrement est réalisée (figure 81). Dans le cas du latex chargé, la continuité des phénomènes en suspension diluée et en pâte semble avérée. Concernant, le latex non chargé, une discontinuité est observée pour deux points à 9 et 10% de recouvrement. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 3.2.1, les barres d'erreurs associées à ces deux points sont plus importantes que celles des autres points. Il est donc possible que ces points divergent à cause de la plus grande incertitude qui les accompagne.

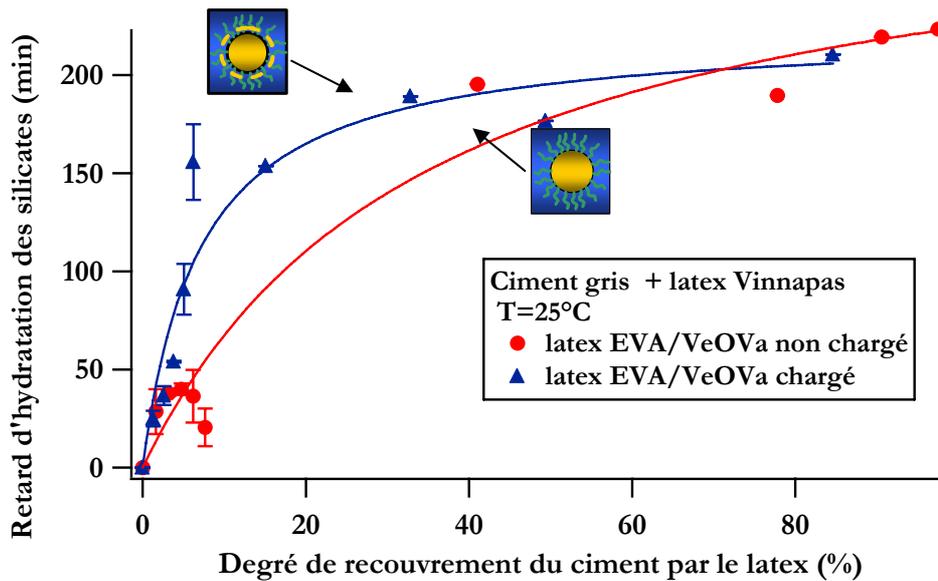


Figure 81 : Comparaison des retards d'hydratation générés par les latex EVA/VeOVa non chargé et chargé à 25°C en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Pour le latex EVA/VeOVa chargé, la loi générale qui définit le retard d'hydratation en fonction du degré de recouvrement du ciment est la suivante (équation (29)).

$$retard = 223 \times \frac{0,14\theta}{1 + 0,14\theta} \quad (29)$$

Avec θ : le degré de recouvrement.

Cette loi est de type Langmuir. Elle caractérise donc un retard proportionnel au degré de recouvrement du ciment suivi d'un plateau de saturation de ce retard à partir d'un certain degré de recouvrement. Selon cette loi, le retard atteint au plateau de saturation est égal à 223 minutes.

Concernant le latex EVA/VeOVa non chargé, la divergence des points situés à 9 et 10% de recouvrement rend plus difficile la détermination d'une loi générale définissant le retard d'hydratation en fonction du degré de recouvrement du ciment. Deux hypothèses sont envisagées : soit il n'y a réellement pas continuité des phénomènes en suspension et en pâte, soit cette continuité existe mais il semble y avoir une discontinuité compte tenu des plus grandes barres d'erreurs associées aux deux points à 9 et 10% de recouvrement. La continuité avérée pour le latex EVA/VeOVa chargé des phénomènes en suspension et en pâte nous donne des arguments en faveur de cette deuxième hypothèse.

La loi générale définissant le retard d'hydratation en fonction du degré de recouvrement est la suivante (équation (30)).

$$retard = 302,6 \times \frac{0,03\theta}{1 + 0,03\theta} \quad (30)$$

Cette loi est de type Langmuir. Nous constatons que le retard atteint au plateau de saturation est égal à 235 minutes. Il semble donc que soit le latex non chargé ait une influence plus importante que le latex chargé, soit nous nous trouvions dans les barres d'erreur de l'expérience.

Les latex EVA et SA ont également une affinité modérée pour le ciment. C'est la raison pour laquelle nous avons voulu savoir si la continuité existe entre les phénomènes en suspension et en pâte.

3.4.2 Mise en évidence de la continuité des phénomènes en suspension et en pâte pour les latex EVA et SA

La superposition des retards d'hydratation obtenus en suspension et en pâte en fonction du degré de recouvrement est réalisée (figure 82). Dans le cas du latex SA, la continuité des phénomènes en suspension diluée et en pâte semble avérée. Concernant, le latex EVA, en suspension diluée et en pâte aux faibles degrés de couverture du grain de ciment, les retards d'hydratation sont nuls voire négatifs. Ils sont suivis d'une zone où le retard est proportionnel au degré de couverture du grain de ciment. Malgré ces indices qui jouent en faveur d'une continuité des résultats, il ne semble pas possible de prouver la continuité des phénomènes en suspension et en pâte pour le latex EVA. Il existe en effet un décalage de la partie linéaire du retard en fonction du degré de recouvrement. Deux hypothèses sont envisagées. Selon la première, il n'y a effectivement pas continuité des retards. Selon la deuxième, la continuité existe mais il existe un phénomène supplémentaire en suspension ou en pâte qui exacerbe ou diminue le retard. La grande similitude entre les évolutions en suspension et en pâte nous donne des arguments en faveur de cette deuxième hypothèse. Si nous arrivons à vérifier cette hypothèse, cela signifie que les phénomènes rentrant en jeu avec le latex EVA sont différents de ceux qui se produisent pour les latex acryliques puisque nous observons l'évolution inverse.

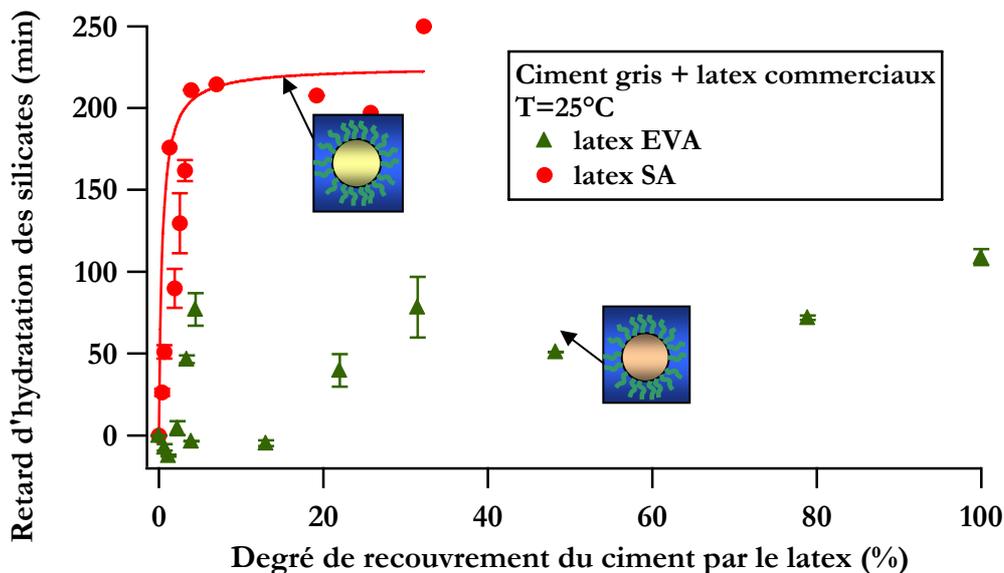


Figure 82 : Comparaison des retards d'hydratation générés par les latex EVA et SA à 25°C en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Pour le latex SA ; les retards d'hydratation sont bien décrits par l'équation suivantes (équation (31)).

$$retard = 225 \times \frac{\theta}{0,4 + \theta} \text{ pour le latex SA} \quad (31)$$

Avec θ : degré de recouvrement du ciment par le latex.

Nous avons mis en évidence pour l'ensemble des latex (sauf EVA) une influence du degré de recouvrement du ciment par le latex sur le retard d'hydratation des silicates.

Pour les latex EVA/VeOVa, une combinaison d'une influence physique du latex (par recouvrement du grain de ciment) avec une influence chimique des fonctions carboxylates est supposée en suspension diluée. En effet, les fonctions carboxylates semblent influencer à partir d'un seuil sur ce retard. A l'inverse, les molécules hydrosolubles de ces latex semblent avoir une influence minimale sur le temps d'hydratation. En pâte, les retards sont presque constants. La superposition des phénomènes en suspension et en pâte permet de développer pour chaque latex une loi générale qui décrit l'évolution du retard d'hydratation en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.

Concernant les latex acryliques chargés non ultrafiltrés, en suspension diluée, la densité de charge de fonctions carboxylates ne semble pas avoir d'influence sur le temps d'hydratation des silicates. L'hypothèse envisagée est que les molécules hydrosolubles contiennent des fonctions sulfates issues de l'amorceur. Ces fonctions sulfates réduisent fortement l'adsorption des adjuvants à base d'acide polycarboxylique sur le ciment. Ce qui peut peut-être expliquer que l'effet des fonctions carboxylates ne soit pas visible. A l'inverse, en pâte, l'effet des fonctions carboxylates est visible. Nous avons attribué cet effet à une possible exacerbation des interactions latex/latex et/ou latex/ciment due au passage d'un régime dilué (en suspension) à un régime concentré (en pâte).

Pour les latex acryliques chargés ultrafiltrés, nous avons montré que la détermination de l'influence des molécules hydrosolubles est plus fiables de façon indirecte. L'absence de ces molécules diminue aussi bien en pâte qu'en suspension le retard d'hydratation généré par les latex. Nous avons attribué cet effet à une possible influence des ions sulfates.

En effet, ces derniers accélèrent l'hydratation des silicates. C'est la raison pour laquelle en leur absence, nous devrions observer des retards d'hydratation plus importants.

Concernant les latex EVA et SA, il n'est pas possible de comparer les deux latex. Nous avons cependant observé une forte influence du latex SA sur l'hydratation du ciment. Son influence est plus importante que celle du latex EVA. Il est difficile d'émettre des hypothèses afin d'expliquer ces différences puisqu'elles peuvent venir aussi bien de la nature chimique du cœur du latex, que du degré de greffage de l'alcool polyvinylique sur le cœur du latex ou encore des résidus de synthèse mêlés aux éventuels adjuvants après la synthèse. Nous avons pu modéliser le retard du latex SA en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex.

Nous devons maintenant vérifier les hypothèses que nous avons émises pour expliquer les retards observés pour ces latex. Pour cela, nous allons mettre en évidence les interactions latex/ciment à l'échelle moléculaire et proposer un mécanisme d'action des latex sur l'hydratation du ciment. C'est l'objet qui chapitre qui suit.

L'essentiel

L'influence de trois caractéristiques chimiques des latex sur la réaction d'hydratation du ciment a été étudiée grâce au trois familles de latex de laboratoire :

- La présence de fonctions carboxylates (latex EVA/VeOVA non chargé et chargé),
- La présence de différentes densités de fonctions carboxylates et de fonction sulfates (latex ac1a, ac2a, ac3a)
- La présence de molécules hydrosolubles (latex ac1b (=ac1a ultrafiltré) et ac3b (=ac3a ultrafiltré)),

L'influence de latex commerciaux couramment utilisé dans l'industrie des mortiers a été étudiée (latex EVA et SA).

Pour cela, l'influence des latex sur le temps d'apparition de deux repères d'hydratation a été déterminée. Les deux repères sont le temps de précipitation de la portlandite dans une suspension diluée ($E/C=20$) d'eau de chaux à 20 mmol/L et le maximum du pic de chaleur de la réaction dans une pâte ($E/C=0,5$). A partir de ces temps, les retards d'hydratation générés par les latex par rapport au ciment ont été déterminés. Un modèle géométrique a été mis au point afin de tenir compte du degré de recouvrement du ciment par le latex. De plus, la continuité des phénomènes en suspension et en pâte a été discutée.

Pour tous les latex étudiés en suspension diluée et en pâte, le retard d'hydratation dépend du degré de recouvrement du ciment par le latex.

Pour les latex EVA/VeOVA, les fonctions carboxylates semblent influencer sur le retard d'hydratation. Pour chaque latex une loi générale qui décrit l'évolution du retard d'hydratation en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex a été établie. Cette loi est de type Langmuir. Elle permet de montrer que les retards maxima générés par le latex non chargés sont proches de ceux générés par les latex chargés.

Concernant les latex acryliques chargés, la combinaison des fonctions sulfates et carboxylates dans le système de stabilisation semble être à l'origine d'un effet prépondérant des sulfates en suspension diluée mais des carboxylates en pâte. L'hypothèse d'une différence entre l'hydratation en régime dilué (en suspension) et en régime concentré (en pâte) qui accentuerait les interactions et donc les effets en pâte a été émise. La comparaison des influences obtenues avec le latex non ultrafiltré et le latex ultrafiltré s'est révélé être le seul moyen fiable pour déterminer l'influence des molécules hydrosolubles. Cette dernière montre une forte influence de ces molécules. En effet, ces molécules -qui semblent contenir des fonctions sulfates issues de l'amorceur - diminuent fortement le retard d'hydratation. De plus, elles réduisent fortement l'adsorption des adjuvants à base d'acide polycarboxylique sur le ciment. Cela peut peut-être expliquer que l'effet des fonctions carboxylates ne soit pas visible en suspension diluée.

Il n'est pas possible de comparer les influences des latex EVA et SA. Cependant un retard proportionnel au degré de recouvrement du ciment est observé avec le latex SA. De plus, la continuité des phénomènes en suspension et en pâte a été établie. A l'inverse, le latex EVA ne retarde qu'à partir d'un certain seuil. La continuité des phénomènes en suspension et en pâte n'a pas pu être prouvée.

Chapitre 4 Détermination de la relation entre le type d'interaction latex/ciment à l'échelle moléculaire et la quantité de silicates hydratés formés

Le système étudié est une pâte de ciment concentrée à E/C=0,5 additionnée de quantités croissantes de latex. Notre objectif est de déterminer, pour chaque famille de latex, le mécanisme d'action du latex sur la réaction d'hydratation. Pour cela, le type d'interaction chimique qui existe entre le latex, le ciment et sa solution interstitielle à l'échelle moléculaire a été déterminé. Concernant l'interaction entre le latex et solution interstitielle, la complexation du latex dans la solution cimentaire et dans différentes solutions à base de calcium est mesurée. Concernant l'interaction latex/ciment, l'affinité du latex pour le silicate tricalcique et le ciment est déterminée. Afin d'établir le mécanisme d'action, les données recueillies sur les interactions sont mises en parallèle avec l'évolution temporelle du degré d'hydratation, elle-même représentative de l'évolution de la quantité de silicates formés au cours du temps.

4.1 Présentation de la méthode

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés aussi bien aux phénomènes se produisant en solution, qu'à la formation des hydrates. L'hydratation du silicate tricalcique se fait par nucléation hétérogène sur les grains de ciment suivie d'une croissance sur cette même surface [111]. Le nombre de germes et le mode de croissance des hydrates dépendent de la concentration en calcium dans la solution interstitielle du ciment [112]. Cette concentration est susceptible d'être modifiée en présence du latex. En effet, tous les latex chargés que nous avons étudié sont stabilisés par des anions carboxylates (acide acrylique pour le latex EVA/VeOVA chargé et acide méthacrylique pour les latex acryliques ultrafiltrés ou non). De plus, l'alcool polyvinylique utilisé pour stabiliser les latex non chargés n'est que partiellement hydrolysé. C'est la raison pour laquelle il contient des fonctions acétates. Ces fonctions sont constituées de groupements esters qui ont la particularité de s'hydrolyser en milieu basique pour générer des fonctions carboxylates. Ainsi, le système de stabilisation des latex stabilisés par l'alcool polyvinylique (latex EVA/VeOVA non chargé, latex EVA et SA) peut s'hydrolyser pour former des fonctions carboxylates. Par ailleurs, la solution interstitielle du ciment est fortement chargée en cations alcalins et calcium. Les anions carboxylates ont la particularité de se complexer avec les ions calcium [67]. Ainsi, si ces ions sont complexés, ils ne sont plus disponibles pour l'hydratation.

La méthode que nous avons choisie pour détecter la complexation du calcium par le latex consiste à quantifier l'éventuelle variation de la concentration cationique de la solution interstitielle du ciment. Pour cela, la quantité d'ions calcium présente dans la solution interstitielle du ciment à deux temps d'hydratation différents et dans différentes solutions contenant du calcium est dosée.

Chaque latex est mis en contact avec ces solutions pendant un temps donné puis la quantité de calcium présente dans les solutions est dosée. La consommation de calcium est déterminée en comparant la quantité de calcium contenue dans les solutions en contact avec le latex et les solutions pures (i.e qui n'ont pas été en contact avec le latex). Nous considérons qu'une consommation importante de calcium induit une modification potentiellement importante des équilibres ioniques dans la solution interstitielle du ciment. Parallèlement à la détermination des concentrations en solution, le type d'interaction latex/ciment est déterminé par RMN ^1H et spectroscopie infrarouge.

La surface des grains de ciment a un potentiel zéta positif à cause de la couche condensée d'ions calcium fortement adsorbés à leur surface. C'est la raison pour laquelle, l'adsorption des latex sur le ciment et la complexation des fonctions carboxylates peuvent aller de pair. Nous avons donc également déterminé les pseudo-isothermes d'adsorption des latex sur le ciment et la phase pure majoritaire du ciment (le silicate tricalcique). La spectroscopie infrarouge des composites ciment/latex est utilisée pour déterminer le type de liaison éventuellement formée et donc le type d'interaction latex/ciment.

Concernant la formation des hydrates, l'évolution de la quantité de silicates formée est déterminée au cours du temps. Pour cela, le degré d'hydratation au cours du temps est calculé. Cette évolution nous permet de déterminer la relation entre la quantité de silicates formés et le retard d'hydratation.

4.1.1 Quantification de la complexation des latex avec les cations de la solution interstitielle du ciment et de l'affinité du latex pour le ciment

Selon Chandra, les composés qui ont la capacité de former des chélates avec les ions calcium agissent comme des retardateurs sur l'hydratation du ciment [67]. Un chélate est défini comme un complexe très stable constitué de deux unités associatives (les ligands) qui se fixent autour d'un atome de manière à produire un hétérocycle [113]. Ainsi, lorsqu'au cours de l'hydratation du ciment une chélation forte se produit entre le polymère et la surface du germe de ciment, ce dernier est empoisonné par le polymère. Pour poursuivre l'hydratation un nouveau germe doit se former. C'est la raison pour laquelle, toujours selon Chandra, des degrés de sursaturation plus élevés doivent être atteints pour qu'un germe de taille critique sans impuretés (i.e sans composé chélaté à sa surface) se forme. Cela prolonge la période d'induction de l'hydratation. Ainsi, Chandra définit les « bons retardateurs » comme des molécules qui ont des groupes chélatants forts. De plus, l'effet retardateur est lié à la capacité de la molécule à former des chélates sur plus d'un site. Ainsi, par exemple, l'effet retardateur de l'acide kéto-glutarique est plus important que celui de l'acide gluconique puisqu'il contient plus de ligands susceptibles de former des chélates (figure 83).

Le retard d'hydratation des silicates peut donc être vu comme un problème de formation de germes capables de croître après les phénomènes de complexation.

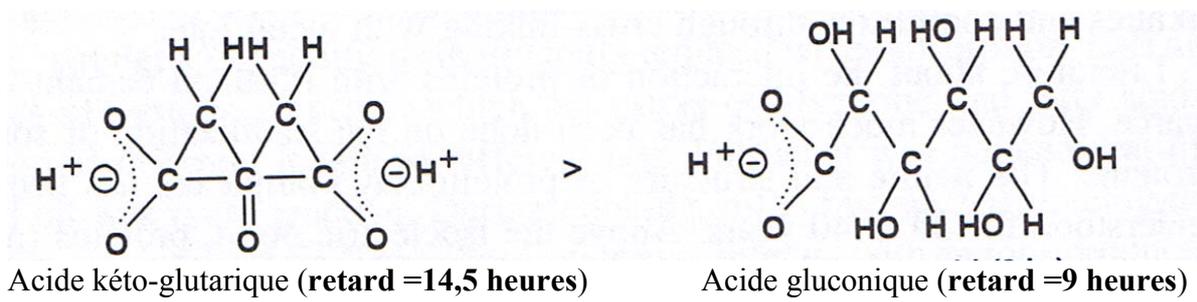


Figure 83 : Effet du nombre de groupes chélatants sur le retard. L'acide kéto-glutarique contient plus de ligands que l'acide gluconique. Le retard indiqué correspond au retard du pic principal d'hydratation (pic d'hydratation des silicates) par rapport au ciment seul pour du ciment adjuvanté à 0,1 wt% (tiré [67])

Les propriétés chélatantes des carboxylates avec les ions calcium ont été démontrées dans la littérature [67, 114-118] [119]. Ces groupes carboxylates ont, en effet, la particularité de s'hydrolyser en milieu basique puis de se saponifier avec les ions métalliques (en particulier le calcium) de la solution interstitielle du ciment (figure 84).

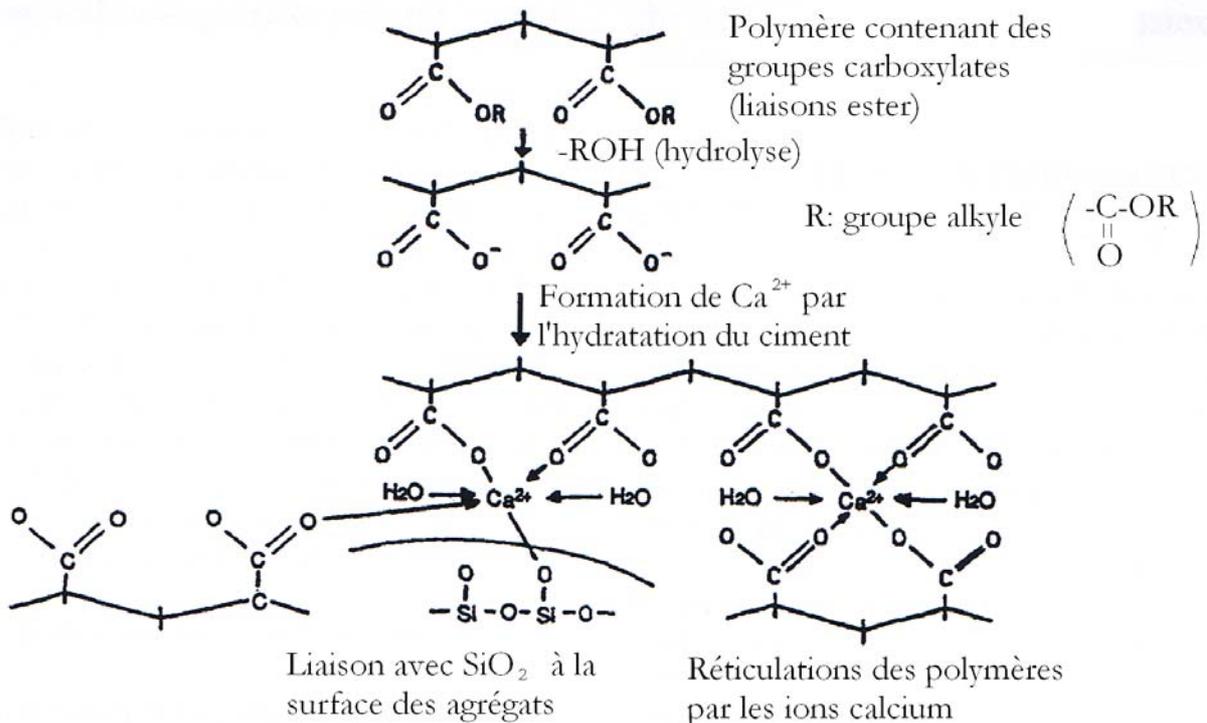


Figure 84 : Illustration schématique de la réaction entre les polymères contenant des groupes carboxylates (liaisons esters) et le ciment Portland ordinaire (tiré de [78])

La figure 84 montre aussi bien la réticulation du polymère dans la solution interstitielle du ciment que son adsorption chimique à la surface des grains de ciment. C'est la raison pour laquelle, l'étude consiste à quantifier la complexation du latex avec les cations de la solution cimentaire mais également son adsorption sur le ciment.

Pour la complexation, l'étude est réalisée par le dosage des cations présents dans trois solutions contenant du calcium additionnées des latex. La quantification de la complexation est réalisée en calculant le rapport entre la quantité de cations présente dans la solution pure (i.e sans latex) et la quantité de cations présents dans les solutions lorsque le latex y a été incorporé. Nous définissons pour cela le pourcentage de complexation PC tel que (équation (32)) :

$$PC=100-\frac{[a^{n+}]_{\text{avec latex}} \times 100}{[a^{n+}]_{\text{total}}} \quad (32)$$

Avec

$[a^{n+}]_{\text{avec latex}}$: la concentration de l'ion a^{n+} en présence de latex

$[a^{n+}]_{\text{total}}$: la concentration totale de l'ion a^{n+} (en absence de latex)

PC est compris entre 0 et 100. Si PC=100%, la complexation est totale.

Les trois solutions utilisées sont la solution interstitielle du ciment, une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) et une solution d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La solution interstitielle du ciment est récupérée à deux temps d'hydratation différents (20 minutes et une heure). Ces temps correspondent au délai entre le contact avec l'eau et le moment où la solution interstitielle est récupérée après centrifugation. La concentration en calcium de ces solutions sans latex sert de référence pour le reste de l'étude. Le pourcentage de complexation est d'abord déterminé dans les deux solutions interstitielles du ciment après le contact avec les latex. Le pourcentage de complexation est ensuite déterminé dans une solution de chlorure de calcium et d'hydroxyde de calcium. La concentration en calcium de ces solutions est la même que celle des deux solutions interstitielles du ciment prélevées à 20 et 60 minutes d'hydratation.

La solution de chlorure de calcium (CaCl_2) est utilisée afin de mettre en évidence la complexation pure du latex avec le calcium. Elle permet de déterminer le nombre de sites de complexation présents sur le latex. Ce nombre est, en effet, proportionnel à la quantité de calcium consommée, elle même fonction de la stoechiométrie des réactions mises en jeu. Nous définissons un site de complexation comme une fonction chargée présente à la surface du latex.

La solution d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) contient des ions calcium comme la solution de CaCl_2 mais a un pH basique contrairement au CaCl_2 qui a un pH neutre. Elle permet donc, en plus d'évaluer la complexation pure, de connaître la complexation issue de la modification du latex par le milieu basique.

La solution interstitielle du ciment se différencie des deux autres par son importante force ionique. En effet, la solution interstitielle du ciment contient du calcium, est basique mais contient également en grande quantité (plus importante que le calcium) des ions K^+ et Na^+ notamment. Elle permet, en plus des paramètres définis ci-dessus, de connaître la sensibilité de l'interaction latex/ciment à la force ionique.

La détermination de l'impact de ces solutions sur les fonctions chimiques du latex est déterminée. Pour cela, la comparaison de l'empreinte du latex dans l'eau et dans la solution cimentaire est réalisée par analyse chimique (spectroscopie infrarouge et RMN ^1H).

La spectroscopie infrarouge est la caractérisation des vibrations et de la rotation des liaisons chimiques d'une molécule. C'est la raison pour laquelle elle doit permettre de mettre en évidence l'éventuelle formation de liaisons iono-covalentes. L'analyse spectrale des chélates par spectroscopie infrarouge se révèle être une tâche difficile compte tenu de la taille des molécules et donc de la grande quantité de bandes générées. Cependant, pour aider à l'attribution des bandes d'un spectre infrarouge de chélates, il existe plusieurs règles [120]. Selon la première règle, les vibrations d'un ligand sont très peu affectées par la formation d'un complexe. La seconde règle stipule que les vibrations d'un ligand ne se couplent pas ou peu à celles d'un autre ligand. Ainsi, le spectre vibrationnel d'un complexe métallique contient trois types de vibrations : les vibrations du ligand qui sont caractéristiques du ligand libre, les vibrations du squelette qui sont caractéristiques de toute la molécule complexée et les vibrations couplées qui proviennent soit du couplage des vibrations de deux ligands, soit du couplage des vibrations d'un ligand et du squelette, soit du couplage des vibrations de plusieurs squelettes [120]. Ces dernières vibrations sont peu présentes dans les spectres compte tenu de la deuxième règle.

Les grains de ciment partiellement hydratés sont entourés d'un nuage d'ions calcium. Ces ions sont fortement adsorbés à la surface des grains de ciment [24]. C'est la raison pour laquelle lors de l'extraction de la solution interstitielle du ciment, ces ions restent solidaires de la surface des grains de ciment et ne participent donc pas à sa concentration en ions calcium. Ainsi, pour déterminer l'affinité des latex pour la surface minérale des pseudo-isothermes d'adsorption sont réalisées.

Nous ne pouvons cependant pas quantifier le nombre de sites qui interagissent avec le latex. En effet, la distance qui sépare les sites de surface est de l'ordre de grandeur de la distance interatomique (3 Å). Or la taille des latex est bien supérieure à cette distance. C'est pourquoi l'adsorption est limitée non pas par le nombre de sites de surface mais par la taille des particules de latex.

Les propriétés de surface du ciment sont très complexes, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de déterminer également l'affinité du latex pour le C₃S. Il est plus exact de parler de l'adsorption du latex sur le C-S-H puisque dès que le C₃S est en contact avec l'eau, il s'hydrate immédiatement pour former du C-S-H. Il existe deux manières différentes d'envisager la surface des C-S-H (Figure 85). La première possibilité consiste à dire que les ions calcium sont adsorbés spécifiquement sur les sites de surface des C-S-H et donc qu'ils sont localisés dans la couche de Stern. La surface est alors définie par les chaînes silicatées [24]. Dans ce cas, les charges de surface sont parfaitement localisées au niveau des groupes silanol. La seconde possibilité est de considérer que le calcium est un ion constitutif de la structure du C-S-H, qui lui confère une charge de surface variable en fonction de sa concentration en solution. La surface des C-S-H contient alors à la fois les sites silanol et les ions calcium qui leur sont associés. La configuration réelle de la surface des C-S-H n'est en réalité qu'un problème de définition. En d'autres termes, la configuration de la surface dépend seulement du choix que l'on fait de considérer que les ions calcium appartiennent à la surface minérale ou qu'ils sont localisés dans la couche de Stern. Ces deux définitions sont équivalentes pour la suite de notre raisonnement. Cependant pour simplifier notre raisonnement, nous considérerons dans la suite que les ions calcium appartiennent à la surface minérale et y constituent des sites cationiques.

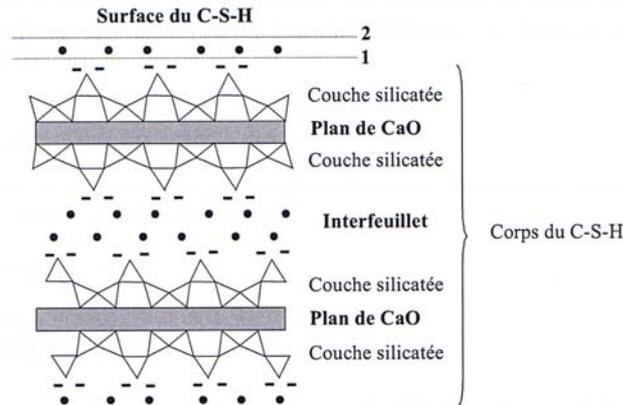


Figure 85 : Schéma structural d'un C-S-H, montrant les deux définitions possibles de la surface. 1: la surface, dont la charge dépend uniquement du pH et donc de l'ionisation des sites silanol, est constituée des couches silicatées sur lesquelles le calcium s'adsorbe spécifiquement. 2: la surface contient à la fois les couches silicatées et les ions calcium, et la charge de surface dépend aussi de la concentration en ions calcium (tiré de [24]).

L'observation d'une adsorption ne fournit cependant pas d'information sur le mécanisme de cette adsorption, c'est-à-dire sur la nature des forces en présence. On distingue, en effet, deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. La chimisorption est caractérisée par la formation de vraies liaisons chimiques entre le substrat et l'adsorbât. Dans ce cas, on observe des chaleurs d'adsorption élevées, une énergie d'activation et en général la formation d'une monocouche de particules sur le substrat qui ne migre pas. Ce phénomène est irréversible. A l'inverse, lors de la physisorption, les molécules libres forment une ou plusieurs couches pouvant se déplacer à la surface du substrat.

C'est un phénomène réversible qui est caractérisé par des chaleurs d'adsorption faibles ainsi qu'une absence d'énergie d'activation. La physisorption est le phénomène que l'on rencontre le plus couramment.

Dans le cas de la chimisorption, les nouvelles liaisons formées peuvent être détectables par spectroscopie moléculaire, en particulier la spectroscopie infrarouge. C'est la raison pour laquelle, les composites ciment/latex sont caractérisés par spectroscopie infrarouge.

L'ensemble de cette étude permet de caractériser le nombre et le type d'interactions latex/ciment dans la solution interstitielle et à la surface des grains de ciment. Nous allons dans le paragraphe qui suit nous attacher à caractériser le nombre de silicates formés au temps t .

4.1.2 Détermination du degré d'hydratation du composite ciment/latex

La détermination du degré d'hydratation d'un ciment de composition particulière à une température de référence permet de caractériser l'évolution de l'hydratation de ce ciment [121]. La réaction d'hydratation du ciment est une réaction exothermique. Ainsi, en mesurant au cours du temps le flux de chaleur dégagée à chaque instant, le degré d'hydratation α peut être défini par l'équation (57) :

$$\alpha = \frac{\text{Quantité de chaleur dégagée à l'instant } t}{\text{Quantité de chaleur dégagée à } t = \infty} \quad (57)$$

Selon Bogue, la quantité totale de chaleur dégagée à un temps infini par unité de masse du ciment peut être estimée directement à partir de la chimie du ciment [121]. Celle-ci dépend de la composition minéralogique du ciment et du rapport eau/ciment du mélange. Chaque phase pure du ciment a une chaleur d'hydratation bien définie (tableau 26).

Composant chimique	C ₃ S	b-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO libre	Ciment portland ordinaire
Chaleur d'hydratation (J/g)	500	250	1340	420	840	375-525

Tableau 26 : Chaleur d'hydratation du ciment et de ses phases pures

Dans ce cadre, Schindler a proposé un modèle permettant de quantifier la chaleur d'hydratation lorsque l'hydratation du ciment est complète [121] (équation (58)).

$$H_{\text{cim}} = 500p_{\text{C}_3\text{S}} + 260p_{\text{C}_2\text{S}} + 866p_{\text{C}_3\text{A}} + 420p_{\text{C}_4\text{AF}} + 624p_{\text{SO}_3} + 1186p_{\text{CaO libre}} + 850 p_{\text{MgO}} \quad (58)$$

Avec H_{cim} : la chaleur totale dégagée par l'hydratation du ciment,
 P_i : le pourcentage massique de la phase pure i contenu dans le ciment.

Nous supposons dans la suite de l'étude que la chaleur dégagée à temps infini par le composite est égale à celle dégagée par le ciment pur (i.e sans latex). En effet, le processus d'adsorption du latex par le ciment est exothermique. Lorsqu'il y a physisorption, la chaleur dégagée est de l'ordre d'environ 20 KJ/mol [113] soit de 0,8 J/g pour l'adsorption d'un alcool polyvinylique de 24000 g/mol. En cas de chimisorption, cette valeur monte à 200 KJ/mol soit 8 J/g pour le même alcool polyvinylique. Ces valeurs sont très faibles devant la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment. De plus, si l'adsorption se produit, elle survient dans les quarante cinq premières minutes de l'hydratation (figure 86).

Or, il se trouve que la chaleur dégagée durant la première heure de l'hydratation n'est pas exploitable puisque l'enceinte thermostatée qui a été ouverte pour introduire l'échantillon n'est pas à l'équilibre. Pour l'ensemble de ces raisons, il est possible de négliger la contribution de l'adsorption dans la chaleur totale dégagée par l'hydratation du ciment.

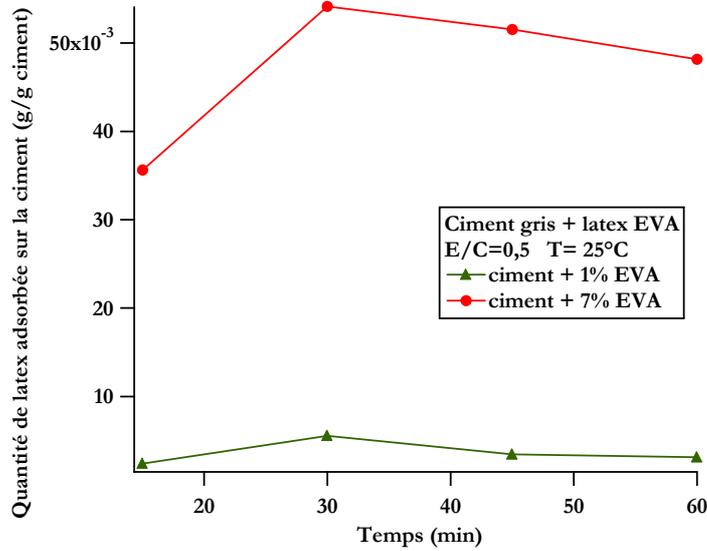


Figure 86 : Cinétique de l'adsorption du latex EVA. La quantité adsorbée est quasiment constante à partir de 45 minutes de mise à l'équilibre du mélange

Par ailleurs, nous avons vu que le pic de chaleur mesuré par microcalorimétrie isotherme correspond à l'hydratation des silicates. C'est la raison pour laquelle le calcul du degré d'hydratation via l'utilisation de ce pic de chaleur permet de déterminer le degré d'hydratation des silicates. Les études menées par Nonat et Garraud-Gauffinet ont permis de découper l'évolution du degré d'hydratation des silicates en deux périodes distinctes : la période d'induction apparente et la période d'accélération [112] (figure 87).

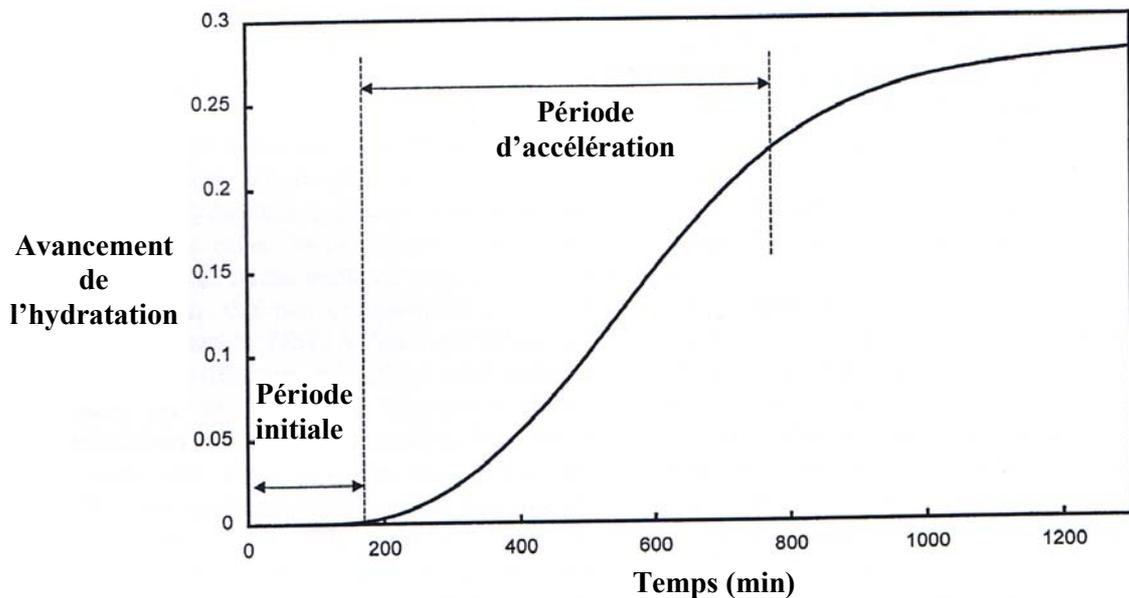


Figure 87 : Variation de la cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique en fonction du temps (tiré de [112])

La période d'induction apparente dépend seulement du nombre de germes générés par l'hydratation tandis que le mode de croissance des C-S-H contrôle la période d'accélération de l'hydratation.

Ces deux phénomènes dépendent essentiellement du même paramètre : la concentration en calcium de la solution interstitielle.

Nous avons déterminé la fin de la période initiale au moment où le degré d'hydratation devient non nul. Par contre, devant la difficulté de déterminer un point précis pour la fin de la période d'accélération comme sur la figure 87, nous avons choisi de délimiter la fin de la période d'accélération au point d'inflexion de la courbe c'est-à-dire au moment où la dérivée seconde de la courbe s'annule.

Cette courbe est modélisée grâce à l'équation (59) proposée par Schindler selon [122].

$$\alpha(t_e) = \alpha_u \exp\left(-\left[\frac{\tau}{t_e}\right]^\beta\right) \quad (59)$$

Avec $\alpha(t_e)$: le degré d'hydratation à l'âge équivalent t_e ,

τ : le paramètre représentatif de la cinétique d'hydratation (en secondes),

β : le paramètre de forme de l'hydratation,

α_u : le degré d'hydratation ultime.

4.2 Quantification de la complexation des latex dans la solution

interstitielle du ciment et sur le ciment et de l'affinité des latex pour le ciment

4.2.1 Etude de l'influence des fonctions carboxylates

Le pourcentage de complexation des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé a été déterminé dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl_2 et dans le Ca(OH)_2 (tableaux 27 et 28). La concentration la plus faible de latex correspond à la concentration de latex par rapport à l'eau que contiendrait une formulation à 1 wt% de latex/ciment. De même, la concentration de latex la plus élevée correspond à la concentration de latex par rapport à l'eau que contiendrait une formulation à 5 wt% de latex/ciment.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le Ca(OH)_2		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	19558	15	0	10	35	30	74	14	0	5	8
	107726	14	2	9,5	38	30	74	14	0	5	8
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	19558	31	0	18	43	27	65	30	7	10	4
	107726	29	5	17	45	27	60	27	5	16	13

Tableau 27 : Pourcentage de complexation du latex EVA/VeOVa non chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le Ca(OH)_2

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl ₂		Dans le Ca(OH) ₂		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	19558	8	48	0	100	27	72	13	9	9	11
	107726	0	100	0	100	30	78	13	0	1	15
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	19558	0,4	99	0	100	28	67	29	4	7	6
	107726	0,4	98	0	100	25	61	23	10	15	25

Tableau 28 : Pourcentage de complexation du latex EVA/VeOVA chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl₂ et le Ca(OH)₂.

Pour le latex EVA/VeOVA non chargé, les expériences menées dans le CaCl₂ et le Ca(OH)₂, nous permettent de dire qu'il n'y a pas initialement -c'est-à-dire à pH neutre- de site de complexation sur le latex. Ces sites apparaissent lorsque le latex est en présence d'une solution de calcium basique (Ca(OH)₂). Ces résultats sont en faveur d'une hydrolyse du latex en milieu basique et de la formation de complexes avec les ions calcium. La comparaison avec les pourcentages de complexation du latex EVA/VeOVA chargé dans le CaCl₂ et le Ca(OH)₂ nous permet de supposer que l'interaction provient de l'alcool polyvinylique. Ce type d'interaction a d'ailleurs été reporté dans la littérature (figure 88).

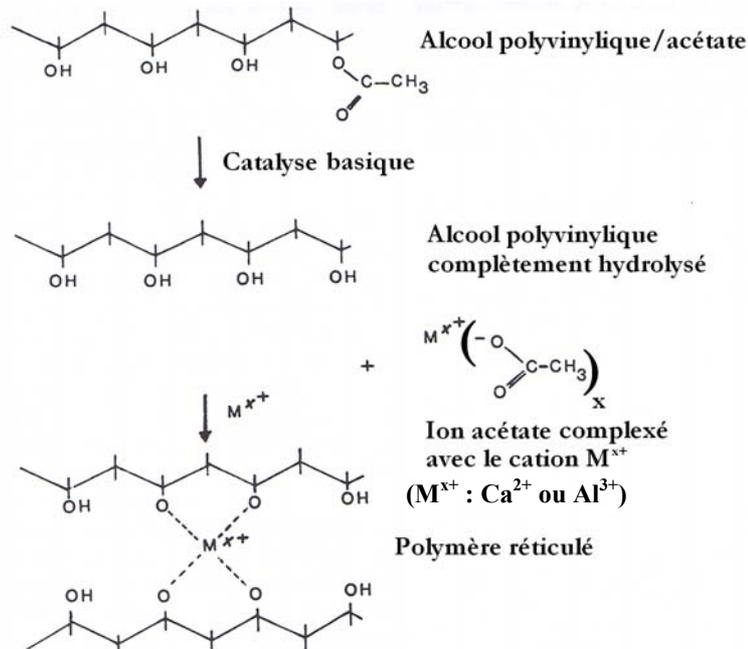


Figure 88 : Modification de l'alcool polyvinylique dans la matrice cimentaire (adapté de [118] et [123])

Par ailleurs, les pourcentages de complexation plus faibles dans la solution interstitielle du ciment que dans l'hydroxyde de calcium peuvent peut-être être attribués à un effet de la force ionique de la solution interstitielle du ciment. Il est en effet possible que la force ionique importante écrante les charges et donc diminue le pouvoir complexant global du latex.

Pour le latex EVA/VeOVa chargé nous observons une consommation de calcium dans le CaCl_2 . Cela signifie qu'il existe des sites de complexation sur le latex. Puisque les seules entités chargées présentes sur le latex sont les fonctions carboxylates, ces résultats sont en faveur d'une formation de chélates en présence d'ions calcium. Ce type d'interaction a déjà été reporté dans la littérature [114-116, 118](figure 89).

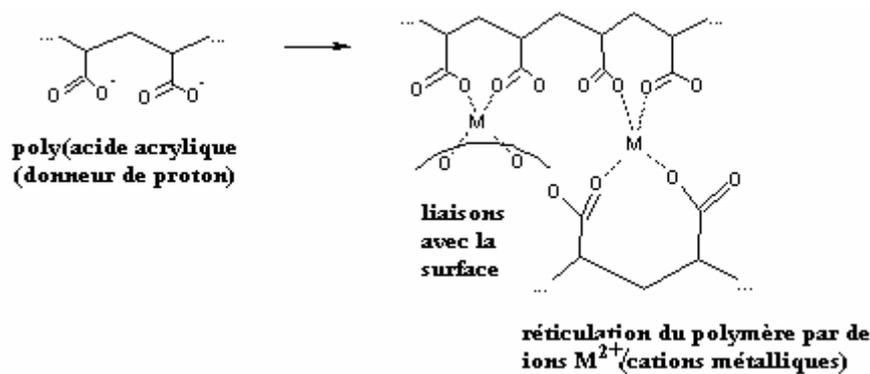


Figure 89 : Schématisation de la formation de chélate due à l'interaction de l'acide poly(acrylique) avec les ions métalliques (tiré de [118]).

De même que pour le latex non chargé, la force ionique de la solution interstitielle du ciment semble diminuer le pouvoir complexant du latex

Il est possible qu'il y ait une relation entre le retard d'hydratation induit par les latex EVA/VeOVa et la consommation de calcium du latex dans la solution cimentaire. En effet, à faible quantité de latex les retards d'hydratation dus aux latex EVA/VeOVa non chargé et EVA/VeOVa chargé sont similaires. Parallèlement, la consommation de calcium des deux latex lorsqu'ils sont présents en faible quantité est légèrement supérieure pour le latex EVA/VeOVa chargé mais néanmoins très proche de celle du latex EVA/VeOVa non chargé. A l'inverse, à forte quantité de latex, le latex chargé EVA/VeOVa chargé consomme deux fois plus de calcium et induit un retard deux à trois fois plus important que le latex non chargé EVA/VeOVa non chargé.

De plus, compte tenu du fait que la germination des hydrates dépend de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la solution interstitielle, une diminution de la concentration en calcium de cette solution peut être à l'origine d'une modification du processus de germination des hydrates.

Afin de vérifier la formation de chélates avec les latex EVA/VeOVa non chargé et chargé, leurs spectres ont été déterminés par RMN ^1H et spectroscopie infrarouge dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 90 à 93).

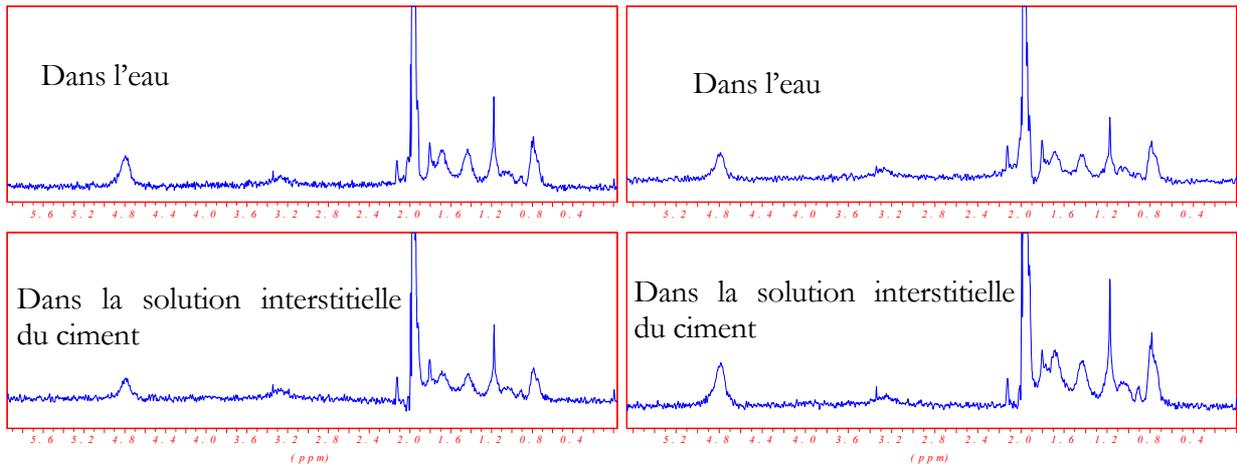


Figure 90 : Comparaison des spectres RMN ^1H du latex EVA/VeOVa non chargé dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

Figure 91 : Comparaison des spectres RMN ^1H du latex EVA/VeOVa chargé dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

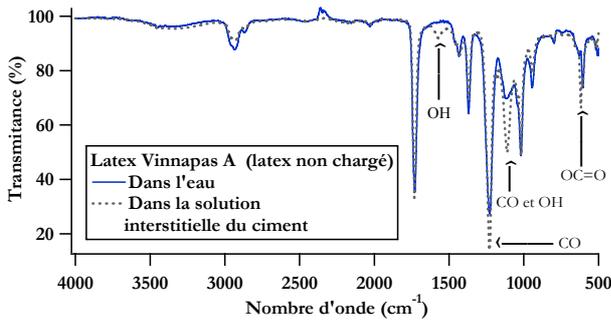


Figure 92 : Comparaison des spectres infrarouges du latex EVA/VeOVa non chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

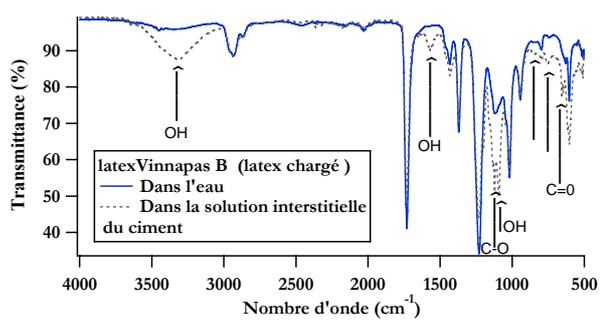


Figure 93: Comparaison des spectres infrarouges du latex EVA/VeOVa chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

Nous avons constaté que la RMN ^1H ne permet d'observer que le cœur du latex pour des raisons de sensibilité de l'expérience semble-t-il. D'un autre côté, avec la spectroscopie infrarouge le latex entier (cœur et système de stabilisation) est observé –dans la limite que les composés soient présents en quantité suffisante pour être détectables-. Pour les latex EVA/VeOVa non chargé et chargé, nous observons des spectres RMN ^1H identiques. Cela signifie que la complexation observée ne concerne pas ou peu le cœur du latex. La spectroscopie infrarouge montre une modification des latex. Le latex chargé est modifié de façon plus importante que le latex non chargé. Pour le latex EVA/VeOVa non chargé nous observons l'apparition d'une bande à 1374 cm^{-1} et la modification des bandes situées à 1230 , 1118 et 630 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques respectivement des groupes OH, CO, et OCO des fonctions acétates de l'alcool polyvinylique. Le groupe OH qui apparaît peut provenir de l'alcool polyvinylique qui est complètement hydrolysé dans le milieu basique.

Pour le latex EVA/VeOVa chargé nous observons une forte modification du spectre dans la solution interstitielle du ciment. En effet, deux liaisons apparaissent entre 3600 et 3100 cm^{-1} et à 1374 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des groupements OH.

Ils peuvent traduire l'hydrolyse complète de l'alcool polyvinylique et donc l'apparition de nouvelles liaisons OH. Par ailleurs, la bande à 1118 cm^{-1} caractéristique des groupements CO et OH se dédouble pour donner naissance à deux bandes à 1124 et 1092 cm^{-1} .

Ces bandes sont également caractéristiques des groupements CO. Elles traduisent deux choses : la liaison CO existant a disparu et il y a eu apparition d'un nouvel environnement chimique. Ces données sont en accord avec la chélation des groupes carboxyliques avec les ions calcium. Pour terminer, nous observons la disparition de la bande à 852 cm^{-1} caractéristique du groupe carbonate. Cette bande est remplacée par deux bandes à 796 et 656 cm^{-1} . Ainsi, le groupe carbonate disparaît et est remplacé par un nouvel environnement chimique. La bande à 796 cm^{-1} caractérise le groupement CH_3 , tandis que la bande à 656 cm^{-1} caractérise le groupement OCO. Ces deux bandes sont donc représentatives de la formation de carbonate de calcium. Parallèlement une liaison est modifiée à 606 cm^{-1} . Cette liaison correspond au groupe $\text{C}=\text{O}$. Pour résumer, l'ensemble de ces modifications spectroscopiques nous donne des indices importants quant à la formation de chélates avec les groupes carboxyliques et l'hydrolyse saponification de l'alcool polyvinylique.

