



HAL
open science

Influence des éthers de cellulose sur la perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais

Alexandre Pierre, Arnaud Perrot, Vincent Picandet

► **To cite this version:**

Alexandre Pierre, Arnaud Perrot, Vincent Picandet. Influence des éthers de cellulose sur la perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais. Rencontres Universitaires de Génie Civil, May 2015, Bayonne, France. hal-01167752

HAL Id: hal-01167752

<https://hal.science/hal-01167752>

Submitted on 24 Jun 2015

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.

Ethers de cellulose et perméabilité de pâtes de ciment

Alexandre Pierre¹, Arnaud Perrot², Vincent Picandet², Yann Guevel²

¹ University of Cergy-Pontoise, Laboratory of Mechanics and Materials of Civil Engineering, 5 mail Gay-Lussac – Neuville-sur-Oise, 95031 Cergy-Pontoise, France

² UEB-LIMATB, ECOMATH, Université de Bretagne Sud, Centre de Recherche de St Maudé, 56321 Lorient, France

RÉSUMÉ. Les éthers de cellulose sont utilisés pour améliorer les propriétés de rétention d'eau de matériaux à base cimentaire pour assurer leur homogénéité lors d'opération de coulage. Dans cette étude, une cellule oedométrique a été utilisée pour étudier l'influence du dosage en éthers de cellulose sur la perméabilité de pâtes de ciment à l'état frais. Des mesures rhéologiques ont été réalisées pour évaluer les viscosités du fluide interstitiel et également du fluide percolant qui a filtré à travers la pâte de ciment testée à l'état frais. Nous montrons que des agrégats sont formés par les éthers de cellulose, à partir d'un certain dosage, et qu'ils remplissent une partie de la porosité des pâtes de ciment. Ce phénomène tend à diminuer la perméabilité apparente de la pâte de ciment. Les résultats de cette étude montrent que la combinaison des méthodes de mesures de viscosité et de perméabilité permet de mettre en évidence et d'analyser l'effet des éthers de cellulose, sur une pâte de ciment soumise à un gradient de pression hydraulique

ABSTRACT. Cellulose ether admixtures are used to improve the water retaining properties of cement-based materials in order to ensure their homogeneity during casting operations. In this study, an oedometric cell has been adapted to investigate the influence of CE dosage on the permeability of fresh cement pastes. Simultaneous rheological shear flow measurements have been carried out to evaluate the viscosities of the initial interstitial liquid and of the percolated fluid that has filtrated through the fresh cement paste. It is shown that cellulose ether aggregates are formed and plug part of the cement pastes porosity leading to a strong decrease in the material's apparent permeability. The results of the study show that combination of rheological and permeability measurements offers a promising method to analyze how cellulose ethers act on fresh cement pastes, that are subjected to hydraulic gradients induced by casting processes.

MOTS-CLÉS : Ethers de cellulose, Perméabilité, Pâtes de ciment, Rhéologie

KEY WORDS : Cellulose ethers, Permeability, Cement pastes, Rheology

1. Introduction

La stabilité des bétons frais est une problématique majeure pour la formulation de bétons auto-plaçants. Ces matériaux, qui sont caractérisés par une forte fluidité, doivent rester homogènes durant les opérations de remplissage et la quantité d'eau de ressuage doit être minimale. Il a été récemment montré que les grains de ciment d'un béton auto-plaçant, ne sont pas assez rapprochés pour former un réseau stable pour soutenir l'effet de la gravité [PER 12]. Afin d'atténuer et d'anticiper ce phénomène de ressuage, des agents de viscosité sont incorporés au mélange tels que des éthers de cellulose (EC). Ces adjuvants augmentent les propriétés de rétention d'eau des bétons à l'état frais, notamment en augmentant la viscosité du fluide interstitiel. Les éthers de cellulose peuvent également former des agrégats qui ont tendance à boucher le réseau poreux entre les particules de ciment [MAR 12]. Les agrégats d'éthers de cellulose sont la conséquence d'interactions hydrophobes [BRU 13] [BRU 14] ou d'une formation d'une structure semi-cristalline par liaison hydrogène [MAR 13]. La taille de ces agrégats augmente avec le dosage en éthers de cellulose et peut atteindre une dizaine de micromètres [MAR 13]. Le bouchage des pores conduit à une diminution des propriétés de transport de la matrice cimentaire. Ce phénomène de blocage prédomine pour des dosages au-delà d'une concentration critique, appelé *overlap concentration* [BRU 13] [BÜL 13].

