



HAL
open science

Impact des éthers de cellulose sur l'hydratation du silicate tricalcique

Jérémie Pourchez, Philippe Grosseau, René Guyonnet, Bertrand Ruot

► **To cite this version:**

Jérémie Pourchez, Philippe Grosseau, René Guyonnet, Bertrand Ruot. Impact des éthers de cellulose sur l'hydratation du silicate tricalcique. XI^e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation., Oct 2007, Saint Etienne, France. pp.ISBN=2-910239-70-5. hal-00457814

HAL Id: hal-00457814

<https://hal.science/hal-00457814>

Submitted on 18 Feb 2010

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

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

Impact des éthers de cellulose sur l'hydratation du silicate tricalcique

POURCHEZ JÉRÉMIE^{(1), (2)*}, GROSSEAU PHILIPPE^{(1), (2)}, GUYONNET RENÉ^{(1), (2)}, RUOT BERTRAND⁽³⁾

(1) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Centre SPIN, Département PMMC, LPMG UMR 5148, 158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

(2) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Centre CIS, LPMG UMR 5148, 158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

(3) Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 84, avenue Jean Jaurès - 77447 Marne la Vallée Cedex 02

Résumé

Les mécanismes d'hydratation du ciment en présence de molécules organiques restent assez mal élucidés. Les éthers de cellulose sont systématiquement introduits dans les formulations des mortiers industriels. Leurs conséquences macroscopiques sur la réaction d'hydratation du ciment sont parfaitement connues, notamment en terme de ralentissement de la cinétique d'hydratation, mais elles n'en restent pas moins inexplicables. Par conséquent, l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire a été examinée. Les résultats tendent à montrer que les éthers de cellulose ont un impact mineur sur la dissolution des différentes phases anhydres. Au contraire, ces adjuvants présentent un effet important sur la germination-croissance de certains hydrates comme l'hydrosilicate de calcium et la portlandite.

Mots-Clés:

éther de cellulose, ciment ; silicate tricalcique ; hydratation.

I. Introduction

I.1 Contexte et problématique

Ces dernières décennies, la généralisation du recours aux adjuvants a permis un développement considérable des performances mécaniques et de mise en oeuvre des mortiers industriels. Bien que son utilisation soit aujourd'hui courante, que ce soit en travaux neufs ou en rénovation, les recherches sur les mortiers demeurent essentiellement technologiques ou descriptives. Pour améliorer notre compréhension de ce matériau, nous avons entrepris cette étude sur les interactions organo-minérales intervenant dans les mortiers.

Pour obtenir un enduit présentant des propriétés mécaniques optimales, l'hydratation du ciment ne doit pas être perturbée par le transfert de l'eau contenue dans le mortier vers le mur sur lequel il est appliqué. L'utilisation des éthers de cellulose s'est donc généralisée, afin d'améliorer la capacité de rétention d'eau des enduits. Mais des interactions entre les éthers de cellulose et le ciment sont susceptibles de modifier considérablement la cinétique d'hydratation du ciment. Cet effet secondaire s'avère à ce jour mal compris et mal maîtrisé.

Or, par de nombreux aspects (économiques comme techniques), le choix et le dosage de l'éther de cellulose est l'un des points clefs de la formulation d'un mortier. Il apparaît donc primordial de rationaliser et d'optimiser l'emploi des éthers de cellulose dans les matériaux à base de ciment. Ainsi, cette étude a été initiée afin d'obtenir des données physico-chimiques pertinentes, permettant d'apporter aux différents acteurs industriels un éclairage nouveau sur

* Corresponding Author: pourchez@emse.fr

l'action des éthers de cellulose sur les propriétés d'usage d'un mortier. En particulier, la modification de la cinétique d'hydratation du ciment induite par l'éther de cellulose constitue la problématique principale de ce projet.