Pour renforcer notre propos, nous avons choisi de déterminer le pourcentage de complexation de l'alcool polyvinylique et de l'acide acrylique utilisés pour la synthèse des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl_2 et dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tableaux 29 et 30). La concentration la plus faible d'alcool polyvinylique correspond à la concentration présente théoriquement dans le système de stabilisation du latex que contiendrait une formulation à $1\text{ wt}\%$ de latex/ciment. De même, la concentration d'alcool polyvinylique la plus élevée correspond à la concentration par rapport à l'eau que contiendrait une formulation à $5\text{ wt}\%$ de latex/ciment.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en PVOH dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}
20 minutes	0	15,3	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	330	15,1	1	13	15	30	78,5	13,5	0	1	3
	1444	14,7	3	4	71	30	74	11,5	0	8	7
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	330	30	2	22	31	29	70	30	0	2	2
	1444	29	5	19	38	29	66	29	0	6	5

Tableau 29: Pourcentage de complexation de l'alcool polyvinylique utilisé lors de la synthèse des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en PVOH dans la solution (ppm)	Dans le CaCl ₂		Dans le Ca(OH) ₂		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	330	8	45	5	68	30	78,5	11	0	1	31
	1444	4	71	0,5	97	30	75	4	0	8	72
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	330	22	31	5	90	29	70	26	0	1	14
	1444	19	38	3	94	29	65	10	0	8	57

Tableau 30 : Pourcentage de complexation de l'alcool polyvinylique et de l'acide acrylique utilisé lors de la synthèse des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl₂ et le Ca(OH)₂.

Une faible consommation de calcium est observée dans la solution interstitielle du ciment pour l'alcool polyvinylique seul. Lorsqu'il est mélangé à l'acide acrylique, cette consommation est décuplée. De plus, la consommation des cations est plus importante aux temps courts. Ces résultats confirment l'hydrolyse saponification de l'alcool polyvinylique dans la solution interstitielle du ciment mais également la forte influence des fonctions carboxylates.

La comparaison de ces pourcentages de complexation avec ceux des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé montre des différences. En effet, le latex EVA/VeOVA non chargé consomme plus de calcium dans la solution cimentaire que l'alcool polyvinylique. A l'inverse, le latex EVA/VeOVA chargé consomme moins de calcium dans la solution cimentaire que le mélange constitué d'alcool polyvinylique et d'acide acrylique.

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 2.2.1, l'acide acrylique utilisé pour la synthèse est polymérisé et se retrouve en partie dans le cœur du latex. Cela peut expliquer pourquoi le pourcentage de complexation du mélange constitué d'alcool polyvinylique et d'acide acrylique consomme plus de calcium que le latex EVA/VeOVA chargé.

Nous pensons que la modification chimique de l'alcool polyvinylique induite par son greffage sur la particule de latex lors de la synthèse du latex ne suffit pas à expliquer les différences observées entre les pourcentages de complexation de l'alcool polyvinylique et du latex EVA/VeOVA non chargé. Nous penchons plutôt pour une influence de la particule de latex sur cette consommation. En effet, le cœur du latex contient des fonctions acétates. Nous avons montré dans le chapitre 2.2.1 que les bouts de chaîne du cœur du latex sont plus riches en acétate de vinyle, compte tenu de la solubilité plus forte de ce monomère dans l'eau (par rapport aux autres monomères constituant le cœur). Cependant, au regard des différences relativement faibles entre les pourcentages de complexation de l'alcool polyvinylique et du latex EVA/VeOVA non chargé, cette complexation avec le cœur doit être de faible importance, ce qui peut expliquer pourquoi elle n'est pas visible en RMN ¹H.

De plus, des études antérieures ont été menées dans la littérature sur un latex qui se rapproche beaucoup des latex EVA/VeOVA du point de vue de la composition chimique du cœur : le latex éthylène/acétate de vinyle [124-127]. Elles ont montré notamment que la particule de latex sert de surface de croissance aux hydrates. Ces études confirment l'affinité des particules de latex pour les ions calcium. Nous pouvons imaginer que la réactivité des fonctions acétate avec les ions calcium crée un gradient de concentration autour des particules de latex (comme celui qui existe autour des grains de ciment partiellement hydratés) et permet à la particule de servir de surface de nucléation.

Pour confirmer ces hypothèses sur l'interaction calcium/polymère, les spectres des polymères (en spectroscopie infrarouge) ont également été déterminés dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 94 et 95).

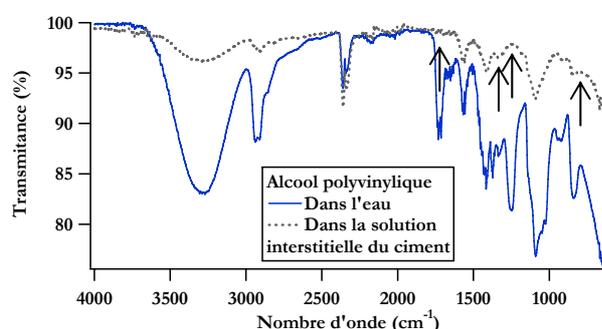


Figure 94 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

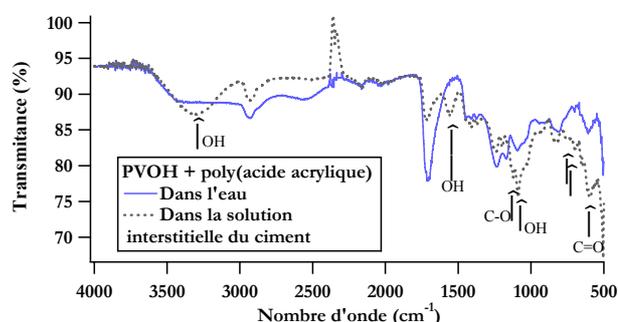


Figure 95 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique et du poly(acide acrylique) utilisé pour la synthèse du latex EVA/VeOVA chargé dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

Nous observons pour l'alcool polyvinylique la disparition de trois bandes situées à 1732, 1716, 1418 et 1336 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques respectivement des groupes C=O, CO, CH₂ et CCH₃ de l'alcool et de l'acétate. Parallèlement la bande située à 850 cm^{-1} est déplacée. Cette bande est caractéristique du groupe CC de l'alcool. Ces modifications structurales sont en accord avec l'hydrolyse des parties acétates de l'alcool polyvinyliques ainsi qu'une modification de l'environnement des fonctions alcool.

Pour le mélange alcool polyvinylique/poly(acide acrylique), la modification observée dans la solution interstitielle du ciment est importante. Nous observons l'apparition de bandes entre 3600 et 3000 cm^{-1} , à 1574, 1256, 750 et 700 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des fonctions OH, C-O et C=O. Parallèlement, les bandes situées à 702 et 626 cm^{-1} sont déplacées. Ces bandes sont caractéristiques des groupes OCO. Ces modifications traduisent la formation de groupes OH dûs à l'hydrolyse complète de l'alcool polyvinylique et la saponification par l'apparition de fonctions CO. Elles permettent d'appréhender également la formation de chélates avec le calcium par le déplacement des bandes caractéristiques des fonctions carboxylates.

Nous avons mis en évidence une consommation d'ions dans la solution interstitielle du ciment en présence de latex. Cette consommation d'ions semble provenir du système de stabilisation du latex, mais également dans une moindre mesure du cœur du latex. La formation de chélates entre le système de stabilisation et les ions calcium a d'ailleurs été mise en évidence. Par ailleurs, la quantité d'ions calcium consommée semble liée aux retards d'hydratation mesurés dans le chapitre 3. Ces résultats peuvent indiquer une influence du latex sur la germination.

Les schémas réactionnels existant dans la littérature montrent également une réaction entre les sites carboxylates et la surface des grains de ciment. C'est la raison pour laquelle l'affinité des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé pour le ciment et le C₃S a été mesurée (figures 96 et 97).

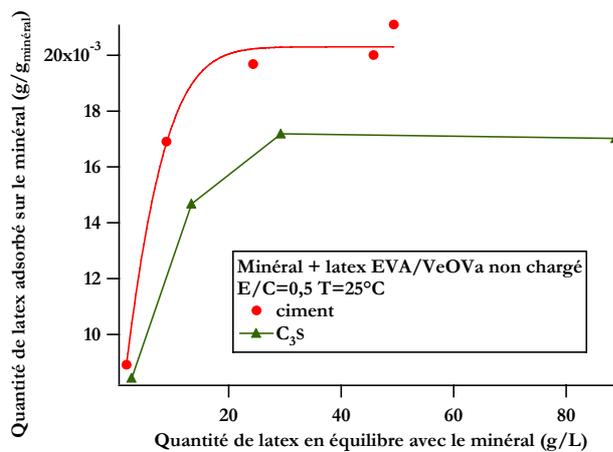


Figure 96 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa non chargé sur le ciment et le C₃S

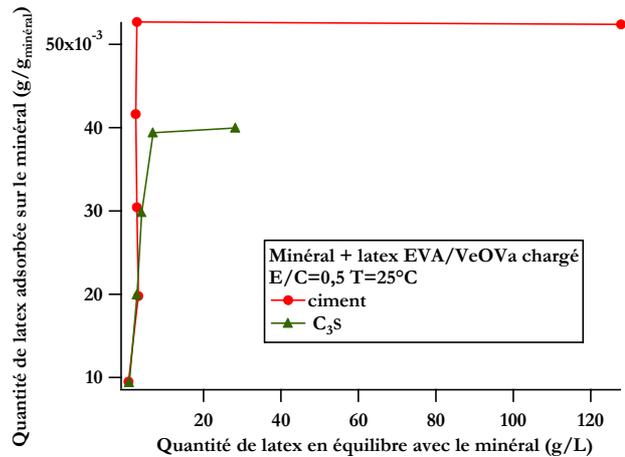


Figure 97 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVa chargé sur le ciment et le C₃S

Le plateau de saturation des isothermes permet de comparer indirectement le nombre de particules de latex présentes à la surface du minéral. Le latex EVA/VeOVa chargé est deux fois plus gros que le latex EVA/VeOVa non chargé. Cela explique pourquoi il faut une quantité deux fois plus importante de ce latex (en g/g ciment) pour recouvrir les grains de ciment. En effet, le nombre de particules sphériques de rayon r nécessaire pour couvrir une surface donnée varie comme r^2 . La masse de chaque particule varie comme r^3 . La masse totale varie donc comme $r^2 \times r^3 = r^5$. La démonstration se trouve dans le paragraphe 3.1.3.

Nous observons, par ailleurs, pour les deux latex que la forme des courbes est la même avec le ciment et le C₃S. Cependant le plateau de saturation et l'affinité des latex sont plus importants pour le ciment que pour le C₃S.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'affinité du latex pour le ciment provient majoritairement de son interaction avec le C₃S et l'augmentation de l'affinité observée avec le ciment peut être due à l'interaction du ciment avec les autres phases pures le constituant (C₂S ou C₄AF).

Selon Jolicoeur [6] dans des molécules contenant des groupements hydrophobes, polaires (alcool polyvinylique) et ionique (fonctions carboxylates), l'adsorption sur le ciment résulte de la somme de chaque effet.

Ainsi, la différence d'affinité observée entre le latex chargé et le latex non chargé doit résulter de l'effet additionnel des fonctions carboxylates. La grande différence entre les formes des courbes permet de juger de l'importance de l'effet des fonctions carboxylates. Cette adsorption peut être à l'origine d'un empoisonnement des sites de surface du ciment.

De plus, cette adsorption du latex sur les sites de surface du ciment est à l'origine d'un empoisonnement de ces sites. Nous ne savons cependant pas de quelle nature est l'interaction latex/ciment (iono-covalente, Van der Waals ...).

Afin de connaître le type d'interaction (physique ou chimique), les spectres infrarouges des composites ciment/latex EVA/VeOVa non chargé et chargé ont été déterminés (figures 98 et 99). Ils sont comparés à ceux du ciment pur et des latex EVA/VeOVa non chargé et chargé.

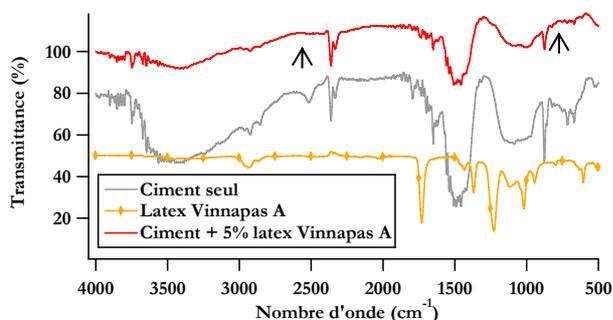


Figure 98 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex EVA/VeOVa (courbe rouge)

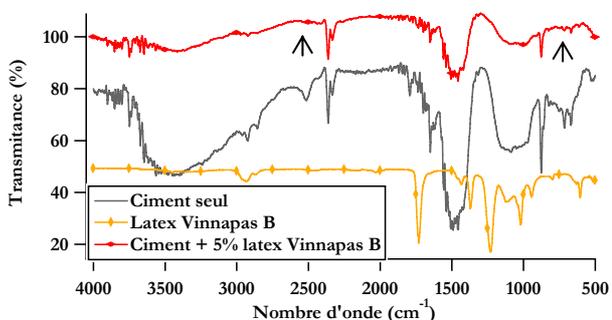


Figure 99 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex EVA/VeOVa (courbe rouge)

Pour les composites EVA/VeOVa non chargé/ciment et EVA/VeOVa chargé/ciment, l'allure des spectres est très proche de celui du ciment seul. Cela signifie que le latex n'est pas présent en quantité suffisante dans le composite pour être visible. Nous remarquons cependant que les bandes situées 2515 cm^{-1} et à 713 cm^{-1} disparaissent dans le composite. Ces bandes sont caractéristiques respectivement du groupe CO de la calcite (CaCO_3). Cette disparition traduit une carbonatation plus faible composite ciment/latex. Elle ne permet cependant pas de conclure quant à la formation de liaisons entre le latex et le ciment puisque les bandes du latex ne sont pas visibles dans le composite ciment/latex. Une interaction iono-covalente entre la partie acétate des latex éthylène/acétate de vinyle et le ciment (avec formation d'acétate de calcium et d'alcool polyvinylique) a été reportée dans la littérature [126]. D'autre part, les essais menés sur des latex acétate de vinyle/acétate versatate (VA/VeOVA) dans la littérature [128] ont montré que les latex réagissent avec les ions calcium du ciment pour former du carbonate de calcium et de l'acétone. De plus, nous avons mis en évidence une interaction iono-covalente latex EVA/VeOVa/ions calcium. Cela signifie qu'il existe une interaction iono-covalente entre le latex et le ciment via les ions calcium. Nous montrons ainsi que l'influence physique des latex EVA/VeOVa par recouvrement du ciment que nous avons supposée dans le paragraphe 3.2.1, n'est autre qu'une interaction chimique.

Pour résumer, concernant les phénomènes en solution, nous avons mis en évidence une forte influence des fonctions carboxylates sur les concentrations ioniques en solution. Il apparaît, en effet, que les fonctions carboxylates se complexent avec les ions présents dans la solution interstitielle du ciment. La modification de la concentration en calcium de la solution interstitielle peut avoir une incidence sur la germination des hydrates. La formation de chélates entre le système de stabilisation du latex et ces ions (en particulier le calcium) a été mis en évidence. De plus, la surface de la particule de latex semble également influencer sur la consommation de calcium. Ce phénomène peut expliquer pourquoi la particule de latex sert de surface de croissance aux hydrates.

Concernant les phénomènes d'adsorption, nous avons également mis en évidence une forte influence des fonctions carboxylates sur l'adsorption. Cette adsorption peut être à l'origine d'un empoisonnement des sites de surface du ciment. Nous n'avons cependant pu mettre en évidence qu'indirectement le type d'interaction latex/ciment généré.

Les latex acryliques non ultrafiltrés ont la particularité d'avoir un système de stabilisation plus complexe que celui des latex EVA/VeOVA. Dans le paragraphe suivant, l'influence de ces latex ainsi que celle de leurs fonctions carboxylates et sulfate est déterminée.

4.2.2 Etude de l'influence des fonctions carboxylates et sulfates

Le pourcentage de complexation des latex ac1a, ac2a et ac3a ont été déterminés dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl_2 et dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tableaux 31 à 33). La concentration de latex la plus faible correspond à la concentration de latex introduite dans une formulation à 1 wt% de latex. La concentration de latex la plus élevée correspond à la concentration de latex introduite dans une formulation à 5 wt% de latex.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20695	14,8	2	13	15	0,6	0,5	13	98	99	14
	111562	12,8	16	8	47	0	0	2	100	100	84
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20695	31	0	26	16	27	63	25	7	13	19
	111562	27	12	16,5	48	29	48	3	0	33	90

Tableau 31 : Pourcentage de complexation du latex ac1a dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl ₂		Dans le Ca(OH) ₂		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20695	13,5	8	12	17	22	58	14	28	26	10
	111562	14,6	15	8,3	46	21,5	57,5	12,5	25	20	22
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20695	26,5	3	25,5	17	28	64	27	2	10	11
	111562	28,5	10	18,6	44	22	58	23	24	19	25

Tableau 32 : Pourcentage de complexation du latex ac2a dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl₂ et le Ca(OH)₂.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl ₂		Dans le Ca(OH) ₂		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20695	14,5	5	10,5	20	22	58	12,5	28	26	13
	111562	13	14	8	49	0	0	2,5	100	100	85
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20695	28	9	25	18	28	65	27	2	10	14
	111562	26	17	15,5	50	22	61	4	22	15	87

Tableau 33 : Pourcentage de complexation du latex ac3a dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl₂ et le Ca(OH)₂.

Nous observons pour les trois latex une consommation de calcium dans le CaCl₂. Cela signifie qu'il existe des sites de complexation sur le ciment. Par ailleurs, nous n'observons pas d'augmentation significative de la consommation de calcium avec la densité de fonctions carboxylates. Les pourcentages de complexation des trois latex dans le CaCl₂ se situent au contraire dans une même fourchette. Nous savons que la densité de charge en fonction sulfate est proche pour les latex ac1a et ac3a. Ces résultats sont donc plutôt en faveur d'une consommation du calcium par les fonctions sulfates.

Dans l'hydroxyde de calcium, une augmentation de la consommation de calcium est observée. Cette observation est en faveur d'une hydrolyse du latex dans le Ca(OH)₂.

De plus, dans la solution interstitielle du ciment, nous observons également une augmentation de la complexation du calcium. Le latex ac2a se démarque des deux autres avec une consommation beaucoup plus faible dans la solution interstitielle du ciment. Plusieurs essais de reproductibilité ont confirmé cette particularité.

Les latex ac2a s'étaient déjà démarqués des deux autres lorsque le groupe BASF a mesuré leur densité de charge de surface. En effet, bien qu'ils aient été synthétisés de manière à avoir une densité de charge égale au double de celle des latex ac1a, le groupe BASF n'a pas réussi à mesurer une densité de charge de surface égale au double de celle du latex ac1a. C'est peut-être cette particularité qui explique ce comportement différent des autres latex.

Ce comportement est différent de celui observé pour les latex EVA/VeOVa. Cela peut signifier que les latex acryliques ont un mécanisme d'action différent de celui des latex EVA/VeOVa. De plus, dans le paragraphe 3.2.2 nous n'avons pas remarqué que le latex ac2a induisait un retard très différent des deux autres latex. C'est pourquoi, nous pensons qu'il n'est pas possible de relier directement la complexation du calcium générée par les latex acryliques avec le retard d'hydratation. Il est possible qu'un paramètre chimique (ou physique) autre que la complexation du calcium intervienne.

Cependant, afin de vérifier si cette consommation d'ions est liée à la formation de chélates, les spectres des latex acryliques ont été déterminés par RMN ¹H et spectroscopie infrarouge dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 100 à 103).

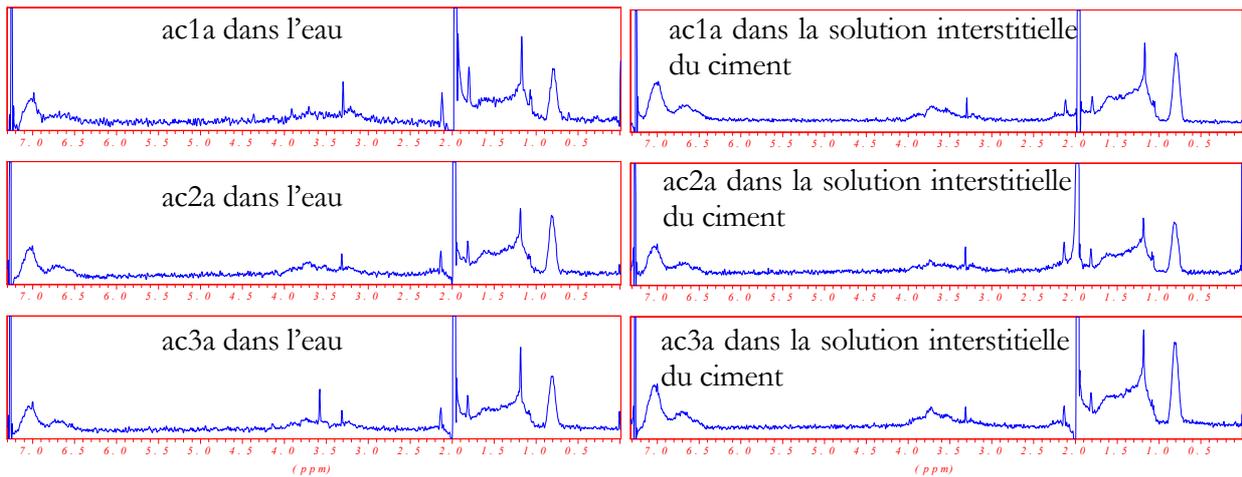


Figure 100 : Comparaison des spectres RMN ¹H des latex ac1a, ac2a et ac3a dans l'eau

Figure 101 : Comparaison des spectres RMN ¹H des latex ac1a, ac2a et ac3a dans la solution interstitielle du ciment

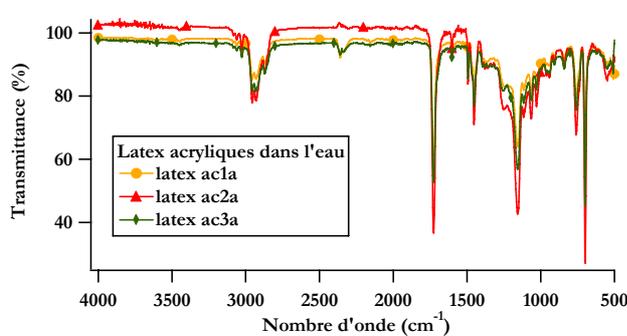


Figure 102 : Comparaison des spectres infrarouges des latex acryliques dans l'eau

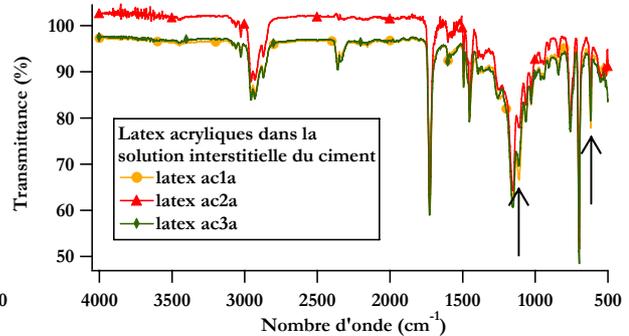


Figure 103 : Comparaison des spectres infrarouges des latex acryliques dans la solution interstitielle du ciment

Les spectres RMN ^1H des latex ac1a et ac2a sont identiques. Nous observons cependant pour le latex ac3a, un pic à 3,6 ppm qui disparaît dans la solution interstitielle du ciment. La mise en parallèle de ces spectres avec celle des tensioactifs utilisés pour la synthèse nous permet de dire que ce pic est caractéristique des molécules hydrosolubles présentes dans le latex. La disparition de ce pic dans la solution interstitielle du ciment peut d'ailleurs être un indice du rôle éventuel de ces molécules hydrosolubles dans la solution interstitielle. Nous avons montré dans le chapitre 3 l'importance de ces molécules hydrosolubles dans le retard d'hydratation. C'est pourquoi nous ne devons pas négliger leur influence sur les équilibres en solution.

La comparaison des spectres infrarouges des latex dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment montre l'apparition de deux pics à 1114 et 620 cm^{-1} dans la solution interstitielle du ciment. Ces deux pics sont caractéristiques des groupes CO, OH et OCO. Sachant qu'il existe des fonctions acrylates sur ces latex, nous pouvons supposer qu'il y a eu hydrolyse de ces fonctions et donc formations de nouvelles liaisons.

Ces résultats sont en accord avec les données présentes dans la littérature [129]. Elles ont montré que ce latex réagit avec les ions Ca^{2+} relargués par le ciment tandis que les concentrations en OH^- et SO_4^{2-} augmentent. L'interaction avec le calcium se fait d'abord sur les groupes carboxyliques présents sur le latex puis par attaque des groupes carboxylates également présents.

L'hypothèse d'une consommation des ions calcium par les fonctions sulfates n'est donc pas vérifiée. Ces fonctions peuvent cependant avoir une influence sur la complexation. Il a en effet été prouvé dans la littérature que la présence de fonctions sulfates diminue fortement l'adsorption sur le ciment des adjuvants à base d'acide polycarboxylique [85]. Cet argument peut être un début de piste concernant l'influence des fonctions sulfates sur la complexation des fonctions carboxylates avec le calcium.

Dans ce paragraphe, plusieurs indices nous ont mis sur la voie d'une éventuelle influence des molécules hydrosolubles sur les équilibres en solution. C'est la raison pour laquelle le pourcentage de complexation des tensioactifs utilisés pour la synthèse des latex ac1a, ac2a et ac3a ont été déterminés dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl_2 et dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tableau 34).

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en tensioactif dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	100	13,5	3	14	2	30	78,5	12	0	1	19
	2000	4	90	4,5	89	30	77	11	0	4	26
60 minutes	0	31	0	31	0	22	56	31	0	0	0
	100	30,7	1	29,5	3	22	56	25	0	0	20
	2000	2	92	3	90	22	54	23	0	5	25

Tableau 34 : Pourcentage de complexation des tensioactifs utilisés pour la synthèse des latex acrylique dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Nous observons une consommation de calcium dans le CaCl_2 . Un des tensioactifs contient des fonctions chargées. C'est pourquoi, nous pensons que l'interaction observée provient de ces charges. Nous observons par ailleurs que cette consommation est peu modifiée dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dans la solution interstitielle du ciment, les pourcentages de complexation ont diminués par rapport aux deux autres solutions. Ce qui peut traduire un effet de la force ionique comme ce que nous avons observé pour les latex EVA/VeOVA.

Afin de savoir si cette consommation de calcium est liée à une formation de chélates, les spectres des tensioactifs utilisés pour la synthèse des latex acryliques ont été déterminés par RMN ^1H et spectroscopie infrarouge dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 104 à 107).

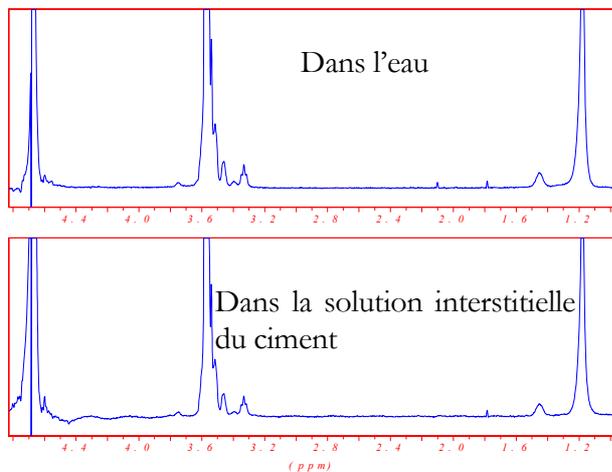


Figure 104 : Comparaison des spectres RMN ^1H de l'alcool gras en C16/C18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

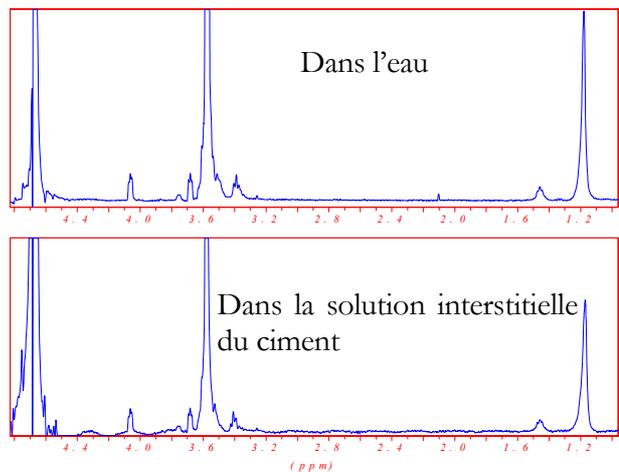


Figure 105 : Comparaison des spectres RMN ^1H de l'alcool gras en C12/C14 contenant 30 motifs (EO) (tensioactif ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

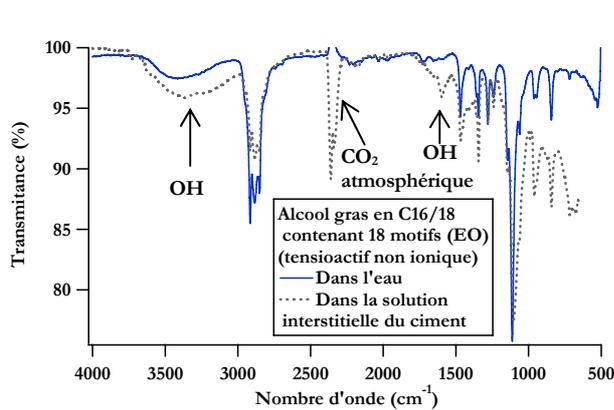


Figure 106 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool gras en C16/C18 contenant 18 motifs (EO) (tensioactif non ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

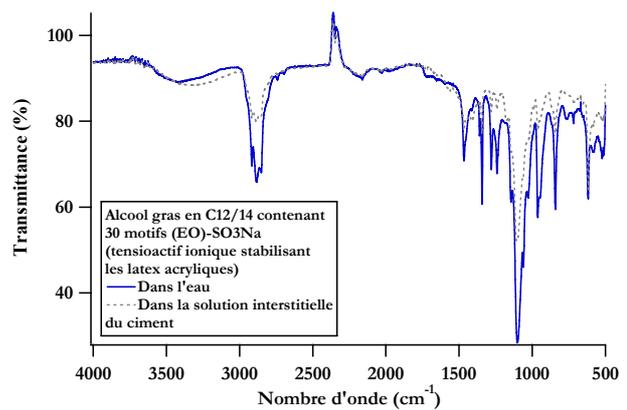


Figure 107 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool gras en C12/C14 contenant 30 motifs (EO) (tensioactif ionique) servant à la stabilisation des latex acryliques dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

Les spectres RMN ^1H sont identiques. A l'inverse, le spectre infrarouge du tensioactif non ionique montre l'apparition d'une bande intense à 2362 cm^{-1} , de deux bandes entre 3600 et 3000 cm^{-1} et d'une bande à 1600 cm^{-1} . La bande intense est caractéristique du groupe CO du CO_2 atmosphérique tandis que les deux autres bandes sont caractéristiques du groupe OH de l'eau. Nous pensons que cette eau est issue de traces de la solution interstitielle du latex qui subsistent lors de la mise en œuvre de l'expérience de spectroscopie infrarouge (qui nécessite l'évaporation de l'eau présente dans le tensioactif). Nous pouvons donc dire que les tensioactifs ne sont pas complexés par la solution interstitielle du ciment. Ces résultats sont en accord avec les données présentes dans la littérature qui indiquent que ces tensioactifs ne peuvent pas se complexer [130] [131].

Cela signifie que les tensioactifs ont une action sur la disponibilité des ions calcium dans la solution interstitielle du ciment mais sans former de complexes avec ces derniers. Sachant que pour les concentrations de tensioactif utilisées, nous nous trouvons au dessus de la concentration micellaire critique (cmc), on peut penser qu'une fraction des ions calcium forme une double couche électrique autour des micelles anioniques. Les édifices, globalement neutres, ne contribuent pas ou peu à la conductivité de la solution (le dosage des ions par chromatographie ionique est un dosage conductimétrique). Le résultat net, pour ce qui concerne le dosage conductimétrique, est analogue à celui d'une complexation.

Comme pour les latex précédents, l'affinité des latex acryliques pour le ciment et le C_3S a été déterminée (figures 108 à 110).

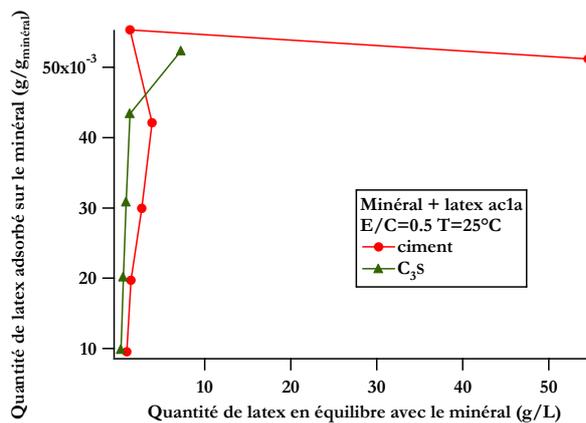


Figure 108 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1a sur le ciment et le C_3S

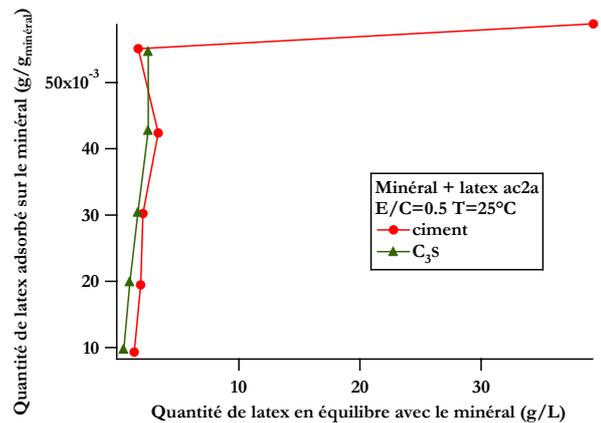


Figure 109 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac2a sur le ciment et le C_3S

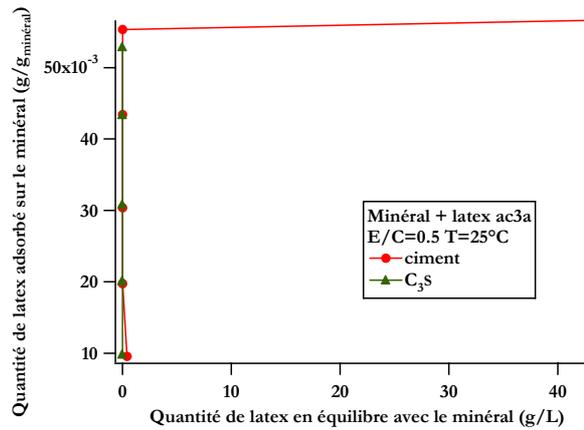


Figure 110: Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3a sur le ciment et le C₃S

Nous observons que l'affinité du latex pour le C₃S et le ciment est haute. Cela signifie que l'affinité du latex pour le ciment est due à sa forte affinité pour le C₃S.

A ce stade, nous ne savons pas encore de quelle nature est l'interaction ciment/latex. Cependant, compte tenu des résultats obtenus avec les latex EVA/VeOVA nous supposons que la sensibilité de la spectroscopie infrarouge ne permettra pas de distinguer le latex dans la structure du composite ciment/latex. Les spectres infrarouges des composites ciment/latex acryliques sont tout de même déterminés (figures 111 à 114). Ils sont comparés à ceux du ciment pur et des latex acryliques.

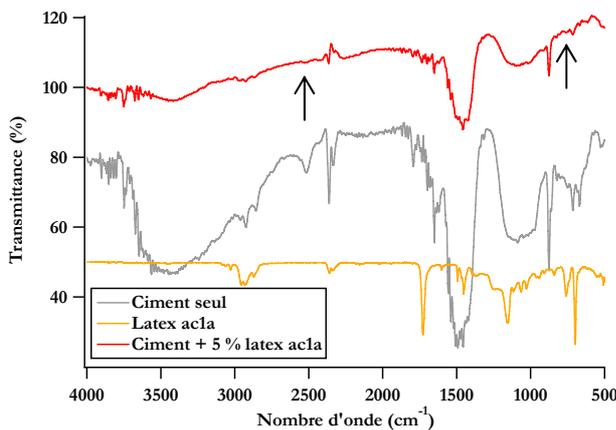


Figure 111 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac1a (courbe rouge)

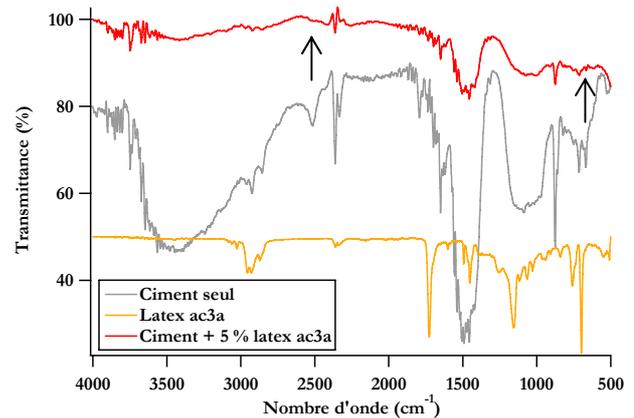


Figure 112 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac3a (courbe rouge)

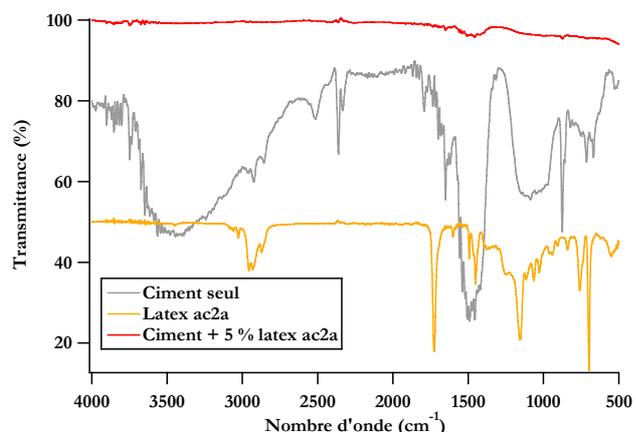


Figure 113 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac2a (courbe rouge). Le spectre du composite ciment/latex est zoomé sur la figure de droite

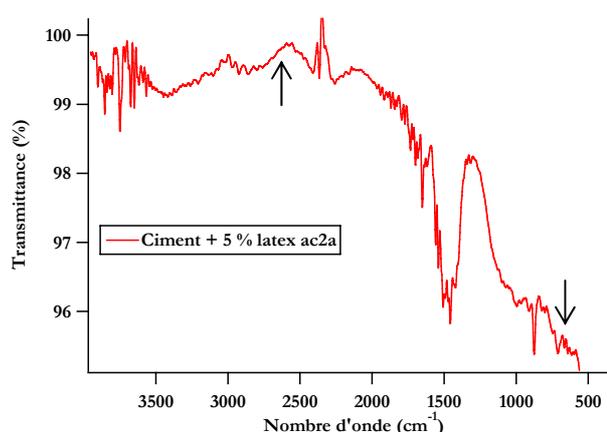


Figure 114 : Zoom du spectre du composite ciment + 5 wt% de latex ac2a (courbe rouge)

Les spectres des composites ciment/latex ne permettent pas d'observer de bandes caractéristiques du latex dans le spectre du composite. Ces résultats confirment que c'est la résolution de l'appareil qui ne permet pas d'observer les bandes du latex dans le cas des composites ciment/latex EVA/VeOVA. Par contre, nous constatons comme pour les latex EVA/VeOVA, la disparition des bandes caractéristiques de la calcite. Cela signifie également que la carbonatation est plus faible en présence de ces latex.

Cependant concernant l'interaction latex acrylique/ciment, des études antérieures ont été menées sur des pâtes contenant un latex styrène/acrylique du groupe BASF [132]. Elles ont montré que la bande du groupe carbonyle de ce latex est déplacée de 1715 à 1725 cm⁻¹. Cela implique que cette fonction réagit avec le ciment pour former une nouvelle liaison iono-covalente. Ces résultats indiquent que l'influence physique par recouvrement que nous avons évoquée dans le paragraphe 3.2.2 n'est en fait qu'une interaction chimique, comme pour les latex EVA/VeOVA.

Pour résumer, nous avons montré que les latex acryliques entraînent une consommation des ions calcium de la solution interstitielle. Cette consommation provient en partie du latex mais également vraisemblablement des molécules hydrosolubles. De plus, nous avons montré indirectement que les latex acryliques forment des liaisons iono-covalentes avec le ciment.

Nous avons mis en évidence dans le chapitre 3 une forte influence sur le retard d'hydratation des molécules hydrosolubles. Il semble par ailleurs qu'elles influent également sur les équilibres en solution. Nous souhaitons tout de même vérifier cette influence. C'est la raison pour laquelle l'influence sur les équilibres ioniques de la solution interstitielle et l'affinité ciment/latex des latex acryliques ultrafiltrés est déterminée dans le paragraphe suivant.

4.2.3 Etude de l'influence des molécules hydrosolubles

Le pourcentage de complexation des latex ac1b et ac3b ont été déterminés dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl₂ et dans le Ca(OH)₂ (tableaux 35 et 36). La concentration de latex la plus faible correspond à la concentration de latex introduite dans une formulation à 1 wt% de latex.

La concentration de latex la plus élevée correspond à la concentration de latex introduite dans une formulation à 5 wt% de latex.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl ₂		Dans le Ca(OH) ₂		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20614	13,8	9	12,5	16	25	61	14,6	17	22	4
	120048	12	18	10,6	33	22	50	12,4	27	37	18
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20614	30	2	27	12	27	65	30,5	5	9	2
	120048	29	6	22	30	23	52	27	19	28	14

Tableau 35 : Pourcentage de complexation du latex ac1b dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl₂ et le Ca(OH)₂.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl ₂		Dans le Ca(OH) ₂		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20614	15	0	13,7	10	24	72	14,3	21	8	5
	120048	11	26	8,5	44	20	62	11	34	21	27
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20614	29	3	28,5	8	28	65	29,7	4	9	4
	120048	24	23	18	42	26	61	23	10	15	25

Tableau 36 : Pourcentage de complexation du latex ac3b dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl₂ et le Ca(OH)₂.

Nous observons pour les deux latex une consommation de calcium dans le CaCl₂. Cela signifie qu'il existe des sites de complexation sur le ciment. Par ailleurs, une augmentation de la consommation de calcium avec la densité de fonctions carboxylates pour les latex ac1b et ac3b est observée.

Les pourcentages de complexation sont supérieurs à ceux observés avec les latex non ultrafiltrés. Cela confirme l'influence inhibitrice des molécules hydrosolubles sur les phénomènes de complexation observés dans le paragraphe précédent.

Dans l'hydroxyde de calcium, le pourcentage de complexation des latex augmente. Cela signifie qu'il se produit une hydrolyse du latex en milieu basique.

Dans la solution interstitielle du ciment, nous observons une diminution des pourcentages de complexation, comme ce que nous avons observé pour les latex EVA/VeOVA. Cela signifie que le latex est sensible à la force ionique et que celle-ci diminue le pouvoir complexant global du latex.

Afin de vérifier si la consommation d'ions est liée à la formation de chélates avec les latex acryliques, leurs spectres ont été déterminés par RMN ^1H et spectroscopie infrarouge dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 115 à 118).

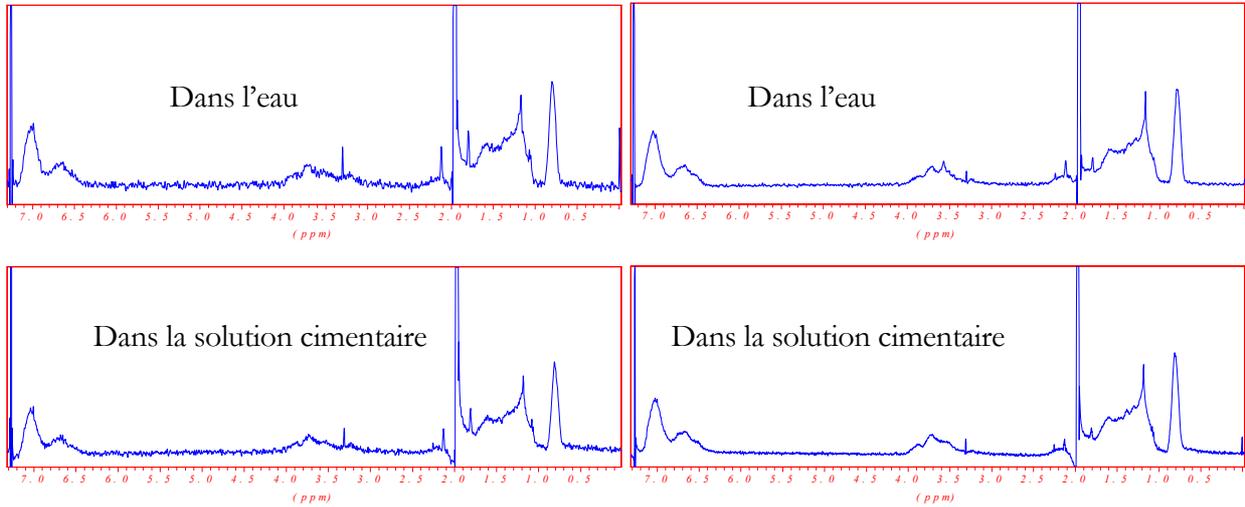


Figure 115 : Comparaison des spectres RMN ^1H du latex ac1b dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

Figure 116 : Comparaison des spectres RMN ^1H des latex ac3b dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

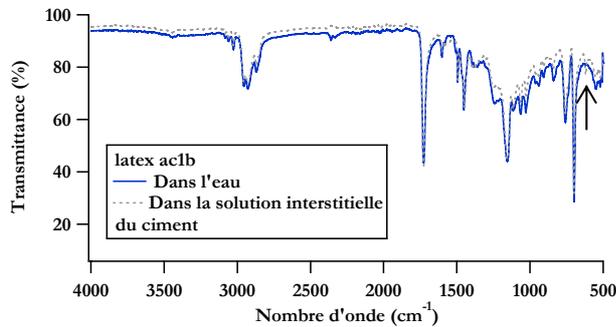


Figure 117 : Comparaison des spectres infrarouges du latex ac1b dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

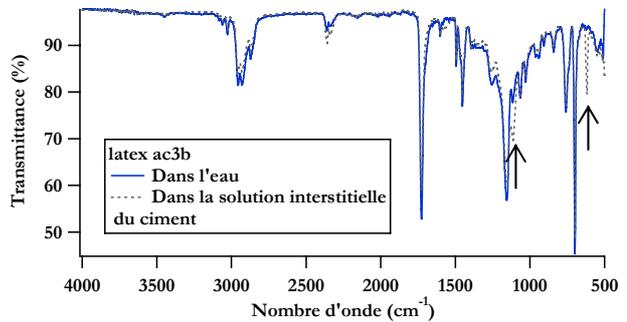


Figure 118 : Comparaison des spectres infrarouges du latex ac3b dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

Nous observons pour le latex ac3b les mêmes modifications que celles observées avec les latex non ultrafiltrés. Pour le latex ac1b, seule l'apparition d'un pic à 620 cm^{-1} est observée. Nous en concluons que les molécules hydrosolubles influent sur la complexation du latex dans la solution interstitielle du ciment puisque la modification du spectre du latex ac1b est moins importante que celle du latex ac1a.

Nous avons également voulu savoir comment les molécules hydrosolubles influent sur l'affinité des latex acryliques pour le ciment et le C_3S (figures 119 à 120).

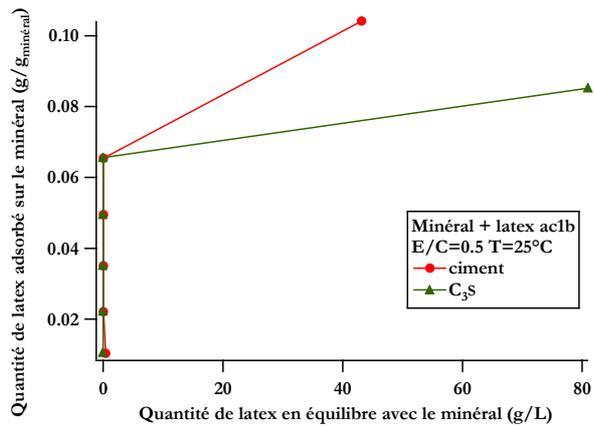


Figure 119 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1b sur le ciment et le C₃S

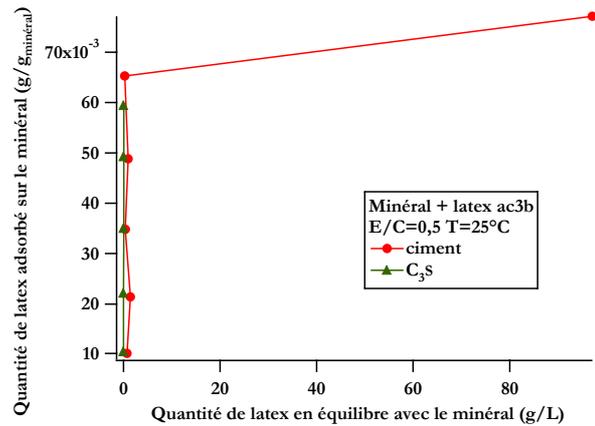


Figure 120 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3b sur le ciment et le C₃S

Nous avons déjà montrés dans le chapitre 3 que la présence des molécules hydrosolubles réduisait l'affinité des latex acryliques pour le ciment. Cela implique que les hydrosolubles ont une fonction inhibitrice sur l'adsorption. Nous observons ici, comme pour les latex acryliques non ultrafiltrés que l'affinité du latex pour le ciment est la même que pour le C₃S. Il semble cependant que le début du plateau de saturation du latex ac1b sur le C₃S est plus bas que sur le ciment.

Nous avons également voulu voir si les molécules hydrosolubles influent sur le spectre du composite ciment/latex. (figures 121 et 122)

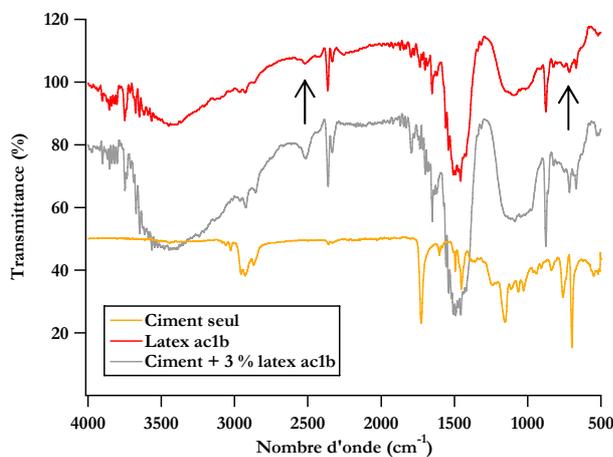


Figure 121 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac1b (courbe rouge)

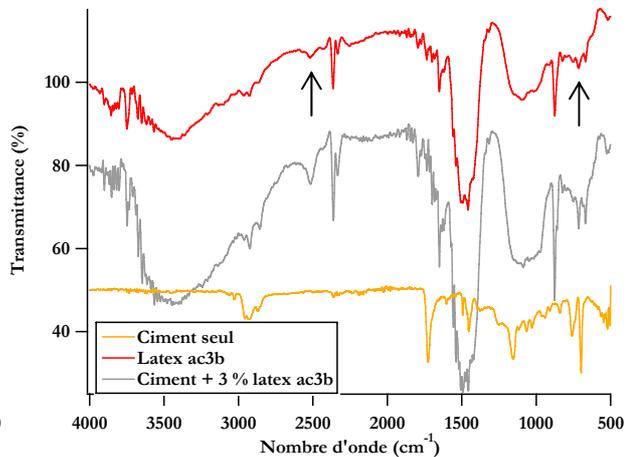


Figure 122 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex ac3b (courbe rouge)

Comme nous nous en doutions, nous n'observons pas de bandes du latex dans le spectre du composite ciment/latex acryliques non ultrafiltrés. Cependant, cette absence de différence ne signifie pas qu'il n'y a pas d'incidence sur l'interaction compte tenu des problèmes de sensibilité de l'expérience. Par contre les deux bandes de la calcite qui avaient disparu sont présentes.

La carbonatation est plus forte en présence de latex ultrafiltrés. Ce qui confirme l'action inhibitrice des molécules hydrosolubles.

Face à ces latex de laboratoire, nous avons cherché à connaître l'influence de latex commerciaux couramment utilisés dans l'industrie des mortiers sur la modification des équilibres ioniques en solution et sur l'affinité avec le ciment. Cette étude est reportée dans le paragraphe suivant.

4.2.4 Etude de l'influence des latex commerciaux

Le pourcentage de complexation des latex EVA et SA ont été déterminés dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl_2 et dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tableaux 37 et 38). La concentration de latex la plus faible correspond à la concentration de latex introduite dans une formulation à 1 wt% de latex. La concentration de latex la plus élevée correspond à la concentration de latex introduite dans une formulation à 20 wt% de latex.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20598	13	11	10	38	28	72	13	9	9	11
	580424	6,5	63	4	71	30	78	12	0	1	15
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20598	28	10	20	35	28	66	27	2	8	13
	580424	12	60	9	73	21	30	12	26	58	62

Tableau 37 : Pourcentage de complexation du latex EVA dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en latex dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	20414	7	51	5,5	64	0,07	0,07	0,7	100	100	95
	758045	2	84	8	48	0,02	0,03	0,3	100	100	98
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	20414	27	12	24	22	24	57	25	15	20	21
	758045	17	44	10	58	13	13	4	56	82	85

Tableau 38 : Pourcentage de complexation du latex SA dans la solution interstitielle du ciment, le CaCl_2 et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Il apparaît que les deux latex sont à l'origine d'une consommation de calcium dans la solution de CaCl_2 alors que le latex n'est pas censé être chargé. L'hypothèse que nous avançons pour expliquer ce phénomène est que les latex contiennent déjà des sites complexant qui interagissent avec les ions calcium. Lors de la synthèse d'un latex l'amorceur utilisé est forcément chargé. C'est pourquoi la complexation que nous observons peut provenir de cet amorceur. Nous n'avons cependant pas assez d'informations concernant la formulation du latex pour aller plus loin sur ce point.

Nous observons également que la consommation de calcium double dans la solution cimentaire pour le latex SA alors qu'elle reste la même dans le CaCl_2 et dans la solution cimentaire pour EVA. Cela signifie que le latex SA est modifié dans la solution cimentaire. Cette complexation supplémentaire peut être responsable du retard d'hydratation plus important observé avec le latex SA.

Afin de savoir si ces consommations de calcium sont liées à une formation de chélates, les spectres des latex EVA et SA ont été déterminés par RMN ^1H et spectroscopie infrarouge dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 123 à 126).