Nous utilisons dans cette étude un appareillage spécifique, dont la description est détaillée dans les travaux de Picandet et al. [PIC 11] ou encore Perrot et al. [PER 13], pour mesurer la conductivité hydraulique de pâtes de ciment à l'état frais. Dans un premier temps, l'article décrit l'adaptation des mesures de perméabilité appliquée à des pâtes cimentaires adjuvantées avec des éthers de cellulose. Des mesures de viscosité du fluide interstitiel, avant et après sa percolation à travers la pâte de ciment, ont été réalisées en parallèle. Les mesures de perméabilité sont utilisées pour évaluer la perméabilité apparente et la viscosité apparente. Nous comparons par la suite ces deux paramètres avec les mesures de viscosité réalisées. La comparaison des viscosités apparentes calculées avec les essais de perméabilité et les essais rhéologiques, nous permet d'évaluer la quantité de polymères adsorbée à la surface des grains de ciment. La quantité d'éthers de cellulose dans la solution interstitielle a également été mesurée avec des analyses classiques d'adsorption par la méthode du Total Carbon Organic (TOC). Les deux méthodes conduisent à des résultats similaires et procurent des informations complémentaires sur la compréhension des phénomènes physiques qui interviennent au sein d'une pâte de ciment contenant des éthers de cellulose. La perméabilité apparente a été utilisée pour évaluer la fraction de fluide stoppé par les agrégats d'éthers de cellulose à partir de la comparaison du volume percolé mesuré et du volume percolé, calculé à partir de la loi de Darcy. Finalement, une approche statistique a été adaptée pour calculer la probabilité des agrégats d'éthers de cellulose de bloquer les espaces libres du réseau de particules de ciment. Nous mettons alors en évidence les phénomènes de blocage de transport du fluide interstitiel provoqué par l'emploi d'éthers de cellulose dans les ciments.

2. Matériaux

Un ciment CEM 1 52,5 N CE CP2 NF de St Pierre La Cour (Lafarge, France) est utilisé. Ce ciment présente une densité absolue de 3,15. Le diamètre moyen de grain est de 15 μm . L'éther de cellulose utilisé est un hydroxyethoxy methoxy cellulose (HEMC), fourni par ShinEtsu, dont le nom commercial est Tylose® MH 4000 P2. Les propriétés de cet adjuvant sont décrites plus en détail dans le travail de Pierre et al. [9].

3. Mesures

3.1. Mesures de perméabilité

Dans cette étude, un appareil unique, schématisé sur la figure 1, est utilisé pour les mesures de perméabilité des pâtes.

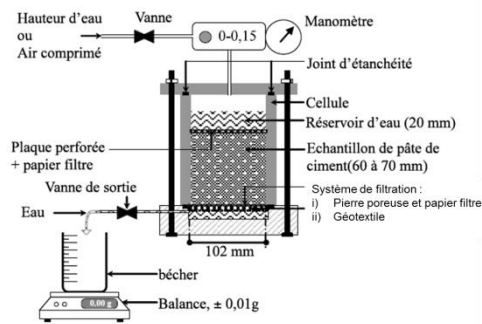


Figure 1. Appareil de mesure de perméabilité.