I.2 Résultats préliminaires et objectifs de l'étude

Pour rationaliser l'emploi des éthers de cellulose dans la formulation des mortiers, une étude de leur impact sur la réaction d'hydratation du ciment a été entreprise. Dans un premier temps, la dégradation des éthers de cellulose (Pourchez *et al.*, 2006a) et l'influence des différents paramètres moléculaires (Pourchez *et al.*, 2006b ; Pourchez *et al.*, 2006c) sur la cinétique d'hydratation du ciment sont examinées.

Les résultats générés indiquent clairement que la dégradation alcaline des éthers de cellulose est peu significative, traduisant une excellente stabilité de ces adjuvants lors de l'hydratation du ciment. Ainsi, les produits de dégradation de type carboxylate s'avèrent en trop faible concentration pour être responsable du retard d'hydratation observé. En outre, il apparaît que la masse moléculaire des éthers de cellulose représente un paramètre mineur concernant le ralentissement de l'hydratation des phases silicates, par rapport aux degrés de substitution.

L'objectif de cette étude est maintenant de décrire et comprendre plus précisément les interactions entre les éthers de cellulose d'une part, et les différents constituants du ciment et leur vitesse d'hydratation d'autre part. Pour ce faire, la réactivité du C₃S en présence d'adjuvant est examinée en terme de vitesse de dissolution des anhydres et précipitation des hydrates. Parallèlement, l'affinité des éthers de cellulose pour les différentes phases anhydres et hydratées a été estimée.

II. Matériaux

II.1 Phases minérales

Le silicate tricalcique a été synthétisé par la Société Lafarge. Sa caractérisation par diffractométrie des rayons X (Siemens, D 5000) a permis de révéler une faible quantité de chaux libre de l'ordre de 0,5 % en masse de l'échantillon. Les hydrosilicates de calcium (notés C-S-H) ont été préparés par synthèse hydrothermale. Le principe est de réaliser une réaction pouzzolanique. Des poudres finement broyées de CaO, obtenu par calcination à 1100°C de la chaux, et de SiO₂ (Degussa Aerosil[®] 200) sont introduites dans un grand volume d'eau déionisée (Millipore mQ). Les synthèses hydrothermales sont effectuées avec un rapport liquide sur solide de 50. Durant une période de 6 mois, les suspensions aqueuses sont agitées, thermostatées à 60°C, et maintenues sous balayage d'azote pour éviter la carbonatation. La portlandite utilisée est un composé commercial fourni par Sigma. La surface spécifique des différentes phases minérales a été déterminée par adsorption d'azote (Micromeritics, ASAP 2000). Pour ces mesures, les échantillons sont préalablement dégazés. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Surface spécifique des différentes phases minérales

Phases minérales	Surface spécifique B.E.T.
Silicate Tricalcique (C ₃ S)	0,92 ± 0,01 m ² .g ⁻¹
Portlandite (CH)	15,2 ± 0,15 m ² .g ⁻¹
Hydrosilicate de calcium (C-S-H)	23,4 ± 0,35 m ² .g ⁻¹

II.2 Composés organiques

Les éthers de cellulose étudiés sont des hydroxyéthyle cellulose (noté HEC). Deux paramètres structuraux permettent de caractériser cette famille d'adjuvant cellulosique : la masse moléculaire (noté M_p) et le degré de substitution en groupement hydroxyéthyle (exprimé en pourcentage). Une étude de caractérisation préliminaire a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique et spectroscopie proche-infra-rouge. Les paramètres moléculaires des différentes molécules utilisées sont rappelés dans le Tableau 2. La structure chimique d'un HEC est illustrée sur la Figure 1.