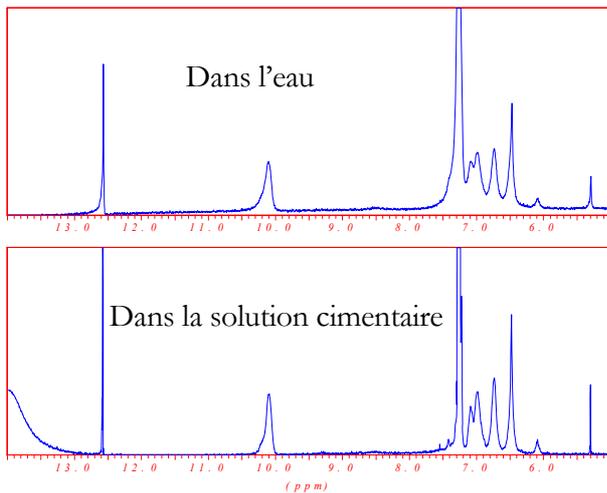


Figure 123: Comparaison des spectres RMN ^1H du latex EVA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

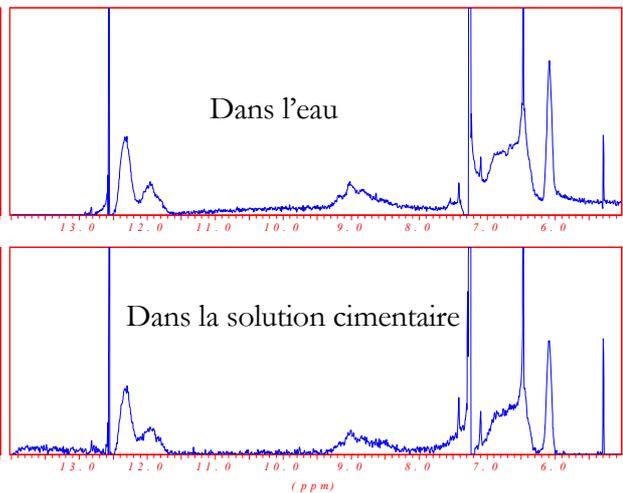


Figure 124: Comparaison des spectres RMN ^1H du latex SA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

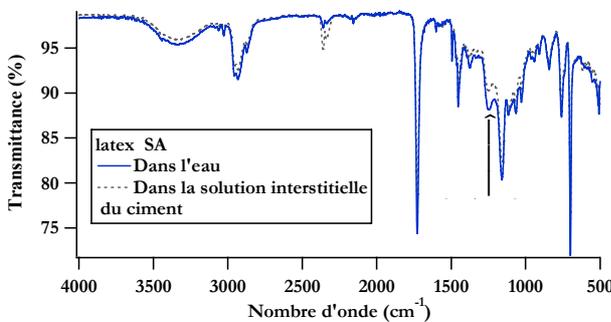


Figure 125: Comparaison des spectres infrarouges du latex SA dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

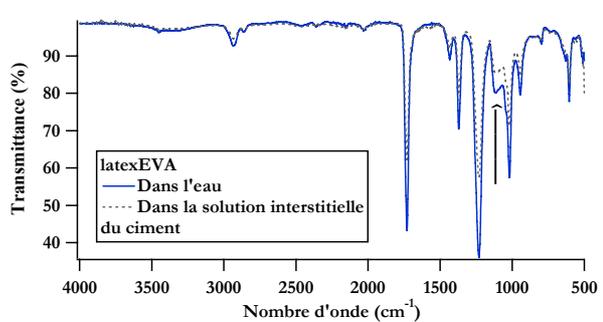


Figure 126: Comparaison des spectres infrarouges du latex EVA dans l'eau (spectre bleu) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre gris)

Nous n'observons pas de modification du cœur du latex par RMN ^1H . Par spectroscopie infrarouge, le latex est peu modifié, nous observons simplement la diminution du pic situé à 1116 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique des groupes CO et OH.

Cependant, aucune apparition de bande n'est observée. Cela signifie que soit il n'y a pas d'interaction iono-covalente entre le latex et les ions de la solution interstitielle du ciment, soit cette interaction, si elle existe, est trop minime pour être observable.

Il semble que la deuxième hypothèse soit la plus vraisemblable puisque les études menées précédemment dans la littérature sur le latex EVA ont montré notamment que la particule de latex sert de surface de croissance aux hydrates [124-127]. Cela signifie que les particules de latex ont une affinité pour les ions calcium. Nous pouvons imaginer, comme pour les latex EVA/VeOVa, que la réactivité des fonctions acétate avec les ions calcium crée un gradient de concentration autour des particules de latex (comme celui qui existe autour des grains de ciment partiellement hydratés) et permet à la particule de servir de surface de nucléation.

Concernant le latex SA, il semble également que la seconde hypothèse se justifie puisque des études antérieures ont également relevé une complexation de ce latex avec les ions calcium [81].

Afin de vérifier si la complexation provient du système de stabilisation, le pourcentage de complexation des alcool polyvinyliques utilisés pour la synthèse des latex EVA et SA ont été déterminés dans la solution interstitielle du ciment, dans le CaCl_2 et dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tableau 39).

Temps d'hydratation du ciment	Concentration en PVOH dans la solution (ppm)	Dans le CaCl_2		Dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Dans la solution interstitielle du ciment					
		Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration en calcium (mmol/L)	PC (%)	Concentration ionique (mmol/L)			PC (%)		
						K^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}
20 minutes	0	15	0	15	0	30	79	15	0	0	0
	100	15	0	3	80	25	66	8	18	17	49
	20000	14	3	1	91	18	42	7	41	46	52
60 minutes	0	31	0	31	0	29	72	31	0	0	0
	100	31	0	0,2	98	23	53	24	20	25	39
	20000	30	2	0,1	97	29	65	17	0	8	57

Tableau 39 : Quantité de cations consommés par l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse des latex EVA et SA.

Nous n'observons pas de complexation dans le CaCl_2 . Cela signifie qu'il n'y a pas de site de complexation sur l'alcool polyvinylique. Une forte consommation de calcium est observée dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il se produit donc une hydrolyse du PVOH. Dans la solution interstitielle du ciment, la consommation observée est moins importante que celle générée dans la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cela implique que le PVOH est sensible à la force ionique du milieu.

Les pourcentages de complexation mesurés dans la solution interstitielle du ciment sont inférieurs à ceux mesurés pour le latex SA.

Cela signifie que l'interaction ne provient pas seulement du système de stabilisation. Elle peut également provenir du cœur du latex mais également des molécules hydrosolubles présentes dans la solution interstitielle du latex. A l'inverse, les pourcentages de complexation mesurés dans la solution interstitielle du ciment sont inférieurs à ceux générés par le latex EVA. Nous avons indiqué dans le chapitre 2 qu'alors que l'alcool polyvinylique est peu modifié dans le système de stabilisation du latex SA, il est radicalement modifié dans le système de stabilisation du latex EVA par son greffage sur la particule de latex. Ce phénomène peut-être à l'origine de la différence de pourcentages de complexation observée. Ainsi, dans cette hypothèse, l'interaction du latex EVA avec la solution interstitielle provient essentiellement du système de stabilisation.

Pour savoir si cette consommation de calcium est liée à la formation de chélates, les spectres des alcools polyvinyliques utilisés pour la synthèse des latex acryliques ultrafiltrés ont été déterminés par RMN ^1H et spectroscopie infrarouge dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figures 127 à 130).

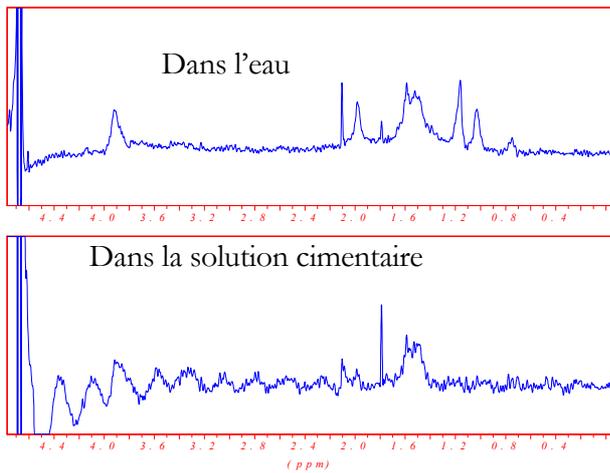


Figure 127 : Comparaison des spectres RMN ^1H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex EVA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

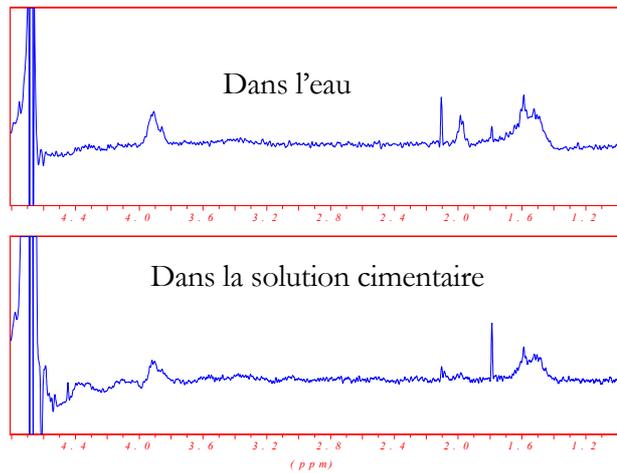


Figure 128 : Comparaison des spectres RMN ^1H de l'alcool polyvinylique servant à la stabilisation du latex SA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

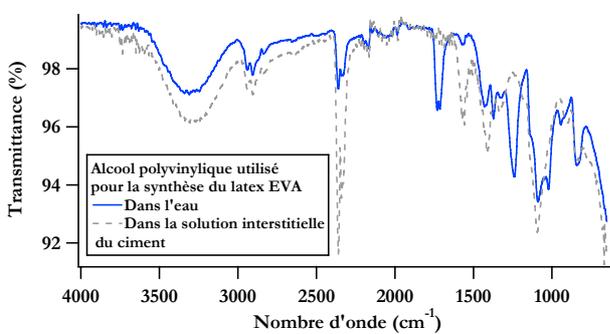


Figure 129 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse du latex EVA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

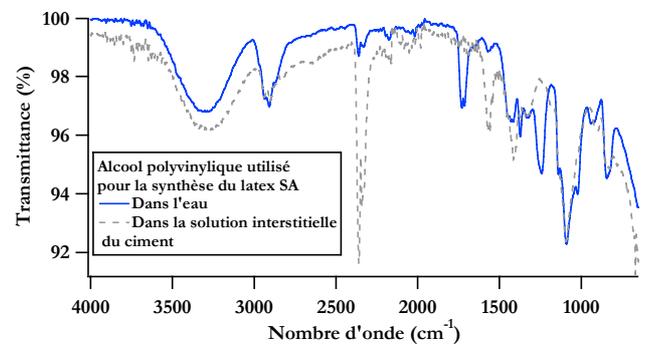


Figure 130 : Comparaison des spectres infrarouges de l'alcool polyvinylique utilisé pour la synthèse du latex SA dans l'eau (spectre du haut) et dans la solution interstitielle du ciment (spectre du bas)

Nous observons par RMN ^1H une forte diminution de l'intensité du pic situé à 2 ppm, une augmentation de l'intensité du pic situé à 1,8 et une disparition des pics situés à 1 et 1,2 ppm pour l'alcool polyvinylique du latex EVA. Ces pics sont caractéristiques respectivement de la fonction OCOCH_3 de la partie acétate de l'alcool polyvinylique, du groupe CH_2 de la fonction acétate et des impuretés présentes dans l'alcool polyvinylique. Ces modifications traduisent une hydrolyse des groupes acétates dans la solution cimentaire.

Cette conclusion est confirmée par l'analyse des spectres infrarouges des polymères dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment. Nous observons, en effet, la disparition de quatre bandes situées à 1732, 1716, 1418 et 1336 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques respectivement des groupes C=O , CO , CH_2 et CCH_3 de l'alcool et de l'acétate. Parallèlement la bande située à 850 cm^{-1} est déplacée. Cette bande est caractéristique du groupe CC de l'alcool. Ces modifications structurales sont en accord avec l'hydrolyse des parties acétates de l'alcool polyvinyliques ainsi qu'une modification de l'environnement des fonctions alcool.

L'affinité des latex acryliques pour le ciment et le C_3S a été déterminée (figures 131 à 132).

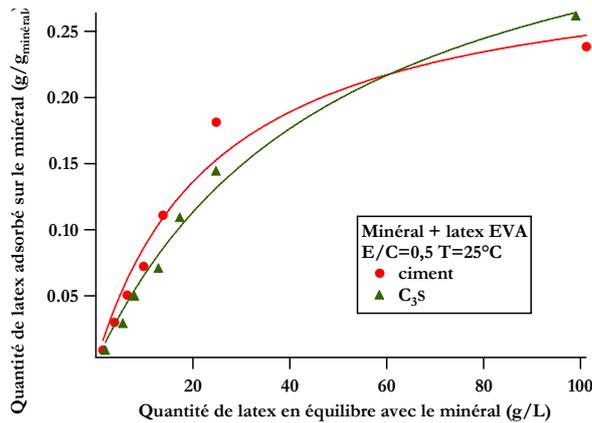


Figure 131 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA sur le ciment et le C_3S

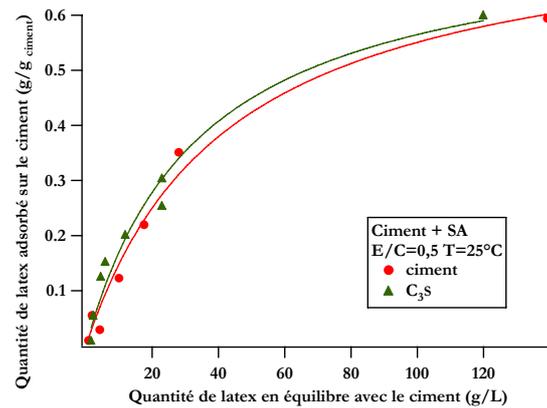


Figure 132 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex SA sur le ciment et le C_3S

Nous observons pour les deux latex la même affinité pour le ciment et le C_3S . Cela signifie que l'affinité du latex pour le ciment provient de son affinité pour le C_3S .

Nous avons travaillé à des concentrations de latex très supérieures à celles utilisées pour les autres composites ciment/latex. C'est la raison pour laquelle l'analyse des spectres infrarouges des composites ciment/latex EVA et SA devrait nous permettre de voir le latex dans le spectre du composite et de déterminer le type d'interaction ciment/latex (figures 133 et 134).

Nous observons pour les deux latex la même affinité pour le ciment et le C_3S . Cela signifie que l'affinité du latex pour le ciment provient de son affinité pour le C_3S .

Nous avons travaillé à des concentrations de latex très supérieures à celles utilisées pour les autres composites ciment/latex. C'est la raison pour laquelle l'analyse des spectres infrarouges des composites ciment/latex EVA et SA devrait nous permettre de voir le latex dans le spectre du composite et de déterminer le type d'interaction ciment/latex (figures 133 et 134).

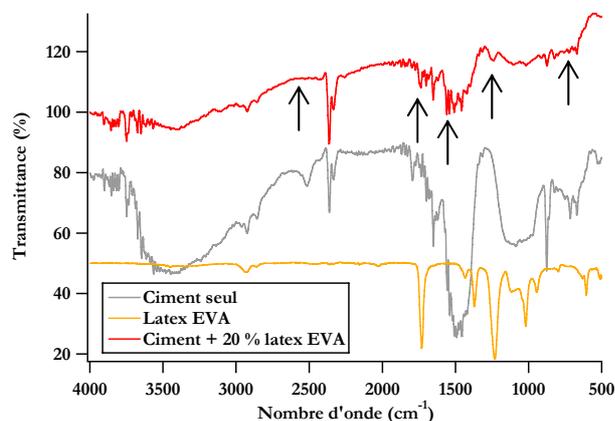


Figure 133 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 20 wt% de latex EVA (courbe rouge)

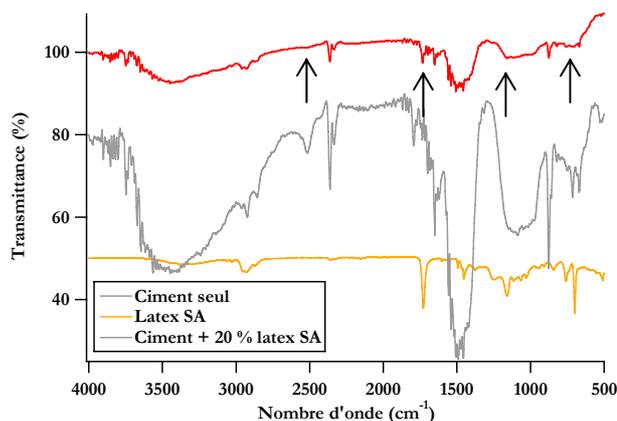


Figure 134 : Comparaison des spectres infrarouges du ciment seul (courbe grise), du latex (courbe jaune) et du composite ciment + 5 wt% de latex SA (courbe rouge)

Nous observons effectivement l’empreinte du latex dans le spectre du composite ciment/latex (notamment à 1740 et 1244 cm^{-1}). Le latex EVA cause des différences dans le spectre du composite ciment/latex EVA. En effet, une bande à $1558\text{-}1568\text{ cm}^{-1}$ est observée. Cette bande n’apparaît ni dans la pâte pure ni dans le spectre du latex.

Elle est caractéristique des anions carboxylates, ce qui confirme l’hydrolyse des groupes acétates. Ces données sont en accord avec la littérature [126]. En effet, la formation d’acétate de calcium et d’alcool polyvinylique liée à une interaction iono-covalente entre la partie acétate des latex EVA et le ciment a été prouvée. Nous observons également la disparition des bandes caractéristiques de la calcite.

Dans le spectre du composite ciment/latex SA, les bandes du latex sont également visibles à 1732 et 1112 cm^{-1} . La bande à 1732 cm^{-1} est caractéristique du groupe carbonyle du latex. Elle est déplacée par rapport au latex seul, ce qui traduit une modification de l’environnement chimique de cette liaison.

Ces données sont en accord avec la littérature [126, 132]. Par ailleurs, nous observons la disparition des bandes caractéristiques de la calcite.

Pour résumer, nous nous sommes intéressés aux phénomènes se produisant en solution et à l’interface entre la solution et les hydrates. Nous avons mis en évidence la forte influence des fonctions carboxylates sur les concentrations ioniques en solution. Il apparaît, en effet, que les fonctions carboxylates se complexent avec les ions présents dans la solution interstitielle du ciment. La formation de chélates entre le système de stabilisation du latex et ces ions (en particulier le calcium) a été mise en évidence. De plus, la surface de la particule de latex semble participer à la consommation de calcium du latex. La modification de la concentration en calcium de la solution interstitielle peut avoir une incidence sur la germination des hydrates.

Concernant les phénomènes d'adsorption, nous avons également mis en évidence une forte influence des fonctions carboxylates sur l'adsorption. Cette adsorption peut être à l'origine d'un empoisonnement des sites de surface du ciment. Nous n'avons cependant pu mettre en évidence qu'indirectement le type d'interaction latex/ciment généré.

Les fonctions sulfates présentes dans les molécules hydrosolubles semblent avoir une forte influence sur l'interaction latex acrylique non ultrafiltré/solution interstitielle et ciment. Elles semblent diminuer cette interaction dans la solution interstitielle et la quantité de latex adsorbée sur le ciment. Nous avons cependant mis en évidence une formation de liaisons chélates.

Les latex commerciaux interagissent également avec le ciment par formation de liaisons carboxylates. L'interaction latex EVA/solution interstitielle du ciment semble provenir essentiellement du système de stabilisation du latex. A l'inverse, dans le cas du composite ciment/latex SA l'interaction provient du système de stabilisation mais également d'une autre partie du latex qui peut-être le cœur et/ou les molécules hydrosolubles présentes dans la solution interstitielle du latex.

Nous avons choisi de déterminer le mécanisme d'action du latex sur la formation des hydrates dans le paragraphe qui suit.

4.3 Détermination du degré d'avancement de l'hydratation des silicates

4.3.1 Etude de l'influence des fonctions carboxylates

L'influence des latex EVA/VeOVa sur l'évolution du degré d'hydratation a été déterminée (figures 135 et 136). Deux périodes ont été matérialisées : la période d'induction et la période d'accélération de l'hydratation (en noir pour le ciment seul et en couleur pour les composites ciment/latex.).

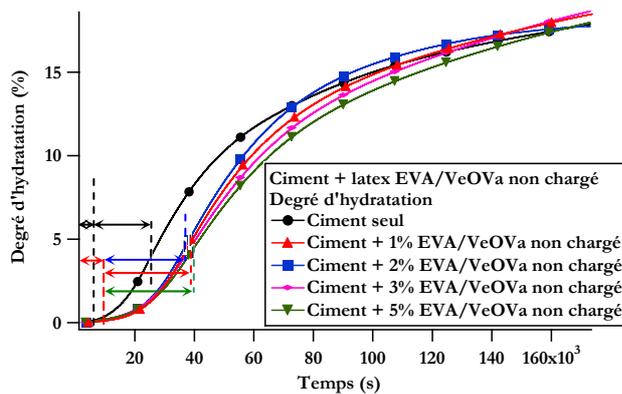


Figure 135 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex EVA/VeOVa non chargé (à E/C=0,5) en fonction du temps

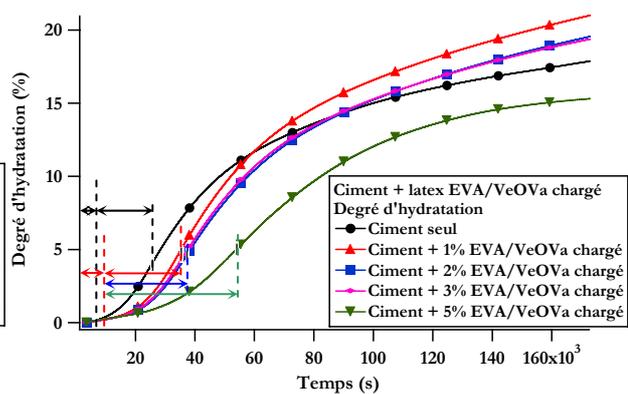


Figure 136 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex EVA/VeOVa chargé (à E/C=0,5) en fonction du temps

Les paramètres des courbes sont représentés dans le tableau 40.

Formulation	α_u	τ (s)	β	Formulation	α_u	τ (s)	β
Ciment seul	20,49	37048	1,1407	Ciment seul	20,49	37048	1,1407
Ciment + 1% EVA/VeOVa non chargé	21,108	49648	1,5247	Ciment + 1% EVA/VeOVa chargé	24,877	49604	1,3306
Ciment + 2% EVA/VeOVa non chargé	19,558	45067	1,8009	Ciment + 2% EVA/VeOVa chargé	23,471	52539	1,3452
Ciment + 3% EVA/VeOVa non chargé	22,821	54778	1,3276	Ciment + 3% EVA/VeOVa chargé	22,927	50509	1,3644
Ciment + 5% EVA/VeOVa non chargé	22,081	55686	1,3364	Ciment + 5% EVA/VeOVa chargé	18,84	62555	1,6491

Tableau 40 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_u), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations

Nous observons pour les deux latex que les fins des périodes d'induction et d'accélération sont retardées en présence de latex. En effet, pour l'ensemble des composites ciment/latex, le paramètre β est supérieur à celui du ciment pur. Cela traduit une inclinaison des courbes vers la droite et donc un déplacement du point d'inflexion vers les temps plus longs. Comme nous nous l'avons indiqué dans le paragraphe 4.1.2, la période d'induction dépend du nombre de germes générés. Deux hypothèses sont alors envisageables pour expliquer la période d'induction plus grande : soit le nombre de germes formés est moins importants en présence de latex, soit il se forme autant de germes que dans le ciment pur mais ces derniers ne peuvent pas croître car ils sont empoisonnés par le latex. Nous avons démontré dans le paragraphe 4.2.1 un effet plus important du latex dans les temps courts au moment de la germination. Par ailleurs, nous avons montré que les latex s'adsorbent sur le ciment. L'ensemble de ces données est en faveur d'un empoisonnement des germes formés. De plus, ces données sont en accord avec la théorie de Chandra selon laquelle le latex est à l'origine d'une période d'induction plus importante car il empoisonne les germes formés.

Concernant la période d'accélération, celle-ci est plus longue que celle du ciment seul pour le latex EVA/VeOVa non chargé. Nous observons, en effet, une augmentation par rapport au ciment pur de la valeur du paramètre τ représentatif de la cinétique de l'hydratation. Cette modification de la période d'accélération implique une modification du mode de croissance des hydrates. De plus, les différentes formulations se différencient du ciment pur par leur degré d'hydratation qui est plus faible au début de la période d'accélération. De plus, ce degré d'hydratation diminue lorsque la quantité de latex augmente à l'exception des formulations à 1 et 2 wt% de latex.

Nous observons également que le degré d'hydratation du composite est plus important que celui du ciment pur pour les temps longs. En effet, le paramètre α_u est toujours supérieur à celui du ciment pur. Cela signifie que le latex EVA/VeOVa non chargé retarde la germination mais que lorsque la croissance commence, elle se produit plus rapidement que dans le ciment pur. Des études antérieures ont montré que les latex pouvaient servir de surface de croissance supplémentaire pour les hydrates [88, 124-127].

Si cette hypothèse est vérifiée pour nos latex, cela impliquerait que lorsque la sursaturation par rapport à la portlandite est atteinte à la fin de la période dormante, le nombre de germe formé est augmenté des particules de latex présentes dans le milieu. Ainsi les hydrates peuvent croître aussi bien sur les germes que sur les particules de latex, ce qui pourrait peut-être expliquer l'augmentation du degré d'hydratation en présence de latex.

L'évolution du degré d'hydratation avec le latex EVA/VeOVa chargé est différente de celle observée avec le latex EVA/VeOVa non chargé. Les différentes formulations se différencient également par leur degré d'hydratation qui diminue, au début de la période d'accélération, lorsque la quantité de latex augmente. Nous observons, en effet, une augmentation du paramètre β .

Le paramètre α_u des composites ciment/latex est supérieur à celui du ciment pur mais diminue lorsque la quantité de latex incorporée dans la formulation augmente. Les formulations peuvent être divisées en deux groupes : jusqu'à 3 wt% de latex, le degré d'hydratation du composite devient supérieur à celui du ciment pur à la fin de la période d'accélération.

La formulation à 5 wt% de latex se démarque des autres puisque c'est la seule formulation pour laquelle le degré d'hydratation reste inférieur à celui du ciment pur. Il semble donc que les fonctions carboxylates aient une forte influence sur le degré d'hydratation du composite ciment/latex.

Si nous mettons en parallèle ces données avec les retards d'hydratation déterminés dans le paragraphe 3.2.1, nous observons également un changement à partir de 3 wt% de latex. En effet, les retards d'hydratation deviennent très importants à partir de cette quantité.

Afin de connaître la relation entre le retard d'hydratation généré en pâte de ciment par les latex -tel que nous l'avons défini dans le chapitre 3- et le degré d'hydratation, nous nous sommes intéressés au degré d'hydratation au maximum du pic exothermique (figure 137).

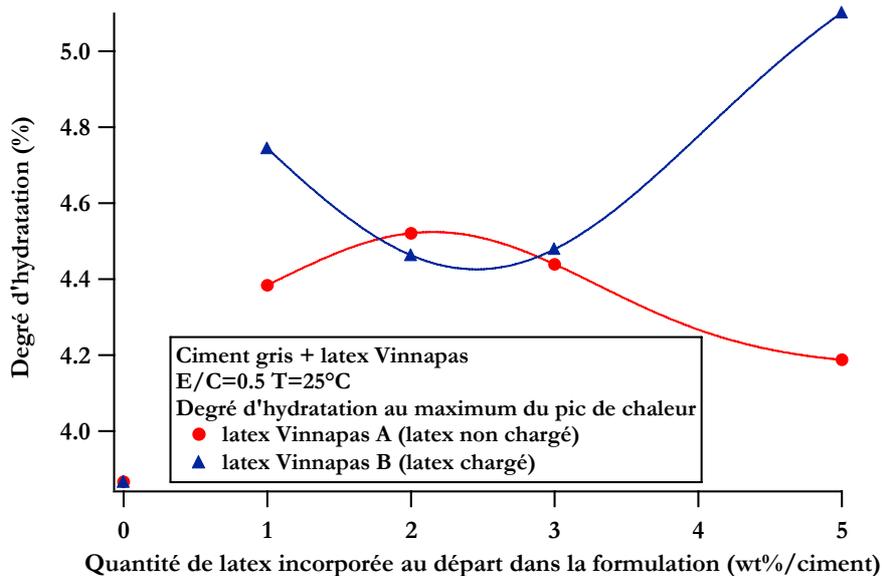


Figure 137 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics exothermiques des composites ciment/latex EVA/VeOVa non chargé et ciment/latex EVA/VeOVa chargé (à E/C=0,5) en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Nous observons que le degré d'hydratation à ce maximum de chaleur est systématiquement supérieur à celui du ciment pur.

Nous remarquons également que, mise à part la formulation à 1 wt% de latex EVA/VeOVa chargé, l'évolution observée sur cette figure est très proche de l'évolution du retard d'hydratation en fonction de la quantité de latex incorporée au départ dans la formulation que nous avons représenté dans le paragraphe 3.2.1. Cela signifie que le retard d'hydratation généré par les latex EVA/VeOVa ne peut pas être associé à diminution du degré d'hydratation au maximum du pic exothermique. Ces données confirment l'effet accélérateur des latex EVA/VeOVa sur la période accélératrice de l'hydratation.

Pour résumer, nous avons mis en évidence une influence des latex EVA/VeOVa sur la germination et la croissance des hydrates. Pour le latex EVA/VeOVa non chargé, la germination est retardée mais lorsque la croissance commence, elle se produit plus rapidement que dans le ciment pur. Ce phénomène entraîne une augmentation du degré d'hydratation des composites ciment/latex pour les temps longs par rapport au ciment pur. Pour le latex EVA/VeOVa chargé, une influence sur la germination et la croissance est également observée. Cependant, les répercussions sur le degré d'hydratation sont différentes de celles observées avec le latex EVA/VeOVa non chargé. En effet, les formulations peuvent être divisées en deux groupes : jusqu'à 3 wt% de latex, le degré d'hydratation du composite devient supérieur à celui du ciment pur à la fin de la période d'accélération tandis que pour la formulation à 5 wt% de latex le degré d'hydratation reste inférieur à celui du ciment pur.

Nous avons voulu connaître l'influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés sur l'évolution des degrés d'hydratation. C'est l'objet du paragraphe suivant.

4.3.2 Etude de l'influence des fonctions carboxylates et des sulfates

L'influence des latex acryliques sur l'évolution du degré d'hydratation a été déterminée (figures 138 à 140). Nous avons également matérialisé la période d'induction et la période d'accélération de l'hydratation en noir pour le ciment seul et en couleur pour les composites ciment/latex.

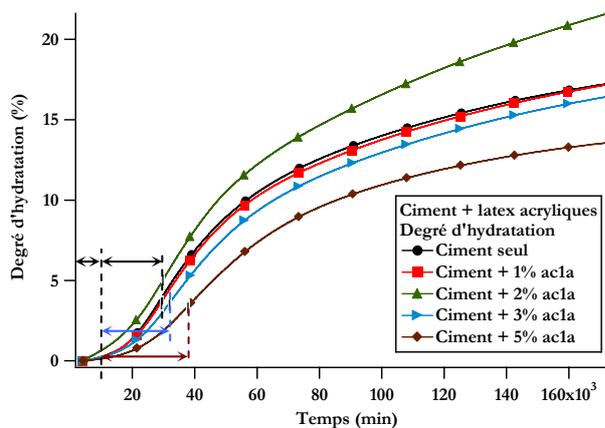


Figure 138 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac1a (à E/C=0,5) en fonction du temps

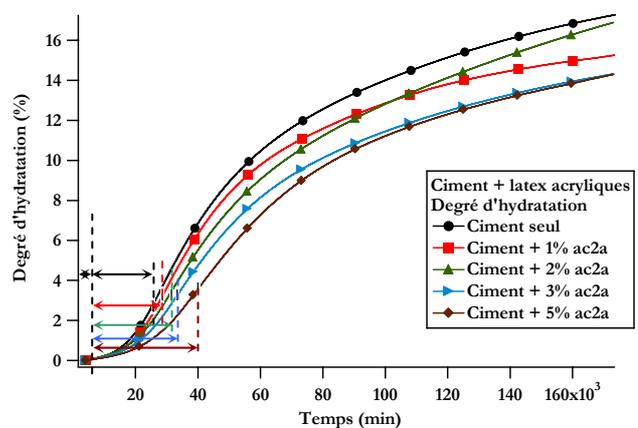


Figure 139 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac2a (à E/C=0,5) en fonction du temps

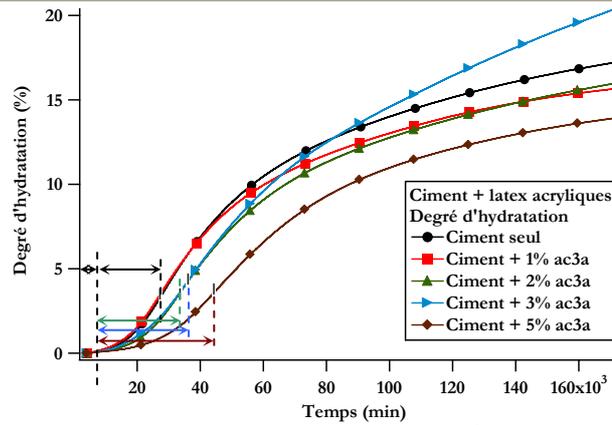


Figure 140 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac3a (à E/C=0,5) en fonction du temps

Les paramètres des courbes sont représentés dans le tableau 41.

Formulation	α_u	τ (s)	β	Formulation	α_u	τ (s)	β	Formulation	α_u	τ (s)	β
Ciment seul	20,49	37048	1,1407	Ciment seul	20,49	37048	1,1407	Ciment seul	20,49	37048	1,1407
Ciment + 1% ac1a	21,149	46430	1,1426	Ciment + 1% ac2a	17,316	40661	1,3825	Ciment + 1% ac3a	18,692	41256	1,186
Ciment + 2% ac1a	31,277	57619	0,8652	Ciment + 2% ac2a	22,854	57127	1,0219	Ciment + 2% ac3a	19,078	48784	1,309
Ciment + 3% ac1a	20,663	50447	1,1521	Ciment + 3% ac2a	17,338	49004	1,2651	Ciment + 3% ac3a	31,969	75400	0,922
Ciment + 5% ac1a	16,219	51166	1,4019	Ciment + 5% ac2a	17,289	54543	1,3899	Ciment + 5% ac3a	16,521	57024	1,5867

Tableau 41 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_u), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations

Nous observons pour les trois latex que la fin de la période d'accélération est retardée en présence de latex. En effet, nous observons une augmentation du paramètre τ . A l'inverse, la fin de la période d'induction n'est que légèrement augmentée par le latex. Bien qu'il n'y ait pas de tendance nette dans l'évolution du paramètre β , celui-ci est globalement légèrement supérieur à celui du ciment pur. L'évolution du degré d'hydratation avec les latex acryliques est différente de celle observée avec les latex EVA/VeOVa. En effet, en présence des latex ac2a et ac3a (à l'exception de la formulation à 3 wt% de latex ac3a) le degré d'hydratation du composite aux temps longs est inférieur à celui du ciment pur. En effet, pour l'ensemble de ces composites, le paramètre α_u est inférieur à celui du ciment pur. Nous observons par ailleurs que le degré d'hydratation diminue lorsque la quantité de latex augmente aux deux exceptions près. A l'inverse, en présence de latex ac1a, le degré d'hydratation aux temps longs est supérieur à celui du ciment pur (sauf pour la formulation à 5 wt% de latex). De même, le degré d'hydratation diminue en présence de latex (à l'exception de la formulation à 2 wt% de latex). Cela signifie que les latex acryliques non ultrafiltrés ont principalement une action sur le mode de croissance des hydrates.

De plus, les latex acryliques sont stabilisés par des tensioactifs. Ces derniers sont présents dans une certaine mesure dans le liquide interstitiel. Les tensioactifs ont la propriété de modifier et plus précisément d'abaisser les tensions de surface. Il a déjà été observé dans la littérature une diminution

du degré d'hydratation d'une pâte de ciment en présence de tensioactifs dans le milieu interstitiel [133]. *C'est pourquoi, il semblerait que la modification des tensions de surface soit à l'origine de la modification du mode de croissance des hydrates.*

Si nous mettons en parallèle ces données avec les retards d'hydratation déterminés dans le paragraphe 3.2.2, nous observons une augmentation du retard d'hydratation lorsque la quantité de latex augmente tandis que le degré d'hydratation diminue lorsque la quantité de latex augmente.

Afin de connaître la relation entre le retard d'hydratation généré par les latex au maximum du pic exothermique et le degré d'hydratation, nous nous sommes intéressés au degré d'hydratation au maximum des pics exothermiques (figure 141).

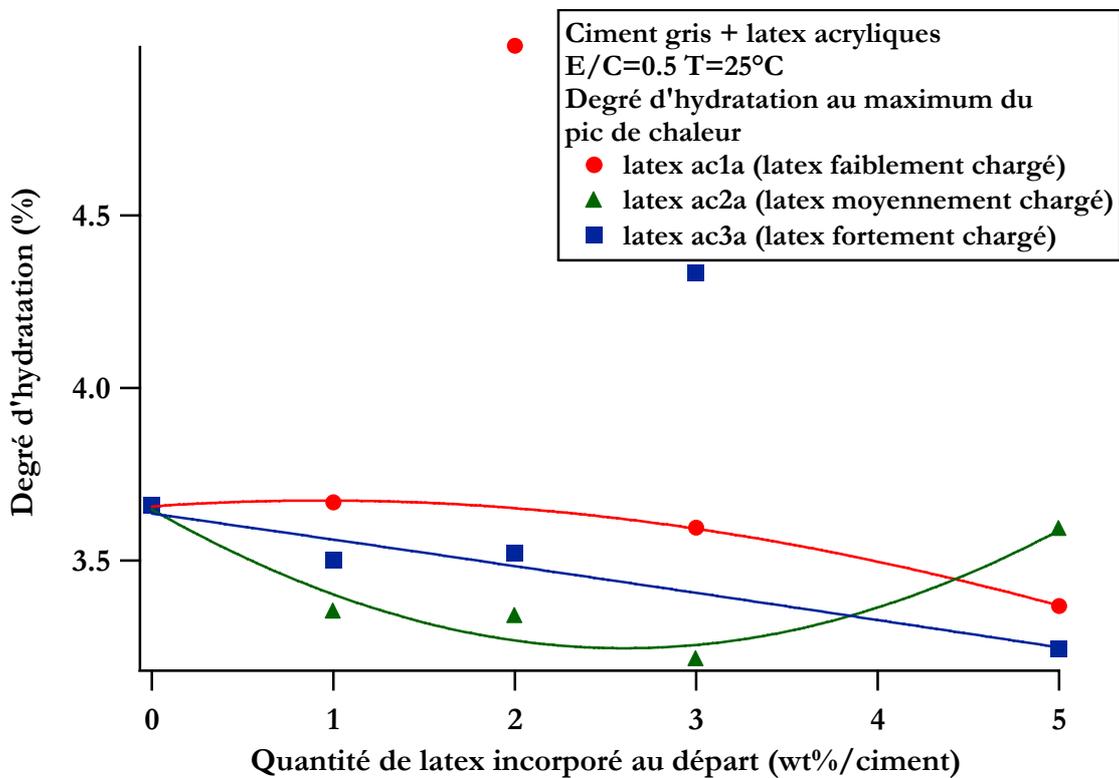


Figure 141 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex acryliques (à E/C=0,5) en fonction du temps

Nous observons que le degré d'hydratation à ce maximum de chaleur est systématiquement inférieur à celui du ciment pur à l'exception des deux formulations qui se démarquaient précédemment.

Cela signifie que les retards d'hydratation générés par les latex acryliques sur le repère d'hydratation défini dans le chapitre 3 sont à associer avec une diminution du degré d'hydratation.

Nous avons montré dans le chapitre 3 que les molécules hydrosolubles présentes dans les latex acryliques chargés non ultrafiltrés ont une forte influence sur le retard d'hydratation mesuré. Nous avons donc cherché à connaître leur influence sur l'évolution des degrés d'hydratation. C'est l'objet du paragraphe suivant.

4.3.3 Etude de l'influence des molécules hydrosolubles

L'influence sur l'évolution du degré d'hydratation des molécules hydrosolubles présentes dans les latex acryliques a été déterminée (figures 142 et 143). Pour cela, l'évolution des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac1b et ciment/latex ac3b ont été déterminés.

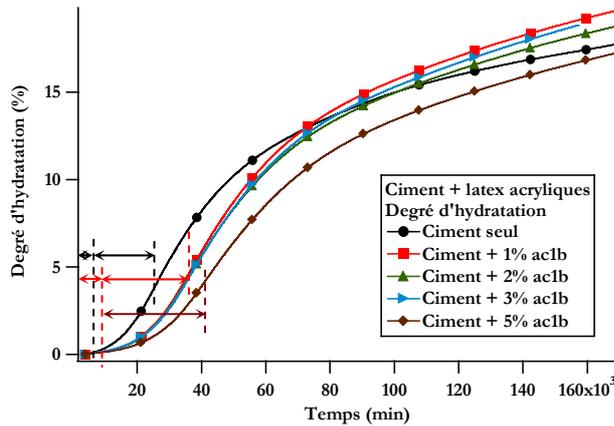


Figure 142 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac1b (à E/C=0,5) en fonction du temps

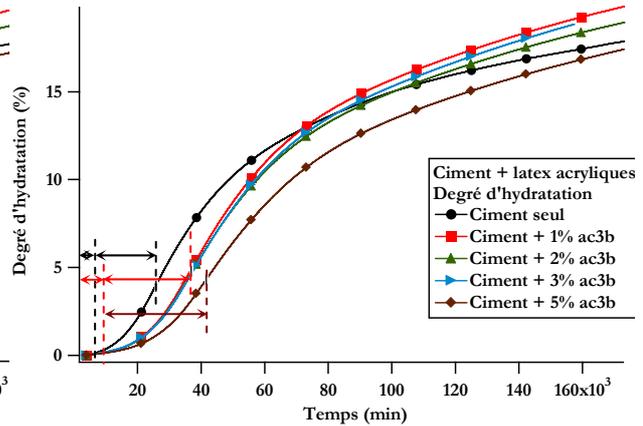


Figure 143 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex ac3b (à E/C=0,5) en fonction du temps

Les paramètres des courbes sont représentés dans le tableau 42.

Formulation	α_u	τ (s)	β	Formulation	α_u	τ (s)	β
Ciment seul	20,49	37048	1,1407	Ciment seul	20,49	37048	1,1407
Ciment + 1% ac1b	23,638	50094	1,3722	Ciment + 1% ac3b	23,638	50094	1,3722
Ciment + 2% ac1b	22,314	50072	1,3693	Ciment + 2% ac3b	22,314	50072	1,3693
Ciment + 3% ac1b	22,598	50175	1,4057	Ciment + 3% ac3b	22,598	50175	1,4057
Ciment + 5% ac1b	20,949	56280	1,4276	Ciment + 5% ac3b	20,949	56280	1,4276

Tableau 42 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_u), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations

Nous observons une forte influence des molécules hydrosolubles sur l'évolution des degrés d'hydratation. L'évolution des deux types de composites est comparable.

Nous remarquons cependant que les tendances observées correspondent aux évolutions observées pour le latex EVA/VeOVA chargé. En effet, nous observons comme pour le latex EVA/VeOVA chargé une augmentation du temps d'induction. Celle-ci est visible par l'augmentation du paramètre β . De plus, nous pouvons diviser les formulations en 2 groupes : jusqu'à 3 wt% de latex incorporé le degré d'hydratation du composite devient supérieur à celui du ciment pur à la fin de la période d'accélération. A l'inverse, pour la formulation à 5 wt% de latex le degré d'hydratation devient très proche de celui du ciment pur.

Ces résultats sont importants puisqu'ils constituent une preuve importante de l'influence du système de stabilisation sur l'hydratation des composites ciment/latex. En effet, la nature chimique des cœurs du latex EVA/VEOVA chargé et des latex acryliques est très différente. Leur seul point commun consiste en la présence de fonctions carboxyliques. Ainsi nous confirmons notre conclusion du paragraphe 4.3.1, à savoir que les fonctions carboxylates ont une forte influence sur l'hydratation des composites ciment/latex. Au-delà de cette conclusion, nous confirmons la forte influence des molécules hydrosolubles présentes dans les latex acryliques sur l'hydratation des composites ciment/latex acryliques.

Afin de connaître la relation entre le retard d'hydratation et le degré d'hydratation, nous avons tracé comme pour les latex précédents le degré d'hydratation au maximum des pics de chaleur en fonction de la quantité de latex incorporée au départ (figures 144 et 145).

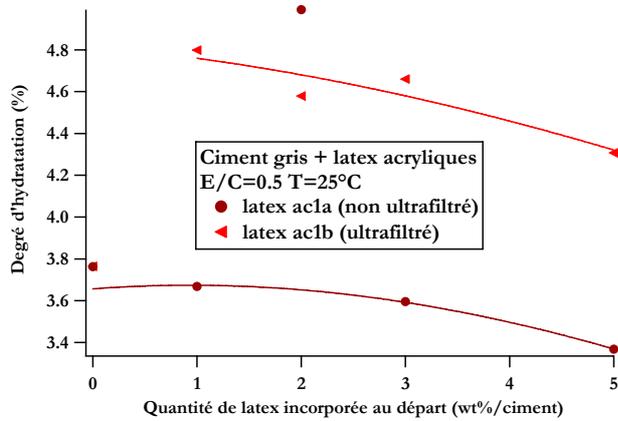


Figure 144 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics de chaleur des composites ciment/latex ac1a et ciment/latex ac1b (à E/C=0,5) en fonction du temps

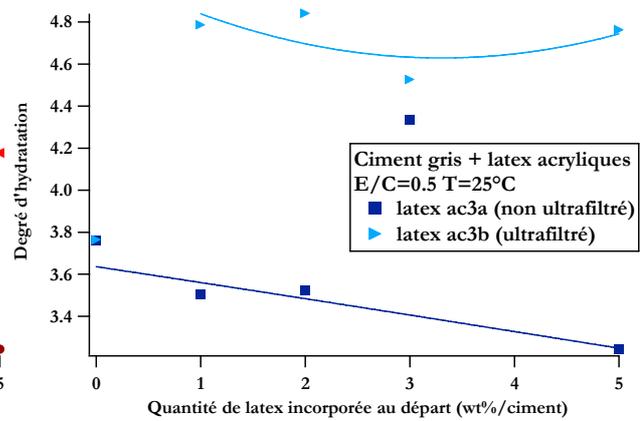


Figure 145 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics de chaleur des composites ciment/latex ac3a et ciment/latex ac3b (à E/C=0,5) en fonction du temps

Nous confirmons la forte influence des molécules hydrosolubles. Nous observons ; en effet, que les degrés d'hydratation sont systématiquement supérieurs à celui du ciment pur pour les composites ciment/latex ultrafiltré alors que ces derniers sont toujours inférieurs à celui du ciment pur pour les composites ciment/latex non ultrafiltré (à l'exception de deux formulations à 2 wt% de latex ac1a et 3 wt% de latex ac3a). L'observation des figures 62 et 63, nous permet d'ailleurs de supposer que les degrés d'hydratation de ces composites (qui font exception) sont des artefacts. Nous pensons, en effet, que s'il s'agissait d'une évolution particulière, nous devrions la retrouver avec et sans molécules hydrosolubles.

Nous avons montré dans le chapitre 3 que les latex commerciaux montraient des comportements très différents vis-à-vis de l'évolution des retards d'hydratation. Nous avons donc déterminé leur influence sur l'évolution des degrés d'hydratation. C'est l'objet du paragraphe suivant.

4.3.4 Etude de l'influence des latex commerciaux

L'influence des latex commerciaux sur l'évolution du degré d'hydratation a été déterminée (figures 146 et 147).

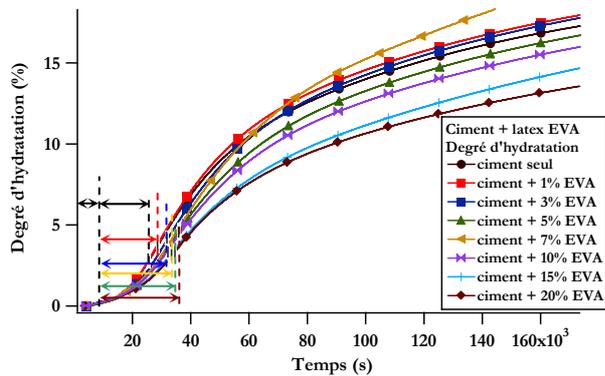


Figure 146 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex EVA (à E/C=0,5) en fonction du temps

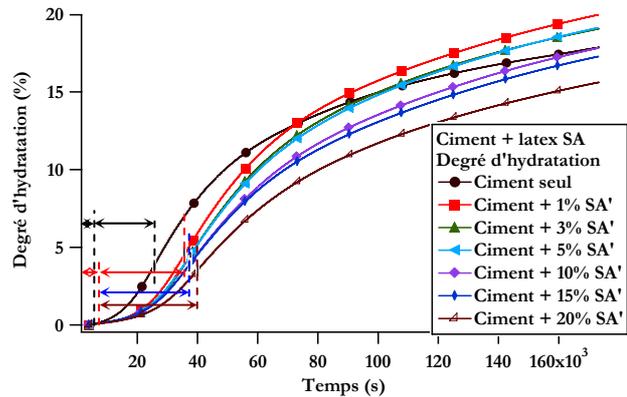


Figure 147 : Comparaison des degrés d'hydratation des composites ciment/latex SA (à E/C=0,5) en fonction du temps

Les paramètres des courbes sont représentés dans le tableau 43.

Formulation	α_u	τ (s)	β	Formulation	α_u	τ (s)	β
Ciment seul	20,49	37048	1,1407	Ciment seul	20,49	37048	1,1407
Ciment + 1% EVA	21,451	44223	1,2019	Ciment + 1% SA	23,817	51003	1,3463
Ciment + 3% EVA	21,447	47300	1,2317	Ciment + 3% SA	22,722	52516	1,3914
Ciment + 5% EVA	20,491	49529	1,2172	Ciment + 5% SA	23,568	54714	1,2998
Ciment + 7% EVA	24,133	52367	1,2235	Ciment + 10% SA	22,877	58347	1,2287
Ciment + 10% EVA	19,943	50600	1,1764	Ciment + 15% SA	22,414	58673	1,1952
Ciment + 15% EVA	19,744	57265	1,0421	Ciment + 20% SA	20,189	61144	1,2596
Ciment + 20% EVA	16,998	51042	1,1634	/	/	/	/

Tableau 43 : Evolution du degré d'hydratation ultime (α_u), du paramètre caractéristique de la cinétique de l'hydratation (τ) et du paramètre de forme de la courbe (β) en fonction de la quantité de latex incorporée dans les formulations

Nous observons une différence importante entre les évolutions des degrés d'hydratation pour les composites ciment/latex EVA et les composites ciment/latex SA. Le latex EVA semble influencer peu sur la période d'induction. En effet, le paramètre β est proche de celui du ciment pur. A l'inverse, il influe sur le degré d'hydratation et augmente la durée de la période d'accélération. Ce phénomène est visible par l'augmentation du paramètre τ . Pour les formulations de 1 à 7 wt% de latex, le degré d'hydratation devient supérieur à celui du ciment pur à la fin de la période d'accélération. Pour l'ensemble des autres formulations, ce degré d'hydratation reste toujours inférieur à celui du ciment pur.

Le latex SA, augmente la durée de la période d'induction. Nous observons, en effet, une augmentation de la valeur du paramètre β . De plus, nous pouvons diviser les formulations en 2 groupes : jusqu'à 15 wt% de latex incorporé le degré d'hydratation du composite devient supérieur à celui du ciment pur à la fin de la période d'accélération.

A l'inverse, pour la formulation à 15 wt% de latex le degré d'hydratation reste toujours inférieur à celui du ciment pur. *Ces tendances sont du même type que celles observées pour le latex EVA/VeOVA chargé et les latex acryliques ultrafiltrés.*

Comme pour les latex précédents, nous avons tracé le degré d'hydratation au maximum des pics de chaleur en fonction de la quantité de latex incorporée au départ afin de connaître la relation entre le retard d'hydratation et le degré d'hydratation (figure 148).

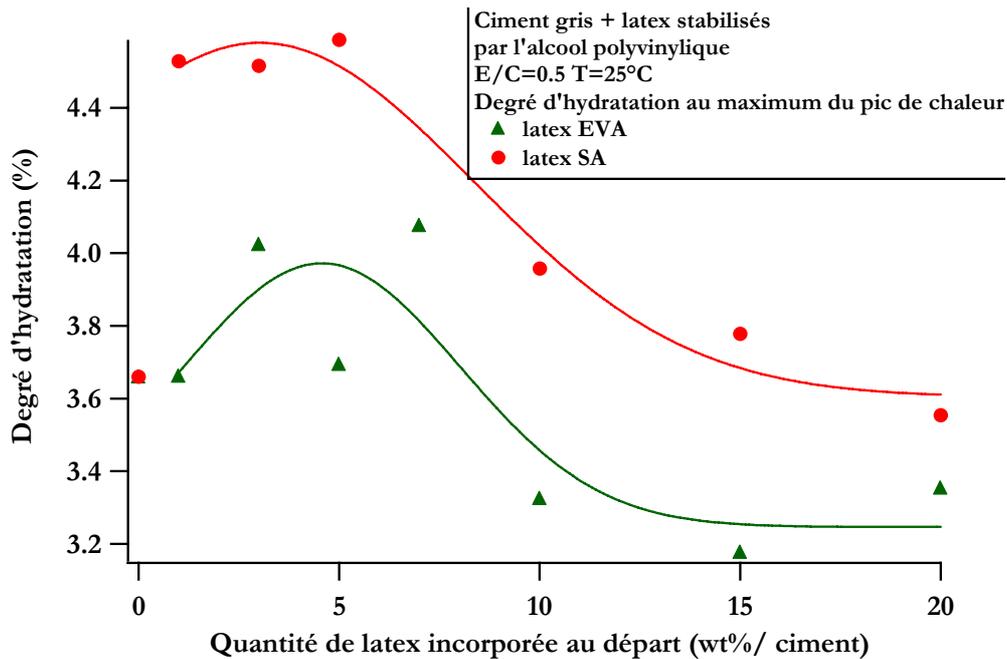


Figure 148 : Comparaison des degrés d'hydratation aux maximum des pics de chaleur des composites ciment/latex EVA et ciment/latex SA (à E/C=0,5) en fonction du temps

Nous observons deux tendances très différentes. En effet, le degré d'hydratation des composites ciment/latex SA est toujours supérieur à celui du ciment pur. *Cela signifie que le retard généré par le latex SA n'est pas associé à une diminution du degré d'hydratation au maximum du pic exothermique.*

A l'inverse, pour les composites ciment/latex EVA, le degré d'hydratation du composite devient inférieur à celui du ciment pur au delà de 7 wt% de latex. Nous avons montré dans le chapitre 3 que le latex EVA commençait à générer du retard d'hydratation à partir de 7 wt% de latex. *Cela signifie que le retard généré par le latex EVA est essentiellement associé à une diminution du degré d'hydratation au maximum du pic exothermique.*

Pour résumer, nous avons mis en évidence quatre types de mécanismes qui nous permettent de rassembler les latex suivant des familles d'effet.