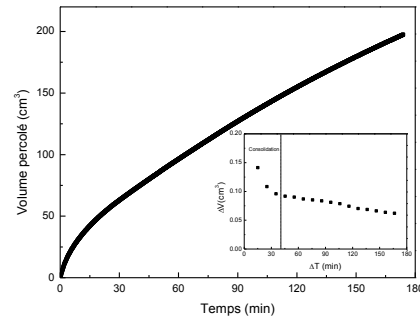


Figure 2. Fluide percolé en fonction du temps pour une suspension de ciment.

La méthode utilisée consiste à mesurer le volume de fluide qui percole à travers une pâte de ciment placée dans une cellule fermée et soumise à un gradient de pression. La cellule est connectée à un régulateur de pression d'une précision de 1 kPa. Le lecteur peut se référer aux travaux de Picandet et al. [PIC 11] et Perrot et al. [PER 13] pour une description exhaustive de l'appareillage. Deux systèmes de filtrations ont été utilisés pour éviter la migration de solide à travers le système de drainage : i) deux filtres à papier Fisherbrand®, de granulométrie 8 μm et d'épaisseur 16 mm, sont placés respectivement sur la surface supérieure de l'échantillon et en contact avec la surface inférieure et la pierre poreuse ; ii) un matériau géotextile d'épaisseur 5 mm composé de fibres plastiques avec une taille de maille de 200 μm . Chaque système de filtration est préalablement saturé avec le fluide interstitiel afin d'assurer que la percolation soit effective au début de l'essai. Dans l'objectif de contrôler la hauteur de l'échantillon, la masse de matériau placée dans la cellule de mesure est systématiquement mesurée. La hauteur des échantillons varie de 2 à 6 cm. Un plateau à larges interstices est placé avec précaution sur l'échantillon et la cellule est ensuite remplie avec un fluide ayant la même composition que le fluide interstitiel. La hauteur de l'échantillon est mesurée à la fin de l'essai pour prendre en compte la consolidation. La figure 2 montre un exemple de volume percolé en fonction du temps, pour une suspension de ciment avec un dosage en éthers de cellulose de 0.1% en masse (hauteur initiale d'échantillon de 65 mm et différence de pression de 50 kPa). La variation du volume de fluide qui a percolé est mesurée à 10 minutes d'intervalle (figure 2) Lorsque la stabilisation de l'écoulement est obtenue, la perméabilité, notée k , est calculée à partir de la loi de Darcy (équation [1]):

$$k = \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{h_i}{S \cdot \Delta H} \quad [1]$$

Avec $\Delta V/\Delta t$ le flux de fluide interstitiel sortant, h_i la hauteur initiale de l'échantillon avant l'essai, et ΔH la pression appliquée, correspondante à la différence entre la pression en haut et en bas de la pâte de ciment à l'intérieur de la cellule. ΔH varie de 0,1 à 1 m et h_i varie de 2 à 6,5 cm. Ces paramètres sont ajustés en fonction de la quantité d'éthers de cellulose. Dans le cas précis, la perméabilité mesurée correspond à la conductivité hydraulique qui dépend à la fois de la viscosité du fluide interstitiel et du réseau poreux, formés par les particules solides interconnectées [PER 13].

Le réseau de particules gouverne également les propriétés rhéologiques. La perméabilité intrinsèque caractérise uniquement l'effet du milieu poreux et donc de l'assemblage de particules. En assumant que le fluide interstitiel ait un comportement newtonien, la viscosité apparente du fluide interstitiel peut être calculée à partir de l'équation [2].

$$\mu = \frac{k_{int}}{k} \rho g \quad [2]$$

Avec k_{int} [m^2], la perméabilité intrinsèque de la pâte de ciment (une valeur de $1,64 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ a été déterminée) et μ [Pa.s] est la viscosité du fluide interstitiel. Sachant que chaque pâte de ciment testée est formulée avec un ratio eau sur liant $E/L=0,4$, nous considérons que la perméabilité intrinsèque est constante pour toutes les pâtes de ciment utilisées.