Tableau 2. Paramètres structuraux des hydroxyéthyles cellulose (HEC) utilisés

Adjuvant HEC	Masse moléculaire en daltons	% en groupement hydroxyéthyle
H1	175 000	48,5
N1	175 000	56
N7	1 335 000	56

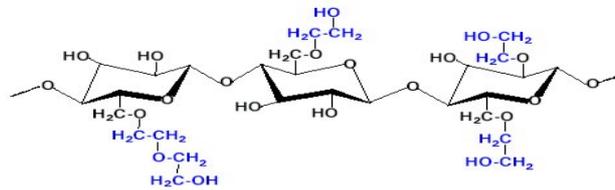


Figure 1. Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC)

III. Méthodologie et techniques expérimentales

III.1 La précipitation du C-S-H : un mécanisme de germination-croissance

Des travaux se sont attachés à décrire et expliquer les différentes étapes cinétiques de l'hydratation du C₃S (Garrault *et al.*, 1998 ; Garrault *et al.*, 1999 ; Garrault *et al.*, 2001 ; Garrault *et al.*, 2005). La courbe d'avancement de l'hydratation du C₃S en C-S-H présente une allure sigmoïde. Plusieurs étapes cinétiques sont successivement distinguées (Figure 2).

La première étape cinétique correspond à une période de faible activité. La durée de cette période n'est limitée que par le nombre de germes initiaux de C-S-H précipités au tout début de l'hydratation. En effet, la réaction d'hydratation démarrera d'autant plus lentement que la quantité de germes qui aura précipité lors des premiers instants sera faible.

La seconde étape marque une accélération de l'hydratation engendrant la fin de la période de faible activité. Cette accélération serait induite par la croissance libre des premiers îlots de C-S-H qui commencent à coalescer. Le régime de croissance libre se termine dès que la surface de C₃S est entièrement recouverte par le C-S-H. Cet événement se traduit par un point d'inflexion sur le suivi conductimétrique (Figure 2), comme sur l'avancement de l'hydratation de C₃S. La croissance s'effectue par agrégation de particules nanométriques de C-S-H perpendiculairement ou parallèlement à la surface des grains de C₃S. Le rapport entre ces deux vitesses de croissance va ainsi déterminer la durée de cette phase de croissance libre. En effet, plus la vitesse de croissance parallèle des C-S-H à la surface de C₃S sera élevée, plus une couche d'hydrate recouvrira rapidement les grains de C₃S (entraînant la fin de la période de croissance libre de C-S-H). Le mode de croissance du C-S-H s'avère également sensible à la concentration en Ca(OH)₂. Plus la concentration en Ca(OH)₂ est élevée, plus la vitesse de croissance parallèle des C-S-H à la surface des grains anhydres diminue.

La troisième période cinétique témoigne d'un ralentissement de l'hydratation s'expliquant par le recouvrement complet de la surface du C₃S par une couche de C-S-H d'épaisseur et de perméabilité variable. La cinétique d'hydratation est alors régie par la diffusion des espèces ioniques et de l'eau à travers la couche d'hydrate (Figure 2). La durée de la période de croissance des C-S-H limitée par la diffusion est d'autant plus longue que la concentration en hydroxyde de calcium est faible. En fait, plus Ca(OH)₂ est faible (respectivement élevée), plus la couche de C-S-H recouvrant le C₃S est fine et imperméable (respectivement épaisse et perméable). Enfin, quand la sursaturation maximale par rapport à la portlandite est atteinte, celle-ci précipite provoquant un décrochement de conductivité caractéristique.

III.2 Protocoles basés sur les mesures conductimétriques

La conductimétrie réalisée en milieu dilué, dans des solutions de différentes concentrations en hydroxyde de calcium, est un outil expérimental très bien adapté pour suivre les différentes étapes cinétiques de l'hydratation du C₃S décrites au paragraphe 3.1 (Figure 2).

Le rapport liquide sur solide (noté L/S) et la concentration en hydroxyde de calcium de la solution permettent de mettre en évidence l'impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C₃S ou le processus de germination-croissance du C-S-H.