Pour le latex EVA/VeOVA non chargé, l'action sur l'hydratation se fait sur la germination et sur la croissance des hydrates sans discontinuité. Le latex augmente les durées des périodes d'induction et d'accélération.

En outre, une fois que la croissance commence, elle se fait plus rapidement en présence de latex que dans le ciment pur. De plus, les degrés d'hydratation sont plus faibles que ceux du ciment pur. Cette tendance s'inverse après la fin de la période d'accélération.

Les latex EVA/VeOVA chargé, SA et acryliques ultrafiltrés agissent également sur la germination et la croissance comme les latex précédents. Cependant une rupture de comportement est observée lorsqu'une quantité importante de latex est introduite dans le composite (à 5 wt% pour les latex EVA/VeOVA chargé et acryliques ultrafiltrés et à partir de 10 wt% pour le latex SA). Pour ces formulations, le degré d'hydratation ultime est très proche de celui du ciment pur.

Pour les latex acryliques non ultrafiltrés, une faible influence est observée sur la période d'induction. Les latex agissent en augmentant la durée de la période d'accélération (et donc le mode de croissance des hydrates) et en diminuant le degré d'hydratation des composites.

Le latex EVA influe peu sur la période d'induction. Il augmente la durée de la période d'accélération et modifie donc le mode de croissance des hydrates. Par ailleurs, il fait varier le degré d'hydratation du composite ciment/latex. En effet, en dessous de 7 wt% de latex, le degré d'hydratation des composites devient supérieur à celui du ciment pur à la fin de la période d'accélération. Pour l'ensemble des autres formulations, ce degré d'hydratation reste toujours inférieur à celui du ciment pur.

4.4 Relation entre le type d'interaction latex/ciment et la quantité de silicates hydratés formés

4.4.1 Pour les latex EVA/VeOVA

Pour les latex EVA/VeOVA, nous avons mis en évidence une interaction des latex avec la solution interstitielle du ciment et la surface du ciment. Cette interaction est de type iono-covalente. Elle se produit entre le système de stabilisation des latex et les sites cationiques présents dans la solution interstitielle du ciment, mais également avec les polymères présents à la surface de la particule de latex.

Pour le latex EVA/VeOVA non chargé, la diminution de la concentration en calcium de la solution interstitielle et l'empoisonnement des sites de surface du ciment et des germes rallonge la durée de la période de germination. Une fois la germination terminée, la vitesse de croissance des hydrates est augmentée par rapport à celle du ciment pur. Cette modification induit un changement du mode de croissance des hydrates. Par ailleurs, au début de la période d'accélération, une diminution du degré d'hydratation du composite par rapport au ciment pur est observée. Cette tendance s'inverse à la fin de la période d'accélération puisque le degré d'hydratation des composites ciment/latex EVA/VeOVA devient supérieur à celui du ciment pur.

Le latex EVA/VeOVA chargé agit également sur la période de germination et la période de croissance. La présence de fonctions carboxylates dans le latex EVA/VeOVA chargé est à l'origine d'un nombre d'interactions iono-covalentes entre la solution interstitielle du ciment, le ciment et le latex plus important que pour le latex EVA/VeOVA non chargé. Cette augmentation du nombre d'interaction semble avoir une influence plus importante sur la période de croissance.

L'action retardatrice du latex semble due à une compétition entre une diminution du degré d'hydratation et l'accélération de la vitesse de croissance des hydrates.

A partir d'une certaine quantité de latex, c'est la diminution du degré d'hydratation qui l'emporte. Nous constatons d'ailleurs macroscopiquement qu'à ce taux de latex, un retard important est observé.

4.4.2 Pour les latex acryliques non ultrafiltrés

Une forte influence des tensioactifs est observée sur l'interaction des latex acryliques non ultrafiltrés avec la solution interstitielle du ciment et le ciment. Ces tensioactifs ont une action inhibitrice puisqu'ils diminuent la concentration de calcium consommée et la quantité de latex adsorbée sur le ciment. L'hypothèse de la formation de structures de type micelles/ions calcium reliées par des interactions de double couche a été évoquée. Par ailleurs, la formation de liaisons iono-covalentes a été mise en évidence. Ces interactions ont un effet sur la période d'accélération et sur le degré d'hydratation. Nous avons mis en évidence une influence des latex acryliques non ultrafiltrés essentiellement liée à une diminution du degré d'hydratation ciment.

4.4.3 Pour les latex acryliques ultrafiltrés

La forte influence des tensioactifs est confirmée puisque lorsque les latex sont ultrafiltrés, leur comportement est différent de celui des latex non ultrafiltrés. En effet, l'adsorption du latex sur le ciment et la consommation de calcium sont plus importantes. Nous avons observé que les latex ultrafiltrés ont alors une influence sur le degré d'hydratation similaire à celui du latex EVA/VeOVA chargé. En effet, l'action retardatrice du latex semble également due à une compétition entre une diminution du degré d'hydratation et l'accélération de la vitesse de croissance des hydrates. A forte quantité de latex, c'est la diminution du degré d'hydratation qui l'emporte. Ces modifications sont accompagnées de la formation de liaisons iono-covalentes issues des fonctions carboxylates.

4.4.4 Pour les latex commerciaux

Pour les latex EVA et SA, deux comportements très différents sont observés.

Le latex EVA influe peu sur la période de germination. Il agit sur la période de croissance des hydrates en augmentant sa durée. Parallèlement, ce latex diminue le degré d'hydratation. Nous avons d'ailleurs mis en évidence, une action retardatrice du latex essentiellement liée à une diminution du degré d'hydratation.

A l'inverse, le latex SA augmente la durée des périodes de germination et de croissance. Son action est similaire à celle des latex acryliques ultrafiltrés et EVA/VeOVA chargé.

Nous avons mis en évidence pour l'ensemble des familles de latex une action sur le degré d'hydratation du composite. Nous nous sommes interrogés sur l'incidence de cette influence sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites. Ce point est développé dans le chapitre suivant.

L'essentiel

Le mécanisme à l'origine du retard d'hydratation a été étudié en fonction des caractéristiques chimiques des latex. Pour cela, une quantification de la complexation du latex avec le calcium et de l'adsorption du latex sur le ciment a été menée. Elle a été complétée par le suivi temporel du degré d'hydratation du composite ciment/latex.

Pour les latex acryliques ultrafiltrés et EVA/VeOVA chargé, les fonctions carboxylates semblent jouer un rôle prépondérant dans l'interaction latex/ciment. En effet, l'apparition de liaisons chimiques visibles par spectroscopie infrarouge prouvent qu'elles se complexent avec les ions présents dans la solution interstitielle du ciment et à la surface des grains de ciment pour former des chélates. Cette interaction a une influence sur la germination et la croissance des hydrates. De plus, l'action retardatrice des latex semble provenir d'une compétition entre l'accélération de la vitesse de croissance et de la diminution du degré d'hydratation.

Pour les latex acryliques non ultrafiltrés, les fonctions sulfates présentes dans les molécules hydrosolubles semblent avoir une forte influence sur l'interaction latex/solution interstitielle et ciment. Elles semblent, en effet, avoir une action inhibitrice sur cette interaction dans la solution interstitielle ainsi que sur la quantité de latex adsorbée sur le ciment. Ces interactions influent sur la période d'accélération de l'hydratation et entraînent une diminution du degré d'hydratation du composite par rapport au ciment pur. Dans ce cas, l'action retardatrice du latex semble essentiellement associée à une diminution du degré d'hydratation au maximum du pic exothermique.

Pour le latex EVA/VeOVA non chargé, l'interaction latex/ciment semble provenir essentiellement de l'alcool polyvinylique du système de stabilisation. L'action sur l'hydratation se fait sur la germination et sur la croissance des hydrates sans discontinuité. Le latex augmente les durées des périodes d'induction et d'accélération. En outre, une fois que la croissance commence, elle se fait plus rapidement en présence de latex que dans le ciment pur. De plus, les degrés d'hydratation sont plus faibles que ceux du ciment pur au début de la période d'accélération. Cette tendance s'inverse après la fin de la période d'accélération.

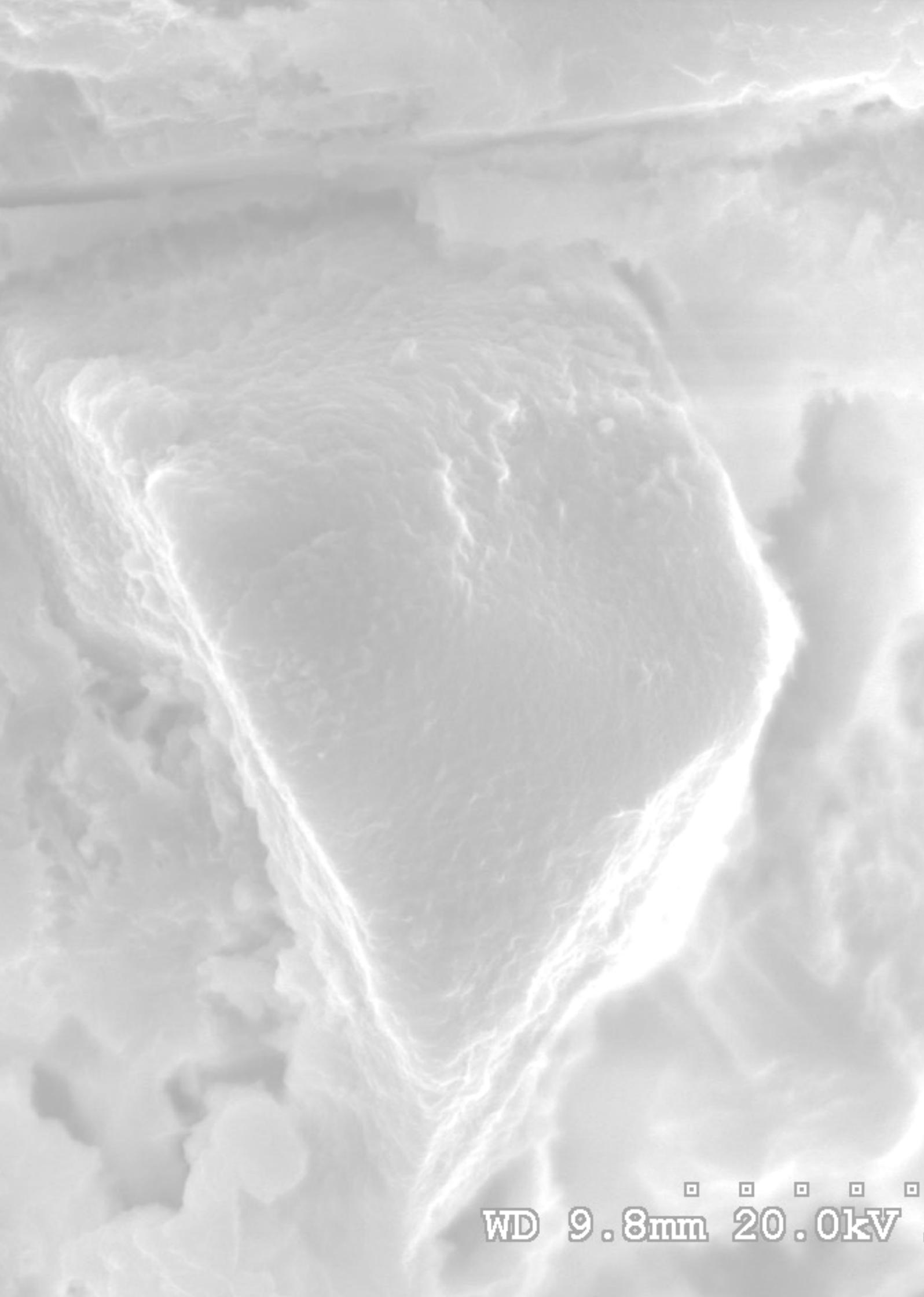
Pour les latex EVA, l'interaction avec la solution interstitielle du ciment semble provenir essentiellement de l'alcool polyvinylique du système de stabilisation. Cette interaction influe principalement sur la période d'accélération de l'hydratation et le degré d'hydratation. Il semble par ailleurs que l'effet retardateur du latex soit essentiellement associé à une diminution du degré d'hydratation au maximum du pic exothermique.

A l'inverse, dans le cas du composite ciment/latex SA l'interaction provient du système de stabilisation mais également d'une autre partie du latex qui peut être le cœur et/ou les molécules hydrosolubles présentes dans la solution interstitielle du latex. Dans ce cas, une influence sur la germination et la période d'accélération est observée. L'action retardatrice du latex SA semble liée, comme pour les latex acryliques ultrafiltrés et EVA/VeOVA chargé à une compétition entre l'accélération de la vitesse de croissance et la diminution du degré d'hydratation.

The background of the slide is a grayscale scanning electron microscope (SEM) micrograph. It shows a complex, porous, and layered structure, likely representing the surface morphology of a cement-latex composite. The texture is highly irregular with various ridges, valleys, and fine-scale details. The text is overlaid on this background.

Influence de l'interaction
latex/ciment sur les
propriétés rhéologiques
et mécaniques du
composite ciment/latex

WD 9.8mm 20.0kV x



WD 9.8mm 20.0kV

Chapitre 5 Mise en évidence de l'influence des caractéristiques chimiques du latex sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la pâte de ciment fraîche et durcie

Le système étudié est une pâte de ciment concentrée à $E/C=0,5$ additionnée de quantités croissantes de latex. Notre objectif est de mettre en évidence les caractéristiques chimiques des latex qui influent le plus sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la pâte de ciment. Pour cela, des essais rhéologiques ont été réalisés sur la pâte fraîche et des essais mécaniques ont été menés sur la pâte durcie. Sur la pâte fraîche, deux propriétés rhéologiques ont été étudiées : le seuil d'écoulement et la thixotropie. Sur la pâte durcie, trois caractéristiques mécaniques sont observées : le module d'élasticité dynamique et les contraintes à la rupture mesurées en compression et en flexion trois points.

5.1 Présentation de la méthode

La distribution granulométrique des latex est le paramètre clé qui influence leur propriétés rhéologiques [134]. C'est la raison pour laquelle, la première partie de l'étude consiste à déterminer la stabilité colloïdale du latex dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment. Pour cela, l'évolution de la granulométrie du latex dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment est déterminée par diffusion simple de la lumière. Cette détermination est complétée par la réalisation d'images en microscopie à force atomique du latex dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment afin d'observer les structures mésoscopiques formées par le latex.

Dans la pâte fraîche de ciment additionnée de quantités croissantes de latex, l'évolution des seuils d'écoulement et de la thixotropie est mesurée. Les valeurs des seuils d'écoulement et de la thixotropie des composites ciment/latex sont ensuite comparées à celles du ciment pur. Le seuil d'écoulement est mesuré à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée. La rhéologie en écoulement est utilisée pour les latex EVA/VeOVA, EVA et SA. Par contre, nous avons eu recours à la rhéologie en oscillation pour les latex acryliques (ultrafiltrés ou non) faute d'avoir pu mesurer un seuil d'écoulement franc en utilisant la rhéologie en écoulement. Nous avons considéré qu'un latex qui entraîne une forte modification du seuil d'écoulement a une forte influence sur les propriétés rhéologiques de la pâte. De même, un latex qui entraîne une forte modification de la thixotropie est considéré comme un latex qui a une forte influence sur l'écart à l'équilibre et l'adaptabilité au cisaillement de la pâte.

Pour la pâte durcie, un essai non destructif (la mesure du module d'élasticité dynamique) et deux essais destructifs (la compression et la flexion trois points) ont été réalisés.

L'ensemble de ces études a été réalisé afin de savoir si les interactions latex/ciment déterminées dans le chapitre précédent ont des répercussions sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites ciment/latex.

5.1.1 Détermination des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment fraîches

La rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement de la matière. Les fluides sont caractérisés par leurs courbes d'écoulement qui résulte de la relation entre la contrainte τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sous cisaillement simple. Les pâtes de ciment sont des suspensions viscoplastiques. Cela signifie que lorsqu'elles sont sous cisaillement simple, en dessous d'une contrainte seuil appelée seuil d'écoulement τ_0 , le matériau se comporte comme un solide (comportement élasto-plastique).

Au dessus de ce seuil d'écoulement, le matériau s'écoule comme un liquide visqueux (comportement visqueux). Plusieurs modèles existent pour décrire le comportement rhéologique des pâtes de ciment. Le modèle le plus simple est la relation linéaire de Bingham [135] (équation (60)).

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (60)$$

Avec

τ : la contrainte,

τ_0 : le seuil d'écoulement,

η : la viscosité plastique,

$\dot{\gamma}$: le taux de cisaillement.

Dans certains cas, les pâtes n'ont pas un comportement rhéologique linéaire. Le cisaillement de la pâte donne lieu soit à une augmentation de la viscosité de la pâte soit à une diminution de cette viscosité. Lorsqu'une augmentation de viscosité est observée, la pâte est rhéoépaississante tandis que lorsque cette viscosité diminue, la pâte est rhéofluidifiante. Dans ce cas, les pâtes sont mieux décrites par la relation d'Herschel-Bulkley [135] (équation (61)).

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad (61)$$

Avec

n : une constante représentative du comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant de la pâte.

Ces deux comportements rhéologiques sont reportés sur la figure 149. Ils sont comparés au comportement le plus simple observable en rhéologie : le comportement Newtonien. Dans ce cas, la contrainte augmente linéairement avec le taux de cisaillement selon l'équation (62).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (62)$$

Tous les gaz sont newtoniens mais également les liquides courants tels que l'eau, l'éthanol, la plupart des huiles et les polymères dilués.

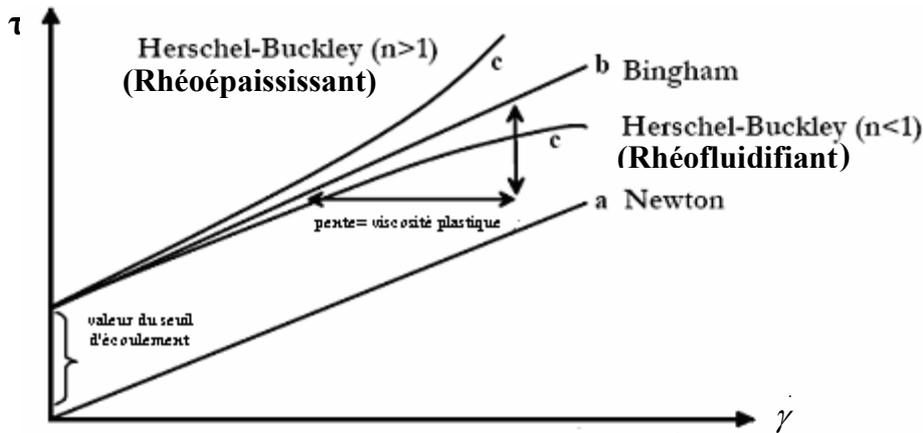


Figure 149 : Différents comportements rhéologiques de matériaux (tiré de [136])

Le seuil d'écoulement est une détermination de la force minimale nécessaire pour briser les interactions qui existent au sein du matériau et initier un mouvement (figure 150). Il dépend du nombre de sites d'interactions et de la force de ces interactions.

Le seuil d'écoulement est donc la « résistance à la mise en écoulement » tandis que la viscosité plastique est une mesure de la résistance de la pâte à l'augmentation de la vitesse de cet écoulement. Le seuil d'écoulement est donc une estimation de la solidité de la structure mésoscopique de la pâte tandis que la viscosité plastique est la mesure des frictions interne c'est-à-dire de l'encombrement interne (i.e l'estimation du nombre d'agrégats). L'échelle mésoscopique est définie comme une échelle intermédiaire comprise entre l'échelle moléculaire (i.e inférieure au nanomètre) et l'échelle macroscopique (i.e supérieure au millimètre).

Le passage à cette échelle nous permettra de caractériser les mouvements collectifs des particules de ciment et de latex.

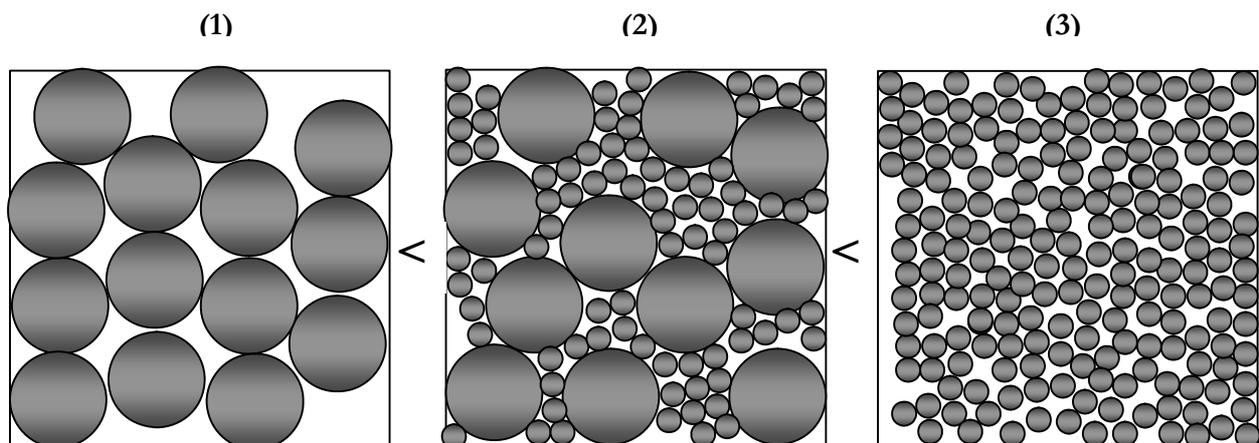


Figure 150 : Le seuil d'écoulement est la force minimale nécessaire à la cassure des liaisons interparticulaires. Il augmente en fonction du nombre et de la force de ces liaisons intergranulaires. Ainsi, dans un volume d'un mètre carré, un fluide à seuil constitué d'un ensemble de grosses particules (1) engendrera un seuil d'écoulement plus faible qu'un mélange de grosses et de petites particules (2) et qu'un ensemble de petites particules (3) puisque le nombre de contacts interparticulaires augmente.

Les propriétés rhéologiques des particules en suspension sont dominées par la fraction volumique de particules solides (incluant l'air), la surface spécifique de ces particules et leur forme [39]. Dans une pâte non adjuvantée, le volume d'air occlus est de 5% [88]. En présence de nos latex ce pourcentage peut varier jusqu'à environ 10%. C'est la raison pour laquelle, dans ces suspensions, la fraction volumique solide est artificiellement augmentée et donc le seuil d'écoulement est supérieur à celui d'une pâte sans air d'un facteur 5 à 10%.

Les facteurs chimiques sont également très importants dans la rhéologie du ciment, de même que le temps et la température. Ainsi, une pâte de ciment est plus visqueuse que des particules inertes [39]. Ce comportement de la pâte de ciment peut être expliqué par l'évolution chimique de la pâte liée à la réaction d'hydratation. Cette évolution chimique est très rapide au cours du malaxage car dans les quelques minutes qui suivent l'étape de dissolution, la surface des grains se recouvre d'hydrates tels que le C-S-H et l'ettringite.

L'épaisseur de l'interface eau/ciment augmente ensuite avec le temps et l'hydratation se poursuit par l'établissement des liaisons de plus en plus nombreuses entre les grains de ciment. Les réactions deviennent très lentes pendant la période dormante.

La mesure du seuil d'écoulement de la pâte permet de caractériser le nombre et la force de ces liaisons. Ainsi, plus le seuil est élevé, plus le nombre et/ou la force des interactions est importante.

Le comportement rhéologique des dispersions minérales est lié à l'existence de diverses forces élémentaires interfaciales, qui sont :

- Les forces de Van Der Waals (interaction électromagnétique des dipôles),
- Les forces coulombiennes (interactions électrostatiques),
- Les forces thermodynamiques (comme la pression osmotique et les forces de diffusion),
- Les forces hydrodynamiques (dues à l'agitation moléculaire et aux contraintes de cisaillement),
- La pression de cristallisation des cristallites en croissance.

Compte tenu de la réaction d'hydratation, la formation d'un réseau de contact au sein de la pâte fraîche de ciment sous une contrainte est temporaire. En effet, chaque élément du réseau se réorganise sous l'effet du cisaillement suivant une certaine dynamique. Les propriétés rhéologiques de la pâte sont liées à cette dynamique lors de l'écoulement.

Dans une pâte pure de ciment sans adjuvant cette dynamique est très faible et donc les temps de relaxation sont très longs. Ces caractéristiques permettent d'expliquer pourquoi les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment dépendent de l'histoire rhéologique qu'elles ont subi au cours du temps. Ce phénomène est appelé thixotropie. La première conséquence de la thixotropie est que les propriétés rhéologiques mesurées dépendent fortement de la manière dont la pâte a été préparée [137]. C'est la raison pour laquelle la pâte de ciment n'a pas un seuil d'écoulement absolu mais un seuil qui correspond à un certain mode de préparation de la pâte. C'est pourquoi, l'ensemble des formulations a été préparé de la même façon.

Les échantillons ont été mélangés hors du rhéomètre pendant une minute à l'aide d'un mélangeur. Ils ont ensuite été pré-cisaillés à une contrainte constante pendant une minute afin de leur conférer la même histoire rhéologique. Puis, ils ont été mis au repos pendant une minute afin de relaxer les contraintes générées durant le pré-cisaillement.

On reconnaît la thixotropie lorsque la viscosité d'une pâte diminue au cours d'un cisaillement puis augmente –à l'arrêt de celui-ci- pour retrouver, de façon réversible, une viscosité proche de sa viscosité de départ. La cassure du réseau mésoscopique de la pâte n'est pas un état d'équilibre pour celui-ci. C'est la raison pour laquelle le système se réorganise pour retrouver son état d'équilibre (i.e la configuration où il existe un réseau mésoscopique au sein de la pâte). La thixotropie caractérise donc la vitesse de reformation de ce réseau et plus précisément l'écart à l'équilibre du système. Expérimentalement, la thixotropie est quantifiée par l'aire de la boucle d'hystérèse formée par l'application à la pâte d'une rampe de contrainte croissante suivie d'une rampe de contrainte décroissante (figure 151). La rampe croissante permet de casser le réseau tandis que la rampe décroissante permet sa reconstruction.

Une forte valeur de thixotropie correspond à un système dont le réseau se reconstruit lentement et inversement. Une pâte avec forte valeur de thixotropie peut également être vue comme un système qui ne s'adapte pas facilement au cisaillement puisqu'il faut beaucoup de temps au réseau pour se reformer.

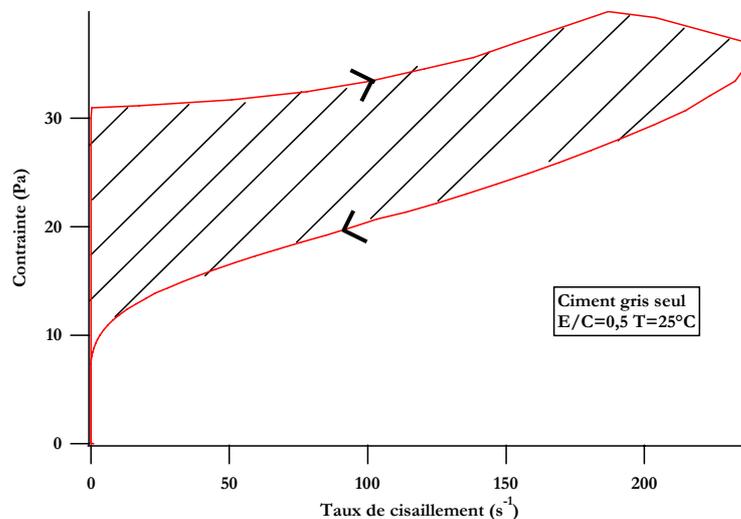


Figure 151 : Représentation de l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement d'un fluide thixotrope

La détermination de l'influence du latex sur la thixotropie du système permet de déterminer son influence sur la dynamique de ce système.

D'un point de vue industriel, le seuil d'écoulement et la thixotropie sont des caractéristiques importantes des mortiers. Elles permettent par exemple de caractériser la capacité du mortier à être utilisé comme enduit de façade.

Ce dernier doit, en effet, être assez fluide pour être appliqué sur un support vertical mais assez consistant pour ne pas couler une fois appliqué. Le seuil d'écoulement est également important pour l'information qu'il contient sur la maniabilité de la pâte.

5.1.2 La signification de la maniabilité d'une pâte de ciment – analogie avec le seuil d'écoulement

La maniabilité est la propriété des pâtes fraîches qui détermine la facilité à laquelle elles peuvent être mélangées, placées, consolidées et finies [138]. Cette propriété contient souvent des impressions personnelles notamment vis à vis du transport, de la pompabilité et du placement, de l'écoulement et de la ségrégation, de la bonne consistance et de la stabilité. Bien que ces termes soient subjectifs, ils sont largement utilisés dans l'industrie du ciment. La maniabilité du ciment dépend des proportions du mélange (rapport eau /ciment), des propriétés physico-chimiques du ciment, de la présence, de la quantité et du mode d'introduction des adjuvants ainsi que du temps d'hydratation [139]. En pratique, il existe différents tests qui permettent de mesurer la maniabilité dont le test du cône d'Abrams (figure 152).

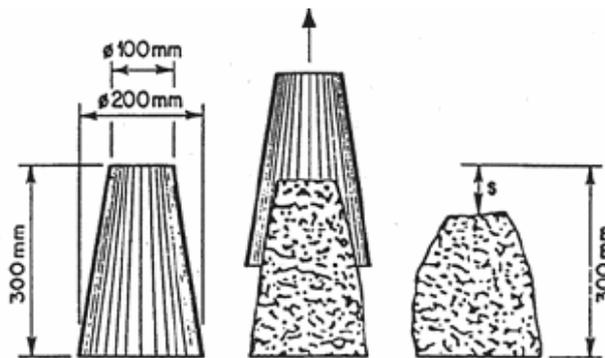


Figure 152 : Réalisation du test du cône d'Abrams selon la norme SIA 162-1. Après avoir soulevé le cône, l'effondrement est mesuré. Les valeurs de l'étalement sont définies par l'étalement horizontal de la pâte exprimé en diamètre ou aire (adapté de [136])

La corrélation du test du cône d'Abrams et du seuil d'écoulement montre un indice de régression proche de celui d'une droite ($r^2=0,8-0,85$) [140] (figure 153).

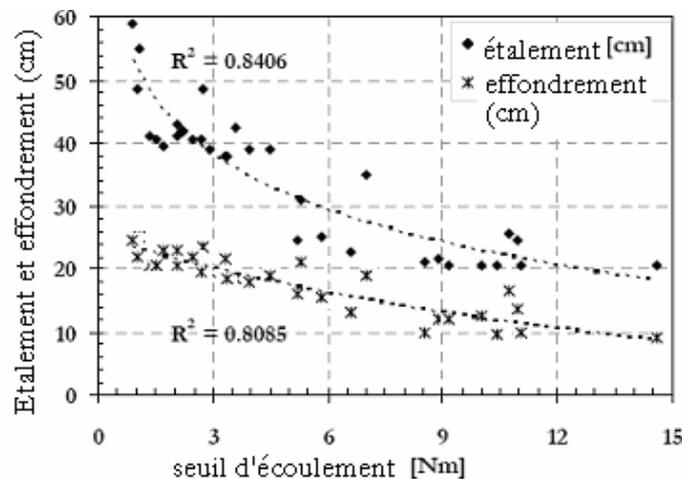


Figure 153 : Corrélation entre le test du cône d'Abrams et le seuil d'écoulement (tiré de [136])

Ainsi, le seuil d'écoulement est un bon indicateur de la maniabilité de la pâte telle qu'on la conçoit sur le chantier.

Parallèlement aux essais sur pâte fraîche, des essais ont été réalisés sur pâte durcie. C'est l'objet du paragraphe suivant.

5.1.3 Détermination des propriétés mécaniques de pâtes de ciment durcies

On distingue deux types de mécanismes de rupture [141]. Le premier type est quasi-statique. Dans ce cas, la rupture du matériau se fait suivant un plan de rupture unique. Ce dernier est initié par un défaut lorsque le matériau est soumis à une contrainte critique. Le second type est dynamique. Il se produit à la suite d'une charge brève discontinue lorsque de multiples fractures dans différents plans sont générées et grossissent de manière significative sans s'arrêter.

Par un essai quasi-statique, on obtient le module de Young tandis que par un essai dynamique on obtient le module d'élasticité dynamique. Le module de Young est une propriété intrinsèque du matériau tandis que le module d'élasticité dynamique est un indicateur de la rigidité du matériau lorsqu'il est soumis à une charge discontinue. Ces deux modules sont reliés par la relation suivante [141] (équation (63)):

$$\tilde{E} \geq \bar{E} \quad (63).$$

Avec \tilde{E} : le module d'élasticité dynamique

\bar{E} : le module d'élasticité statique ou module d'Young

De manière à tenir compte de ces deux types de mécanisme, trois type d'essais ont été réalisés sur pâte durcie : la mesure du module d'élasticité dynamique (par un essai dynamique) et la détermination des contraintes à rupture en compression et en flexion trois points (par des essais quasi-statiques).

Le module d'élasticité dynamique est mesuré sur des éprouvettes mesurant 2,5 * 2,5 * 28,5 cm en faisant traverser l'échantillon par un spectre sonore d'ondes longitudinales. La fréquence de résonance f_r du matériau est repérée. Elle est directement reliée au module d'élasticité dynamique par l'équation (64).

$$\tilde{E} = 4l^2 f_r^2 \rho \quad (64)$$

l : la longueur de l'éprouvette,

f_r : la fréquence de résonance,

ρ : la masse volumique de l'échantillon.

Le module d'élasticité dynamique est mesuré après 24 heures d'hydratation puis après 28 jours d'hydratation.

En complément de cet essai non destructif, deux essais destructifs ont été réalisés : la flexion trois points et la compression.

La flexion trois points, déterminée sur des éprouvettes 4 * 4* 16 cm, permet d'évaluer la contrainte à la rupture lorsqu'une flexion est imposée au matériau. La contrainte à la rupture est définie par l'équation (65).

$$\sigma_m = \frac{F_m l t}{8I} \quad (65)$$

Avec σ_m : la contrainte à la rupture,
 F_m : la force maximale exercée sur l'échantillon,
 l : la longueur de l'échantillon,
 t : la largeur de l'échantillon,
 I : l'inertie de l'échantillon.

La résistance en compression est déterminée sur les demi-échantillons récupérés après l'essai de flexion trois points. En compression, la rupture est initiée sur la partie tendue de l'échantillon c'est-à-dire sa partie inférieure. Ce phénomène s'explique par une fragilité plus importante du ciment en traction qu'en compression. La contrainte à la rupture est déterminée en compression par l'équation (66).

$$\sigma'_m = \frac{F'_m}{S} \quad (66)$$

Avec F'_m : la force maximale exercée sur l'échantillon,
 S : la surface de l'échantillon sur laquelle s'exerce la compression.

Les essais destructifs sont également réalisés après 24 heures puis 28 jours d'hydratation.

5.2 Détermination de la stabilité colloïdale des latex en présence de la solution interstitielle du ciment

5.2.1 Pour les latex EVA/VeOVa

Afin de connaître l'influence de la solution interstitielle du ciment sur la stabilité colloïdale du latex, sa distribution granulométrique a été déterminée dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment (figure 154).

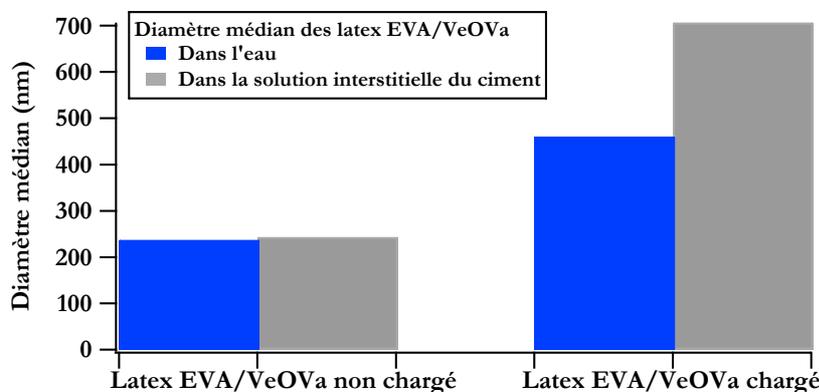


Figure 154 : Evolution du diamètre médian de solution de latex EVA/VeOVa à 107726 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment

Nous observons pour les deux latex une augmentation de la granulométrie lorsque le latex est en contact avec la solution interstitielle du ciment. Cependant, l'augmentation de diamètre est beaucoup plus importante dans le cas du latex EVA/VeOVA chargé. En effet, le diamètre du latex EVA/VeOVA non chargé passe de 237 nm dans l'eau à 243 nm dans la solution interstitielle du ciment. Pour le latex EVA/VeOVA chargé, le diamètre médian varie de 459 nm dans l'eau à 706 nm dans la solution interstitielle du ciment. Il est possible que ces différences soient dues à la réactivité plus forte du latex EVA/VeOVA chargé dans la solution interstitielle du ciment. En effet, nous pensons que la formation de chélates dans la solution interstitielle du ciment dont nous avons discuté dans le chapitre 4 peut être la cause de la floculation à cause des ponts calcium créés entre les particules de latex.

Afin de confirmer ces observations, des films de latex séchés sont observés par microscopie à force atomique (AFM) (figures 155 à 158)

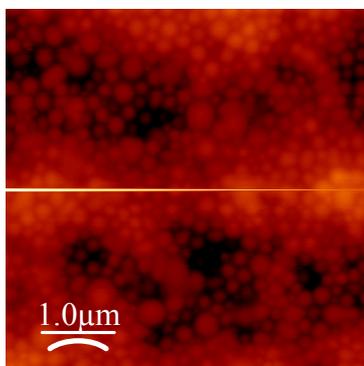


Figure 155 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVA non chargé dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

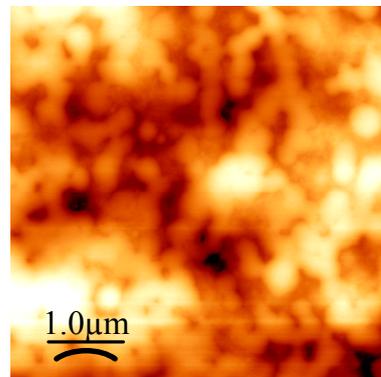


Figure 156 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVA non chargé dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex

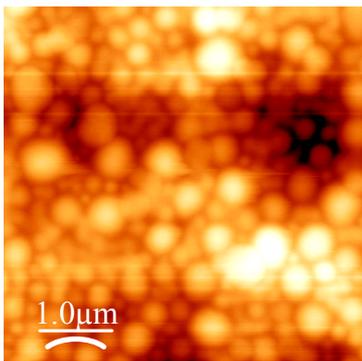


Figure 157 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVA chargé dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

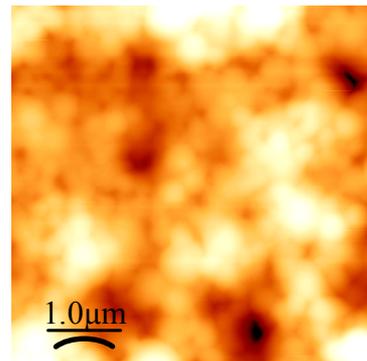


Figure 158 : Observation d'un film de latex EVA/VeOVA chargé dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex

Lorsque les latex ont été en contact avec l'eau, les particules de latex sont bien distinctes. A l'inverse, après un contact avec la solution interstitielle du ciment, il semble que des amas de particules se soient formés. Ces images sont en accord avec une floculation des particules. Elles permettent d'expliquer pourquoi le diamètre médian des particules augmente au contact de la solution interstitielle du ciment.

Nous avons voulu savoir si les particules de latex acryliques flocculent au contact de la solution interstitielle. Cette étude est reportée dans le paragraphe suivant.

5.2.2 Pour les latex acryliques ultrafiltrés et non

La distribution granulométrique des latex acryliques ultrafiltrés ou non est déterminée lorsqu'ils sont en contact de l'eau ou de la solution interstitielle du ciment. (figures 159 et 160)

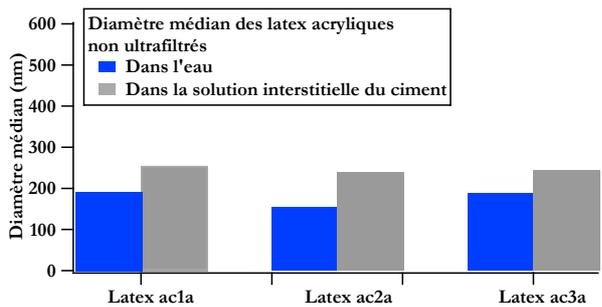


Figure 159 : Evolution du diamètre médian de solution des latex acryliques non ultrafiltrés à 111562 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment

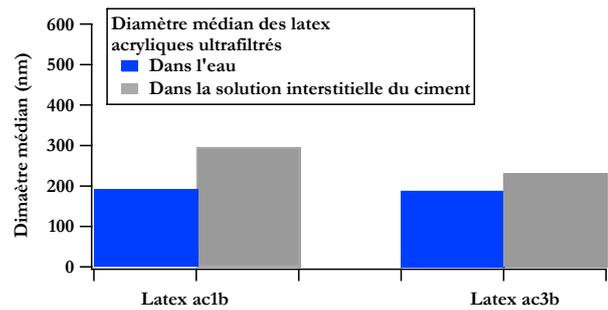


Figure 160 : Evolution du diamètre médian de solution des latex acryliques ultrafiltrés à 120048 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment

Comme pour les latex EVA/VeOVA, nous observons une augmentation du diamètre médian dans la solution interstitielle du ciment.

Afin de confirmer ces observations, des films de latex séchés sont observés par AFM (figures 161 à 169)

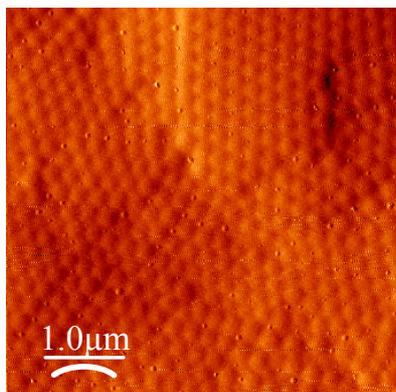


Figure 161 : Observation d'un film de latex ac1a dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

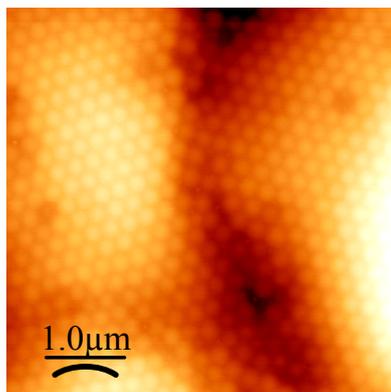


Figure 162 : Observation d'un film de latex ac2a dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

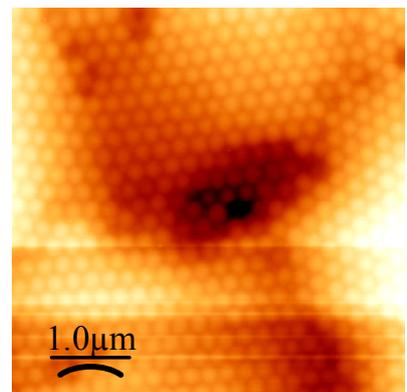


Figure 163 : Observation d'un film de latex ac3a dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

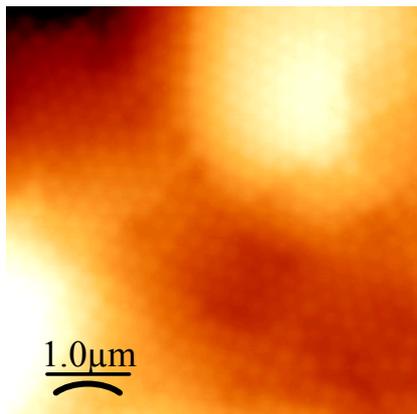


Figure 164 : Observation d'un film de latex ac1a dans la solution interstitielle du ciment par AFM.

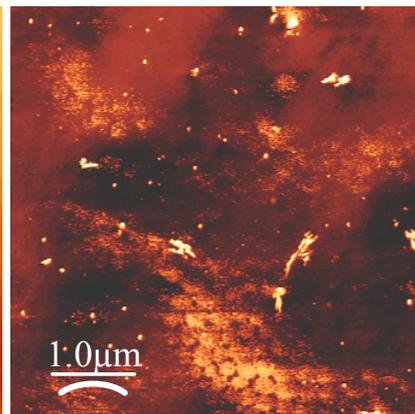


Figure 165 : Observation d'un film de latex ac2a dans la solution interstitielle du ciment par AFM.

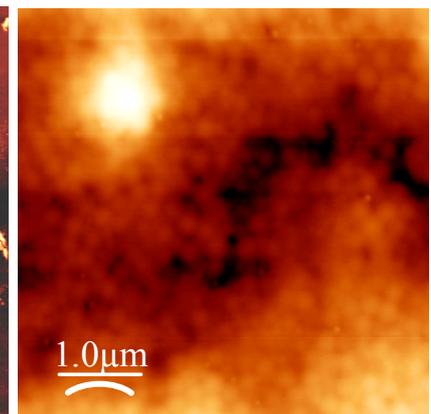


Figure 166 : Observation d'un film de latex ac3a dans la solution interstitielle du ciment par AFM.

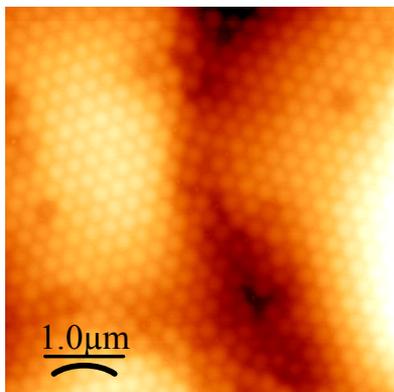


Figure 167 : Observation d'un film de latex ac1b dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex.

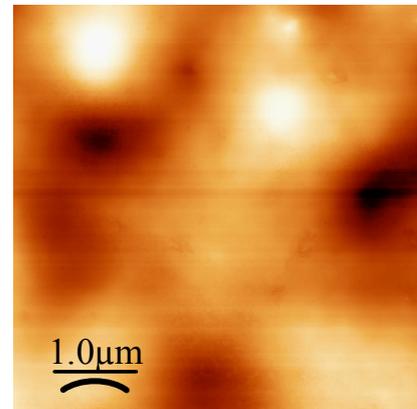


Figure 168 : Observation d'un film de latex ac1b dans la solution interstitielle du ciment par AFM

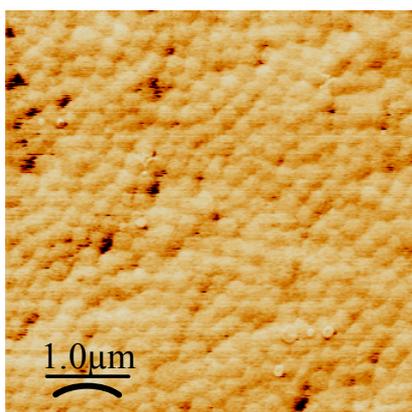


Figure 169 : Observation d'un film de latex ac3b dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

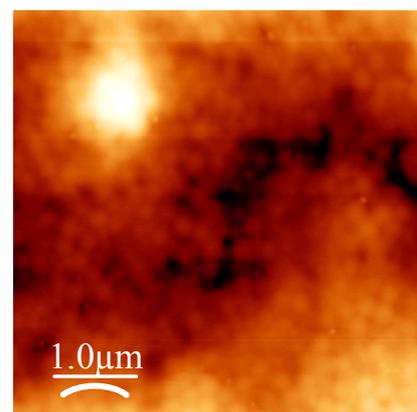


Figure 170 : Observation d'un film de latex ac3b dans la solution interstitielle du ciment par AFM.

Lorsque les latex acryliques non ultrafiltrés ont été en contact avec l'eau, les particules de latex sont bien distinctes. Au contact de la solution interstitielle du ciment, l'arrangement des latex n'est plus le même. Il semble donc que des amas de latex se soient formés. Ainsi le latex flocule au contact de la solution interstitielle. Cela explique pourquoi le diamètre médian des particules augmente au contact de la solution interstitielle du ciment. Le même phénomène est observé pour les latex ac1b et ac3b.

Nous avons voulu savoir si les latex commerciaux ont le même comportement au contact de la solution interstitielle du ciment que les latex de laboratoire dans le paragraphe suivant.

5.2.3 Pour les latex EVA et SA

La distribution granulométrique des latex est déterminée dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment. (figure 171)

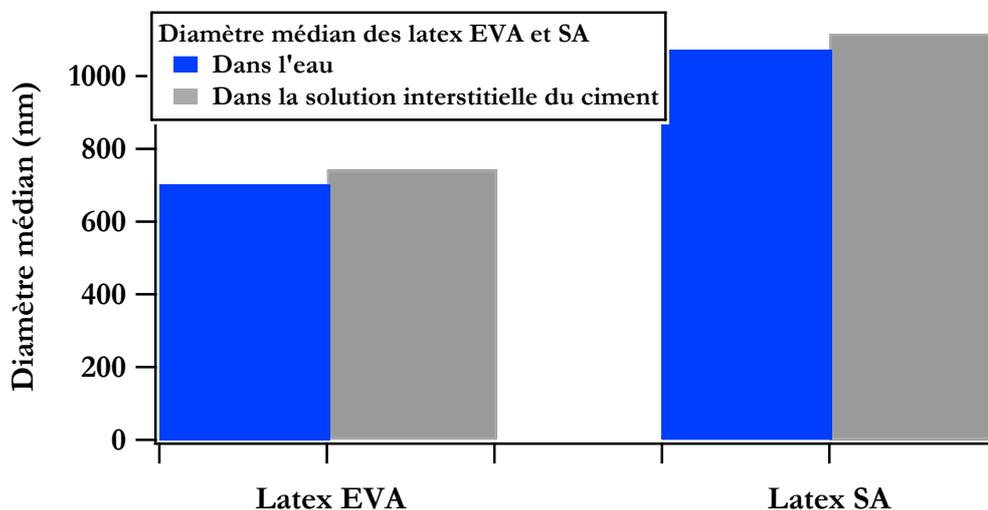


Figure 171 : Evolution du diamètre médian de solution des latex EVA et SA à 580424 ppm dans l'eau et dans la solution interstitielle du ciment

Comme pour les latex de laboratoire, nous observons que le diamètre médian des latex augmente au contact de la solution interstitielle du ciment. Dans ce cas, la taille des latex (de l'ordre du micron) permet de les observer par microscopie optique. C'est la raison pour laquelle en plus de la microscopie à force atomique (figures 174 à 175 et 178 à 179), le latex est observé par microscopie optique (figures 172, 173 et 176, 177) afin de confirmer ces observations.

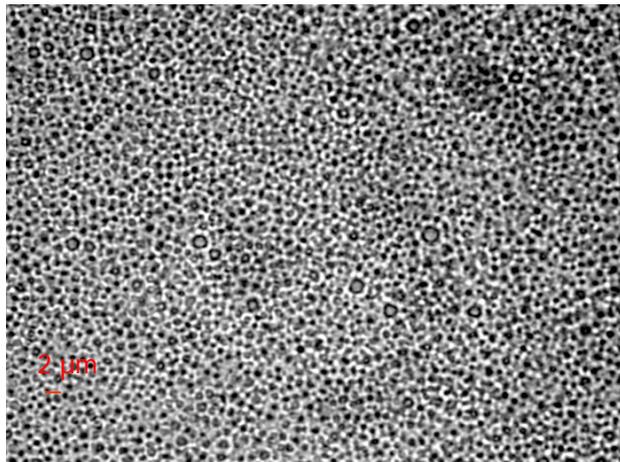


Figure 172 : Observation du latex EVA dans l'eau par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex

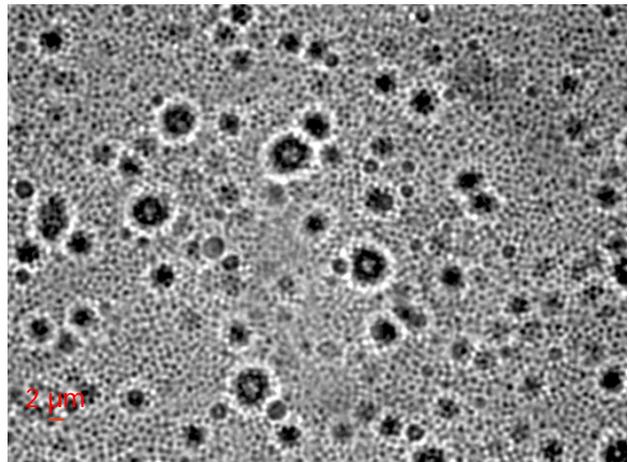


Figure 173 : Observation du latex EVA dans la solution interstitielle du ciment par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex et les amas plus foncés représentent des amas de particules de latex

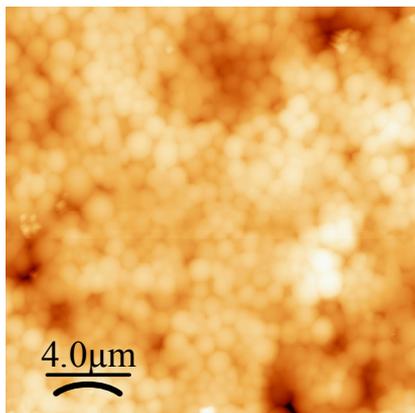


Figure 174 : Observation d'un film de latex EVA dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

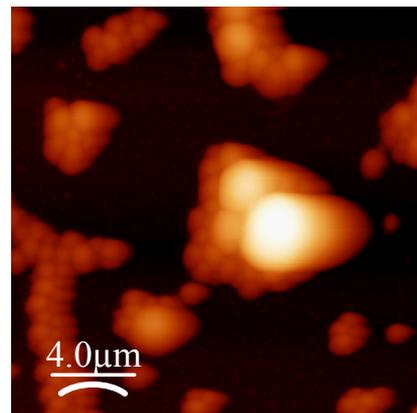


Figure 175 : Observation d'un film de latex EVA dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex

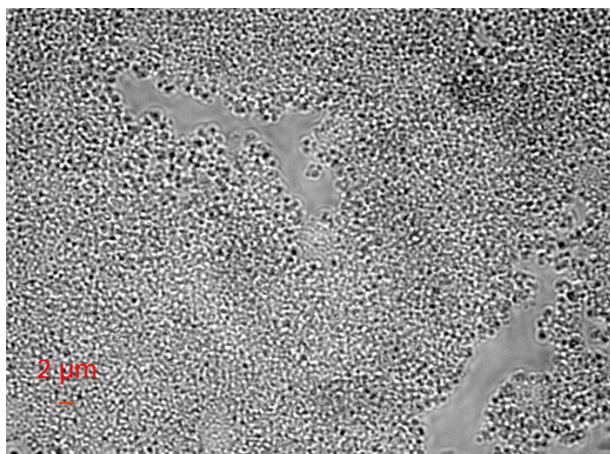


Figure 176 : Observation du latex SA dans l'eau par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex

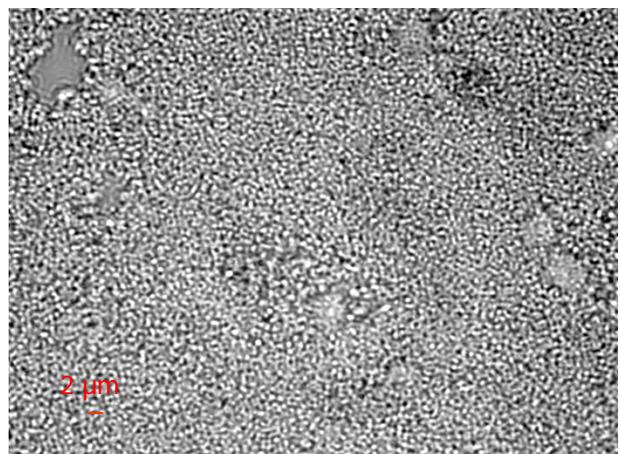


Figure 177 : Observation du latex SA dans la solution interstitielle du ciment par microscopie optique. Les formes rondes représentent les particules de latex

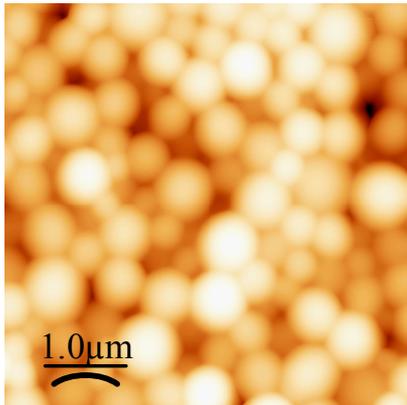


Figure 178 : Observation d'un film de latex SA dans l'eau par AFM. Les formes rondes représentent les particules de latex

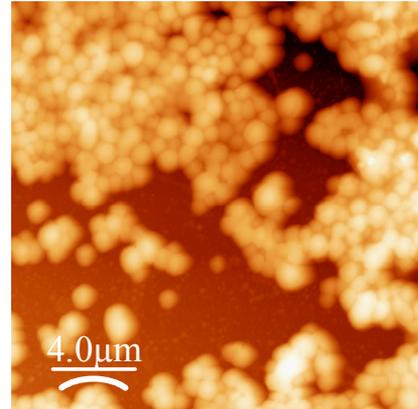


Figure 179 : Observation d'un film de latex SA dans la solution interstitielle du ciment par AFM. Les amas représentent des amas de particules de latex

Pour le latex EVA, la microscopie optique et l'AFM montrent la formation d'amas de latex en présence de la solution interstitielle du ciment. Ces données sont en accord avec la floculation du latex et permettent d'expliquer l'augmentation du diamètre médian dans cette solution.