3.2. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre Anton Paar MCR 301 équipé d'une géométrie cône-plan ($1^\circ/50$ mm). Une température constante de 20°C est contrôlée avec un système Peltier localisé sous le plan inférieur du rhéomètre. Une rampe linéaire en contrainte est appliquée sans précisaillage. Afin de valider le protocole expérimental, la viscosité de l'eau utilisée pour réaliser les coulis cimentaires a été mesurée. Nous avons mesuré une valeur de $1,07$ mPa, valeur proche de la viscosité théorique de l'eau distillée à 20°C .

3.3. Mesures d'adsorption

L'adsorption des éthers de cellulose sur les grains de ciment en suspension est déterminée en mesurant la concentration résiduelle de polymère dans la phase liquide avec un analyseur de carbone organique (TOC-5000A, Shimadzu). Les suspensions de ciments ($E/L=0,4$) contenant les différentes quantités d'éthers de cellulose ont été centrifugées 5 minutes à 2000 G, afin de séparer la phase liquide de la phase solide. La mesure au TOC est ensuite effectuée sur le fluide surnageant. En comparant une valeur de référence (quantité de polymère dans l'eau extraite de la pâte de ciment) et la quantité finale de polymère dans l'eau extraite de la suspension, nous calculons la quantité de polymère non-adsorbée sur la phase minérale. Cette procédure est mise en application pour chaque dosage en éthers de cellulose.

4. Résultats

4.1. Propriétés rhéologiques des solutions d'éthers de cellulose

La figure 3 présente les courbes d'écoulements pour chaque solution d'éthers de cellulose à différentes concentrations. Un comportement rhéofluidifiant est observé à forts taux de cisaillement pour des dosages supérieurs à $0,2\%$. De $0,01$ à $0,1\%$, les solutions présentent un comportement newtonien. La limite entre ces deux comportements est caractéristique de l'overlap concentration qui caractérise le début de l'obstruction de la porosité de la pâte de ciment [BRU 13].

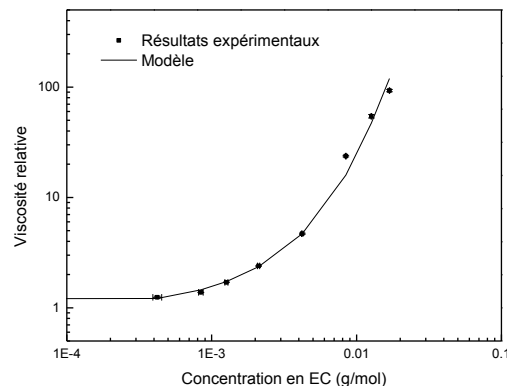


Figure 3. Viscosité relative des solutions d'éthers de cellulose en fonction de la concentration.

4.2. Influence des éthers de cellulose sur le système de filtration

Les éthers de cellulose forment des agrégats polydispersés dus à la présence d'interactions hydrophobes [BRU 13] ou par formation d'une structure semi-cristalline par liaison hydrogène [MAR 13]. Marliere et al. [MAR 12] ont montré que le phénomène de blocage par les éthers de cellulose est dépendant de sa concentration dans le fluide interstitiel. L'évolution de la viscosité apparente mesurée est présentée sur la figure 4 en fonction du dosage en éthers de cellulose pour les deux systèmes de filtration utilisés.

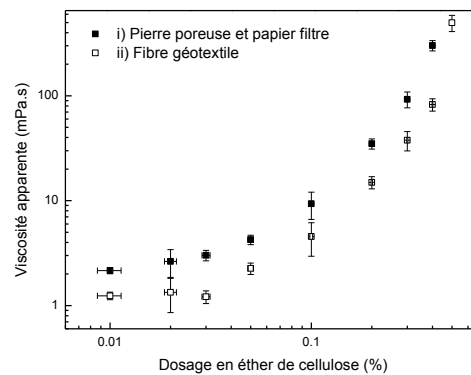


Figure 4. Evolution de la viscosité apparente en fonction du dosage en éthers de cellulose pour les deux systèmes de filtration utilisés.