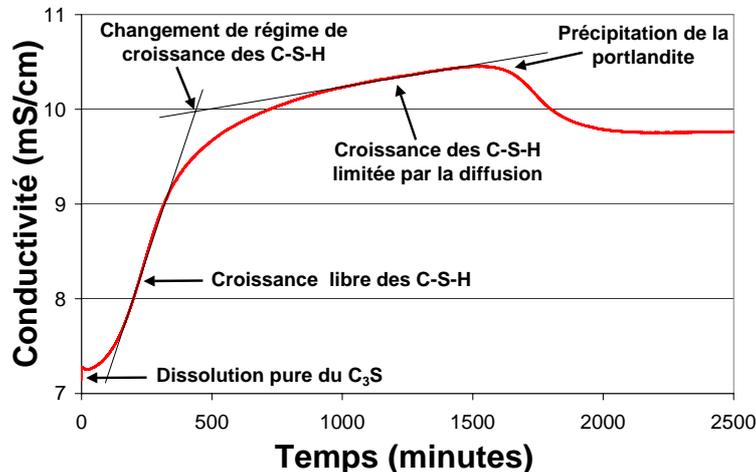


Figure 2. Les différentes étapes lors de l'hydratation du C₃S suivie par conductimétrie (L/S=160)

III.3 Mesures d'adsorption des éthers de cellulose sur les phases cimentaires

Pour des applications notamment en microbiologie (Urbani *et al.*, 2005), une méthode de dosage des polysaccharides a été développée (Pawlik, 2005; Cuesta *et al.*, 2003). Le principe de cette méthode est un dosage colorimétrique par spectrométrie ultra-violet. En effet, en présence de solutions de phénol et d'acide sulfurique, une solution de polysaccharide présente un pic d'absorption à 490 nm. À partir de ces protocoles, une méthode de dosage adaptée aux molécules d'éther de cellulose a été élaborée. Pour mesurer l'adsorption des éthers de cellulose sur les phases cimentaires, l'éther de cellulose est mis en contact avec une phase minérale dans une solution thermostatée à 25°C. Après deux heures d'agitation, 5 mL de suspension sont prélevées puis centrifugées. La concentration en éther de cellulose dans le surnageant est alors déterminée grâce à la méthode de dosage mise au point.

IV. Résultats

IV.1 Impact des éthers de cellulose sur la dissolution pure du C₃S

L'influence des éthers de cellulose sur la dissolution des phases cimentaires est examinée. Pour ce faire, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales très particulières permettant d'étudier uniquement le phénomène de dissolution pure.

Ainsi, des expériences sont effectuées avec des rapports massiques liquide / solide très élevés de 5000, pour ne jamais atteindre la sursaturation maximale par rapport au C-S-H et donc sa précipitation. La dissolution pure des phases cimentaires est suivie par conductimétrie. La quantité de C₃S dissoute est alors évaluée à partir du profil conductimétrique directement proportionnel à l'évolution de la concentration en ions calcium. Il apparaît que l'ensemble des résultats obtenus dans ces conditions opératoires est cohérent, et indique une influence négligeable des éthers de cellulose sur la cinétique de dissolution pure du C₃S.

IV.2 Impact des éthers de cellulose sur la quantité de germes initiaux de C-S-H

Cette partie s'appuie sur la méthodologie expérimentale développée par Garrault (Garrault, 1998). Au cours de l'hydratation, il y a dissolution congruente du C₃S puis germination primaire spontanée de germes de C-S-H. Pour évaluer l'impact des éthers de cellulose sur la

germination du C-S-H, il est nécessaire d'estimer la quantité de germes de C-S-H qui précipitent initialement. La principale difficulté réside dans la distinction entre la formation de nouveaux germes et la croissance des germes initiaux.