Pour le latex SA, nous n'observons pas l'apparition de floes dans la solution interstitielle du ciment avec la microscopie optique. Cependant, l'AFM permet d'observer la formation d'amas dans la solution interstitielle du ciment.

Pour résumer, nous observons pour l'ensemble des latex une floculation des particules au contact de la solution interstitielle du ciment. Nous soupçonnons cette agrégation d'avoir une influence sur les propriétés rhéologiques en écoulement du composite ciment/latex. Dans le paragraphe suivant nous allons nous attacher à déterminer l'influence des latex sur les propriétés rhéologiques des composites ciment/latex.

5.3 Mise en évidence de l'influence du latex sur les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment fraîche

5.3.1 Etude de l'influence des latex EVA/VeOVa - Mise en évidence de l'influence des fonctions carboxylates

L'influence des latex EVA/VeOVa sur le seuil d'écoulement a été étudiée (figure 180).

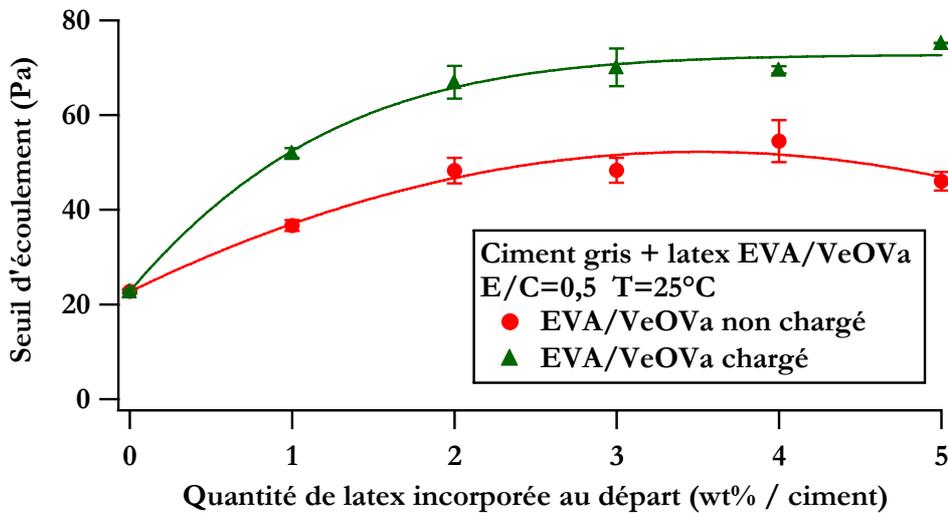


Figure 180 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex EVA/VeOVa incorporée au départ

Les deux latex influent sur le seuil d'écoulement. On observe, en effet, pour l'ensemble des formulations étudiées des seuils d'écoulement supérieurs à ceux de la pâte de ciment pure. Par ailleurs, les seuils d'écoulement générés par le latex chargé sont toujours supérieurs à ceux générés par le latex non chargé. Le seuil d'écoulement dépend des contacts interparticulaires. Nous avons montré dans le chapitre 4 que l'interaction du latex avec le ciment génère des chélates. Or les chélates sont des structures cycliques plus solides donc plus difficiles à casser que les liaisons iono-covalentes simples. Cet argument est en faveur de l'augmentation de la force de la liaison latex/ciment.

Nous avons voulu savoir comment le seuil d'écoulement évolue en fonction de la quantité de latex effectivement adsorbée à sa surface. Cependant, pour les latex EVA/VeOVa, la valeur du plateau des pseudo-isothermes d'adsorption n'est pas la même. Il est donc nécessaire de normaliser la quantité adsorbée par la valeur de ce plateau. Les seuils d'écoulement sont donc tracés en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex (figure 181).

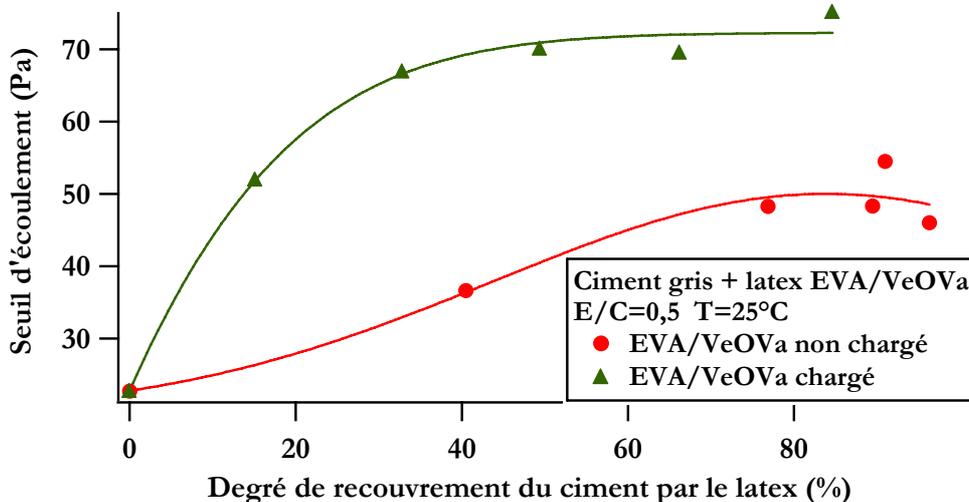


Figure 181 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction du degré de recouvrement du ciment par les latex EVA/VeOVa

Les seuils d'écoulement générés par le latex non chargé sont toujours environ deux fois inférieurs à ceux générés par le latex chargé.

Nous en concluons que les latex EVA/VeOVa influent sur la maniabilité de la pâte de ciment. Ils semblent, en effet, avoir un effet renforçant sur la structure interne de la pâte de ciment. Ce renforcement -visible par l'augmentation du seuil d'écoulement des composites ciment/latex par rapport au ciment pur- semble être dû à une augmentation de la solidité des contacts ciment/latex et latex/latex modifiés par la formation de chélates. Par contre, les valeurs plus importantes des seuils observées avec le latex chargé peuvent être liés à l'effet additionnel des fonctions carboxylates et donc au nombre de chélates plus importants formés avec le latex chargé. Ainsi, les fonctions carboxylates semblent avoir une influence sur la maniabilité du système.

L'influence des latex EVA/VeOVa sur la thixotropie a également été déterminée (figure 182).

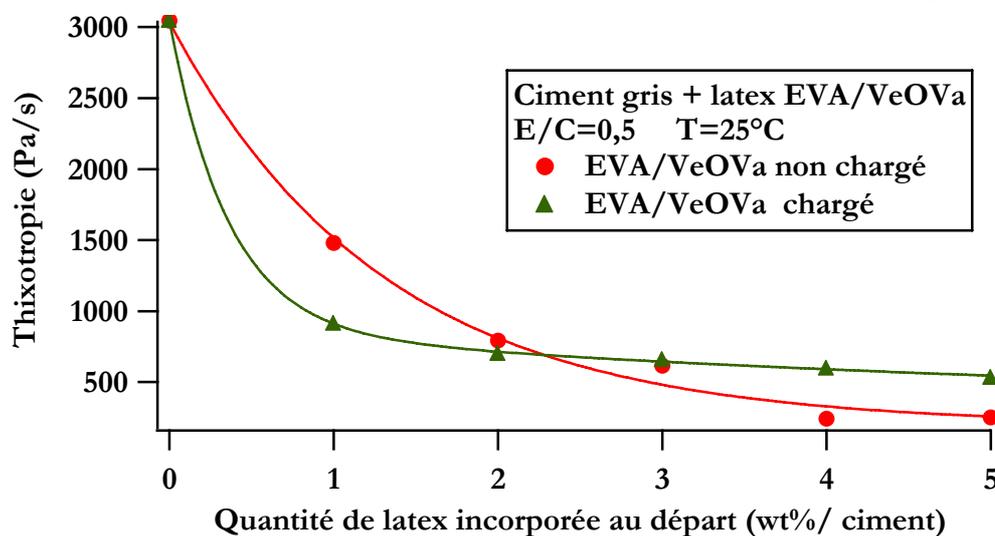


Figure 182 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité de latex EVA/VeOVa incorporée au départ

Nous observons dans tous les cas une forte diminution de la thixotropie en présence de latex. Par ailleurs, la thixotropie évolue plus rapidement en présence du latex chargé qu'en présence du latex non chargé.

Dans les deux cas, les résultats montrent que le ciment s'adapte plus rapidement au cisaillement en présence de latex. Cet effet peut être dû à la présence des chélates. Ces derniers ont une cinétique de formation rapide. C'est pourquoi, l'augmentation de la cinétique d'adaptation du système pourrait peut-être être expliquée par cette cinétique rapide de formation des chélates qui permet au système de retrouver rapidement de la cohérence. Cette hypothèse permet d'expliquer la diminution des valeurs de thixotropie par rapport au ciment mais elle ne permet pas de comprendre les différences d'évolutions des courbes entre les deux latex. Il y a donc certainement un paramètre additionnel qui intervient. Afin de vérifier la relation entre le pourcentage de ciment recouvert par le latex et l'évolution de la thixotropie, cette dernière est tracée en fonction du degré de recouvrement (figure 183).

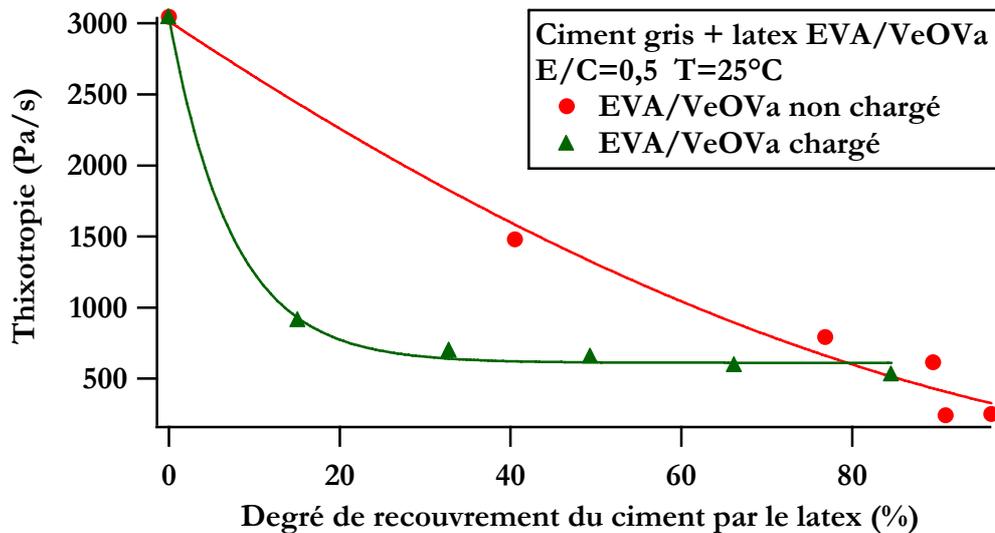


Figure 183 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité de latex EVA/VeOVa adsorbée sur le ciment

La thixotropie évolue fortement avec la quantité de latex EVA/VeOVa non chargé. Le système ciment/latex EVA/VeOVa chargé réagit comme s'il s'adaptait quasi instantanément au cisaillement tandis que le système ciment/latex EVA/VeOVa non chargé s'adapte moins rapidement au cisaillement au dessous de 78% de recouvrement. Cependant, au dessus de 85% de recouvrement, le système ciment/latex EVA/VeOVa non chargé s'adapte plus facilement au cisaillement que le système ciment/latex EVA/VeOVa chargé.

Nous pouvons donc dire que d'une manière générale, les latex EVA/VeOVa influent sur la dynamique du système. Pour l'ensemble des formulations testées, ils augmentent la dynamique de réorganisation du système et donc sa capacité d'adaptation au cisaillement.

Il semble par ailleurs que les fonctions carboxylates influent sur les propriétés rhéologiques de la pâte. Elles semblent, en effet, lui conférer des propriétés d'adaptation au cisaillement plus constantes que celles générées en présence du latex EVA/VeOVa non chargé.

Afin de savoir si les latex acryliques, avec un système de stabilisation plus complexe, influent de la même façon sur les propriétés rhéologiques de la pâte, leur influence est déterminée dans le paragraphe qui suit.

5.3.2 Etude de l'influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés – Mise en évidence de l'influence des fonctions carboxylates et des sulfates

L'influence sur le seuil d'écoulement des latex acryliques chargés non ultrafiltrés est déterminée (figure 184).

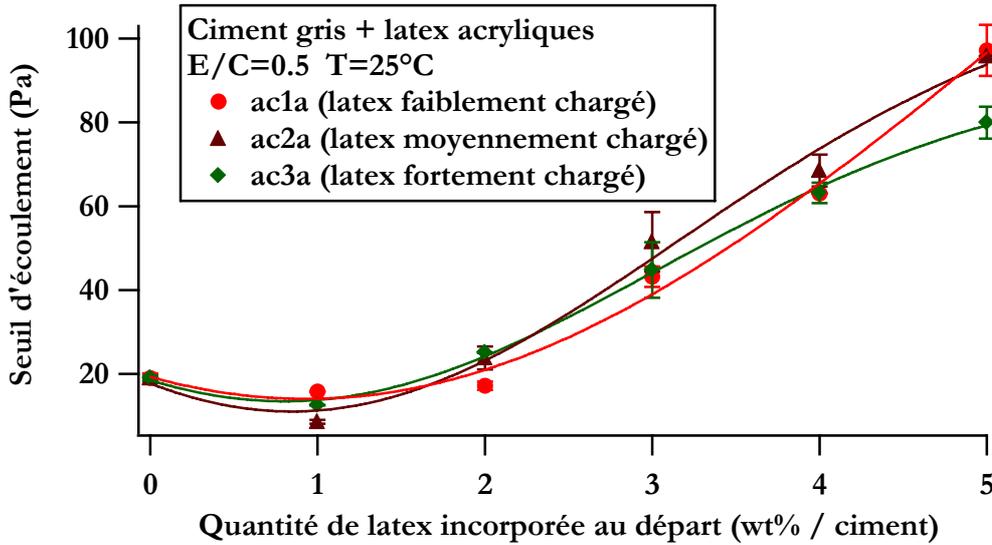


Figure 184 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique incorporé au départ

Une influence sur le seuil d'écoulement est observée pour l'ensemble des latex acryliques. En effet, dès 2 wt% de latex incorporé dans le ciment, le seuil d'écoulement est toujours supérieur à celui du ciment pur. Il augmente continûment avec la quantité de latex incorporée dans la formulation. Pour savoir, si comme pour les latex précédents il existe une relation avec la quantité de latex adsorbée sur le ciment, nous devons connaître le seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex adsorbée (figure 185).

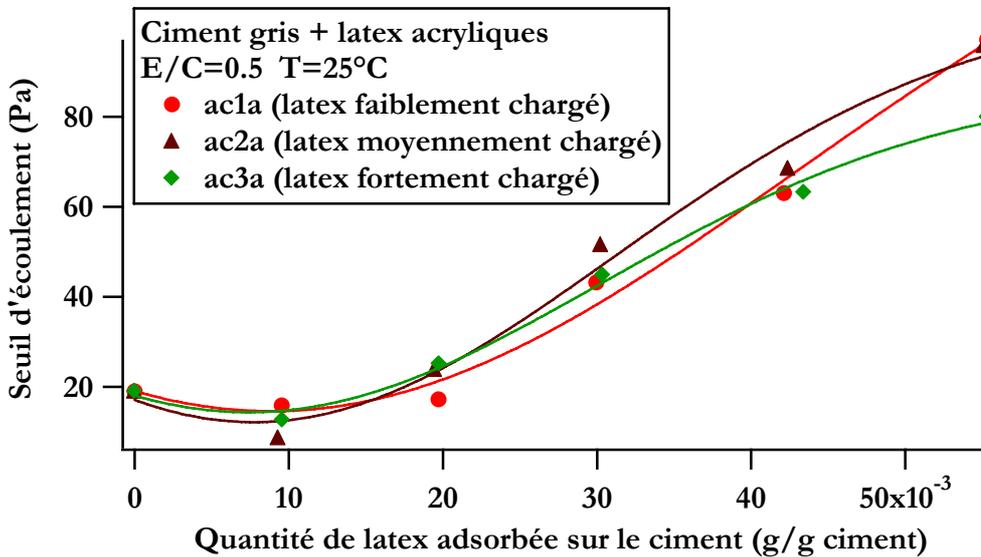


Figure 185 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique adsorbée sur le ciment

L'affinité de ces latex pour le ciment est haute, ce qui explique la similitude des évolutions entre les figures 184 et 185. Nous observons que les latex acryliques modifient fortement la rhéologie de la pâte. Cependant la variation de la densité de charge de fonctions carboxylates ne semble pas avoir une forte influence sur le seuil d'écoulement.

Par ailleurs, le seuil d'écoulement a été déterminé par la méthode de rhéologie par oscillation puisqu'il a été impossible de déterminer un seuil franc en écoulement. Par oscillation, il est impossible de déterminer la thixotropie du mélange.

Nous avons montré dans le chapitre 4 que les molécules hydrosolubles de ces latex acryliques influent fortement sur l'hydratation du ciment. Afin de savoir si elles influent également sur la rhéologie, l'influence de deux des latex ultrafiltrés a été déterminée.

5.3.3 Mise en évidence de l'influence des molécules hydrosolubles

L'influence sur le seuil d'écoulement des molécules hydrosolubles est étudiée. Pour cela, l'influence des deux latex acryliques chargés ultrafiltrés ac1b et ac3b est déterminée (figure 186).

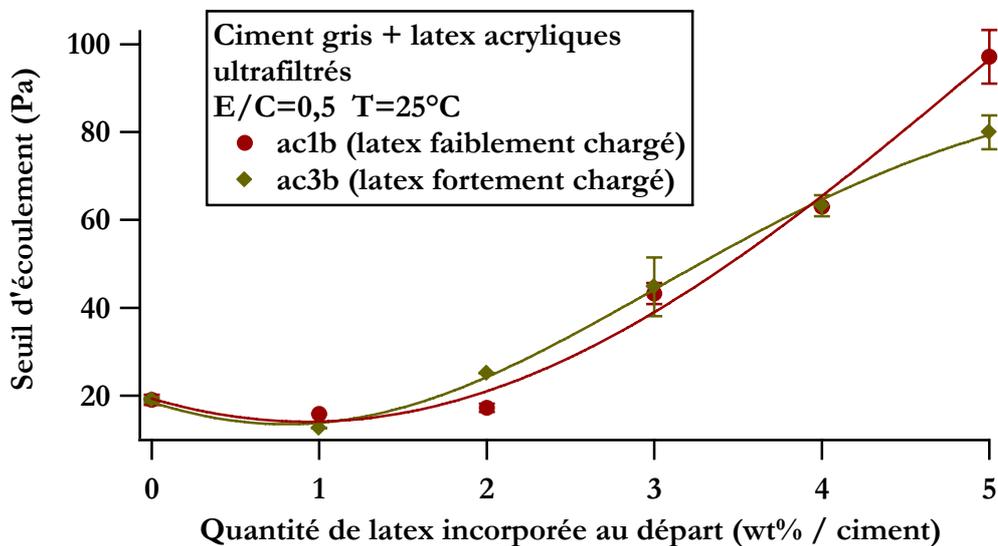


Figure 186 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique ultrafiltré incorporé au départ

De la même manière que les latex non ultrafiltrés, une influence est observée pour l'ensemble des latex. De plus, l'évolution observée avec les latex ultrafiltrés est similaire à celle observée avec les latex non ultrafiltrés. Cette similitude de comportement se retrouve si l'on examine l'évolution du seuil en fonction des quantités de latex adsorbées sur le ciment (figure 187).

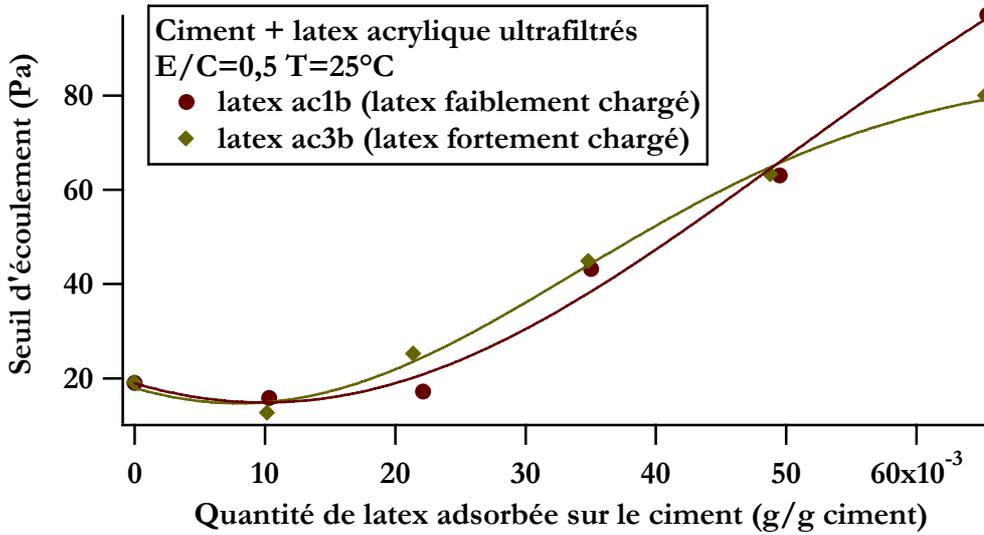


Figure 187: Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex acrylique ultrafiltré adsorbée sur le ciment

Il semble donc que les molécules hydrosolubles influent peu sur la maniabilité de la pâte.

Par ailleurs, comme pour les latex non ultrafiltrés, il a été impossible de déterminer de déterminer la thixotropie du mélange.

A côté de ces latex de laboratoire, nous avons voulu connaître l'influence des latex commerciaux.

5.3.4 Etude de l'influence des latex commerciaux

L'influence sur le seuil d'écoulement des latex commerciaux EVA et SA est déterminée (figure 188)

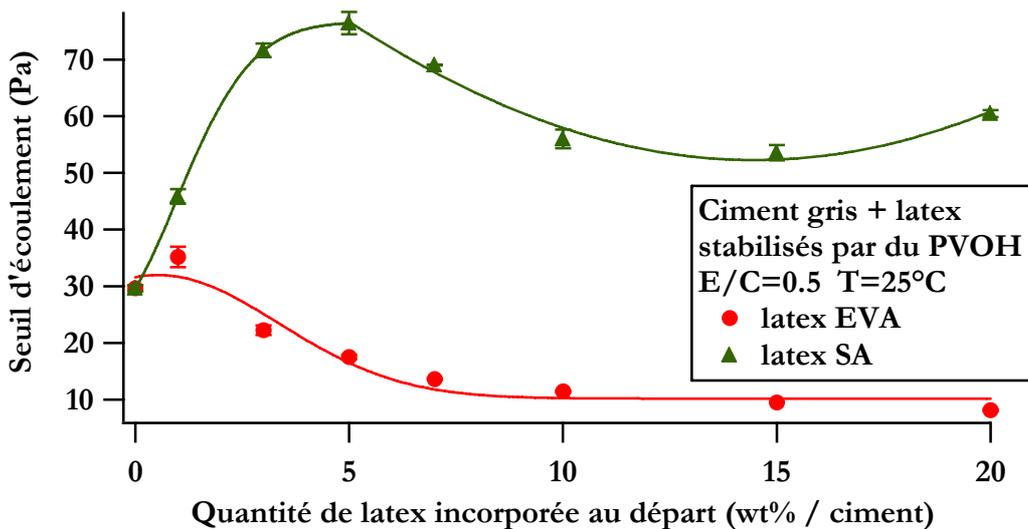


Figure 188 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de latex EVA et SA incorporée au départ

Les deux latex influent sur le seuil d'écoulement. Pour le latex SA, on observe pour l'ensemble des formulations étudiées des seuils d'écoulement supérieurs à ceux de la pâte de ciment pure. Deux effets contraires semblent se superposer : un effet augmentateur de seuil et un effet réducteur de seuil.

A l'inverse pour le latex EVA, pour l'ensemble des formulations sauf une, le seuil d'écoulement est inférieur à celui du ciment seul. La légère augmentation du seuil à faible teneur en latex suggère malgré tout que, comme pour le latex SA, deux effets antagonistes sont à l'oeuvre : une augmentation puis une diminution du seuil d'écoulement.

Comme pour le latex précédents, nous avons voulu savoir comment évolue le seuil en fonction de la quantité de latex effectivement adsorbée sur le ciment et plus précisément en fonction du degré de recouvrement (figure 189).

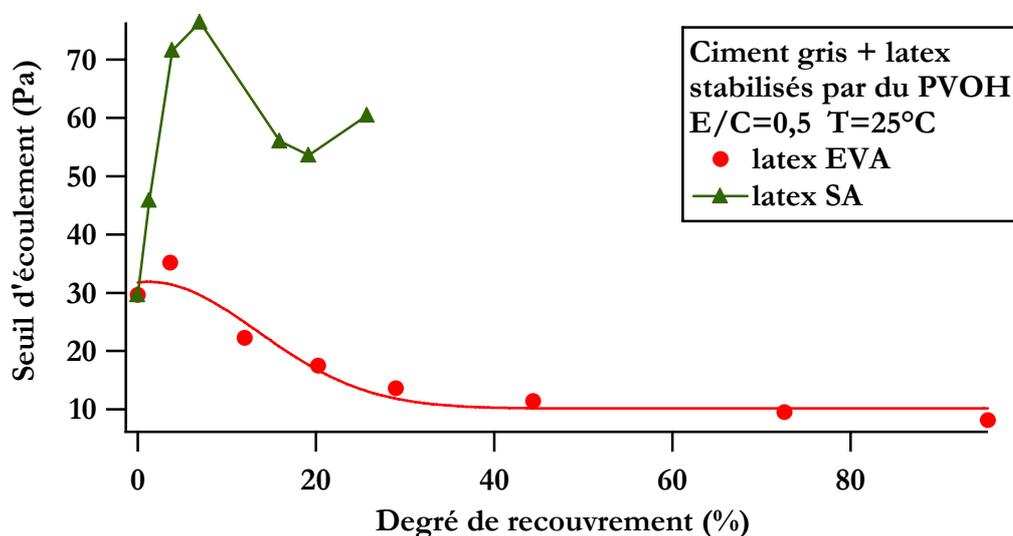


Figure 189 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex

Nous observons pour les deux latex que les formulations à partir desquelles le seuil d'écoulement diminue sont proches. Cette particularité peut venir aussi bien du système de stabilisation, que de la nature chimique du cœur ou des hydrosolubles. Nous ne pouvons cependant pas exploiter plus ces courbes puisque pour des raisons de confidentialité nous n'avons pas suffisamment de renseignements sur la formulation du latex.

L'influence des latex EVA et SA sur la thixotropie a également été déterminée (figure 190).

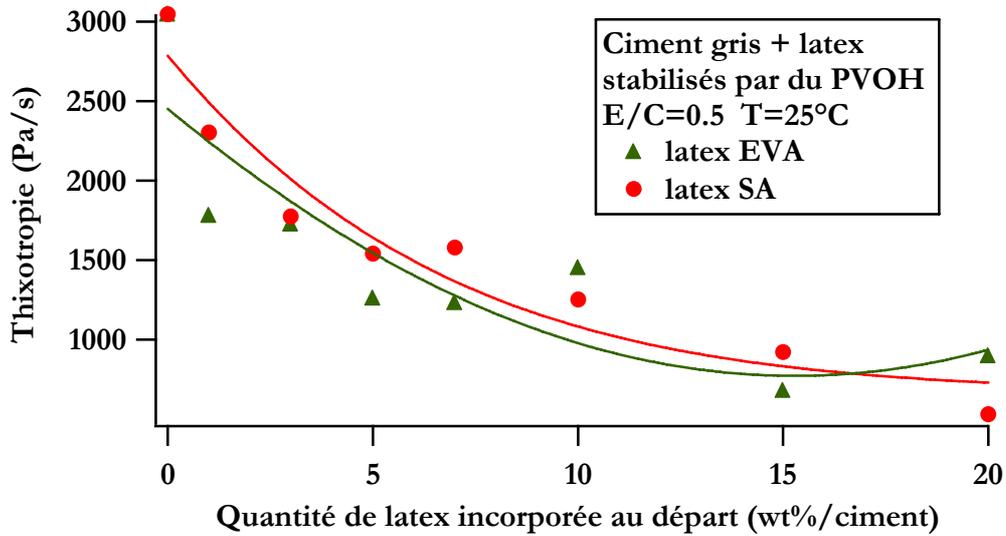


Figure 190 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité de latex EVA et SA incorporée au départ

On observe dans tous les cas une forte diminution de la thixotropie en présence de latex. Cependant cette diminution de thixotropie est plus faible que celle observée avec les latex EVA/VeOVA. L'évolution de la thixotropie en présence de latex EVA est proche de celle observée en présence de latex SA. Cela signifie que le ciment s'adapte plus rapidement au cisaillement en présence de latex. Nous retrouvons donc comme pour les latex EVA/VeOVA une augmentation de la dynamique du système en présence de latex. L'évolution de la thixotropie est également tracée en fonction du degré de recouvrement (figure 191).

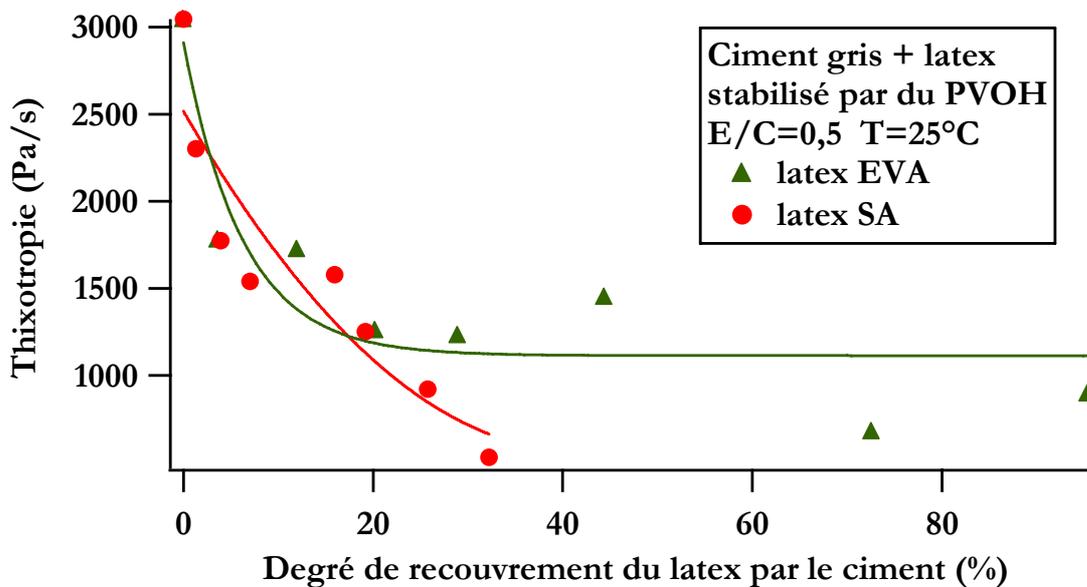


Figure 191 : Evolution de la thixotropie en fonction de la quantité du degré de recouvrement du ciment par le latex

Nous observons que la thixotropie mesurée en présence de latex EVA est supérieure à celle mesurée en présence de latex SA. Cela signifie que le composite ciment/latex SA s'adapte mieux au cisaillement que le composite ciment/latex EVA.

Pour résumer, deux types de comportements communs à l'ensemble des latex (à l'exception du latex EVA) sont observés : une augmentation du seuil d'écoulement et une diminution de la thixotropie de la pâte. Nous avons attribué l'augmentation du seuil d'écoulement à la formation de chélates entre le latex et le ciment. D'un autre côté, la diminution de la thixotropie est liée à une augmentation de la dynamique de réorganisation du réseau de contact.

L'ensemble de ces résultats décrit les mêmes tendances que celles observées par David Platel dans son travail de thèse [131]. En effet, ce dernier a étudié les propriétés rhéologiques de pâtes de ciment adjuvantées de superplastifiants carboxylates à chaîne principale acrylique et chaîne latérale poly(oxyde d'éthylène) (POE). La conclusion générale a été de montrer que les molécules qui induisent les structures les plus rigides au repos sont aussi celles qui facilitent le plus la mise à l'équilibre dynamique du système en écoulement.

Au cours du temps, la réaction d'hydratation se poursuit et conduit à la prise puis au durcissement du matériau. Nous avons voulu connaître l'influence des latex sur les propriétés mécaniques de la pâte durcie. C'est l'objet du paragraphe qui suit.

5.4 Mise en évidence de l'influence des latex sur les propriétés mécaniques de pâtes de ciment à l'état durci

5.4.1 Influence des latex EVA/VeOVa

Des échantillons durcis ont été réalisés avec les latex EVA/VeOVa dans des moules métalliques. Après 24 heures d'hydratation, les échantillons sont démoulés et des essais mécaniques sont réalisés. L'échantillon possède une faible adhésion pour le métal puisque le démoulage est facile. Par ailleurs, l'aspect extérieur du composite est sec.

L'influence des latex EVA/VeOVa sur le module d'élasticité dynamique de la pâte de ciment durcie a été déterminée (figures 192).

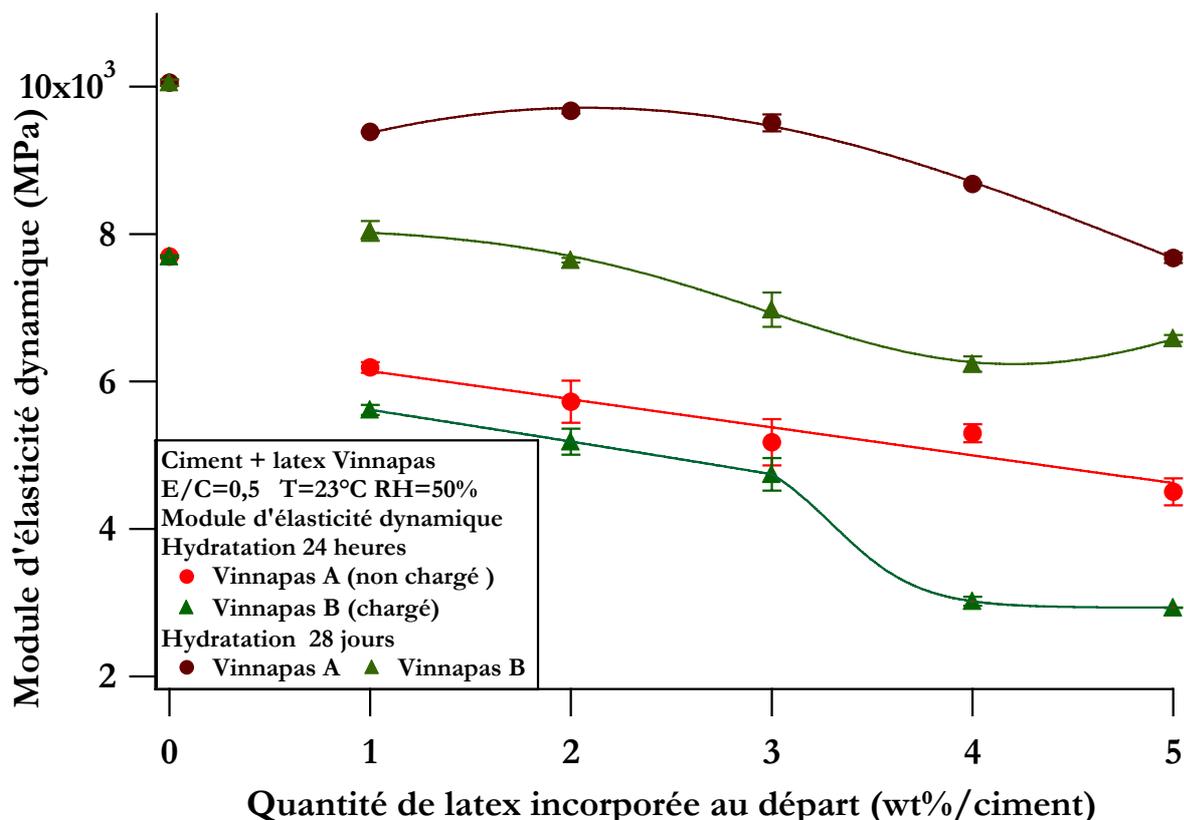


Figure 192 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex EVA/VeOVa en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Le module d'élasticité diminue aussi bien à 24 heures qu'à 28 jours d'hydratation lorsque la quantité de latex augmente. Nous constatons, par ailleurs, que le latex EVA/VeOVa non chargé génère des modules supérieurs à ceux observés en présence du latex EVA/VeOVa chargé.

A 24 heures et 28 jours d'hydratation, les billes de latex ont filmifié. Il devient donc délicat de raisonner en terme d'influence des fonctions carboxylates présentes à la surface du latex. Cependant, la diminution des modules en présence de latex suggère une évolution du module suivant une loi de mélange. En effet, le ciment est un matériau dont le module est élevé par rapport au latex. Ainsi, l'ajout d'un matériau de module faible dans un matériau de module plus élevé conduit à un matériau de module intermédiaire (en fonction des proportions des constituants).

Cette loi de mélange, simple, ne tient pas compte des différences de microstructures qui peuvent exister dans un matériau composite. C'est la raison pour laquelle elle ne permet pas d'expliquer la différence de modules observée entre le latex chargé et le latex non chargé. Pour apporter plus d'éléments concernant ce point, la microstructure d'un profil de rupture de la pâte est observée par microscopie électronique à balayage à 28 jours d'hydratation (figures 193 et 194). Une vue d'ensemble de l'échantillon est observée.

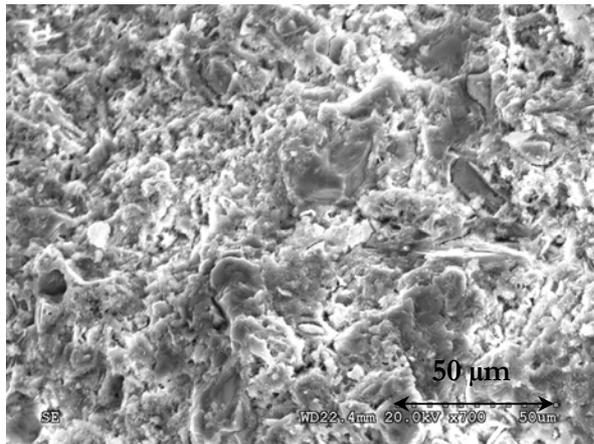


Figure 193 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 2% latex EVA/VeOVA non chargé

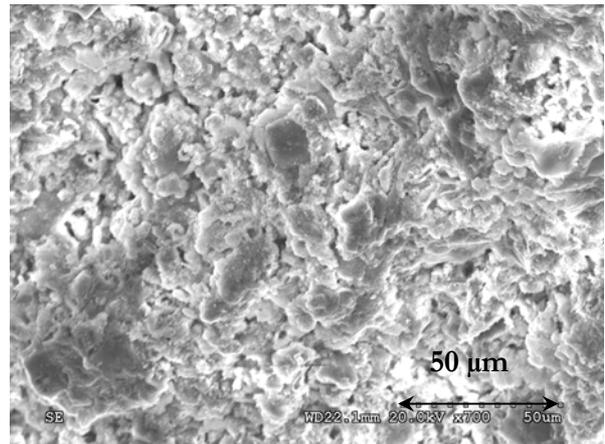


Figure 194 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 2% latex EVA/VeOVA chargé

A cette échelle, la structure des composites est très compacte et comporte des inclusions de portlandite (structures gris foncé). L'observation de ces images fournit une information purement qualitative, cependant, nous n'observons pas de différences significatives entre les deux vues d'ensemble. C'est pourquoi la détermination de la structure des composites ne permet pas d'aller plus loin sur ce point.

Les propriétés à la rupture des composites ciment/latex EVA/VeOVA ont également été déterminées en compression et en flexion trois points (figures 195 et 196).

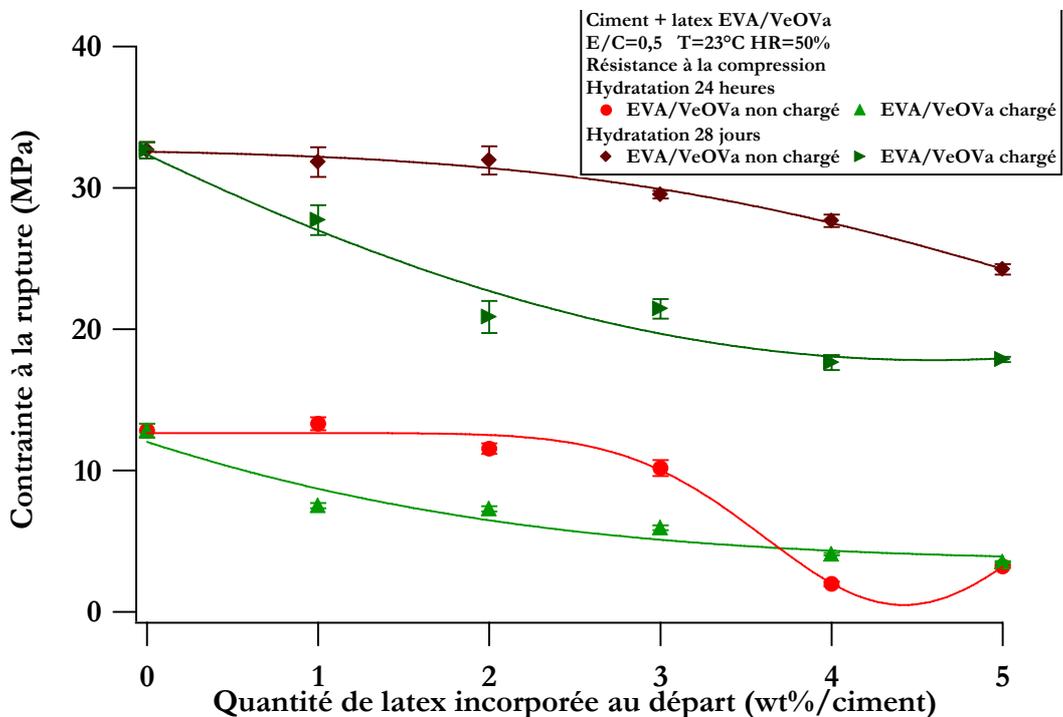


Figure 195 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex EVA/VeOVA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

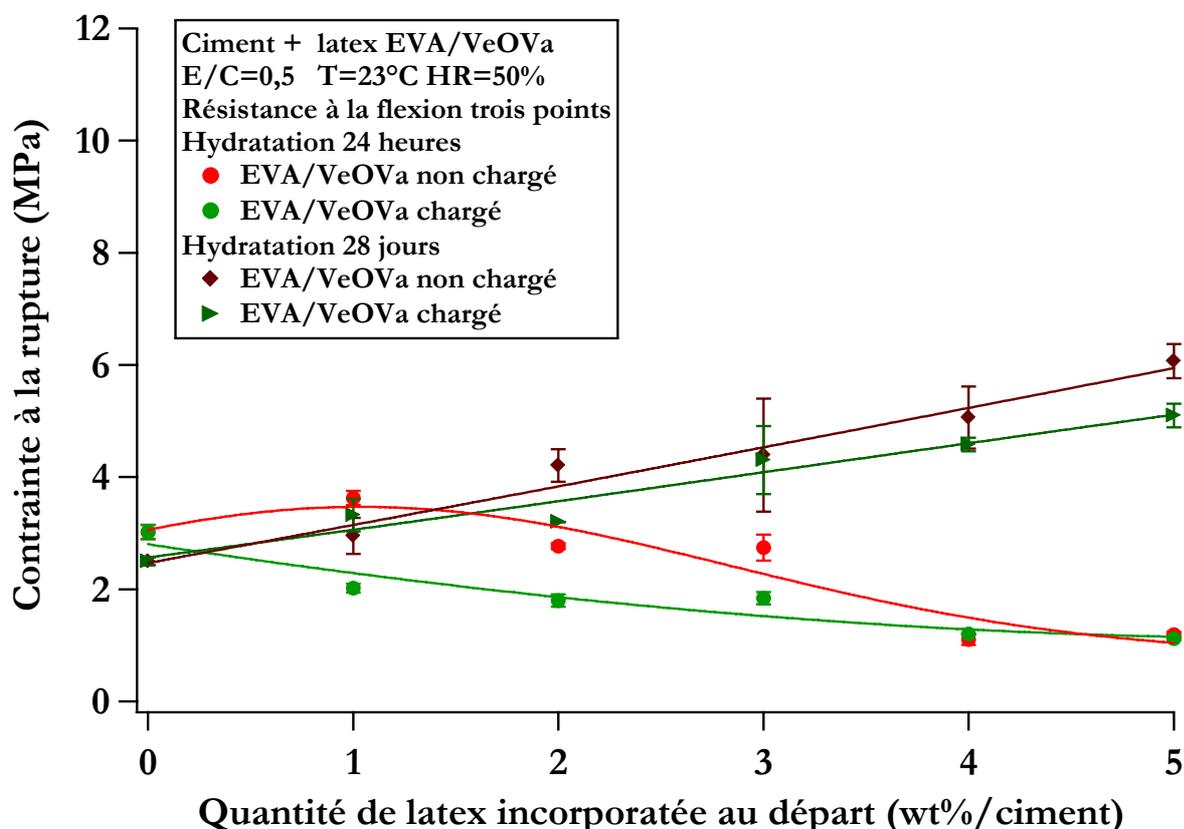


Figure 196 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex EVA/VeOVa en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Nous observons que les contraintes à la rupture en compression diminuent à 24 heures et à 28 jours d'hydratation en présence des deux latex. Pour le latex non chargé, les propriétés sont très proches de celles du ciment pur jusqu'à 3% de latex. Une diminution est observée par la suite. Nous avons attribué ces effets au ramollissement du composite ciment/latex par rapport au ciment pur. Ce ramollissement est d'ailleurs visible par la diminution des modules d'élasticité dynamiques des composites.

Par ailleurs, la contrainte à la rupture en flexion trois points diminue à 24 heures d'hydratation. Or, cette contrainte dépend de la porosité du matériau [142]. Il semble donc que la diminution du degré d'hydratation, à 24 heures, par rapport au ciment pur, observée dans le chapitre 4, soit à l'origine d'une augmentation de la porosité du composite ciment/latex. Apparemment, la présence de latex ne suffit pas à combler cette porosité plus forte. A l'inverse, les latex EVA/VeOVa augmentent la contrainte à la rupture en flexion trois points à 28 jours. Dans ce cas, il semble que le latex diminue la porosité du composites ciment/latex par rapport au ciment pur.

Les propriétés à la rupture sont fortement dépendantes des hétérogénéités présentes dans le matériau. C'est la raison pour laquelle nous avons observé par microscopie électronique à balayage les défauts présents sur un profil de rupture des composites ciment/latex (figures 197 à 198).

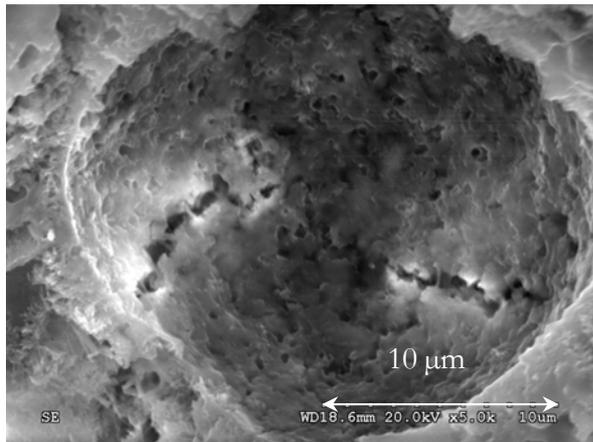


Figure 197 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 5% latex EVA/VeOVA non chargé. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

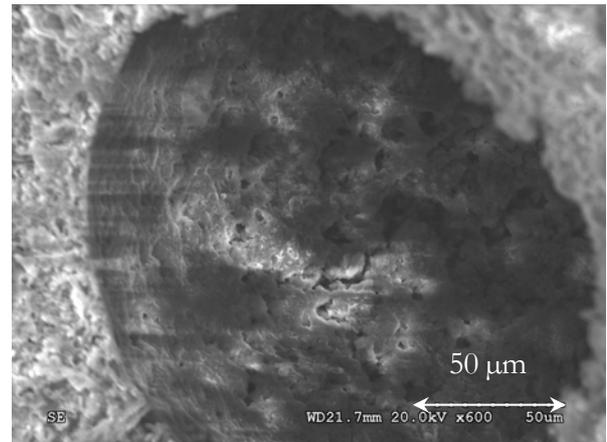


Figure 198 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 5% latex EVA/VeOVA chargé. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

Lors de la préparation des éprouvettes, le malaxage de la pâte conduit à des inclusions d'air dont on retrouve l'empreinte dans le matériau durci. Nous observons la présence de plusieurs fissures dans le composite ciment/latex non chargé. Ces fissures sont moins nombreuses dans le composite ciment/latex chargé. Bien qu'elles soient très insuffisantes pour conclure sur les différences de microstructure des deux composites, ces images pourraient être un indice pour aller plus loin dans cette voie.

Nous avons voulu savoir comment les latex acryliques chargés non ultrafiltrés influent sur les propriétés mécaniques de la pâte durcie.

5.4.2 Influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés

Des échantillons durcis ont été réalisés avec les latex acryliques. Après 24 heures d'hydratation, les échantillons sont démoulés. Plus la quantité de latex incorporée est importante, plus l'échantillon est hétérogène. De plus, il semble que ce composite ait une bonne adhésion sur le métal puisque son démoulage est difficile.

L'influence des latex acryliques chargés non ultrafiltrés sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie a été déterminée (figure 199).

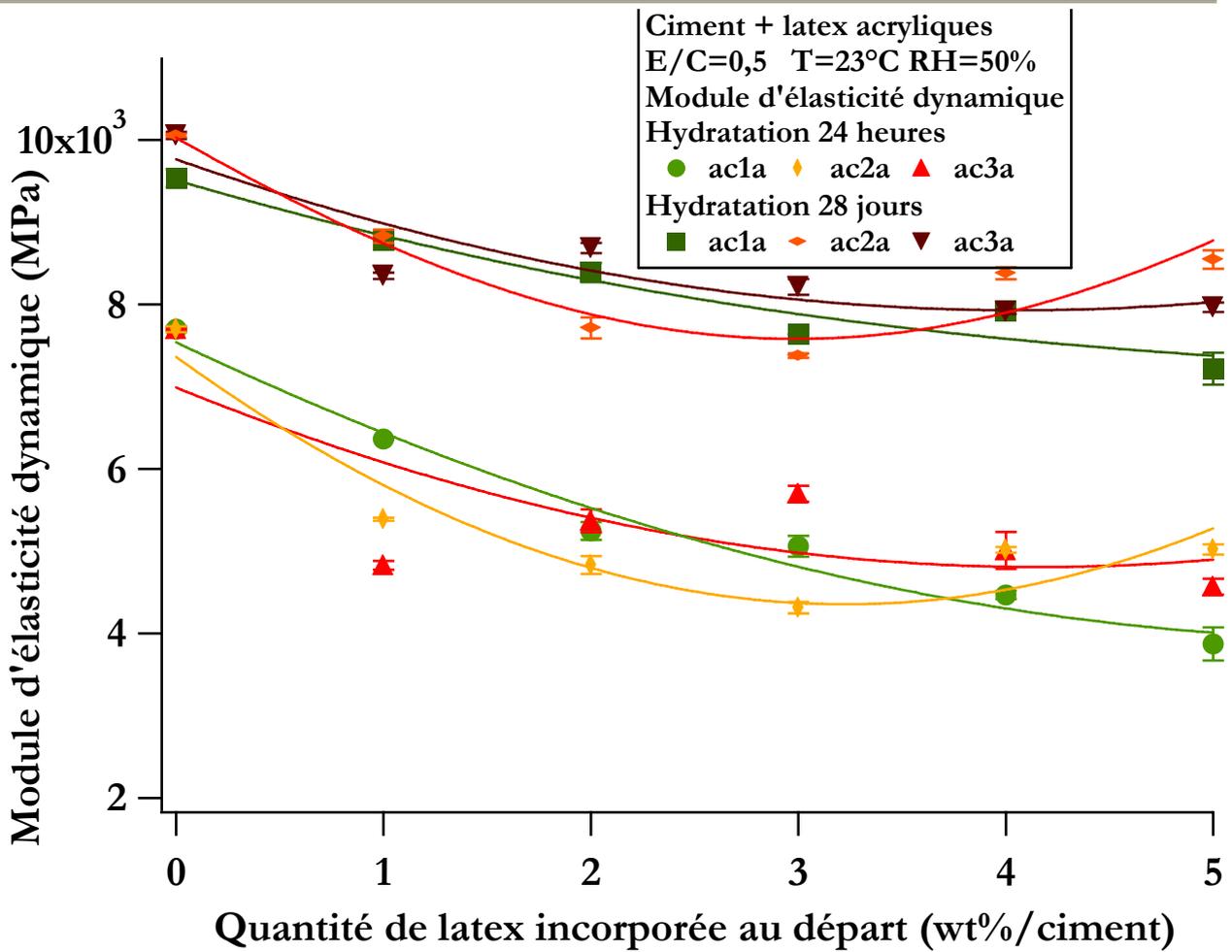


Figure 199 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex acrylique en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Le module d'élasticité dynamique diminue, après 24 heures et 28 jours d'hydratation, lorsque la quantité de latex augmente. Par ailleurs, nous n'observons pas de différences significatives entre les différents latex. Nous attribuons cette diminution, comme pour les latex EVA/VeOVa, à une évolution du module suivant une loi de mélange. Nous observons par ailleurs peu de différence entre les modules générés en présence par les différents latex. Les éprouvettes avec le latex ac2a se démarquent légèrement des autres à fort taux de latex. Nous attribuons cette différence à la difficulté de préparer des éprouvettes homogènes à fort taux d'ac2a.