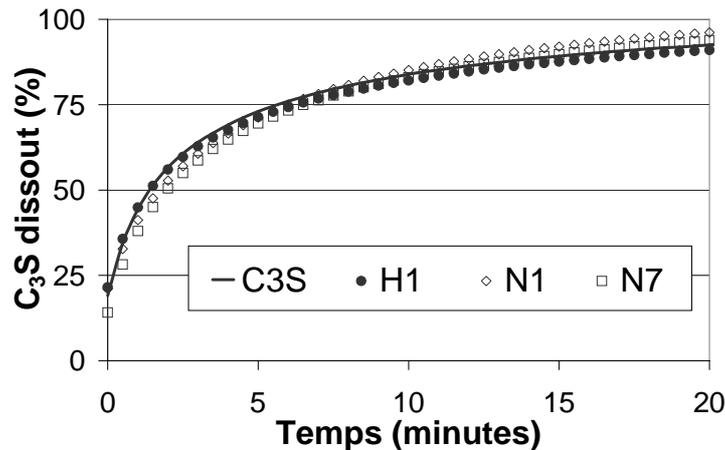


Figure 3. Impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S ($L/S = 5000$, $[Polymère] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau)

En fait, la quantité initiale de germes de C-S-H peut-être calculée grâce à la variation de la concentration en ions silicate durant la période de l'hydratation du C_3S où la concentration en calcium reste constante (Garrault *et al.*, 1999). Ainsi, pour déterminer l'impact des éthers de cellulose sur le nombre de germes initiaux de C-S-H, une étude de l'évolution des concentrations ioniques est menée pour l'hydratation du C_3S avec un L/S de 20 et une concentration en hydroxyde de calcium de 10 mM. La présence d'éther de cellulose entraîne une diminution significative de la quantité de germes initiaux de C-S-H, ce qui peut être illustré par le cas de l'adjuvant H1 (Tableau 3).

Tableau 3. Impact de H1 sur la quantité de germes initiaux de C-S-H durant les 100 premières minutes d'hydratation du C_3S , $L/S = 100$, $P/C = 2 \%$ dans un volume de 100 mL de chaux à 10 mM

	$[H_2SiO_4^{2-}]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Quantité de germes initiaux de C-S-H (μmol)
C_3S	$15,5 \pm 0,50$	$3,10 \pm 0,10$
H1	$8,5 \pm 0,75$	$1,45 \pm 0,15$

IV.3 Impact des éthers de cellulose sur la croissance du C-S-H

L'impact des éthers de cellulose sur la croissance des C-S-H parallèlement ou perpendiculairement à la surface du C_3S est examiné. Pour cette problématique, le point d'inflexion des courbes conductimétriques, correspondant également au point d'inflexion des courbes d'avancement de l'hydratation du C_3S en C-S-H, est particulièrement intéressant.

Ce point représente le moment où les premiers îlots de croissance de C-S-H coalescent pour former une couche continue de C-S-H autour du grain de C_3S . Nous effectuons l'approximation de négliger la quantité de C-S-H pouvant précipiter sur les éthers de cellulose dissouts en solution, par rapport à la quantité de C-S-H précipitant à la surface du C_3S . Le cas de l'hydratation du C_3S dans une solution d'hydroxyde de calcium à 15 mM, en présence de l'adjuvant H1, est étudié (Figure 4).

Tout d'abord, il apparaît que l'éther de cellulose provoque une augmentation de la sursaturation maximale à atteindre pour que la précipitation de la portlandite intervienne. Par ailleurs, l'éther de cellulose semble également retarder la formation de la couche continue de C-S-H à la surface du grain de C_3S . En effet, le point d'inflexion apparaît plus tard en présence d'adjuvant cellulosique. En outre, la valeur de la conductivité atteinte au point d'inflexion augmente en présence de polymère.

L'adjuvant pourrait ainsi induire un changement du mode de croissance des C-S-H, en ralentissant la vitesse de croissance parallèle du C-S-H à la surface du C₃S. Enfin, l'hydratation à 15 mM montre un effet des éthers de cellulose sur la perméabilité de la couche de C-S-H. En présence d'adjuvant, la durée de la période de croissance limitée par la diffusion est plus courte et la valeur de la pente durant cette période plus élevée. Ainsi, l'éther de cellulose semble augmenter la perméabilité aux ions et à l'eau de la couche de C-S-H.