Afin de tenter de corréliser les modules avec la microstructure, un profil de rupture de celle-ci est observé par microscopie électronique à balayage à 28 jours d'hydratation (figures 200 à 202).

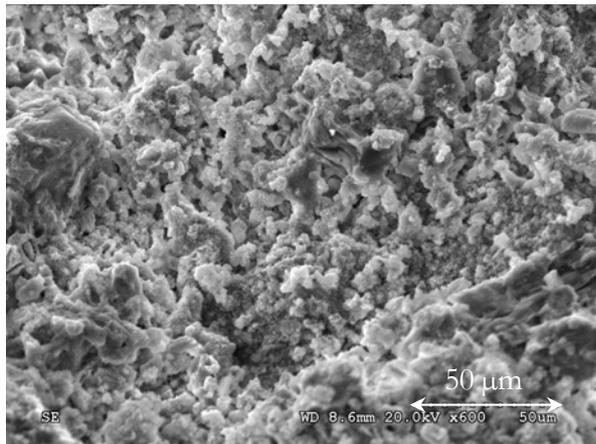


Figure 200 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 5% latex ac1a

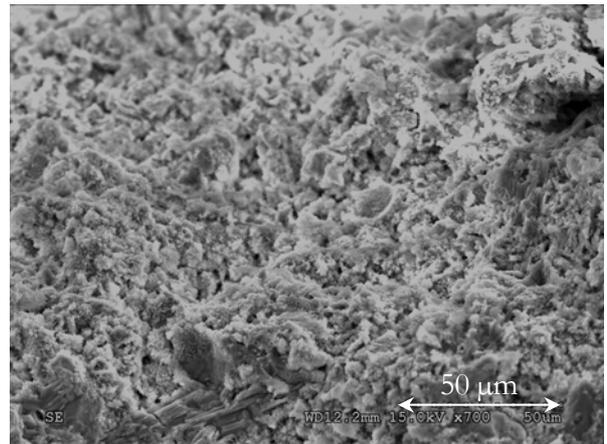


Figure 201 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 5% latex ac2a

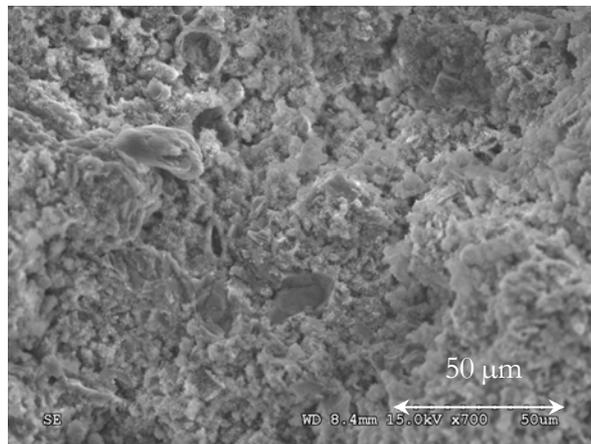


Figure 202 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 5% latex ac3a

La vue d'ensemble des pâtes est très compacte. Elle présente peu de différences significatives. Ainsi, dans ce cas, la microstructure comparable des pâtes pourrait peut-être liée aux modules d'élasticité dynamiques comparables.

Les propriétés à la rupture des composites ciment/latex acrylique chargés non ultrafiltrés ont également été déterminées en compression et en flexion trois points (figures 203 et 204).

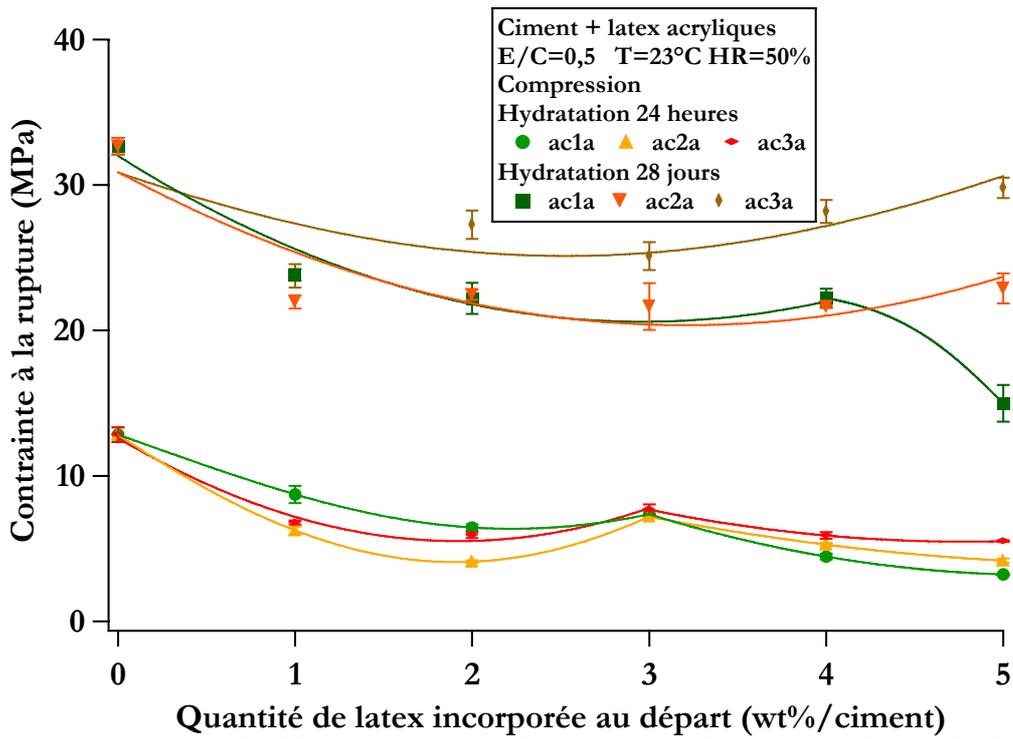


Figure 203 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ. Le point qui se démarque à 5 wt% de latex ac1a provient d'une éprouvette peu homogène (Nous avons eu, en effet, des difficultés à obtenir des éprouvettes homogènes à ce taux de latex)

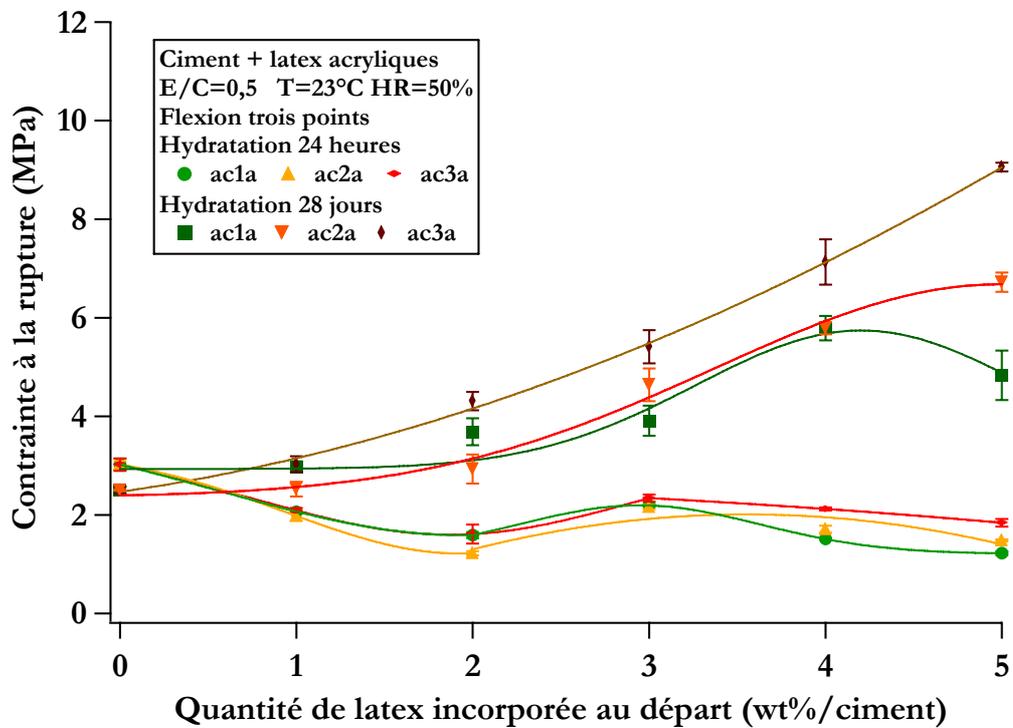


Figure 204 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ ; Le point qui se démarque à 5 wt% de latex ac1a provient d'une éprouvette peu homogène (Nous avons eu, en effet, des difficultés à obtenir des éprouvettes homogènes à ce taux de latex)

Les évolutions observées sont les mêmes que celles reportées précédemment pour le latex EVA/VeOVa. La seule différence réside dans les valeurs plus importantes des contraintes à la rupture en flexion trois points observées à 28 jours avec les latex acryliques. Il semble donc que les latex acryliques comblent plus la porosité du composite ciment/latex que les latex EVA/VeOVa.

Afin d'aller plus loin sur ce point et sachant que les propriétés à la rupture sont fortement dépendantes des hétérogénéités présentes dans le matériau. Nous avons observé des défauts présents sur un profil de rupture des composites ciment/latex (figures 205 à 207).

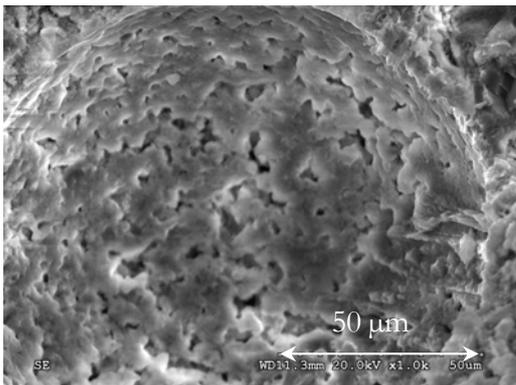


Figure 205: Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac1a. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

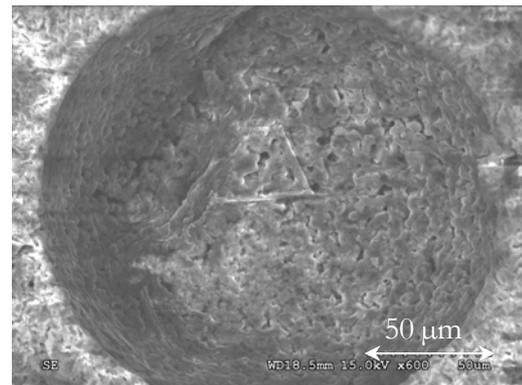


Figure 206: Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac2a. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

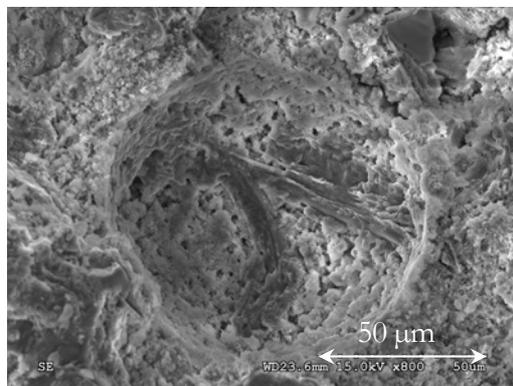


Figure 207: Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac3a. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

Contrairement aux latex précédents, nous n'observons pas de fissures dans les empreintes des bulles d'air. A l'inverse, l'intérieur de ces structures est relativement compact. Il semble donc que la microstructure de ces latex soit plus compacte que celle générée en présence des latex EVA/VeOVa. Il convient cependant de rester prudent puisque ces interprétations sont purement qualitatives.

Nous avons observé une forte influence des molécules hydrosolubles sur l'hydratation des composites à base de latex acryliques. Nous avons voulu savoir si elles influent sur les propriétés de la pâte durcie.

5.4.3 Influence des latex acryliques chargés ultrafiltrés

L'influence des latex acryliques ultrafiltrés sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie a été déterminée (figure 208 et 209). Elle est comparée à celle des latex acryliques non ultrafiltrés.

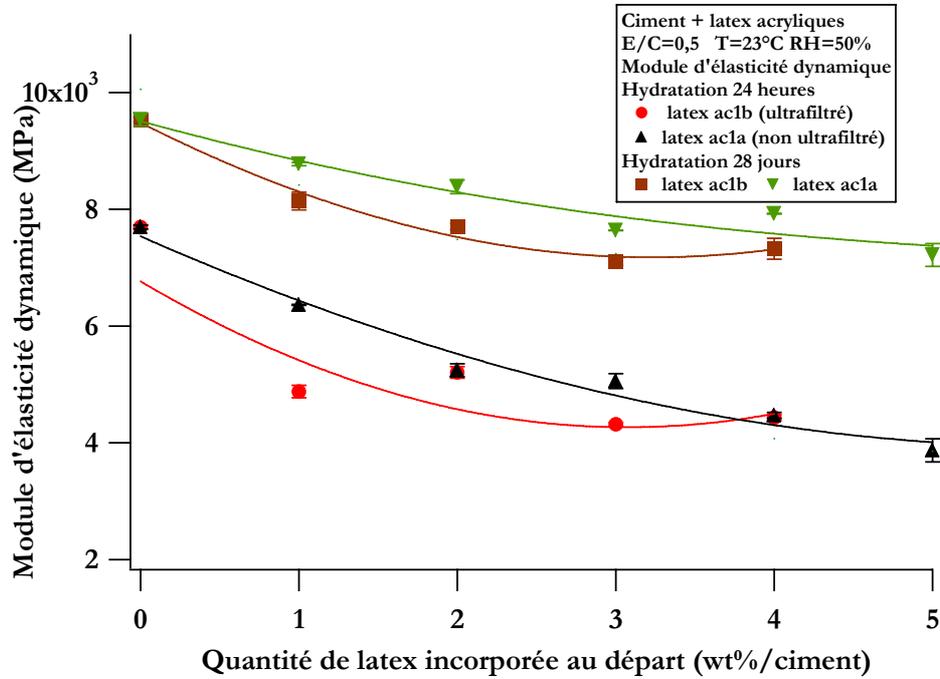


Figure 208 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex acrylique ultrafiltré faiblement chargé en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

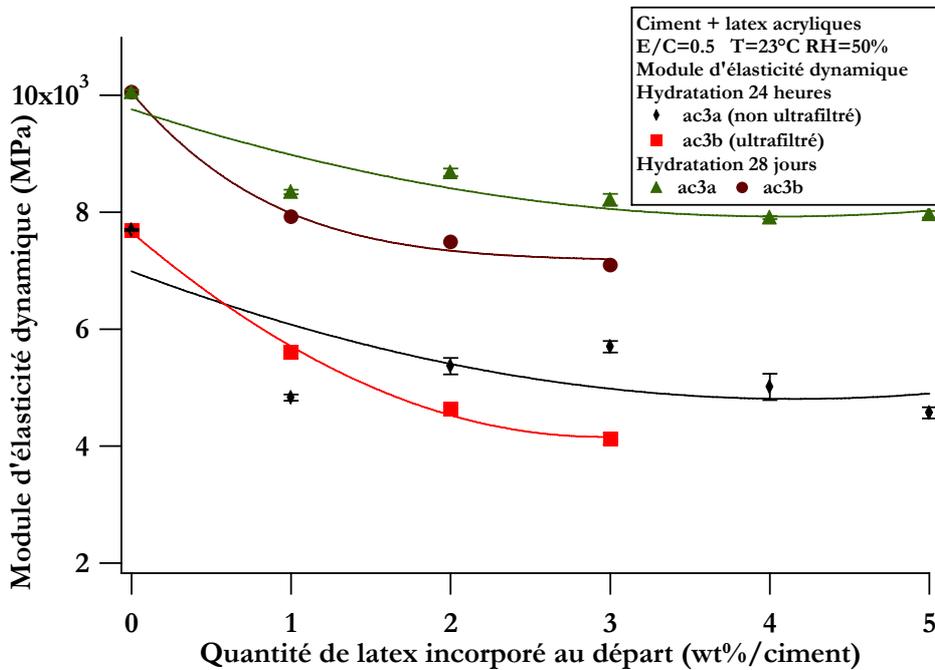


Figure 209 : Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex acrylique ultrafiltré fortement chargé en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Les évolutions observées en présence de latex acrylique ultrafiltré sont similaires à celles observées en présence de latex acrylique non ultrafiltré. Nous observons systématiquement, par ailleurs, des modules plus faibles avec les latex ultrafiltrés qu'avec les latex non ultrafiltrés. Nous avons cependant constaté qu'avec cette expérience, l'incertitude est importante. C'est la raison pour laquelle nous ne savons pas s'il faut attribuer cette différence au latex ou à l'expérience.

Comme précédemment, la microstructure des latex est observée par microscopie électronique à balayage à 28 jours d'hydratation (figures 210 et 211).

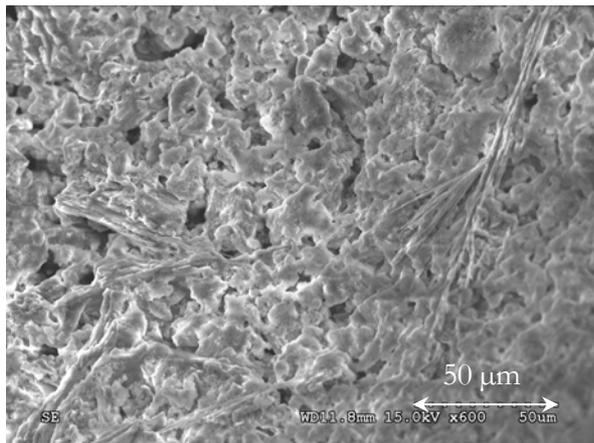


Figure 210 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 4 % latex ac1b

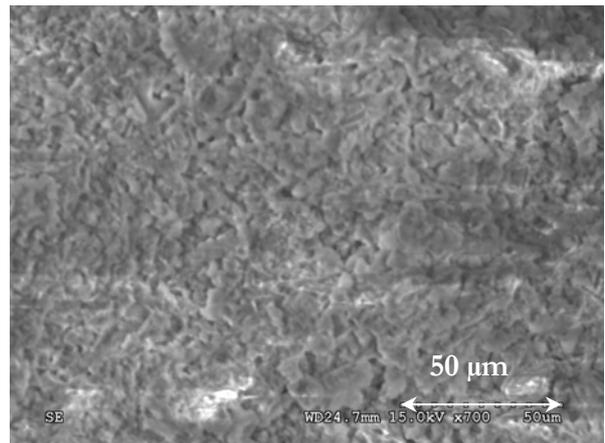


Figure 211 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité ciment + 4 % latex ac3b

La structure du composite à base de latex ac1b est moins compacte que celle à base de latex ac3b. Nous observons en effet, des hétérogénéités dans la masse. Parallèlement les modules d'élasticités dynamiques à 28 jours sont plus importants avec le latex ac1b qu'avec le latex ac3b. De plus, la microstructure observée semble assez différente de celle examinée avec les latex non ultrafiltrés. Il convient cependant de rester prudent quant à l'interprétation.

Les propriétés à la rupture ont également été déterminées (figures 212 à 215).

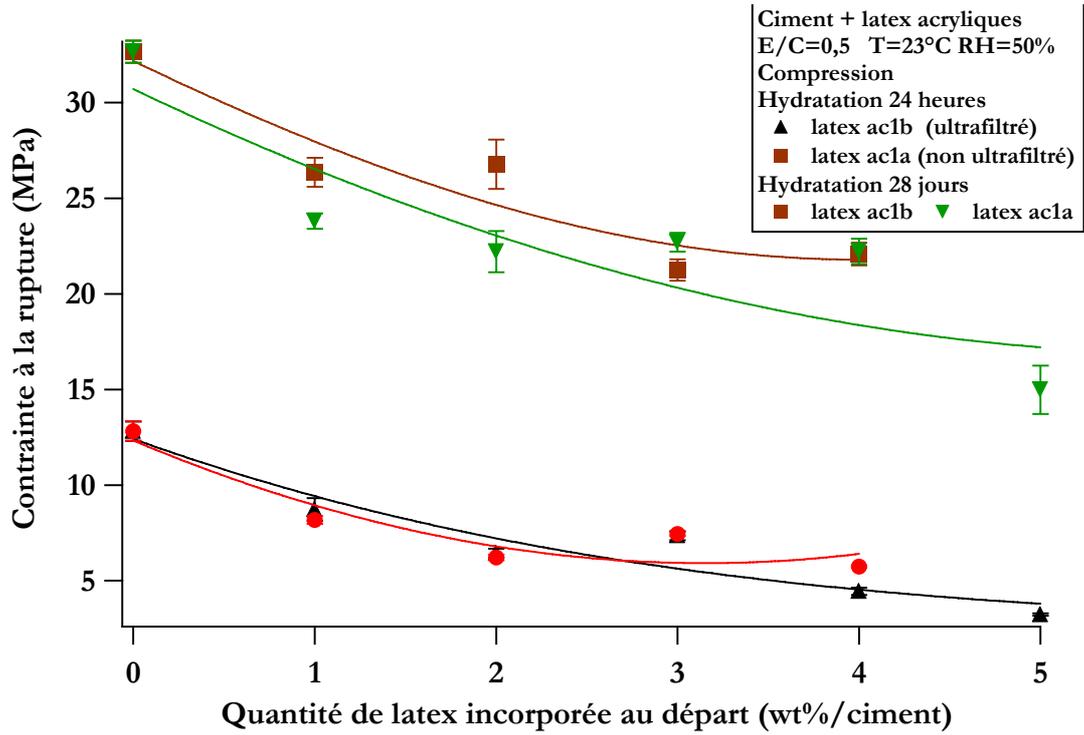


Figure 212 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

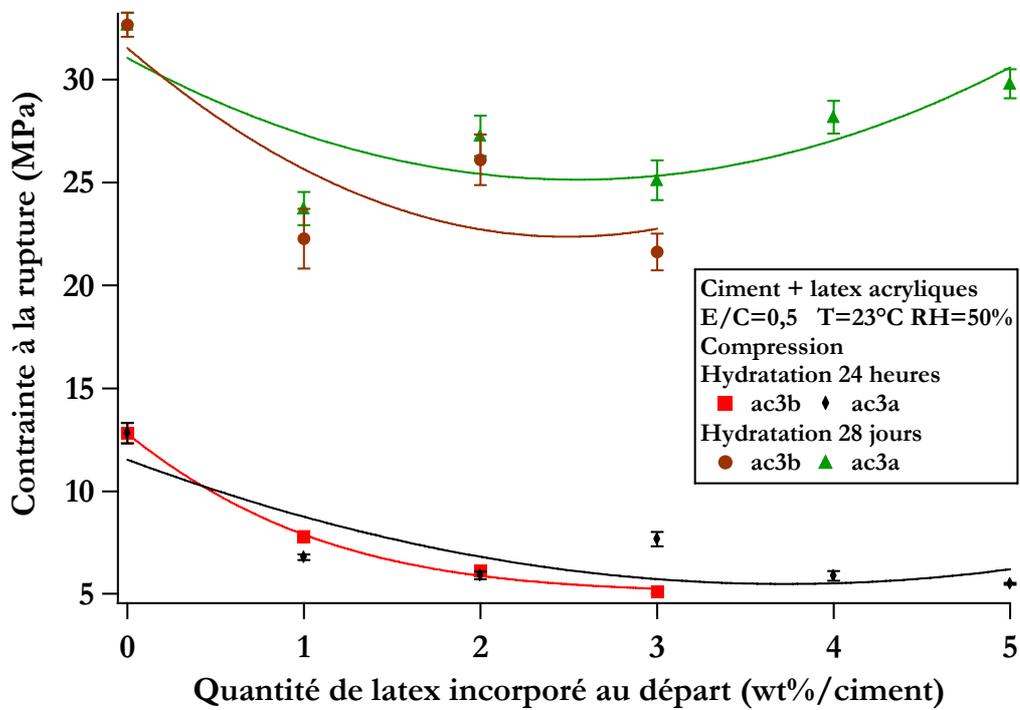


Figure 213 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

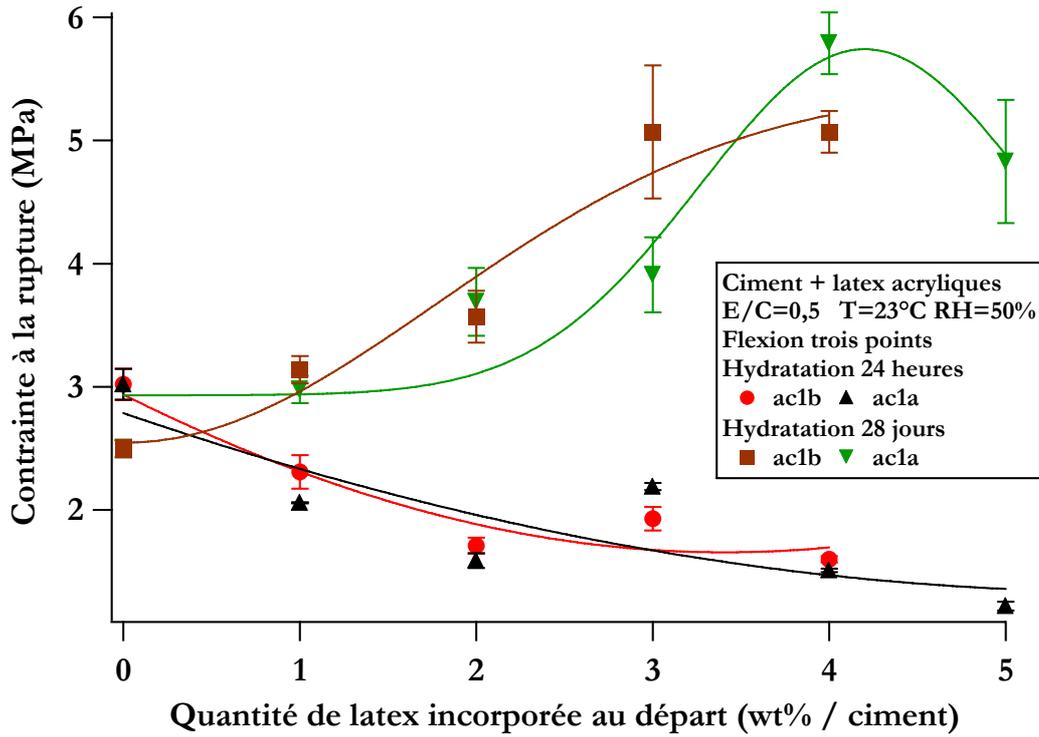


Figure 214 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

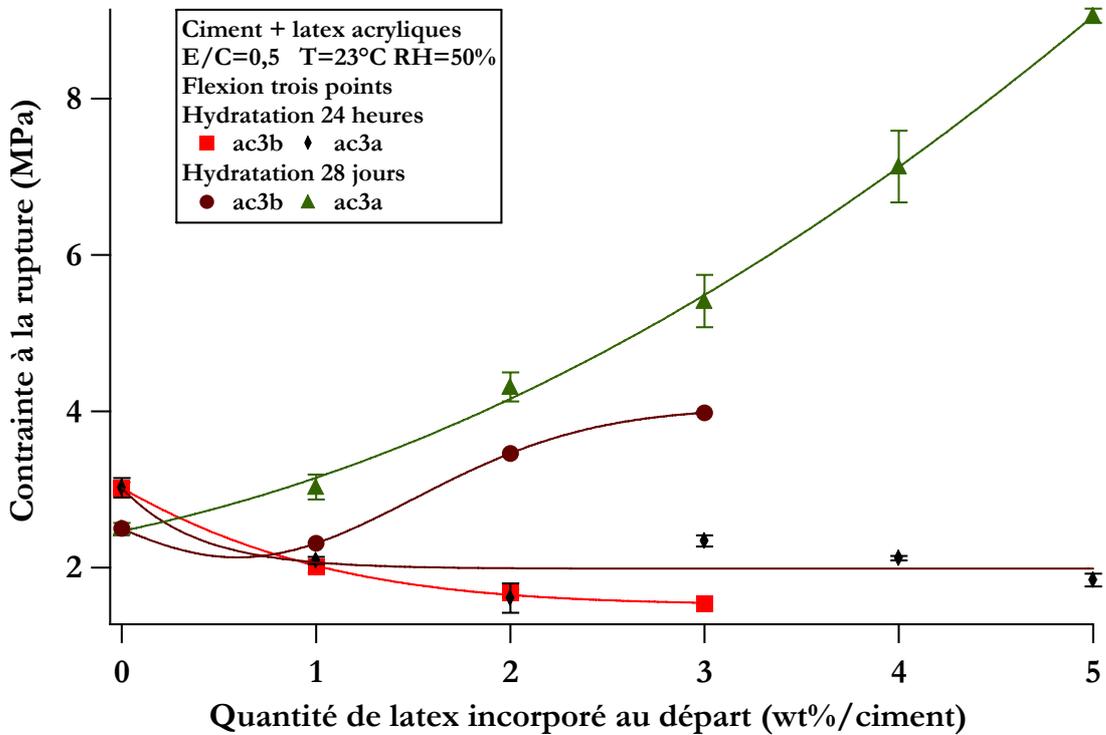


Figure 215 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points du composite ciment/latex acryliques en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Les propriétés à la rupture des composites ciment/latex acrylique ultrafiltrés sont relativement similaires à celles observées pour les composites ciment/latex acryliques non ultrafiltrés. Nous pouvons donc en conclure que les molécules hydrosolubles ont peu d'influence sur les propriétés à la rupture des composites ciment/latex.

Comme précédemment, nous observons les hétérogénéités présentes dans le matériau (figures 216 à 217).

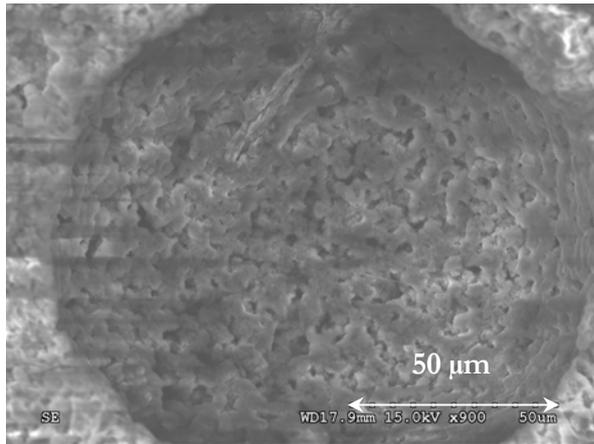


Figure 216 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac1b. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

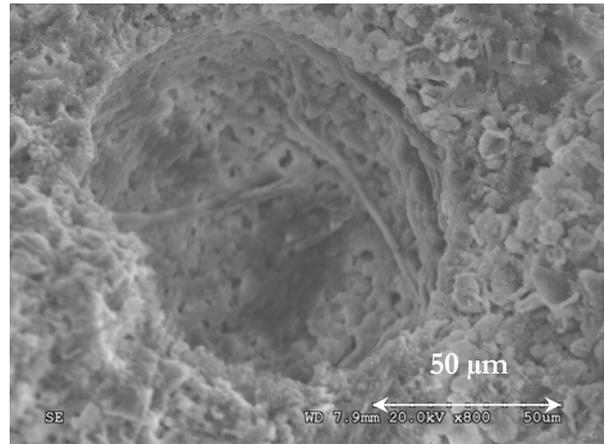


Figure 217 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment+ 1% latex ac3b. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

Ces images sont assez similaires à celles observées pour les latex acryliques non ultrafiltrés.

Nous avons voulu connaître l'influence de latex commerciaux couramment utilisés dans le domaine des mortiers sur les propriétés mécaniques de la pâte durcie.

5.4.4 Influence des latex EVA et SA

Des échantillons durcis ont été réalisés avec les latex EVA et SA. Après 24 heures d'hydratation, les échantillons à forte quantité de latex (15 et 20%) paraissent plus humides que les autres formulations. Ils ne présentent cependant pas une bonne adhésion pour le métal puisque le démoulage est facile.

L'influence des latex EVA et SA sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie a été déterminée (figure 218).

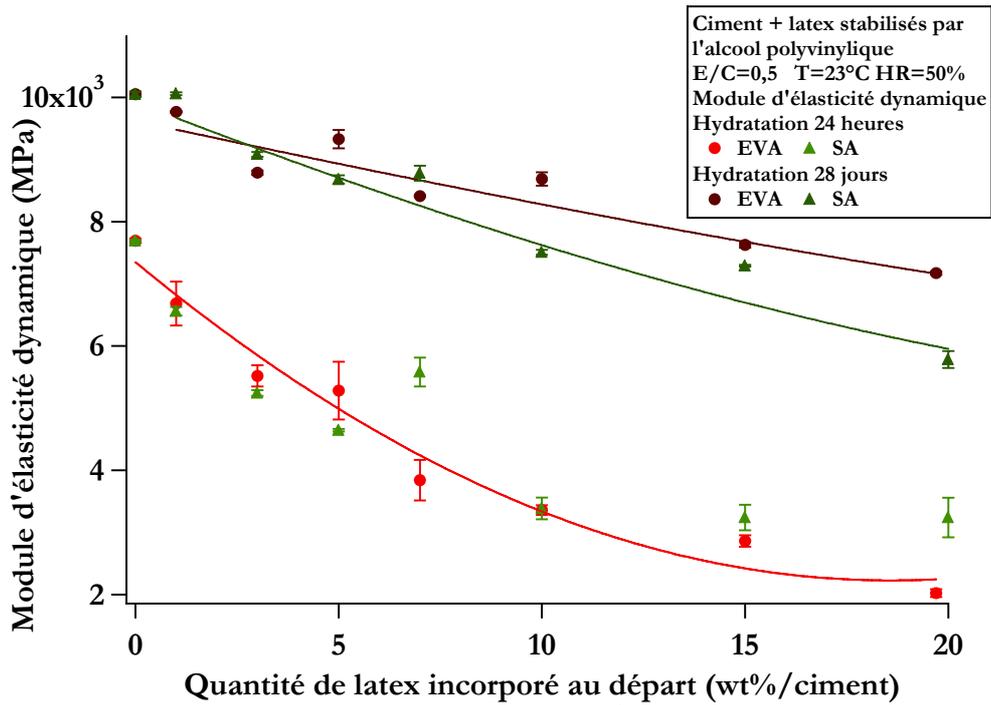


Figure 218: Evolution du module d'élasticité dynamique du composite ciment/latex EVA et SA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

Comme pour les latex précédents, nous observons que le module d'élasticité diminue, à 24 heures et à 28 jours d'hydratation, lorsque la quantité de latex augmente. Par ailleurs, il apparaît peu de différences entre les modules générés en présence de latex EVA et ceux observés avec le latex SA.

La comparaison de l'évolution des modules avec celle observée pour les latex précédents montre que, bien que quatre fois plus de latex ait été introduite dans ces formulation, le module mesuré à 20 wt% de latex EVA et SA est similaire à celui mesuré à 5 wt% avec les autres latex.

Pour aller plus loin sur ce point, la microstructure des latex est observée par microscopie électronique à balayage à 28 jours d'hydratation (figures 219 et 220).

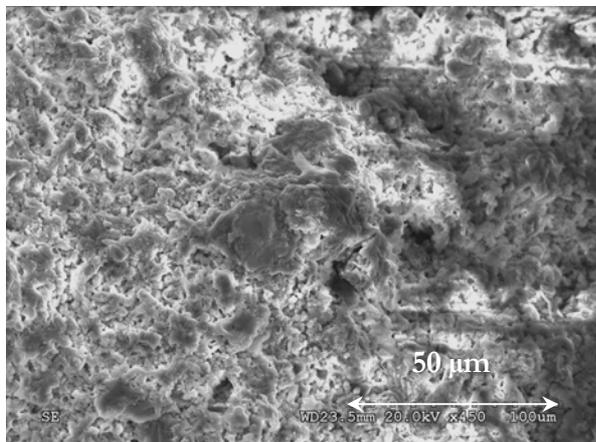


Figure 219 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 20% latex EVA

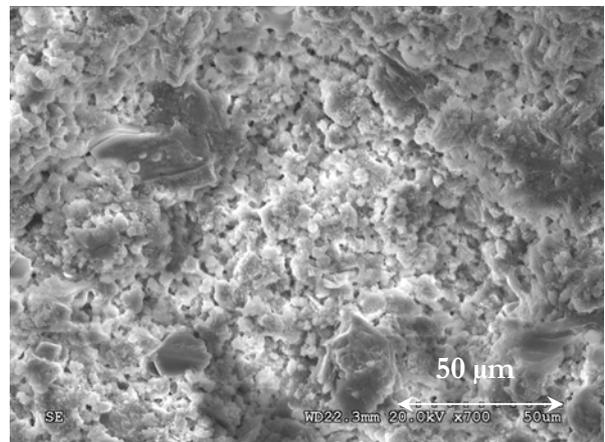


Figure 220 : Image en microscopie électronique à balayage du composite ciment + 20% latex SA

La vue d'ensemble des pâtes est très compacte. Elle est parsemée d'inclusions de portlandite. Peu de différences significatives sont visibles. Mise à part la microstructure des composites ciment/latex acryliques ultrafiltrés. Cette vue d'ensemble est relativement proche de celle observée avec les autres latex. A ce stade, nous ne pouvons pas aller loin sur l'interprétation.

Les propriétés à la rupture ont également été déterminées (figures 221 et 222).

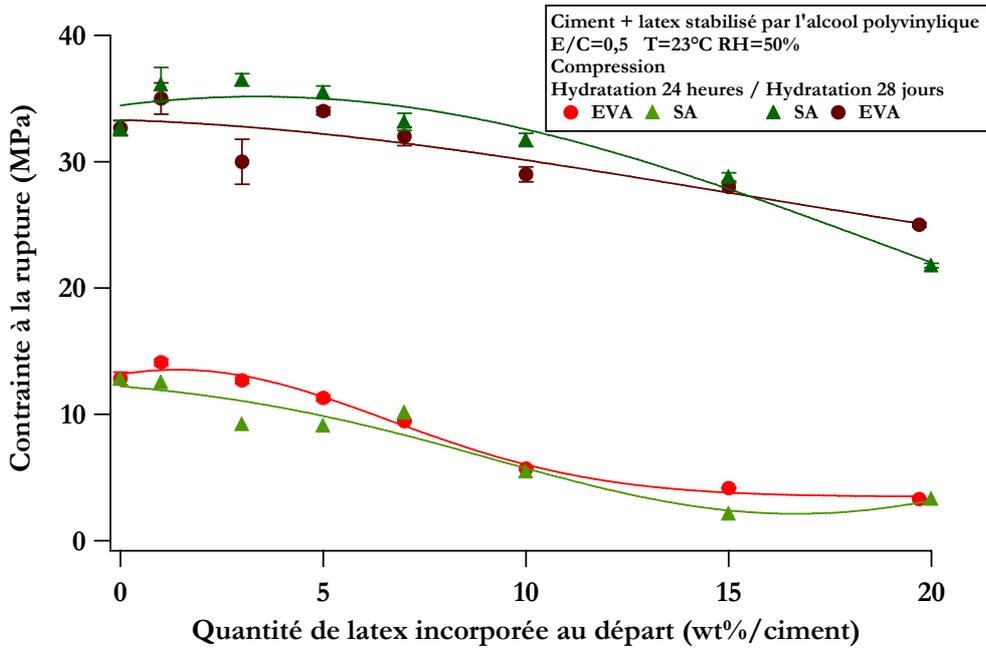


Figure 221 : Evolution de la contrainte à rupture en compression du composite ciment/latex EVA et SA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

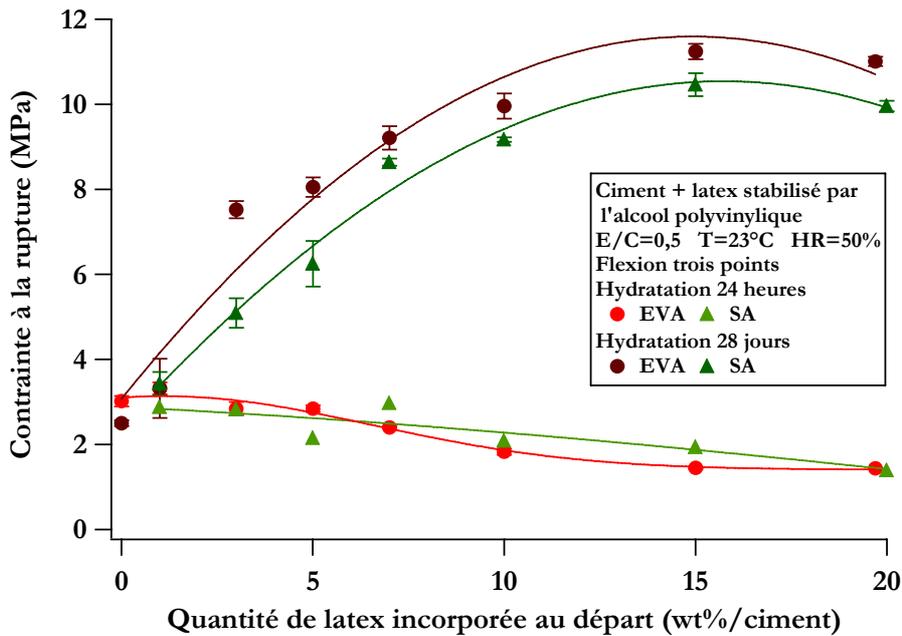


Figure 222 : Evolution de la contrainte à rupture en flexion trois points du composite ciment/latex EVA et SA en fonction de la quantité de latex incorporée au départ

D'une manière générale, les évolutions observées en présence des deux latex sont relativement similaires. Les tendances que nous avons observées avec les autres latex se retrouvent : une diminution des contraintes à la rupture en compression à 24 heures et à 28 jours d'hydratation, une diminution de la contrainte à la rupture en flexion trois point à 24 heures d'hydratation et une augmentation de cette même contrainte à la rupture à 28 jours d'hydratation. Nous pensons donc que ces caractéristiques sont dues comme pour les autres latex, respectivement, au ramollissement du composite ciment/latex, à l'augmentation de la porosité due au retard d'hydratation puis à la diminution de la porosité due au latex.

Nous avons également observé les hétérogénéités présentes dans le matériau par microscopie électronique à balayage (figures 223 à 226).

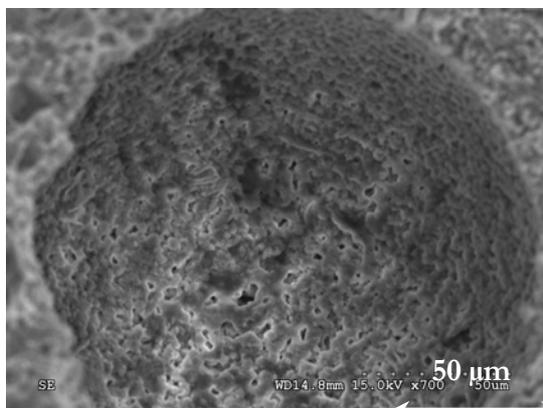


Figure 223 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment + 5% latex EVA. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

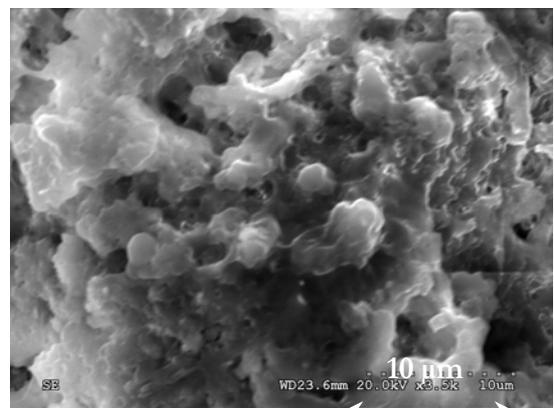


Figure 224 : Image en microscopie électronique des particules de latex dans le composite ciment + 20% latex EVA

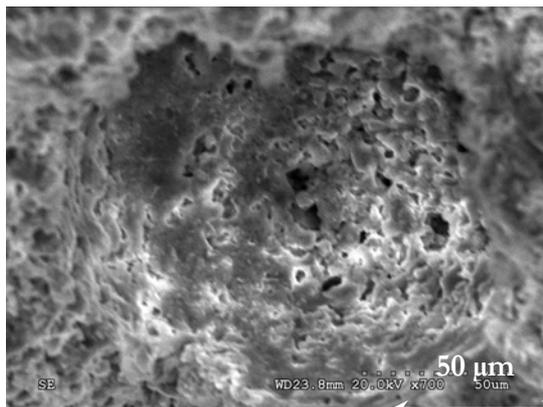


Figure 225 : Image en microscopie électronique à balayage d'une hétérogénéité du composite ciment + 5% latex SA. Cette hétérogénéité est l'empreinte d'une bulle d'air emprisonnée dans la pâte lors du malaxage.

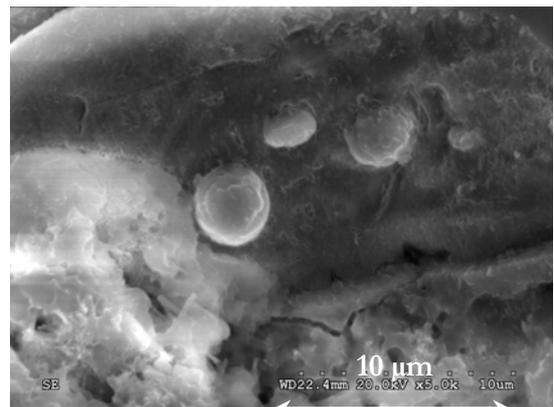


Figure 226 : Image en microscopie électronique des particules de latex dans le composite ciment + 3% latex SA

Lorsque nous nous sommes placés à l'échelle des hétérogénéités, il a été possible d'observer les particules de latex.

Cette observation est importante puisqu'elle nous permet de remarquer que le latex n'a pas filmifié. Au contraire, dans le composite ciment/latex EVA, nous remarquons des floccs dans la matrice cimentaire. Dans le composite ciment/latex SA, nous observons distinctement des particules de latex posées à la surface d'un cristal de portlandite. Cette image nous donne une information sur la faible affinité du latex pour la portlandite. En effet, une forte affinité aurait conduit à un amas plus important.

Nous pouvons relier ces observations aux images AFM et en microscopie optique faites avec ces latex. En effet, ces images montraient la floculation du latex en présence de la solution interstitielle du ciment.

Cette floculation et la taille importante des latex peuvent être à l'origine d'un mélange moins intime du ciment et du latex. Il est possible que cette particularité permette d'expliquer les modules d'élasticité dynamiques plus faibles avec ces gros latex qu'avec les latex plus petits.

Pour résumer, nous avons observé que les modules d'élasticité des composites ciment/latex suivent le même comportement général. En effet, l'ajout de latex semble diminuer les valeurs des modules d'élasticité dynamique suivant une loi de mélange. Deux exceptions se démarquent tout de même : les latex EVA et SA. Dans ce cas, la diminution des modules d'élasticité dynamique est moins importante que celle observée avec les autres latex dans les mêmes proportions. Il est possible que cette différence soit due à un mélange moins intime du ciment et du latex liée à la formation de floccs dans la matrice cimentaire.

Concernant les propriétés à la rupture en flexion trois points, il semblerait à 24 heures d'hydratation que l'effet retard des latex domine. Nous avons, en effet, observé pour l'ensemble des formulations une diminution de la contrainte à la rupture en flexion à 24 heures d'hydratation. Il semble que malgré la présence de latex, le degré d'hydratation plus faible à 24 heures des composites ciment/latex laisse une porosité plus grande que dans la pâte sans latex.

A l'inverse, 28 jours d'hydratation, une augmentation de la contrainte à la rupture est observée pour toutes les formulations. Dans ce cas, il semble que le latex comble la porosité du composite ciment/latex qui devient plus élevée que celle du ciment pur.

Pour les propriétés à la rupture en compression, une diminution des contraintes est observée pour l'ensemble des formulations à 24 heures et à 28 jours d'hydratation. Il semble dans ce cas que le ramollissement du matériau (observé par la diminution des modules d'élasticité dynamique) conduise à des déformations plus grandes pour une contrainte donnée.

L'essentiel

L'incidence de l'interaction ciment/latex sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la pâte fraîche et durcie a été étudiée.

Pour la pâte fraîche, deux types d'expériences ont été mises en oeuvre : la mesure du seuil d'écoulement et celle de la thixotropie. Le seuil d'écoulement donne une information sur la solidité de la structure mésoscopique de la pâte et sa maniabilité tandis que la thixotropie donne une information sur l'écart à l'équilibre de la pâte et sa capacité d'adaptation au cisaillement.

Pour la pâte durcie, trois types d'expériences ont été réalisées : la mesure du module d'élasticité dynamique et les contraintes à la rupture en flexion trois points et en compression. Le module d'élasticité dynamique donne une information sur la rigidité du matériau lorsqu'il est soumis à une charge dynamique tandis que les contraintes à la rupture permettent de connaître la contrainte critique que peut supporter le matériau lorsqu'il est soumis à une sollicitation quasi-statique en compression et en flexion trois points.

Nous avons montré dans la pâte fraîche que d'une manière générale les latex, à l'exception du latex EVA, augmentent le seuil d'écoulement de la pâte. Nous avons attribué cet effet à la formation de chélates entre le latex et le ciment. Les latex influent également sur la thixotropie. Nous avons montré toutes les fois où nous avons pu mesurer cette thixotropie, que la présence de latex diminue la thixotropie et donc augmente la dynamique de réorganisation du réseau de contact.

Pour la pâte durcie, l'ajout de latex diminue les valeurs des modules d'élasticité dynamique. Nous avons attribué cette diminution à une évolution en loi de mélange du module d'élasticité dynamique. Concernant les propriétés à la rupture en flexion trois points, une diminution de la contrainte est observée pour l'ensemble des formulations à 24 heures d'hydratation. Ce phénomène est semble-t-il lié au retard d'hydratation à 24 heures qui laisserait une plus grande porosité dans le matériau. A l'inverse, cette même contrainte augmente à 28 jours d'hydratation puisque dans ce cas le latex comble la porosité du composite.

Pour l'ensemble des formulations, une diminution de la contrainte à la rupture en compression est observée à 24 heures et à 28 jours d'hydratation. Celle-ci est vraisemblablement due au ramollissement du matériau qui lui confère une plus grande déformabilité.

Conclusions générales
et perspectives,
bibliographie,
annexes,
index



SE

WD22

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, notre objectif a été de déterminer les paramètres moléculaires du latex (fonctions carboxylates et sulfates dans le système de stabilisation et molécules hydrosolubles) qui influent sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques du composite ciment/polymère.

Concernant l'hydratation

Dans le chapitre 3, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur l'hydratation du ciment. La présence de charges dans le système de stabilisation et les molécules hydrosolubles sont les deux paramètres qui ont l'influence la plus marquée sur l'hydratation du ciment. Pour ce qui concerne les charges dans le système de stabilisation, leur influence sur le retard d'hydratation est directement fonction du degré de recouvrement du ciment par le latex. Concernant les molécules hydrosolubles présentes dans les latex acryliques, une forte influence accélératrice est observée sur l'hydratation. Cette influence est proportionnelle à la quantité de latex introduite dans le composite ciment/latex.

En partant de ces observations, nous avons cherché à déterminer, dans le chapitre 4, le type d'interaction latex/ciment mis en jeu et le mode d'action des latex. Nous avons mis en évidence une complexation des polymères présents dans le système de stabilisation avec les ions calcium de la solution interstitielle et ceux présents dans la couche condensée à la surface des grains de ciment. Une complexation des polymères présents à la surface des particules de latex a également été constatée. La formation de liaisons iono-covalentes a été observée par spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, lorsque le système de stabilisation contient des charges, la complexation observée est plus importante qu'en l'absence de charge. De plus, les molécules hydrosolubles présentes dans les latex acryliques ont une action inhibitrice sur le retard d'hydratation généré par les charges du système de stabilisation. Cet effet a été attribué à la présence de fonctions sulfates dans les hydrosolubles. Ces différentes observations nous permettent de constater que le retard d'hydratation n'est pas lié à l'influence d'un paramètre moléculaire particulier mais à une conjonction des actions de plusieurs de ces paramètres.

Ces différentes interactions polymère/calcium semblent influencer sur l'évolution du degré d'hydratation des composites ciment/latex. Nous avons, en effet, observé pour l'ensemble des latex une modification de la cinétique d'hydratation du ciment en présence de latex. Pour les latex EVA/VeOVA, non chargé, la diminution de la concentration en calcium de la solution interstitielle et l'empoisonnement des sites de surface du ciment et des germes rallonge la durée de la période de germination. Une fois la germination terminée, la vitesse de croissance des hydrates est augmentée par rapport à celle du ciment pur. Cette modification induit un changement du mode de croissance des hydrates.

Par ailleurs, au début de la période d'accélération, une diminution du degré d'hydratation du composite par rapport au ciment pur est observée. Cette tendance s'inverse à la fin de la période d'accélération puisque le degré d'hydratation des composites ciment/latex EVA/VeOVa devient supérieur à celui du ciment pur.

Le latex EVA/VeOVa chargé agit également sur la période de germination et la période de croissance. Cependant, la présence de fonctions carboxylates semble avoir une influence plus importante sur la période de croissance. L'action retardatrice du latex semble due à une compétition entre une diminution du degré d'hydratation et l'accélération de la vitesse de croissance des hydrates.