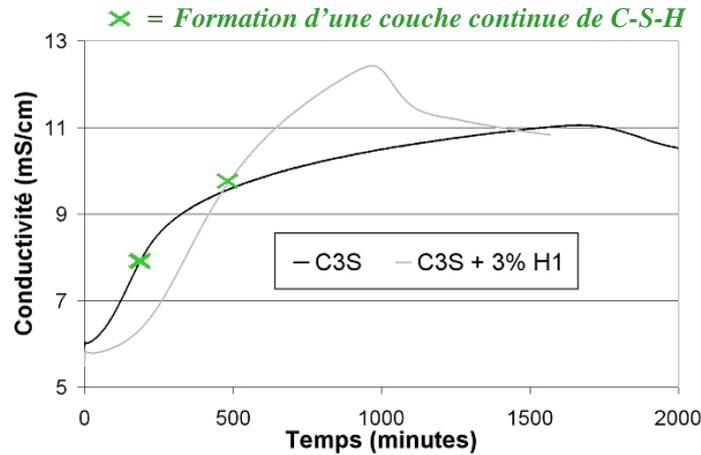


Figure 4. Hydratation du C₃S avec L/S = 100 et [Ca(OH)₂] = 15 mM

IV.4 Affinité des éthers de cellulose pour les différentes phases cimentaires

Le suivi conductimétrique montre que les éthers de cellulose ont un impact important sur la période de compétition entre la dissolution du C₃S et la précipitation du C-S-H. La comparaison des mesures d'adsorption pour les HEC H1, N1 et N7 indique que plus la capacité d'adsorption des éthers de cellulose sur le C-S-H et la portlandite est importante, plus la capacité d'inhibition des molécules sur l'hydratation du C₃S est élevée (Figure 5).

Au contraire, il semble que les adjuvants s'adsorbent peu sur le C₃S. Ces résultats plaident donc en faveur d'un mécanisme où les adjuvants ralentissent la germination-croissance des C-S-H, suite à une adsorption sur ces phases hydratées. Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec les résultats montrant une très faible influence des adjuvants sur la dissolution du C₃S (paragraphe 4.1).

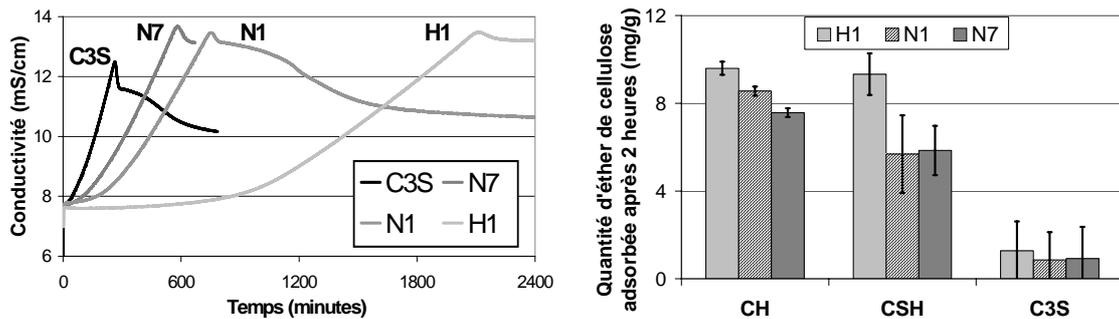


Figure 5. Suivi conductimétrique de l'hydratation du C₃S avec L/S = 20, P/C = 2% et [Ca(OH)₂] = 20 mM et adsorption des éthers de cellulose pour une concentration initiale de 15 mg par gramme de phases minérales

V. Conclusion

L'ensemble de nos résultats expérimentaux indique que les éthers de cellulose ont une faible influence sur l'étape de dissolution pure intervenant lors de l'hydratation du C₃S. Au contraire, les adjuvants présentent un effet inhibiteur important sur la germination-croissance de l'hydrosilicate de calcium et la portlandite. En outre, l'inhibition de la formation

des phases hydratées est d'autant plus conséquente que l'adsorption des adjuvants sur ces phases hydratées est importante. Cette adsorption provoque de nombreuses modifications du processus d'hydratation (Figure 6), comme la diminution de la quantité de germes initiaux, un changement de mode de croissance des C-S-H (ralentissement de la vitesse de croissance parallèle à la surface du C₃S) et plus généralement le besoin d'une force motrice plus importante pour initier la précipitation des hydrates (ce qui se traduit par une sursaturation maximale plus élevée).

Le scénario d'interaction proposé donne ainsi une place prédominante aux phénomènes d'adsorption sur des sites spécifiques des surfaces des hydrates C-S-H et portlandite très certainement pilotées par la nature et le nombre de degré de substitution de l'éther de cellulose. Cette hypothèse est cohérente avec les tendances observées lors de nos études antérieures concernant l'influence des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation du ciment moléculaires (Pourchez *et al.*, 2006b ; Pourchez *et al.*, 2006c).

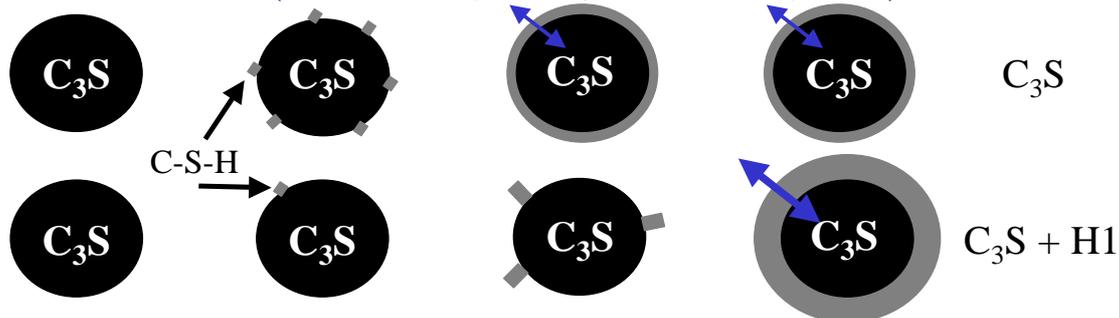


Figure 6. Schématisation de l'action des éthers de cellulose sur l'hydratation du C₃S

Références

- Garrault, S., Nonat, A., 2001. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations. *Langmuir* 8131-8138
- Garrault, S., Finot, E., Lesniewska, E., Nonat, A., 2005. Study of C-S-H growth on C₃S surface during its early hydration. *Materials and structures* 38(278), 435-442
- Pawlik, M., 2005. Polymeric dispersants for coal-water slurries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 266, 82–90.
- Pourchez, J., Govin, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., Ruot, B., 2006a., Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration. *Cement and Concrete Research* 7, 1252–1256.
- Pourchez, J., Grosseau, P., Guyonnet, R., Ruot, B., 2006b. HEC influence on cement hydration measured by conductometry. *Cement and Concrete Research* 36, 1777–1780.
- Pourchez, J., Peschard, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., Vallée, F., 2006c. HPMC and HEMC influence on cement hydration. *Cement and Concrete Research* 36, 288–294.
- Urbani, A., Warne, T., 2005. A colorimetric determination for glycosidic and bile salt-based detergents: applications in membrane protein research. *Analytical Biochemistry* 336, 117–124.

Remerciements

Les auteurs remercient les partenaires académiques et industriels du réseau CEReM (Consortium d'Etude et de Recherche sur les Mortiers - <http://cerem.cstb.fr>) pour leur collaboration dans l'élaboration de ce projet de recherche.