Pour les latex acryliques non ultrafiltrés, l'influence observée est très différente de celle des latex ultrafiltrés. Ainsi, les molécules hydrosolubles présentes dans ce latex semblent avoir une influence inhibitrice sur l'interaction latex/ciment et l'adsorption du latex sur le ciment. De plus, leur absence engendre un retard d'hydratation très supérieur à celui observé en leur présence. Ces latex ont une influence sur la période d'accélération et sur le degré d'hydratation.

Pour les latex acryliques ultrafiltrés, l'influence observée sur le degré d'hydratation est similaire à celle du latex EVA/VeOVa chargé. En effet, l'action retardatrice du latex semble également due à une compétition entre une diminution du degré d'hydratation et l'accélération de la vitesse de croissance des hydrates.

Pour les latex EVA et SA, deux comportements très différents sont observés. Le latex EVA influe peu sur la période de germination mais par contre agit sur la période de croissance des hydrates en augmentant sa durée. Parallèlement, ce latex diminue le degré d'hydratation. A l'inverse, le latex SA augmente la durée des périodes de germination et de croissance. Son action est similaire à celle des latex acryliques ultrafiltrés et EVA/VeOVa chargé.

Concernant la rhéologie

Dans le chapitre 5, nous avons déterminé l'incidence de ces interactions sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des pâtes fraîches et durcies. *Les conclusions marquantes de cette thèse sont que les fortes disparités observées sur l'hydratation du ciment ne se retrouvent pas sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du composites ciment/latex.*

Lors de la préparation des échantillons adjuvantés de latex, nous avons observé que la présence de latex entraîne une amélioration de la cohésion de la pâte. De ce fait, celle-ci devient plus maniable du point de vue du chantier. Cependant, cette observation, subjective, s'accompagne de modifications des propriétés rhéologiques de la pâte.

En effet, d'une manière générale, l'ensemble des latex (sauf EVA) est à l'origine d'une augmentation du seuil d'écoulement. Cette augmentation a été attribuée à un renforcement de la structure mésoscopique du ciment en présence de latex.

Par ailleurs, une diminution de la thixotropie de la pâte est observée pour tous les latex. Il semble donc que le latex augmente la dynamique du système. L'association de ces deux comportements est contre-intuitive. Elle nous permet de noter que, d'un point de vue rhéologique, la « maniabilité mesurée » ne correspond pas à ce que nous envisagions avant le début de cette étude.

Concernant les propriétés mécaniques

D'une manière générale, à 24 heures et à 28 jours d'hydratation, en présence de latex, une diminution du module d'élasticité dynamique est observée. L'hypothèse retenue pour expliquer ce comportement est que le module d'élasticité dynamique obéit à une loi de mélange d'un corps dur (le ciment) dans un corps mou (le latex).

Par ailleurs, le latex diminue la contrainte à la rupture en compression à 24 heures et à 28 jours d'hydratation. Ce phénomène semble dû à une augmentation de la malléabilité du système. D'un autre côté, une diminution de la contrainte à la rupture en flexion trois points, à 24 heures d'hydratation, est un des effets attribuable au retard d'hydratation. A l'inverse, une augmentation de cette même contrainte, à 28 jours d'hydratation, est systématiquement observée en présence de latex. Nous avons attribué cette augmentation à une diminution de la porosité du composite due à la présence du latex dans les pores du ciment. Cette augmentation – qui va de paire avec une meilleure résistance à la fissuration- est d'ailleurs l'un des effets majeurs recherchés lors de l'incorporation de latex à un mortier.

Ainsi, au jeune âge, l'effet retard prédomine tandis qu'à l'âge mûr, une faible sensibilité aux paramètres moléculaires du latex est observée.

De nombreuses perspectives sont envisageables pour ce travail. En effet, la suite logique des expériences faites dans le chapitre 4 est la détermination du produit de solubilité du C-S-H, en présence de latex, à l'aide des activités des ions calcium, H_2SiO_4 et H^+ . L'utilisation du logiciel PHREEQC sera nécessaire pour calculer ces produits de solubilités compte tenu de la force ionique importante du milieu. Ce produit de solubilité devra être comparé au produit des activités lorsque la solution est sursaturée par rapport au C-S-H. Il sera ainsi possible de savoir comment le latex influe sur ce paramètre et s'il se forme des C-S-H de stoechiométrie différente de ceux rencontrés dans les pâtes de ciment pures.

De plus, l'ensemble des expériences a été réalisé avec un ciment sans C_3A . Or, il est fort probable que ce dernier aura une forte influence sur les phénomènes exposés ici.

Par ailleurs, pour rester dans l'esprit du CEReM, une complexification des systèmes étudiés est à envisager. En effet, les mortiers contiennent de nombreux adjuvants organiques.

Les éthers de cellulose font partie de ces adjuvants. Une thèse a déjà été menée sur ce thème dans le cadre du CEReM par Jérémie Pourchez (2006).

Il serait intéressant d'étudier, les systèmes ternaires éthers de cellulose/latex/phase minérale. Quelques essais ont déjà été réalisés dans ce sens mais les résultats restent très insuffisants pour pouvoir tirer des conclusions fiables.

Pour terminer, il serait intéressant de synthétiser quelques latex afin de s'affranchir des clauses de confidentialités imposées par le travail au sein du consortium de manière connaître leur composition exacte. Ainsi, le travail de caractérisation des latex et la détermination du type d'interaction ciment/latex en seraient énormément facilités.

Bibliographie

1. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, ed. n. edition. 1998: Thomas telford publishing.
2. P. Barret and D. Bertrandie, *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and β - Ca_2SiO_4* . J. Chim. Phys., 1986. **86**(765).
3. D. Damidot and A. Nonat, *hydration and setting of cements*, ed. E.F. Spon. 1992, London.
4. M. Michaux, E.B. Nelson, and B. Vidick, *Well cementing*, ed. S.e. services. 1990, Houston.
5. F. Tzschichholz, H.J. Herrmann, and H. Zanni, *Reaction-diffusion model for the hydration and setting of cement*. The american physical society-Physical review E, 1996. **53**(3): p. 2629-2637.
6. C. jolicoeur and M.-A. Simard, *Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts*. Cement and concrete composites, 1998. **20**: p. 87-101.
7. R. Rixom and N. Mailvaganam, *Chemical admixtures for concrete*. 3rd ed. 1999: E & FN Spon. 322.
8. X. Zhang, et al., *Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**: p. 2600-2604.
9. M. Regourd, *l'hydratation du ciment Portland dans le bétons hydraulique : connaissance et pratique*. Vol. chap. 11. 1982: Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées.
10. C.Vernet and G.Cadoret, *Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours dans Les bétons à hautes performances* Vol. chap. 6. 1992: Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
11. S. Pascal, *Etude du comportement thermomécanique de composites mortier-polymère*. 2002, Ecole centrale Paris.
12. F. Merlin, et al., *Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactant and latex particles on cement hydrates*. J. Colloid Interface Sci., 2005. **281**.
13. D. Damidot, A. Nonat, and P. Barret, *Kinetics of tricalcium silicate hydration in dilute suspensions by microcalorimetric measurements*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(11): p. 3319-3322.
14. D. Damidot, *Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspension diluées par microcalorimétrie isotherme*. 1990, Université de Bourgogne: Dijon.
15. X. Lecoq, *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction*. 1993, Université de Bourgogne: Dijon.
16. Y. Klur, *Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés*. 1996, Université Paris 6: Paris.
17. A. Nonat, et al., *Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements*. Solid state ionics, 1997. **101-103**: p. 923-230.
18. S. Garraud-Gauffinet, *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques*. 1998, Université de Bourgogne.
19. L. Nachbaur, et al., *Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration* Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **202**(2): p. 261-268.
20. L. Ben-Dor, C. Heitner-Wirguin, and H. Diab, *The effect of ionic polymers on the hydration of C_3S* . cement and concrete research, 1985. **15**: p. 681-686.
21. H. Minard, *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C_3S , C_3A , sulfates, alcalins*. 2003, Université de Bourgogne: Dijon.
22. H. Terrisse-Viallis, A. Nonat, and J.C. Petit, *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*. Journal of colloid and interface science, 2001. **244**: p. 58-65.
23. L. Nachbaur, et al., *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*. cement and concrete research, 2001. **31**: p. 183-192.
24. H. Viallis-Terrisse, *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins*. 2000, Université de Bourgogne: Dijon.

25. E. Henderson and J.E. Bailey, *Sheet-like structure of calcium silicate hydrates*. J. Mater. Sci, 1988. **23**: p. 501-508.
26. H. F. W. Taylor, J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**: p. 464-467.
27. H. F. W. Taylor, Adv. Cement-Based Mater, 1993. **1**: p. 38-46.
28. I. G. Richardson, cement and concrete research, 1999. **29**: p. 1131-1147.
29. I. G. Richardson and G. W. Groves, cement and concrete research, 1992. **22**: p. 1001-1010.
30. P. Colombet, et al., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials, part II*. Nord. concr. res., ed. Springer-Verlag. Vol. 154. 1998, Berlin. 189-198.
31. F. Merlin, et al., *Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3308-3315.
32. D. Viehland, et al., *Mesostructure of calcium silicate hydrate(CSH) gels in Portland cement paste: Short-range ordering, Nanocrystallinity, and Local Compositional Order*". J. Am. Ceram. Soc., 1996. **79**: p. 1731-1744.
33. I. Pointeau, *Etude mécanistique et modélisation de la rétention de radionucléides par les CSH des ciments*. 2000, Université Reims-Champagne-Ardennes.
34. M. Yang, C.M. Neubauer, and H.M. Jennings, *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions*. Advanced Cement Based Materials, 1997. **5**: p. 1-7.
35. H. Terasse-Viallis, A. Nonat, and J.C. Petit, *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*. Journal of colloid and interface science, 2001. **244**: p. 58-65.
36. A Delville, *Hydration and setting of cements*. A. Nonat, J.C. Mutin ed. 1992, London: E&F Spon. 253.
37. S.P. Jiang, J.C. Mutin, and A. Nonat, *studies on the mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. I. The fundamental processes involved during cement setting*. cement and concrete research, 1995. **25**: p. 779-789.
38. S.P. Jiang, J.C. Mutin, and A. Nonat, *Studies on the mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process*. cement and concrete research, 1996. **26**: p. 491-500.
39. H. Justnes, *Rheology of cement binders, state of the art*, in *Sintef report*. 2003, Sintef report.
40. F.W. Locher, W. Richartz, and S. and Sprung, *Setting of Cement—Part I: Reaction and Development of Structure*. Zement-Kalk-Gips INTERN., 1976. **29**(10): p. 435 - 442.
41. J. Bensted, *Hydration of portland cement*. World Cement 1991. **22**(88): p. 27-32.
42. A. Boumiz, *Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge*. 1995, Université Paris 7.
43. C. Saugrain née Frambourg, *Etude de la coalescence des latex par les techniques fluorimétriques*. 1995, université Pierre et Marie Curie: Paris. p. 171.
44. J.L Keddie, *Film formation of latex*. Materials Science and Engineering, 1997. **21**: p. 101-170.
45. S.T. Eckersley and A. Rudin, *Mechanism of film formation from polymer latexes*. Journal of Coatings Technology, 1990. **62**(780): p. 89-100.
46. H.W. Talen and P.F. Hover, *zu raschtrocknenden, nicht nachklebenden und resistenten*. Deutsche Farben Z, 1959. **13**: p. 50-55.
47. J.G. Brodnyan and T. Konen, *Experimental study of the mechanism of film formation*. Journal of Applied Polymer Science, 1964. **8**: p. 687-697.
48. H.Kast, *Aspects of Film Formation with Emulsion Copolymers*. Makromol. Chem., 1985. **Suppl. 10/11**: p. 447-461.
49. EMO (european mortar industry organisation), www.euromortar.com. 2006.
50. K. Sandin, *Mortar for masonry and rendering choice and application*, Building issues, 1995. **7**(3).
51. AFNOR, *norme européenne n°EN 12004* disponible sur www.afnor.fr.
52. AFNOR, *norme européenne n°EN 1348* disponible sur www.afnor.fr.

53. AFNOR, *norme européenne n°EN998-1*. disponible sur www.afnor.fr.
54. AFNOR, *norme européenne n°EN 1346*. disponible sur www.afnor.fr
55. AFNOR, *norme européenne n°EN 1324*. disponible sur www.afnor.fr
56. AFNOR, *norme européenne n°EN 12003*. disponible sur www.afnor.fr
57. AFNOR, *norme européenne n°EN 1308*. disponible sur www.afnor.fr
58. AFNOR, *norme européenne n°EN 12002*. disponible sur www.afnor.fr
59. AFNOR, *norme européenne n°EN 1323*. disponible sur www.afnor.fr
60. AFNOR, *norme européenne n°EN 13813*. disponible sur www.afnor.fr
61. CSTB, *Certificats CSTBat-Enduits monocouches d'imperméabilisation-Règlement technique (CSTBat R T 18/02)*. 1998: Champs sur marne. p. 14.
62. L. H. Baekland, *US patent n° 939.966*. 1909.
63. M.E. Varegyas, *French patent n° 436.061*. 1911.
64. L. Cresson, *British patent n° 191474*. 1923.
65. V. Lefebure, *British patent n° 217279*. 1924.
66. S.H. Kirkpatrick, *British patent n° 242345*. 1925.
67. S. Chandra and Y. Ohama, *Polymers in concrete*, ed. B. Raton. 1994: CRC Press. 204.
68. H. Warson and C.A. Finch, *Applications of synthetic resin latices*, ed. J.W. sons. Vol. 3. 2001. 1149-1221.
69. V.R. Riley and I. Razl, *Composites*. 1974. 27.
70. M. Salomon and C. Majcherczyk, *Les mortiers à base de polymères sous forme d'émulsion*. Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics, 1991. **492**: p. 26-35.
71. C. E. Marmoto Gomes, O. Pellegrino Ferreira, and M.R. Fernandes, *Influence of Vinyl acetate-Versatic Vinyl ester Copolymer on the Microstructural Characteristics of Cement Pastes*. Materials Research, 2005. **8**(1): p. 51-56.
72. Z. Su, J.M.J.M. Bijen, and J.A. Larby, *Influence of polymer modification on the hydration of portland cement*. cement and concrete research, 1991. **21**: p. 535-544.
73. Japan synthetic rubber KK, *Japanese patent application n°54956*. 1985.
74. R.D.E. Eash and H.H. Shafer, *Reactions of polymer latexes with Portland cement concrete*. Transp. Res. Rec., Polymer concr., 1975. **542**: p. 1-8.
75. Y. Ohama, *Concrete admixtures handbook*. Polymer-modified mortars and concretes, ed. Ramachandran. Vol. 7. 1984, New Jersey: Noyes. 337-429.
76. E. Sakai and J. Sugita, *Composite mechanism of polymer modified cement*. cement and concrete research, 1995. **25**(1): p. 127-135.
77. Z. Su, *Microstructure of polymer cement concrete*, ed. D.u. press. 1995. 174.
78. Y. Ohama, *Polymer-base admixtures*. cement and concrete composites, 1998. **20**: p. 189-212.
79. H.B. Wagner and D.G. Grenley, *Interphase effects in polymer modified hydraulic cements*. Journal of Applied Polymer Science, 1978. **22**: p. 813-822.
80. S. Chandra and P. Flodin, *Interaction of polymers and organic admixtures on portland cement hydration*. cement and concrete research, 1987. **17**: p. 875-890.
81. J.A. Larby and J.M.J.M. Bijen, *Interaction of polymers with Portland cement during hydration: a study of the chemistry of pore solution of polymer-modified cement systems*. cement and concrete research, 1990. **20**: p. 139-147.
82. I. Janotka, et al., *Behavior of Ca(OH)₂ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion*. cement and concrete research, 1996. **26**(11): p. 1727-1735.
83. Denise Antunes Da Silva, *Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland*. 2001, Universidade federal de Santa Catarina: Florianópolis.
84. S. Zeng, N.R. Short, and C.L. Page, *Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement*. Advances in Cement research, 1996. **8**(29): p. 1-9.

85. S. Hanehara and K. Yamada, *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology*. cement and concrete research, 1999. **29**: p. 1159-1165.
86. D.A. Silva, H.R. Roman, and P.J.P. Gleize. *Influncia dos polimeros MHEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland*. in *Congresso brasileiro de cimento*. 1999. Sao Paulo.
87. F. Vallée, *Durabilité des composites polymères/ciment : application au cas des enduits minces sur isolants*, in *Institut polytechnique de Grenoble*. 1999: Grenoble. p. 200.
88. L. Nicoleau, *Interactions physico-chimique entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation*, in *Université de Bourgogne*. 2004: Dijon.
89. A. Nonat. *Hydratation et prise des liants hydrauliques. Définition et concepts*. in *Ecole thématique CNRS-ATILH: Physique, chimie et mécanique des matériaux cimentaires*. 2003. La Colle-sur-Loup.
90. A. Dimmig-Osburg, *New model for the formation of the microstructure of polymer-modified mortar*. BFT, 2005. **10**: p. 27-36.
91. Ciment Calcia, Hors série Calcia infos,, 2001.
92. H. Lombois-Burger, *Malaxage et comportement rhéologique des pâtes granulaires en présence de polymère : application à l'extrusion de formulations cimentaires*. 2003, Université Paris 6: Paris.
93. F. Farcas and P. Touzé, *La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments*. Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 2001. **230**: p. 77-88.
94. J. Bensted. *Application of infrared spectroscopy to cement hydration*. in *Society of chemical industry construction materials group and institute of materials meeting on techniques for characterization of cement hydration, society of chemical industry*. 1994. London.
95. X.F. Gao, et al., *Analysis of the infrared spectrum and microstructure of hardened cement paste* Cement and Concrete Research, 1999. **29**(6): p. 805-812.
96. C.M. Gilmore, G.W. Poehlein, and F.J. Schork, *Modeling poly(vinyl alcohol)-stabilized vinyl acetate emulsion polymerization. I. Theory*. Journal of applied polymer science, 1993. **48**: p. 1449-1460.
97. resolution performance products, *general principles of emulsion polymerisation VeoVa™ monomers*. product bulletin, 2002. **2**.
98. C. Eduardo Marmorato Gomes, O. Pellegrino Ferreira, and M. Roberto Fernandes, *Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes*. materials research, 2005. **8**(1): p. 51-56.
99. G. van der Velden and J. Beulen, *300-MHz 1H NMR and 25-MHz 13C NMR Investigations of Sequence Distributions in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers*. Macromolecules 1982. **15**: p. 1071-1075.
100. G. S. Magallanes González, et al., *Characterization of poly(vinyl alcohol) during the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996. **34**(5): p. 849 - 862.
101. S. Krimm, C.Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra of high polymers. V. Polyvinyl alcohol*. journal of Polymer Science, 1956. **22**: p. 227-247.
102. Y. Zhao and M. Urban, *Phase separation and surfactant stratification in Styrene/n-butyl acrylate copolymer and latex blend film. 17. A spectroscopic study*. macromolecules, 2000. **33**: p. 2184-2191.
103. J. Luis de la fuente, M. Fernandez-Garcia, and E. Lopez Madruga, *Characterization and thermal properties of poly (n-butyl acrylate-g-styrene) graft copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**: p. 783-789.
104. Q. Wang, et al., *Ultrasonic initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate*. Polym. Int., 2001. **50**: p. 1252-1259.
105. A. Nonat. *Early Hydration of cement, Experimental methods and mechanisms*. in *Cerem joint meeting*. 2005. Paris.

106. P. Barret and D. Bertrandie, *Importance of the liquid to solid weight ratio in the powdered solid-liquid reactions, Example drawn from cement constituent hydration*. Solid state ionics, 1997. **101-103**: p. 359-365.
107. J. Bensted and P. Barnes, *structure and performance of cements*, ed. S. press. 2002. p656.
108. A. Tagnit-Hamou. <http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci712/chap6-modifi.ppt>. 2006 [cited.
109. F. Knut Hansen and E. Matijevic, *Heterocoagulation*. J.C.S Faraday I, 1980. **76**, p. 1240-1262
110. I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part 1 solids*. Journal of the American Chemical Society, 1916. **38**: p. 2221-95.
111. S. gauffinet, E. Finot, and A. Nonat. *Experimental study and simulation of C-S-H nucleation and growth*. in *Second RILEM workshop on hydration and setting*. 1997. Dijon.
112. S. Garrault-Gauffinet and A. Nonat, *Experimental investigation of calcim silicate hydrate (C-S-H) nucleation*. journal of crystal growth, 1999. **200**: p. 565-574.
113. W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*, ed. W.-i.s.o.t.a. monographs. 1996.
114. D.Z. Gunes, et al., *Flocculation, deflocculation, and ions migration in latex suspensions*. Journal of colloid and interface science, 2005. **286**: p. 564-572.
115. A. Ikegami and N. Imai, *Precipitation of polyelectrolytes by salts*. Journal of Polymer Science, 1962. **56**: p. 133-152.
116. I. Sabbagh, M. Delsanti, and P. Lesueur, *Ionic distribution and polymer conformation, near phase separation, in sodium polyacrylate/divalent cations mixtures: small angle X-ray and neutron scattering*. The European Physical Journal B - Condensed Matter 1999. **12**: p. 253-260.
117. S. A.Rodger, et al., *The microstructure of macrodefect-free cement with different ...* Ibid, 1985. **20**: p. 2853.
118. S.A. Rodger, et al., *High strength cement pastes part 2 reactions during setting*. Journal of materials science, 1985. **20**: p. 2853-2860.
119. F. Young, *Transp. Res. Rec., Polymer concr.*, 1976. **564**(1).
120. K. Burger, *Coordination chemistry, experimental methods*, ed. E.L. Butterworths. 1973, England.
121. A.K. Schindler and K.J. Folliard, *Heat of Hydration Models for Cementitious Materials*. ACI materials journal technical paper, 2005. **102** p. 24-33.
122. A.K. Schindler, *Prediction of concrete setting*. available on eng.auburn.edu 2003.
123. A. Comotti, R. Simonutti, and P. Sozzani, *Morphology of the polyvinyl alcohol-poly(vinyl acetate) copolymer in macrodefect-free composites: a ¹³C magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance and ¹H spin-diffusing study*. journal of materials science, 1997. **32**: p. 4237-4245.
124. D.A. Silva and P.J.M. Monteiro, *Analysis of C3A hydration using soft X-rays transmission microscopy: effect of EVA copolymer*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**: p. 2026-2032.
125. D.A. Silva and P.J.M. Monteiro, *ESEM analysis of polymeric film in EVA-modified cement paste*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**: p. 2047-2050.
126. D.A. Silva, H.R. Roman, and P.J.P. Gleize, *Evidence of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement*. Cement and concrete research, 2005. **32**: p. 1383-1390.
127. J. Rottstegge, et al., *Solid state NMR and LVSEM studies on the hardening of latex modified tile mortar systems*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**: p. 223-2243.
128. C.E.M. Gomes and O.P. Ferreira, *Analyses of microstructural properties of VA/VeOVA compolymer modified cement pastes*. Polimeros: ciência e tecnologia, 2005. **15**(3): p. 193-198.
129. J.A. Larbi and J.M.J.M. Bijen, *Interaction of polymers with Portland cement during hydration: a study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems*. Cement and concrete research, 1989. **20**: p. 139-147.
130. B. Magny, et al., *Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically polyelectrolytes*. Langmuir, 1994. **10**: p. 3180-3187.

131. D. Platel, *Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment.*, in *Ecole supérieure de Physique Chimie Industrielle*, 2005: Paris.
132. K.M Atkins, R.N. Edmonds, and A.J. Majumdar, *The hydration of portland cements with added polymer dispersions*. Journal of materials science, 1991. **26**: p. 2372-2378.
133. I. Teoreanu and G. Guslicov, *Portland cements ground with surfactants*. Advances in cement research, 1999. **11**(1): p. 43-51.
134. S. Melis, et al., *A model for the coagulation of polyvinyl acetate particles in emulsion*. Chemical engineering science, 1999. **55**: p. 3101-3111.
135. P.F.G. Banfill. *The rheology of fresh cement and concrete - A review*. in *11th international cement chemistry congress*. 2003. Durban.
136. A. Griesser, *Cement-superplasticizer interactions at ambient temperature*, in *Swiss Federal Institute of Technology*. 2002. p. p41.
137. J. Meadows, et al., *Manipulation of the stability and redispersability of polyelectrolyte-coated latex particles in various electrolyte solutions*. journal of colloid and interface science, 1992. **148**(1): p. 160-166.
138. A. Neville and P-C Aitcin, *high performance concrete-an overview*. materials and structures/matériaux et constructions, 1998. **31**(206): p. 111-117.
139. G.H. Tattersall. *components of workability and rheological measurements on mortars and fresh concrete*. in *8th international congress on the chemistry of cement*. 1986. Rio de Janeiro.
140. M. Donelli, *Optimierung der Betonkonsistenz*. swiss federal institute of technology, ed. d.o.c. engineering, 2001, zurich suisse. 81.
141. J.M. Nichols and Y.Z. TOTOEV. *Experimental determination of the dynamic modulus of elasticity of masonry units*. in *15th ACMSM*. . 1997. Melbourne.
142. D. D. L. Chung, *Use of polymers for cement-based structural materials*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(9): p. 2973 - 2978.
143. R. Flatt, et al. *Cement model powder for superplasticizer properties studies*. in *11th international congress on the chemistry of cement (ICCC) 'cement contribution to the development in the 21st century'*. 2003. Durban, South Africa.
144. A. Kauppi, K. M. Andersson, and L. Bergström, *Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique*. Cement and concrete research, 2005. **35**: p. 133-140.
145. G. Pacchioni and P.S. Bagus, *Adsorption on ordered surfaces of ionic solids and thin films, (Adsorption and reaction of CO and CO₂ at the surface and defect sites of MgO and NiO)*. Vol. 33. 1993. p180-191.

Annexes

1.1	Récapitulatif des techniques utilisées	182
1.2	Modes opératoires	183
1.2.1	Chromatographie ionique	183
1.2.2	Conductimétrie.....	184
1.2.3	Compression.....	188
1.2.4	Flexion trois points	189
1.2.5	Microscopie à force atomique (AFM).....	185
1.2.6	Microcalorimétrie isotherme	185
1.2.7	Microscopie optique.....	186
1.2.8	Module d'élasticité dynamique.....	186
1.2.9	Pseudo isothermes d'adsorption	187
1.2.10	Rhéologie.....	190
1.2.11	RMN ^1H	192
1.2.12	Spectroscopie infrarouge.....	192
1.3	Quelques résultats complémentaires	193
1.3.1	L'oxyde de magnésium, un système modèle pour le ciment.....	193

1.1 Récapitulatif des techniques utilisées

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les modes opératoires utilisés au cours de cette thèse. Afin de montrer la pertinence des choix qui ont été réalisés en matière de technique de caractérisation, nous avons donc voulu présenter les principes de ces techniques, le type de résultats obtenus ainsi que l'exploitation réalisée et les limites des méthodes utilisées. Leurs caractéristiques sont recensées dans le tableau 40. Par ailleurs, afin de contrôler le maximum de paramètres, toutes les expériences sont réalisées avec de l'eau très pure de type milli-Q.

Techniques	Caractérisation	Echelle	Information trouvée
Conductimétrie	Influence du latex sur la réaction d'hydratation	Macroscopique	<ul style="list-style-type: none"> • Etude temporelle de l'évolution de la conductivité du système • Temps de précipitation de la portlandite
Microcalorimétrie isotherme			<ul style="list-style-type: none"> • Temps du maximum du pic de chaleur • chaleur d'hydratation
Chromatographie ionique	Concentrations ioniques en solution	Moléculaire	<ul style="list-style-type: none"> • Concentrations en K^+, Na^+ et Ca^{2+}, • Quantité d'espèces complexantes
Spectroscopie infrarouge	Groupement chimique de liaisons existantes et des liaisons formées		Signature chimique de la vibration et de la rotation des liaisons constituant les latex et le composite latex/ciment
Rhéologie	Propriétés mécaniques en écoulement	Macroscopique	<ul style="list-style-type: none"> • Seuil d'écoulement • viscosité plastique du composite frais
Microscopie à force atomique (AFM)	Visualisation de la structure des films de latex formés	Mésoscopique	Image en microscopie à force atomique du latex filmifié
Isotherme d'adsorption	Affinité du latex pour le ciment		Quantité de latex adsorbée sur le ciment en fonction de la quantité de latex en équilibre avec le ciment
Microscopie optique	Visualisation de la structure d'une goutte de latex	Mésoscopique	Image en microscopie optique du latex en solution (pour les latex d'au moins $1 \mu m$ de diamètre)
Résistance en flexion trois points	Propriétés mécaniques du composite latex/ciment	Macroscopique	Contrainte à rupture en flexion du composite durci
Résistance en compression			Contrainte à rupture en compression du composite durci
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Visualisation de la structure du composite latex/ciment durci	Mésoscopique	Image en microscopie électronique à balayage du composite durci

Tableau 44 : Récapitulatif des techniques utilisées

1.2 Modes opératoires

1.2.1 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique de séparation extrêmement puissante. Elle permet en effet de déterminer les concentrations de certains ions présents en solution en fonction du type et de la sensibilité de la colonne. C'est une technique au principe simple qui lorsqu'elle est couplée à des détecteurs performants est la technique la plus sensible existant actuellement pour doser des ions dans un mélange. Le principe de la chromatographie ionique est basé sur un échange d'ions sur résine (figure 227). Les ions sont entraînés par une phase mobile et séparés par l'action de la phase stationnaire.

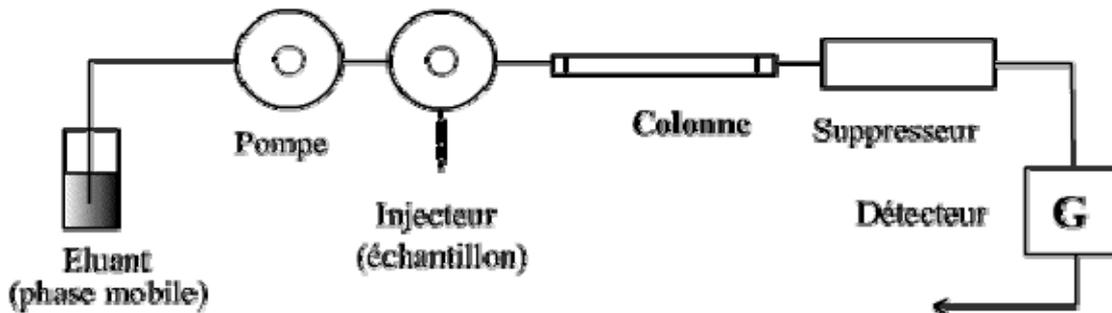


Figure 227 : Schéma du principe de la chromatographie ionique

Ce fluide circule dans un milieu poreux qui va ralentir les ions composants la substance. Selon les interactions existant entre chaque ion, le fluide et le milieu poreux, les ions seront entraînés plus ou moins vite. Les ions constituant la substance sont ainsi séparés en fonction de leur charge. Le premier ion à arriver devant le détecteur est le plus mobile, c'est à dire le plus petit. Ainsi, les si la colonne et l'éluant sont bien adaptés, les ions doublement chargés sont élués beaucoup plus tard que des ions monochargés. La détection des ions se fait par dosage conductimétrique en utilisant l'équation suivante :

$$\chi = 1000 \sum_{i=1}^n |Z_i| \lambda_i C_i \quad \mu\text{S.cm}^{-1}$$

Avec Z_i : charge de l'ion i

λ_i : conductivité équivalente limite de l'ion i ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) à la température de travail

C_i : concentration de l'ion i (mol.L^{-1})

Les mesures sont réalisées avec un chromatomètre METRHOM BASIC 792. Cet appareil utilise une colonne METROSEP C2250 de 250*4 mm contenant des particules de 7 μm de diamètre. Cette colonne est sensible aux cations potassium K^+ , sodium Na^+ et calcium Ca^{2+} . Les expériences sont réalisées à un débit de 1 mL/min dans de l'acide nitrique (HNO_3) à 3 mmol/L.

Les expériences réalisées consistent à déterminer la concentration en cations présents dans le milieu cimentaire.

Les mesures sont effectuées sur la solution cimentaire pure puis sur la solution cimentaire filtrée dans laquelle a été rajouté le latex. Le latex présent dans ces solutions est filtré lors de l'injection dans l'appareil à l'aide d'un filtre-seringue

De cette manière, en comparant la quantité d'ions présents dans les deux solutions, il est possible de déterminer par dosage retour la concentration d'espèces complexées dans le milieu.

1.2.2 Conductimétrie

Lors de l'hydratation du ciment les concentrations ioniques évoluent. Un montage conductimétrique mesure les variations de la conductance électrique G de la solution. Cette grandeur représente l'aptitude de la solution à conduire le courant électrique. La conductivité σ d'une solution donnée dépend simultanément de la concentration en espèce ionique, de la mobilité de ces ions et de la température (tableau 45).

Anions	conductivité ionique équivalente λ_i^0 (S.cm ² /équivalent)	Cations	conductivité ionique équivalente λ_i^0 (S.cm ² /équivalent)
OH ⁻	198	H ⁺	350
Cl ⁻	76	Na ⁺	50
SO ₄ ²⁻	80	K ⁺	74
CH ₃ COO ⁻	40,9	Ca ²⁺	60

Tableau 45 : Valeurs des conductivités ioniques équivalentes des ions présents dans la solution interstitielle du ciment

En solution diluée, la conductivité (S.cm⁻¹), la conductivité résulte directement de la loi de Kohlrauch avec σ la conductivité (S/cm-1), λ_i^0 la conductivité ionique équivalente (S.cm²/équivalent) et C_i la concentration (équivalent.L⁻¹).

$$\sigma = \frac{\sum \lambda_i^0 C_i}{1000} \text{ (Loi de Kohlrauch)}$$

Les mesures couplées de conductimétrie et de pHmétrie sont réalisées dans une cellule à double enveloppe thermostatée à 25°C. Ainsi, la réaction d'hydratation est régulée thermiquement. La suspension de ciment est continûment agitée à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique.

Deux électrodes annulaires en acier inoxydable, intégrées à la paroi interne de la cellule sont reliées à un conductimètre (Radiometer CDM210) pour permettre la mesure de la conductivité (figure 228). Un étalonnage est effectué à l'aide d'une solution de KCl 0,1 mol.L⁻¹ (soit $\sigma=12,88$ mS.cm⁻¹ à 25°C).

100 mL de liquide d'hydratation sont préparés et introduits dans la cellule. Lorsque la température est stable l'acquisition est lancée et 5g de ciment sont ajoutés. Le rapport massique liquide d'hydratation sur solide noté L/S est de 20. Le liquide d'hydratation employé est de l'eau Millipore additionnée de chaux [Ca(OH)₂]=20 mmol.L⁻¹

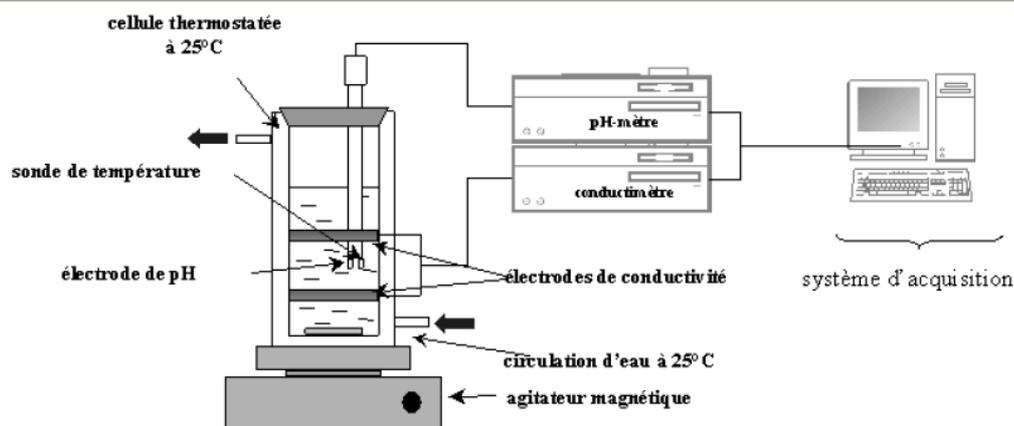


Figure 228 : Représentation schématique du dispositif de mesure de la conductivité lors de l'hydratation de la pâte cimentaire

Ce couplage pHmétrie et conductimétrie représente un outil remarquable pour obtenir une vue globale du mécanisme d'hydratation du ciment. En particulier, il permet :

- d'évaluer le retard d'hydratation d'une formulation en se basant sur la précipitation massive de la portlandite (pic de conductivité)
- de comparer pour différentes formulations, l'influence de l'adjuvant sur la germination du C-S-H (durée de la période initiale de faible activité) et la croissance du C-S-H (pente de la courbe conductimétrique).
- de calculer l'évolution des ions hydroxydes en solution grâce à un suivi pHmétrique.

La majorité des expériences a été menée à l'école des mines de St Etienne par Jérémie Pourchez.

1.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Des films de latex d'une épaisseur de 75 μm ont été réalisés au tire-film sur des lames de microscopes. Après un séchage de 24 heures à 25°C, les films formés sont observés à l'AFM. L'AFM utilisé est un Digital instruments dimension TM 3100.

1.2.4 Microcalorimétrie isotherme

Les expériences de microcalorimétrie isotherme sont réalisées à 25°C sur un microcalorimètre Setaram CS 32 micro DSC III. Afin d'assurer la reproductibilité des expériences, les formulations sont préparées à partir de 4 g de ciment. Le mélange des différents constituants a lieu hors du microcalorimètre. La durée de préparation de l'échantillon hors du microcalorimètre est mesurée et utilisée dans la détermination du temps d'hydratation de l'échantillon. Les formulations ainsi préparées sont placées à l'aide d'une seringue dans un creuset en verre, lui-même introduit dans le microcalorimètre. La masse moyenne de pâte introduite dans le creuset est égale à 0,5 g.

L'eau est utilisée comme référence pour l'ensemble des mesures. Elle est placée dans un creuset en verre de même masse que celui utilisé pour contenir la formulation. La masse d'eau est déterminée de façon à obtenir une capacité calorifique similaire à celle du composite ciment/latex.

Pour commencer l'acquisition des résultats, l'enceinte thermostatée est ouverte pour y placer la formulation et la référence. Ainsi, au début de l'expérience l'enceinte n'est pas à l'équilibre. C'est pourquoi, la première heure d'expérience est inexploitable.

1.2.5 Microscopie optique

Pour les latex de diamètre supérieur au micron, des observations sont possibles au microscope optique. Pour cela, une goutte de latex est placée entre deux lames de microscope puis observée. Le microscope utilisé est un Leica DMIRE2. Le grossissement $\times 100$ est utilisé (observation sur goutte d'huile).

1.2.6 Module d'élasticité dynamique

Le module d'élasticité dynamique est un indicateur de la rigidité du matériau. Il sert à évaluer la résistance du matériau aux ruptures dynamiques (i.e qui sont dues à des charges discontinues et de multiples fissures).

Le module d'élasticité dynamique est mesuré sur des éprouvettes prismatiques de $25 \times 25 \times 285$ mm. Trois répliqués de chaque formulation sont testés. Chaque répliquat est testé à 24 h et 28 jours d'hydratation. Les éprouvettes sont pesées avant chaque essai et remises en salle de stockage à $23^\circ\text{C} / 50\%$ HR à la fin des essais. La détermination du module d'élasticité dynamique est réalisée sur un banc d'essai ZEUS Computer Systems type ZRM 001 (figure 229).

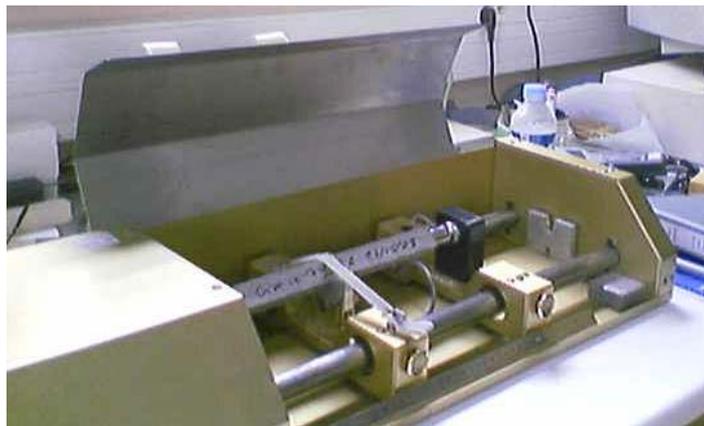


Figure 229 : Banc de mesure des modules d'élasticité dynamique

Cet appareil permet de mesurer la fréquence fondamentale de résonance d'un échantillon soumis à un spectre sonore composé d'ondes longitudinales.

La fréquence de résonance f_r du matériau est directement liée au module d'élasticité dynamique par l'équation:

$$\tilde{E} = 4l^2 \cdot f_r^2 \cdot \rho \cdot 10^{-6}$$

Avec l : la longueur de l'éprouvette en m,
 ρ : la masse volumique de l'échantillon ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$),
 f_r : la fréquence de résonance.

En fait, d'après la norme, cette formule est réservée aux éprouvettes prismatiques de forme "standard", c'est-à-dire celles dont les dimensions vérifient $l = 3c$ ou $l = 4c$ (c =côté)

Pour les éprouvettes de forme quelconque, la norme propose :

$$\tilde{E} = \left(1 + \frac{\pi^2 \nu^2 I}{\ell^2 S}\right) 4l^2 \cdot f_r^2 \cdot \rho \cdot 10^{-6}$$

où ν est le coefficient de Poisson du matériau, S la section droite et I l'inertie de la section par rapport à l'axe neutre. Bien que ν soit inconnu, on peut évaluer la correction dans notre cas sachant que ν peut varier entre 0,1 (caoutchouc) et 0,3 (béton haute performance). Ainsi, si on prend $\nu = 0,2$:

$$\frac{\pi^2 \nu^2 I}{\ell^2 S} = \frac{\pi^2 \nu^2 c^4}{12 \ell^2 c^2} = \frac{\pi^2 \cdot 0,2^2 \cdot (25 \cdot 10^{-3})^2}{12 \cdot (285 \cdot 10^{-3})^2} \approx 2,53 \cdot 10^{-4} \ll 1$$

On peut donc se contenter de la formule utilisée par l'appareil.

1.2.7 Pseudo isothermes d'adsorption

Les pseudo-isothermes d'adsorption sont réalisées par la méthode des restes. Celle-ci consiste à déterminer de manière indirecte de la quantité de latex adsorbée sur le ciment. Pour se faire, le mélange latex/ciment/eau est placé à l'équilibre à température constante durant quarante cinq minutes. Il est ensuite centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse Eppendorf centrifuge 5804 R à 1000 rpm pendant 15 minutes de manière à faire sédimenter le ciment mais pas le latex.

Le surnageant recueilli contient l'eau libre et le latex non adsorbé sur le ciment. Ce dernier est dosé par carbone organique total (COT) avec un analyseur TOC-5000A Shimadzu avec autosampler ASI-5000A (figure 230). Le dosage est réalisé au laboratoire de recherche sur la réactivité des solides à Dijon.



Figure 230 : Appareil pour le dosage du carbone organique total (COT)

1.2.8 Résistance en compression

Les essais de compression et de flexion trois points sont réalisés sur des éprouvettes mesurant 4 * 4 * 16 cm au moyen d'une presse multifonctions MTS Systems, munie d'un capteur de force de 20 ou 100 kN selon l'essai (figure 231). La traverse descend à une vitesse fixe et applique une force verticale continue sur le socle de l'échantillon, qui vient à son tour solliciter ce dernier en compression (figure 231).



Figure 231 : Presse utilisée pour la détermination des propriétés à rupture des éprouvettes



Figure 232 : Géométrie utilisée pour la détermination des propriétés en compression

La résistance et le module de compression sont déterminés sur les demi-prismes récupérés après l'essai de flexion (figure 232). La surface d'appui support/éprouvette étant connue, le logiciel détermine directement la contrainte σ'_m et le module E_c en fonction des données d'acquisition (force F'_m et déplacement ϵ'_m à la rupture) :

$$\boxed{\sigma'_m = F'_m / S} \text{ et } \boxed{E_c = \sigma'_m / \epsilon'_m}$$

1.2.9 Résistance en flexion trois points

La flexion trois points est un essai destructif. Les essais sont réalisés sur la même presse que la compression mais avec une géométrie différente (figure 233).



Figure 233: Géométrie utilisée pour le détermination des propriétés en flexion trois points

Cet essai permet d'évaluer la résistance à la traction par flexion des éprouvettes, c'est-à-dire la contrainte à la rupture. Le ciment est beaucoup plus fragile en traction qu'en compression, c'est la raison pour laquelle la partie tendue (inférieure) est fissurée en premier. La rupture est initiée par une fissure principale initialement activée par un défaut d'homogénéité du matériau, et qui s'y propage sous l'effet de l'augmentation de la charge.

Nous détaillons le calcul de la résistance à la flexion. Considérons que l'échantillon est en flexion pure (trois points) (figure 234).

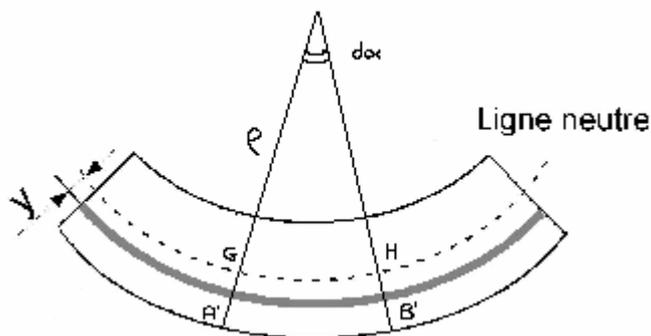


Figure 234 : poutre en flexion

La déformation du petit élément A'B' (situé à la distance y de la ligne neutre) par rapport à sa position d'équilibre AB (=GH sur la ligne neutre) est:

$$\varepsilon = \frac{A'B' - AB}{AB}$$

La différence d'angle est petite car la courbure est faible on peut écrire

$$\varepsilon = \frac{(\rho + y)d\alpha - \rho d\alpha}{\rho d\alpha} = \frac{y}{\rho}$$

La loi de Hooke nous donne la contrainte associée à cette déformation :

$$\sigma = \frac{Ey}{\rho}$$

La section subit l'effort normal : $\int_s \frac{Ey}{\rho} dS$

Or elle est en équilibre, donc le moment statique sera : $\int_s y dS = 0$

Le centre de gravité étant donc sur le plan moyen, le moment fléchissant équilibre le moment de l'effort normal :

$$M = \int_s \sigma y dS = \frac{E}{\rho} \int_s y^2 dS = \frac{E}{\rho} I = EI \frac{\varepsilon}{y} = \frac{\sigma I}{y}$$

D'où la répartition de contrainte :

$$\sigma = \frac{My}{I}$$

Pour une poutre sollicitée en flexion 3 points par une force F on trouve le moment maximal :

$$M = Fl/4$$

Par ailleurs, l'inertie de la section droite d'une éprouvette prismatique de dimensions t, w, l est :

$$bt^3/12$$

Enfin si on suppose que la rupture se produira sur le bord de l'éprouvette (y maximal soit y= t/2) on obtient la contrainte à la rupture en MPa :

$$\sigma_m = \frac{Fmlt}{8I} \quad (F_m \text{ en N})$$

Application numérique : l = 160mm, t = 40mm.

Dans ce cas, I = 2,13 · 10⁷ m⁴ et $\sigma_m = 2,3438 \cdot 10^3 F_m$. Ceci redonne les valeurs obtenues par le logiciel.

Avec σ_m on trouve le module de traction par flexion :

$$\boxed{E_f = \sigma_m / \varepsilon_m}$$

Les forces appliquées en flexion 3 points sont jusqu'à 3 fois inférieures à celles de la compression, c'est la raison pour laquelle le capteur de 20kN est utilisé pour une meilleure précision. A chaque type d'essai correspond une *méthode* du logiciel fixant :

- les données obligatoires nécessaires aux calculs
- l'algorithme utilisé
- la forme de présentation des résultats

Les dimensions de l'éprouvette sont, par défaut, fixées pour cette méthode : l= 160mm, t= 40mm, w= 40mm. En cas de retrait important, les dimensions ont cependant été corrigées individuellement

1.2.10 Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment sont mesurées sur un rhéomètre TA de type AR 1000 (figure 235). C'est un rhéomètre à contrainte imposée.

Il permet d'adapter une géométrie hélicoïdale qui permet d'homogénéiser la pâte de ciment tout au long des mesures (figure 236). Le diamètre intérieur de la cellule est égal à 20 mm et sa hauteur est égale à 50 mm.



Bain thermostaté à eau pour thermostatier l'échantillon

Géométrie du rhéomètre

Enceinte thermostatée contenant l'échantillon à tester

Figure 235 : Rhéomètre AR100

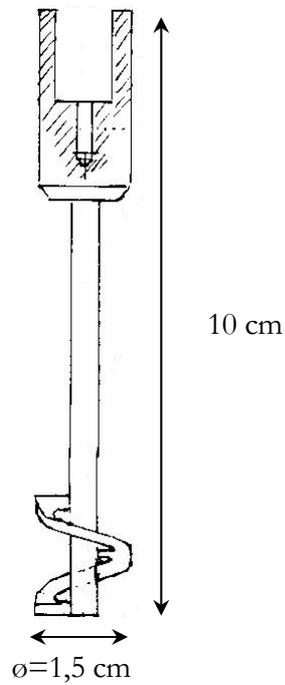


Figure 236 : Géométrie hélicoïdale utilisée avec le rhéomètre AR 1000

Avant chaque série de mesure, le rhéomètre est étalonné avec deux fluides newtoniens étalons de viscosité 4,5 et 12 640 centpoises.

L'ensemble des formulations est préparé de la même façon. Les échantillons sont préparés à partir de 15 g de ciment. Ils sont d'abord mélangés hors du rhéomètre pendant une minute à l'aide d'un mélangeur à translation alternative. Ils sont ensuite été pré-cisailés dans le rhéomètre à une contrainte constante (de 40 à 60 Pa selon les familles de latex) pendant une minute afin de leur conférer la même histoire rhéologique. Ils sont ensuite mis au repos pendant une minute afin de relaxer les contraintes générées durant le pré-cisaillement.

1.2.11 RMN ^1H

Les latex sont caractérisés par RMN ^1H à l'école supérieure de chimie de Paris. Le solvant utilisé pour la RMN ^1H est un mélange de chloroforme et d'acide acétique deutérés (3 :1). Les polymères et les tensioactifs utilisés pour la synthèse ont été caractérisés séparément.

Dans ce cas, l'eau deutérée est utilisée comme solvant de la RMN ^1H . Les tubes de RMN ^1H préparés contiennent 1 wt% de polymère.

1.2.12 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges sont réalisés sur un spectromètre FTIR Perkin Elmer au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment situé à Champs sur Marne (77) (figure 236). Les latex sont préalablement passés à l'étuve à 100°C de manière à faire évaporer l'eau.

Ils sont ensuite observés sur le cristal du spectromètre. Les échantillons à base de ciment sont broyés à la main avec un marteau et un pilon puis mélangés à du bromure de potassium (KBr) de manière à préparer un mélange KBR/composite à 1 wt% de composite par rapport au KBr. Les spectres obtenus sont lissés avec l'algorithme Block average sur 5 points.



Figure 237 : Spectromètre FTIR Perkin Elmer

1.3 Quelques résultats complémentaires

1.3.1 Les courbes de conductimétrie

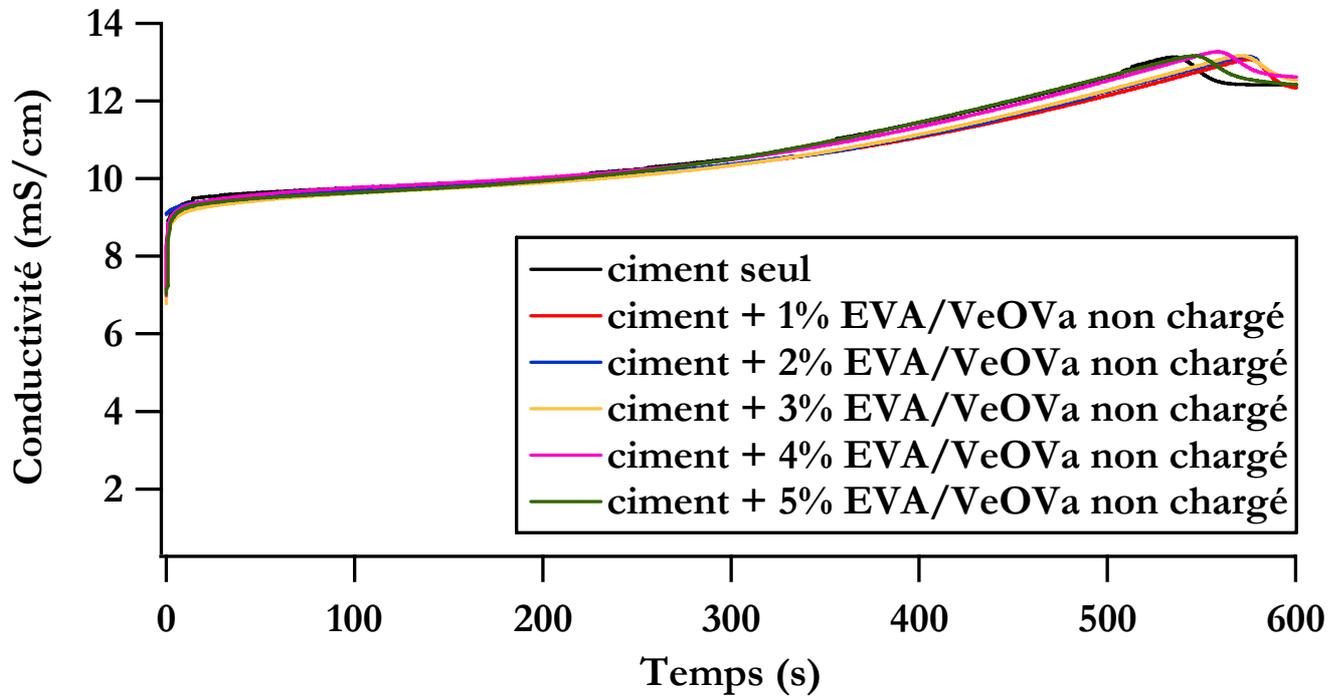


Figure 238: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionnée de latex EVA/VeOVa non chargé à 25°C

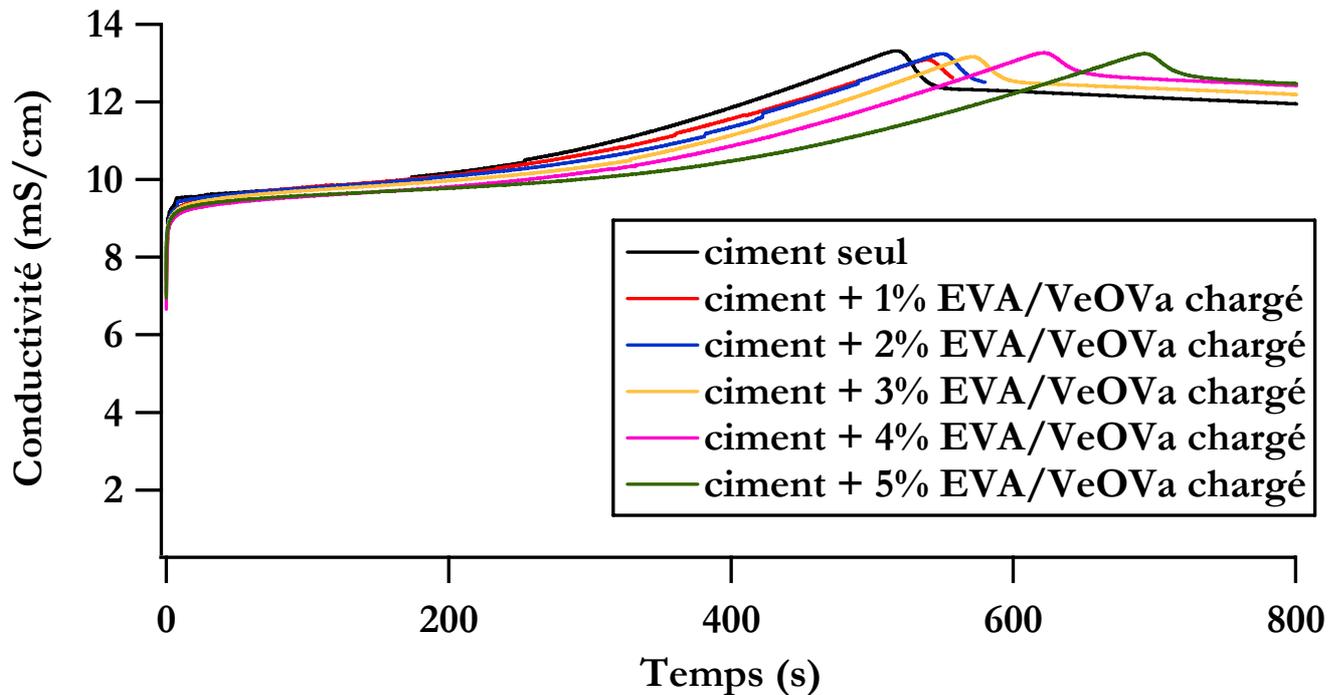


Figure 239: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionnée de latex EVA/VeOVa chargé à 25°C

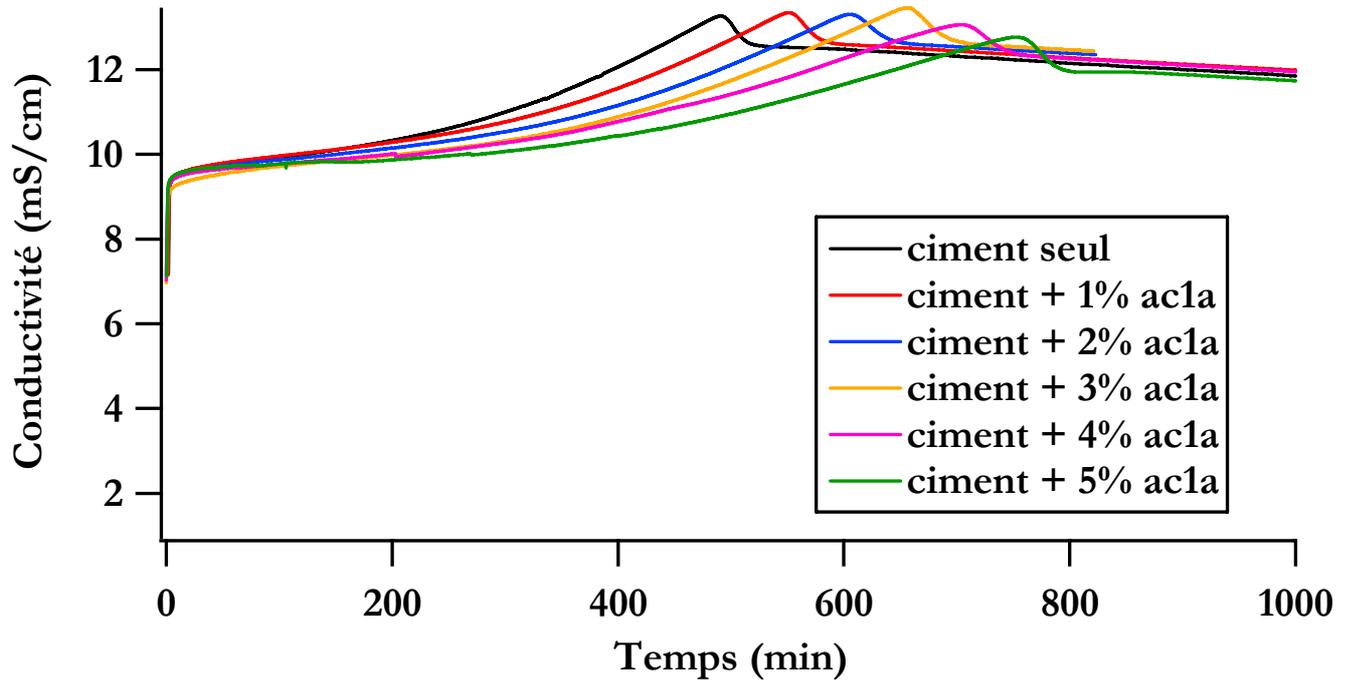


Figure 240 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac1a à 25°C

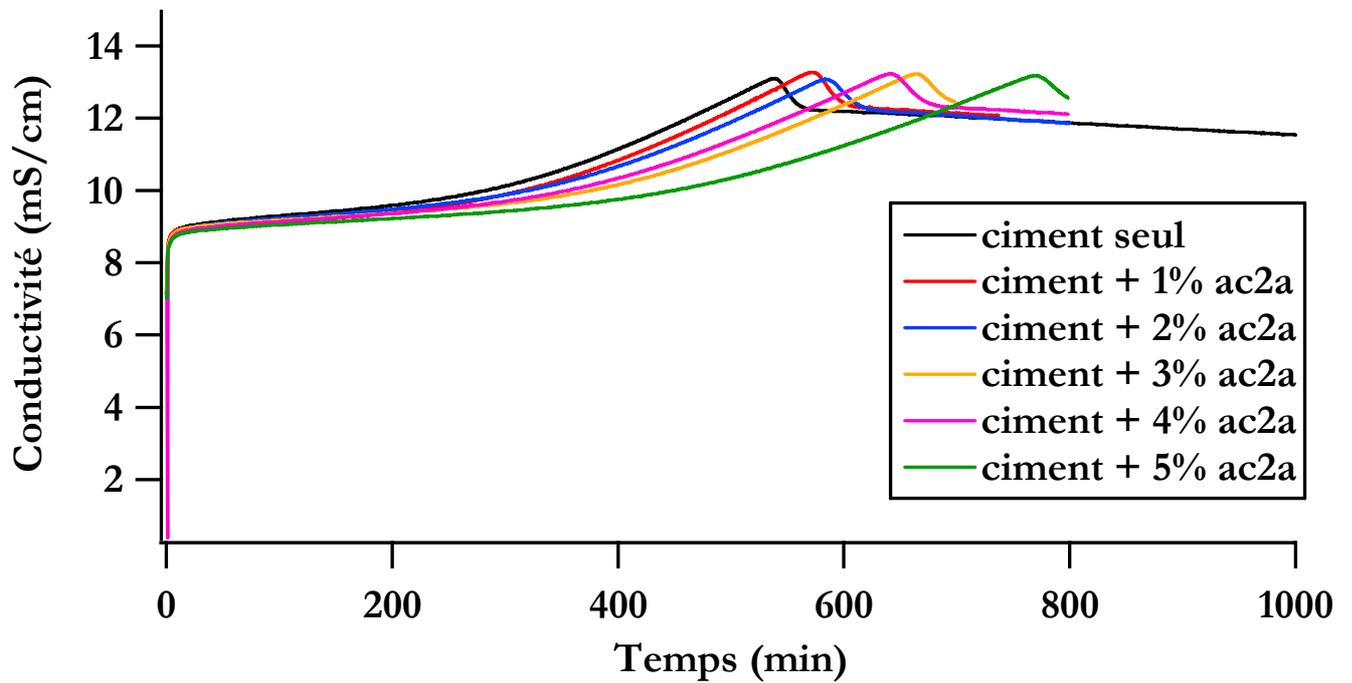


Figure 241 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac2a à 25°C

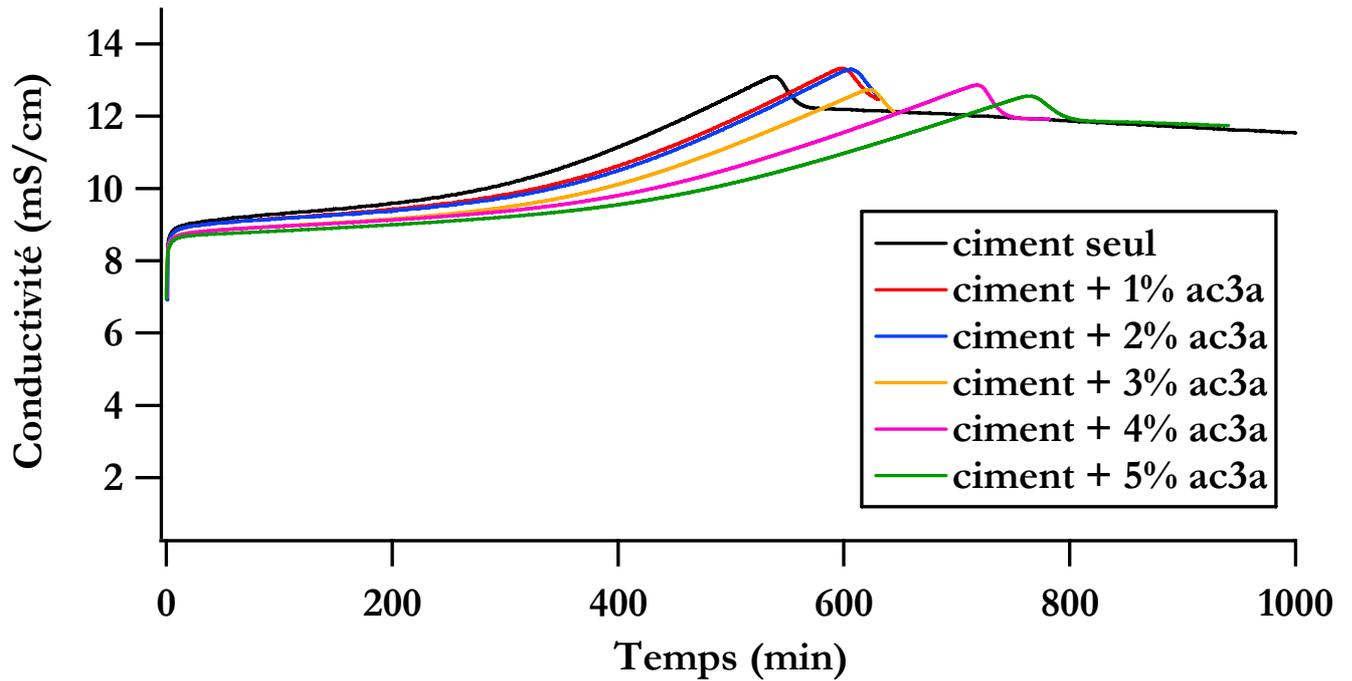


Figure 242 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac3a à 25°C

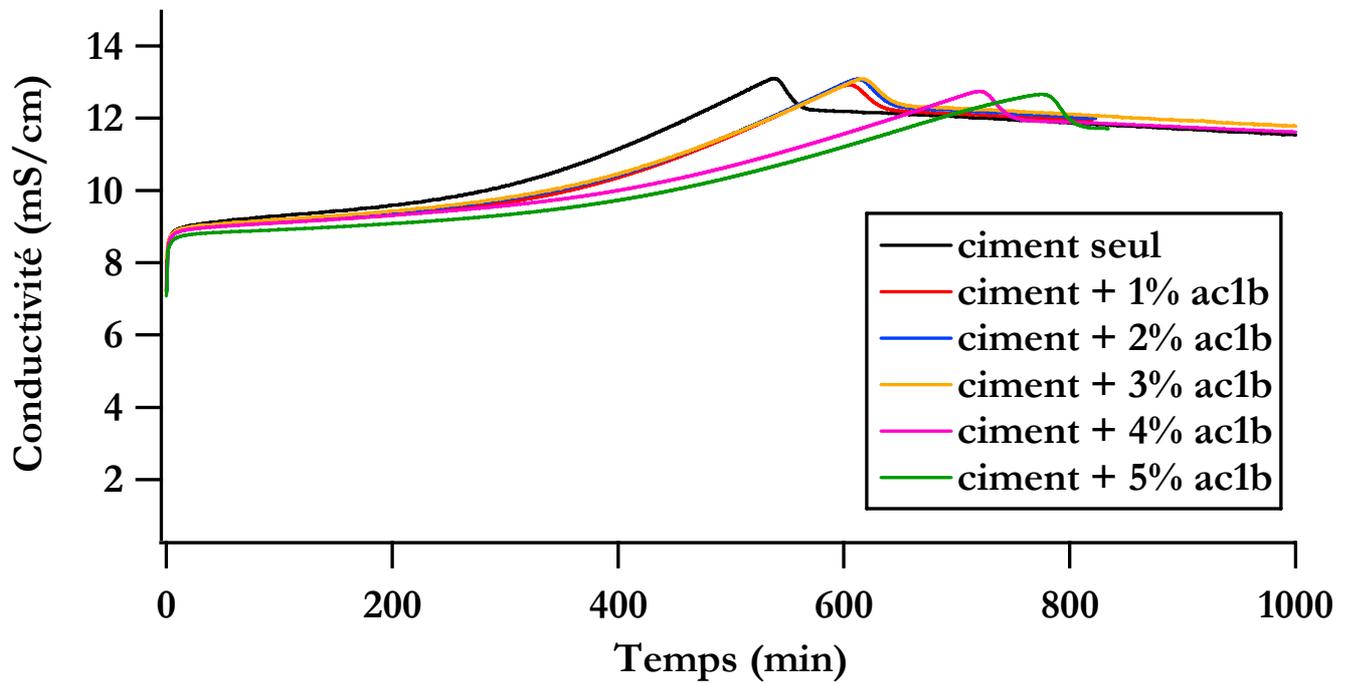


Figure 243 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac1b à 25°C

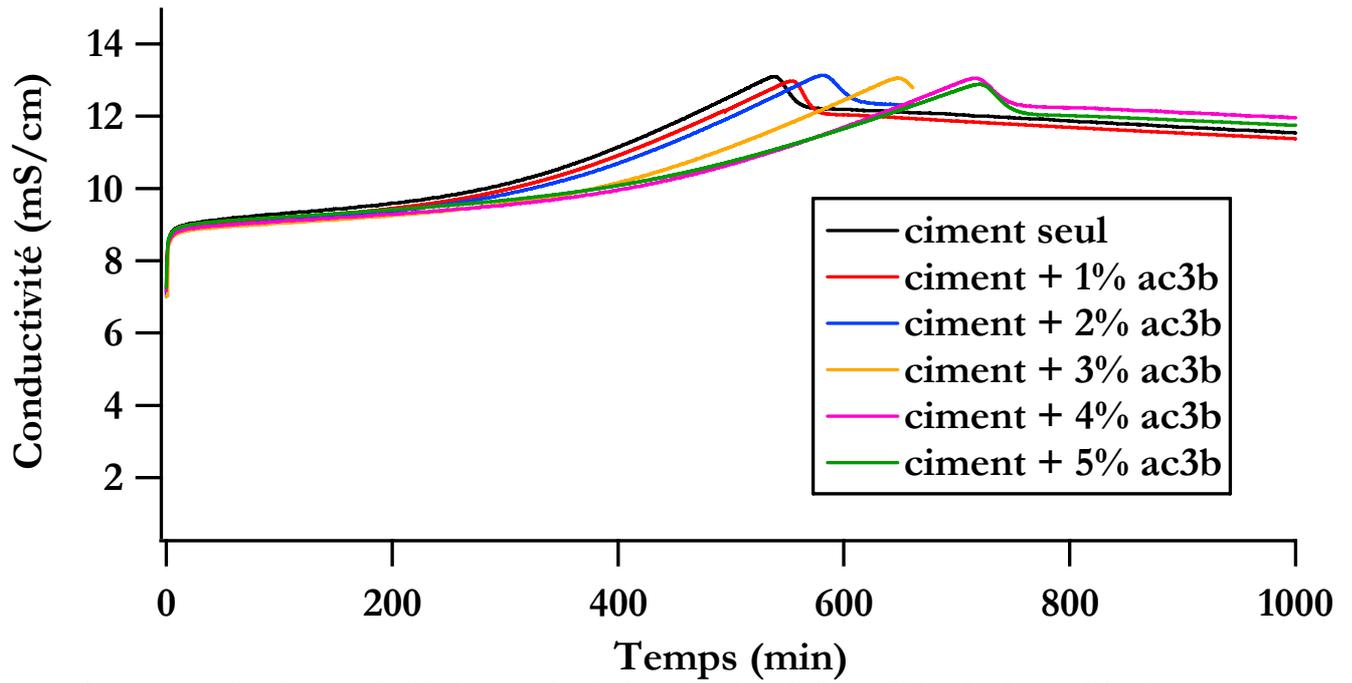


Figure 244 : Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex ac3b à 25°C

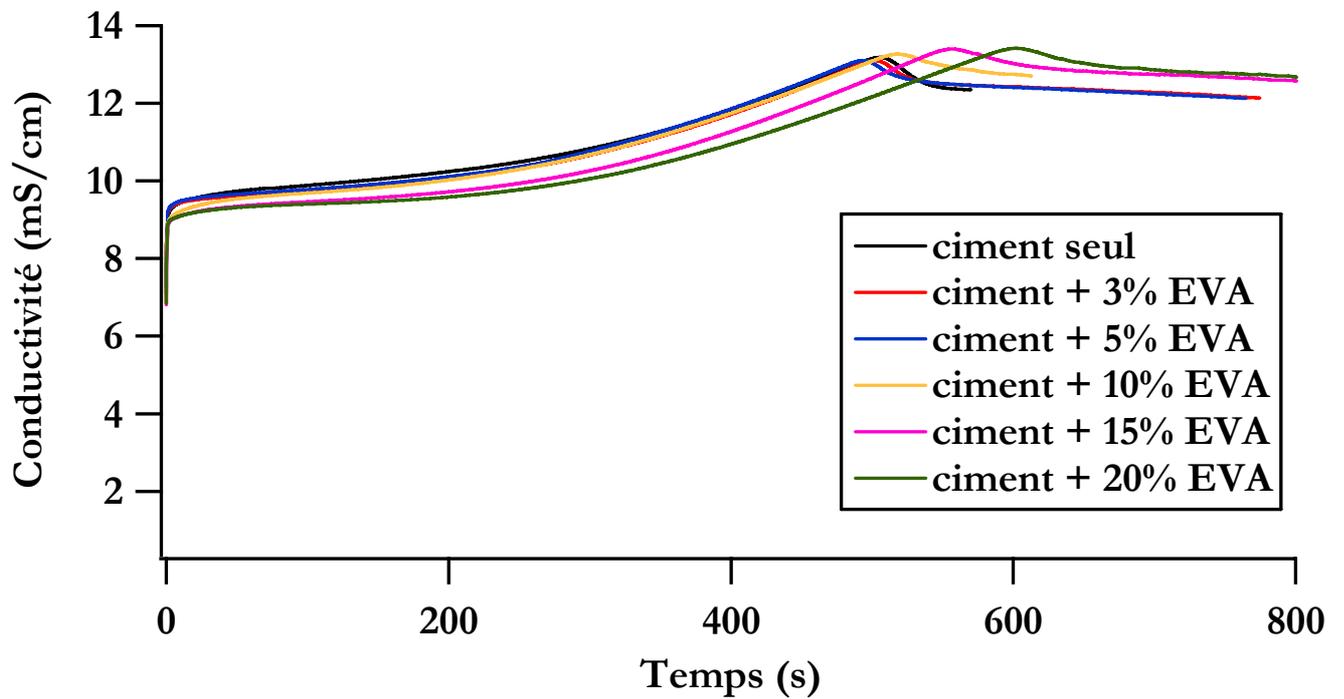


Figure 245: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex EVA à 25°C

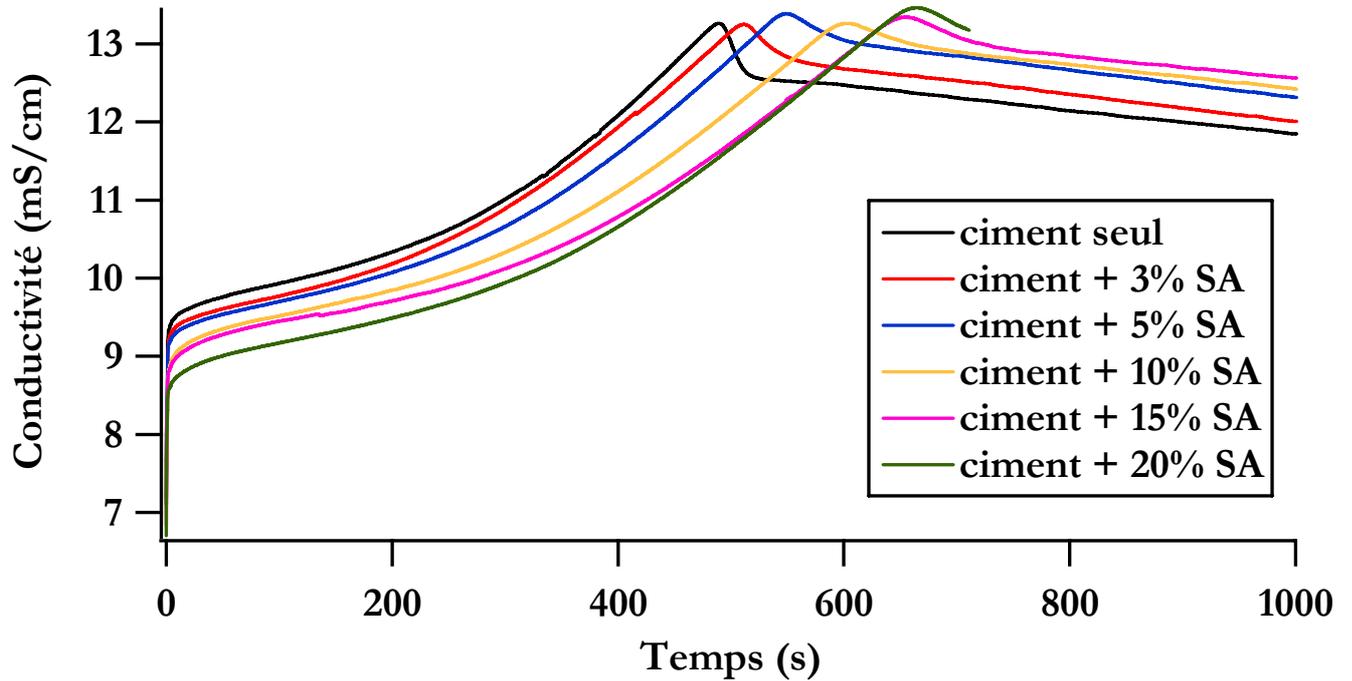


Figure 246: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de latex SA à 25°C

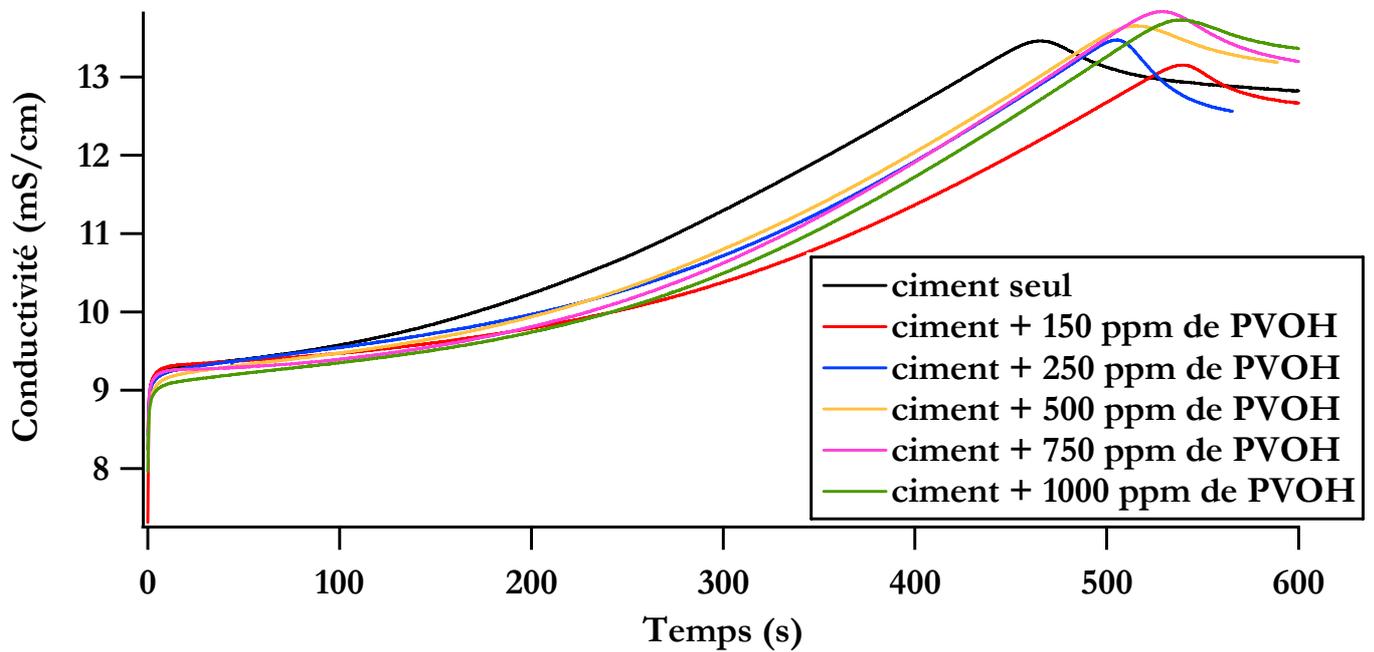


Figure 247: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation des latex EVA et SA à 25°C

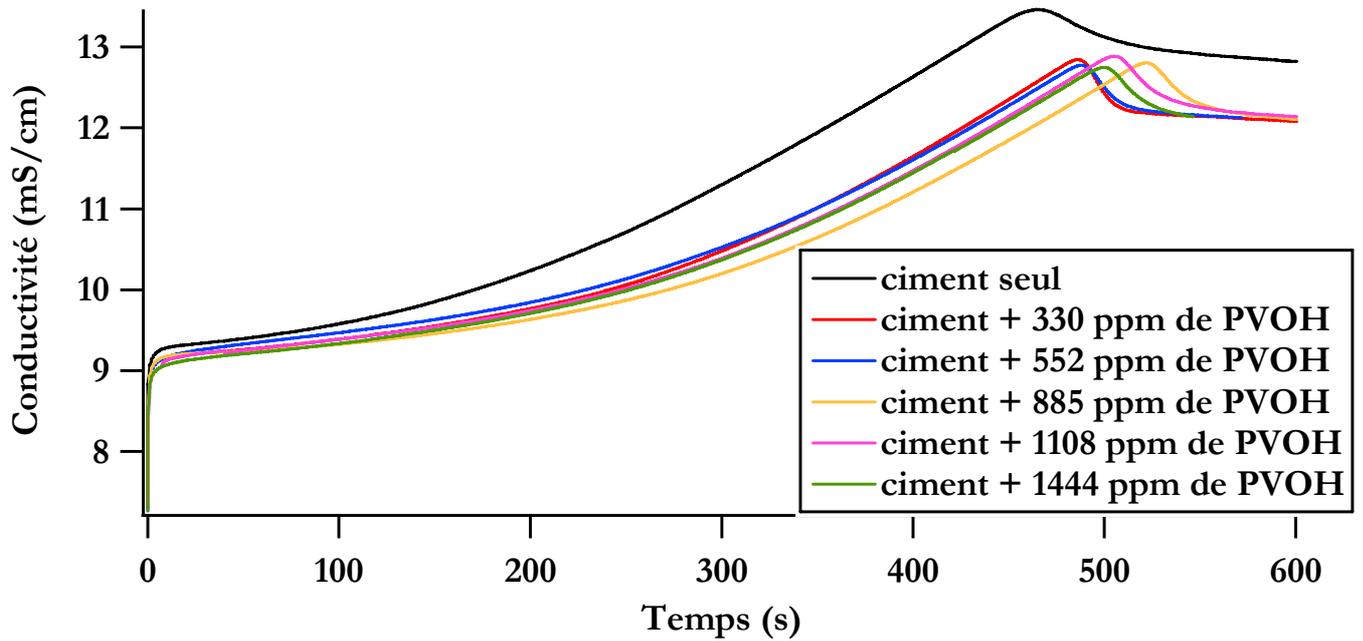


Figure 248: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de l'alcool polyvinylique utilisé pour la stabilisation du latex EVA/VeOVa non chargé à 25°C

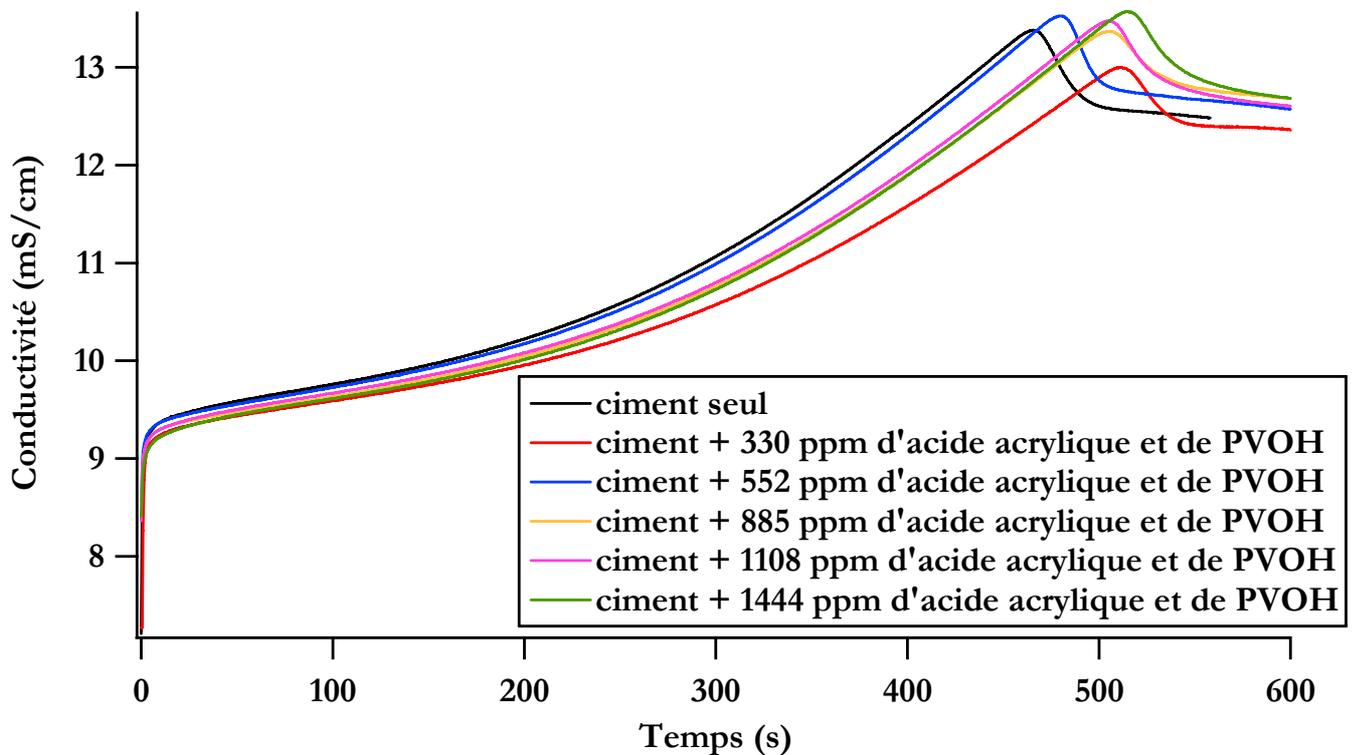


Figure 249: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné de l'alcool polyvinylique et de l'acide acrylique utilisés pour la stabilisation du latex EVA/VeOVa chargé à 25°C

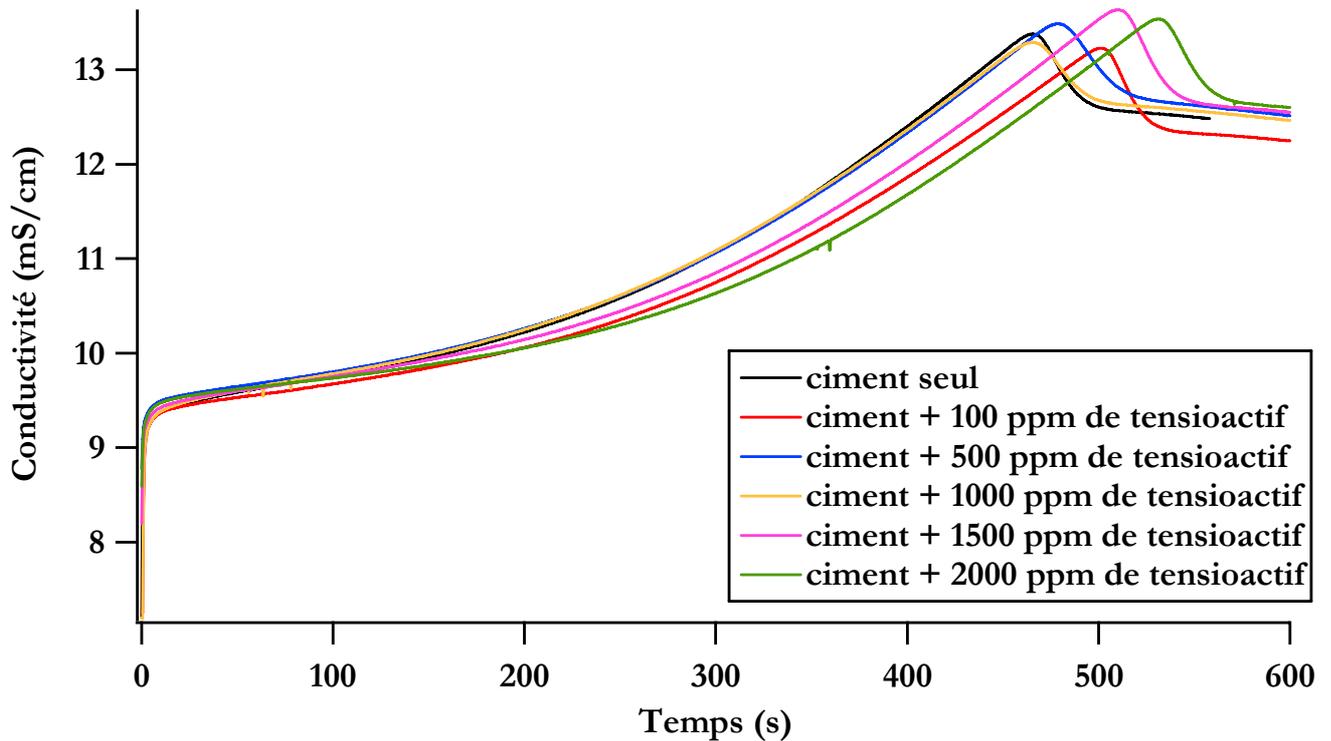


Figure 250: Courbes de conductimétrie d'une solution de ciment dans l'eau de chaux additionné des tensioactifs utilisés pour la stabilisation des latex acryliques ultrafiltrés ou non à 25°C.

1.3.2 L'oxyde de magnésium, un système modèle pour le ciment

Lorsque des études de compréhension du ciment sont réalisées, la difficulté réside dans le fait que ce minéral évolue de manière continue dans le temps lorsqu'il se trouve au contact de l'eau. Il est donc impossible de réaliser des études à l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, il est intéressant de choisir un système modèle qui présenterait les mêmes caractéristiques de surface que le ciment mais pas d'évolution temporelle. L'oxyde de magnésium (MgO) a été choisi comme système modèle du ciment dans les premières minutes de l'hydratation. En effet, en plus d'être un oxyde comme le ciment, il a des propriétés de surface (i.e le potentiel zéta) similaires à celui-ci lorsqu'il se trouve dans un milieu très basique c'est-à-dire à pH=12. A ce pH, son potentiel zéta est proche de zéro comme le ciment. En outre, il n'évolue pas dans le temps pour une période inférieure à trois heures et demi [143, 144]. L'oxyde de magnésium est fourni par M.A.F Magnesite B.V. (Pays Bas). Le tableau 46 recense ses propriétés physico-chimiques.

Surface Blaine (m ² /g)	Diamètre médian (μm)	Perte au feu (wt%)	Caractéristique	Composition chimique					
				SO ₃	Cl	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO	MgO
0,22 à 0,32	10	0,25	Hard burnt	0,01%	0,01%	0,25%	0,9%	0,4%	98%

Tableau 46 : Caractéristiques chimiques de l'oxyde de magnésium.

La surface de l'oxyde de magnésium est constituée de sites positifs Mg^{2+} et de sites négatifs O^{2-} [145].

L'affinité des latex EVA/VeOVA non chargé et chargé pour le MgO a été mesurée (figures 237 et 238).

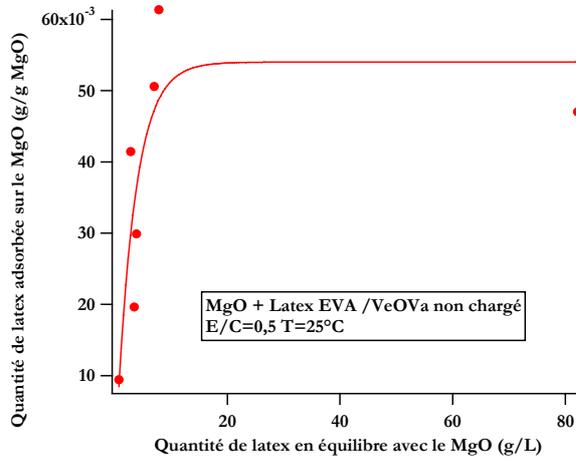


Figure 251 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVA non chargé sur le MgO

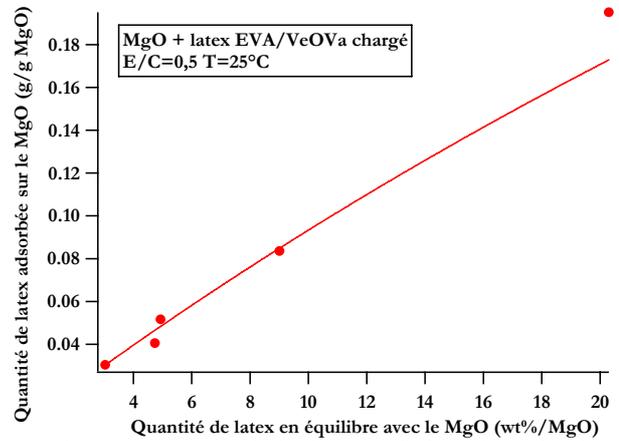


Figure 252 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA/VeOVA chargé sur le MgO

Les résultats sont très différents. Le latex EVA/VeOVA non chargé a une affinité nettement plus importante pour le MgO que le latex EVA/VeOVA chargé.

L'affinité des latex acryliques non ultrafiltrés pour le MgO a été déterminée (figures 239 à 241).

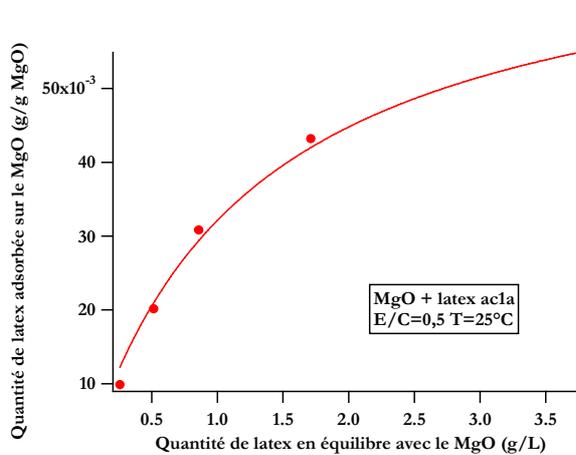


Figure 253 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1a sur le MgO

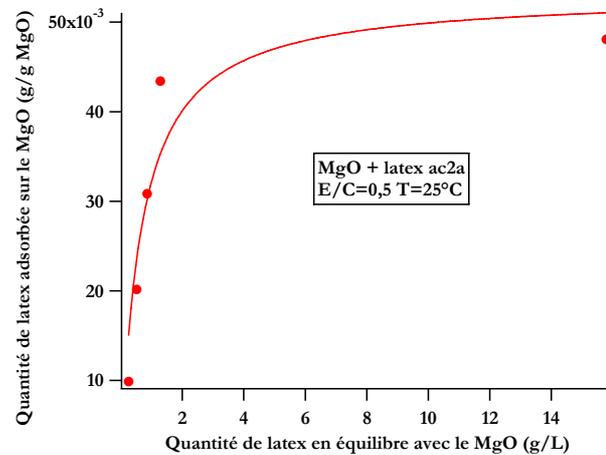


Figure 254 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac2a sur le MgO

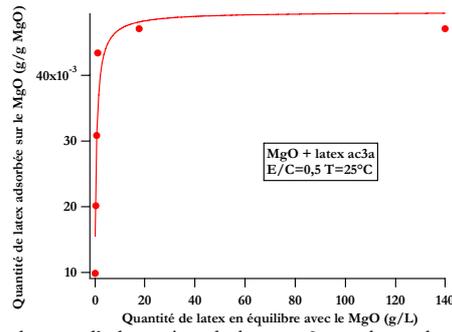


Figure 255: Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3a sur le sur le ciment, le MgO et le C3S

Nous observons une augmentation de l'affinité du latex pour le MgO lorsque la densité de charges de surface augmente.

L'affinité des latex acryliques ultrafiltrés pour le MgO a été mesurée (figures 242 à 243).

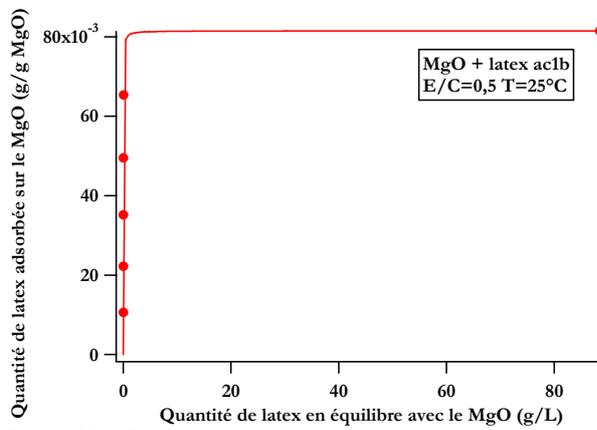


Figure 256 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac1b sur le MgO

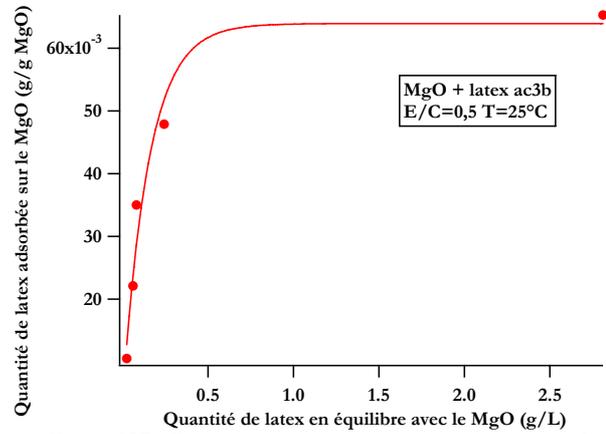


Figure 257 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex ac3b sur le MgO

L'affinité des latex ultrafiltrés augmente également lorsque la densité de charge de surface augmente. Par ailleurs, la valeur du plateau de saturation est plus importante lorsque le latex est ultrafiltré.

L'affinité des latex acryliques pour le ciment, le C₃S et le MgO a été déterminée (figures 244 à 245).

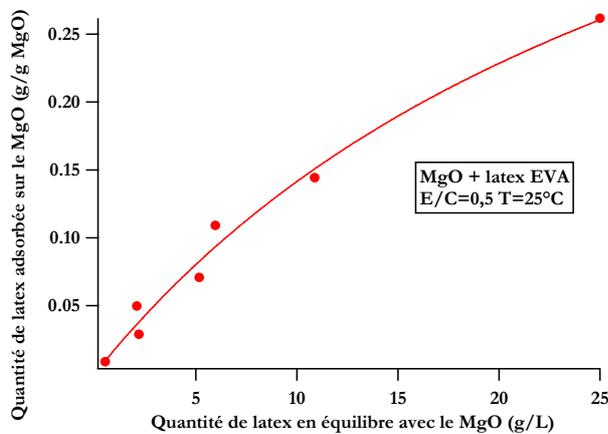


Figure 258 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex EVA sur le MgO

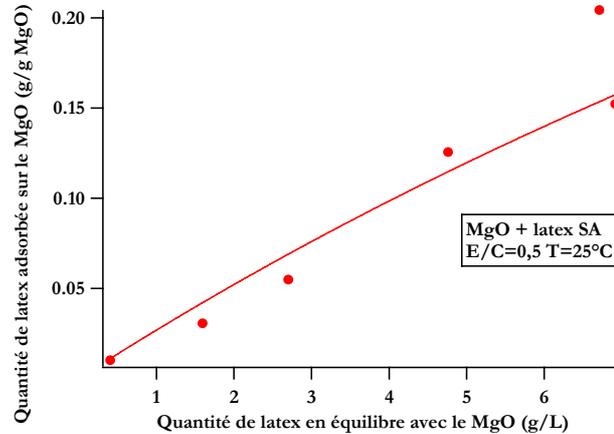


Figure 259 : Pseudo-isotherme d'adsorption du latex SA sur le MgO

Lexique††

Adjuvant

Matériau organique ou inorganique ajouté en faible quantité dans le mortier pour modifier ses propriétés à l'état frais et/ou durci. (EN 13318, EN 998)

Durabilité

Ensemble des résistances du mortier aux contraintes chimiques, mécaniques, climatiques qui lui assure son fonctionnement durable dans l'ouvrage.

Durcissement

Délai nécessaire pour obtenir la résistance d'un mortier. *Il correspond dans la pratique au délai de mise en service de l'ouvrage fini.*

Mortier

Mélange d'un ou de plusieurs liants organiques ou minéraux, agrégats, fillers, additifs et/ou adjuvants. Il peut être industriel, pré dosé, pré-mélangé, courant, d'enduisage (d'enduit), d'accrochage, frais, léger, multi-composants, hydraulique, en dispersion, de résine réactive, monocouche, isolant, d'imperméabilisation, de montage, de restauration, de réparation, de ragréage, de chape, Mortier-colle, notamment.

Ouvrabilité

Propriété qui permet à un béton fraîchement gâché de se laisser aisément mettre en place dans les moules et les coffrages. Ensemble des propriétés de mise en œuvre d'un mortier qui lui confère son aptitude à l'emploi. (EN 1015-9)

Perte au feu

Méthode de détermination de la quantité de matière organique présente dans un échantillon. En effet, lorsqu'un mélange de matière minérale et organique est calciné, seule la matière minérale subsiste

Temps ouvert (TO)

Délai maximum après l'application du portier sur le support pour effectuer la finition. (EN 1346 - Colles à carrelage et EN 12189 - Mortiers de réparation du béton)

Temps de prise

Durée au bout de laquelle le mortier commence à durcir. (EN 1015-4)

Thixotropie

C'est le changement de consistance d'un mortier frais sous l'action d'un mouvement ou d'une agitation.

†† Les définitions sont tirées du dictionnaire de l'EMO (disponible sur www.euromortar.com)

Résistance en traction

Résistance déterminée par l'application d'une force exercée perpendiculairement à la surface du mortier. (EN 1348 - Mortiers-colles) (EN 1015-12 - Mortiers d'enduit) (EN 12636 – Mortiers de réparation du béton)

Résistance en cisaillement

Résistance déterminée par l'application d'une force exercée parallèlement à la surface du mortier. (EN 1322 - Adhésifs et colles réactives) (EN 12615 – Mortiers de réparation du béton)

Résistance en flexion

Valeur maximale de rupture d'un mortier, déterminée par l'exercice d'une force en trois points. (EN 1015-11- Mortiers de maçonnerie) (EN 13888– Mortiers de joints pour carrelage)

Résistance en compression

Valeur maximale de rupture d'un mortier, déterminée par l'exercice d'une force en deux points opposés. (EN 1015-11 – Masonry mortars) ((EN 13888) – Mortiers de joints pour carrelage)

Surface Blaine

Surface spécifique mesurée par la méthode hydrodynamique de type Blaine.

Index

- ac1a 36, 37, 39, 40, 41, 48, 64, 65, 66, 67, 68, 75, 76, 82, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 109, 120, 121, 124, 140, 141, 159, 160, 161, 194
- ac2a 36, 37, 48, 64, 65, 75, 82, 100, 101, 102, 103, 105, 107, 120, 121, 140, 141, 159, 161, 194
- ac3a 36, 37, 39, 40, 41, 48, 64, 65, 67, 68, 75, 76, 82, 100, 101, 102, 103, 106, 120, 121, 124, 140, 141, 159, 161, 195
- acide acrylique 20, 31, 32, 33, 34, 48, 58, 62, 63, 83, 95, 96, 97
- alcool gras 20, 36, 63, 104
- alcool polyvinylique 26, 31, 32, 33, 34, 35, 43, 45, 46, 47, 58, 61, 62, 63, 69, 71, 72, 73, 81, 83, 89, 92, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 113, 114, 115, 116, 129
- chélates 84, 87, 93, 95, 97, 98, 100, 102, 104, 109, 112, 114, 116, 117, 129, 145, 146, 147, 153, 171
- chromatographie ionique 105, 184
- complexation 23, 24, 83, 84, 85, 86, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 129, 173
- compression 25, 28, 131, 137, 138, 155, 156, 157, 159, 160, 164, 168, 169, 170, 171, 174, 183, 188, 189, 190, 191, 198
- conductimétrie 25, 37, 51, 53, 58, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 185, 186
- double couche 1, 11, 12, 13, 14, 15, 105, 128
- EVA 19, 20, 24, 31, 33, 34, 35, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 104, 106, 107, 108, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 140, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 161, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 173, 174, 178, 179, 180, 194, 196
- EVA/VeOVa 19, 31, 33, 34, 35, 48, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 72, 73, 74, 76, 78, 79, 81, 82, 83, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 104, 106, 107, 108, 113, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 140, 144, 145, 146, 147, 148, 152, 154, 155, 156, 157, 158, 161, 173, 174, 194
- flexion trois points 25, 131, 137, 138, 155, 156, 157, 159, 160, 161, 165, 168, 170, 171, 183, 188, 189, 190
- hydratation 1, 2, 3, 1, 5, 8, 9, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 98, 100, 101, 103, 108, 111, 113, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 134, 136, 137, 138, 149, 153, 154, 155, 157, 158, 161, 163, 166, 167, 169, 170, 171, 173, 174, 176, 179, 183, 185, 186, 187, 193, 200
- microcalorimétrie isotherme 25, 52, 53, 73, 74, 75, 76, 77, 90, 176, 186
- microscopie à force atomique 131, 139, 142, 183
- microscopie optique 29, 142, 143, 144, 170, 183
- module d'élasticité dynamique 131, 137, 154, 158, 162, 167, 171, 174, 187
- pic de chaleur 50, 52, 53, 73, 74, 76, 77, 82, 90, 183

prise	3, 1, 9, 18, 19, 20, 25, 27, 28, 52, 55, 153, 176, 179, 197
pseudo-isotherme d'adsorption	xv, 54, 59, 70
retard d'hydratation	1, 27, 50, 53, 54, 60, 64, 67, 68, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 81, 82, 84, 93, 102, 103, 107, 112, 119, 121, 122, 124, 126, 129, 169, 171, 173, 174, 186
rhéologie	18, 131, 132, 134, 149, 173, 200
RMN ¹ H	31, 33, 34, 35, 38, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 67, 84, 86, 93, 94, 96, 102, 103, 104, 105, 109, 112, 113, 114, 115, 182, 192
SA	20, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 57, 69, 70, 71, 72, 73, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 125, 126, 127, 128, 129, 142, 144, 151, 152, 153, 166, 167, 168, 169, 170, 174, 196
seuil d'écoulement	9, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 144, 145, 146, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 171, 174
spectroscopie infrarouge	25, 29, 31, 33, 38, 39, 44, 45, 84, 86, 87, 88, 93, 94, 97, 102, 104, 105, 106, 109, 112, 113, 114, 129, 173, 179
thixotropie	131, 134, 135, 146, 147, 149, 150, 152, 153, 171, 174

Résumé

Dans l'industrie du second œuvre, les mortiers additionnés de latex sont largement utilisés. Cependant, à côté des améliorations d'usage qu'ils confèrent aux formulations, ils sont à l'origine de temps d'hydratation des pâtes plus importants. L'objectif de cette thèse est d'expliquer, d'un point de vue moléculaire, l'origine de cette augmentation des temps d'hydratation. Nous avons cherché, en outre, à déterminer les répercussions des interactions à l'échelle moléculaire sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites ciment/latex. Pour cela, l'étude de l'interaction de quatre familles de latex avec un ciment gris ordinaire a été menée. Il en ressort que les charges présentes dans le système de stabilisation du latex et les molécules hydrosolubles présentes dans la phase aqueuse du latex ont une forte influence sur l'hydratation du ciment. Cette forte influence ne se retrouve cependant pas sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la pâte.

Mots clés : ciment, latex, hydratation, rhéologie, mécanique, échelle moléculaire, échelle mésoscopique

Abstract

In the mortars field, latexes are widely used as additives. Although they confer many advantages to the formulations, they are responsible for longer hydration times. The aim of this PhD is to understand, from a molecular point of view, this increase of the hydration times. The effect of the interaction at the molecular scale on the rheological and mechanical properties of the cement/latex composites is also investigated. To do so, the interaction of four families of latexes mixed to ordinary grey cement has been studied. The main result is an important influence of the charges coming from the latex stabilization system and of the hydrosoluble molecules on the hydration reaction. There is no significant effect of these parameters on the rheological and the mechanical properties of the pastes.

Keywords : cement, latex, hydration, rheology, mechanic, molecular scale, mesoscopic scale