La viscosité apparente augmente avec le dosage en éthers de cellulose pour les deux systèmes de filtration étudiés. Nous notons que les résultats devraient fournir une valeur unique de viscosité apparente pour chaque dosage, puisque les pâtes sont formulées avec le même E/L. Les valeurs de viscosité sont plus basses lorsque le matériau fibreux en géotextile est utilisé. Cette différence s'explique par la capacité des agrégats d'éthers de cellulose à remplir et obstruer une partie des pores du papier filtre. Les agrégats d'éthers de cellulose ont une taille moyenne de 50 μm mais leur distribution de tailles s'étend de 10 à 200 μm [MAR 12]. Nous assumons alors que les agrégats d'éthers de cellulose passent à travers le géotextile et nous retenons ce système de filtration.

4.3. Adsorption des éthers de cellulose

Une méthode originale, basée sur la comparaison des viscosités du fluide percolant et du fluide percolé, est utilisée dans cette étude pour évaluer la quantité d'éthers de cellulose non-adsorbée. La figure 5 indique la variation des valeurs de viscosités apparentes du fluide percolant et du fluide qui a percolé, en fonction du dosage en éthers de cellulose. La valeur de viscosité plus basse du fluide qui a percolé est due aux éthers de cellulose adsorbés ou piégés, en fonction du dosage. Nous pouvons évaluer une quantité « libre » d'éthers de cellulose, au sens non piégé ou non-adsorbé, au sein de la pâte de ciment testée. La figure 6 montre l'évolution de cette quantité, notée $[\text{CE}]_{\text{libre}}$, en fonction du dosage en éthers de cellulose. Nous présentons également les résultats obtenus avec l'analyseur TOC. Une régression linéaire est ajustée aux résultats expérimentaux pour les dosages supérieurs à l'overlap concentration. La quantité d'éthers de cellulose qui passe au sein d'une pâte de ciment est évaluée à 76%. Ainsi, pour un dosage en éthers de cellulose de 0,1% à 0,4%, 24% de la quantité initiale d'éthers de cellulose peut être adsorbée à la surface des grains de ciment ou être piégée au sein du réseau poreux de la pâte de ciment. Les résultats obtenus au TOC montrent que 80% de la quantité initiale d'éthers de cellulose n'est pas adsorbée sur une gamme de dosage de 0,01 à 1%. L'adsorption peut être la conséquence d'impuretés à fort caractère anionique présentes dans des adjuvants commerciaux tel que l'éther de cellulose utilisé dans cette étude. Au-delà de l'overlap concentration, les résultats d'adsorption doivent être analysés avec précaution à cause du piégeage des éthers de cellulose au sein de la porosité de la pâte de ciment. A partir des essais au TOC, nous avons estimé que 10% d'éthers de cellulose s'adsorbent au-delà de l'overlap concentration. Par déduction, 14% des éthers de cellulose, à un dosage supérieur à l'overlap concentration, peut se placer dans le réseau poreux des pâtes de ciment. Nous précisons que les agrégats d'éthers de cellulose peuvent affecter l'adsorption des éthers de cellulose. En effet, la nature polaire de ces adjuvants, peut être diminuée par la formation de ces agrégats.

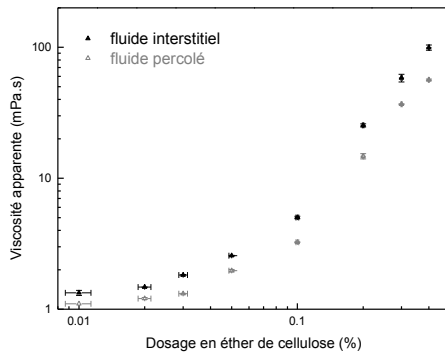


Figure 5. Viscosités apparentes du fluide interstitiel en fonction du dosage en éthers de cellulose.

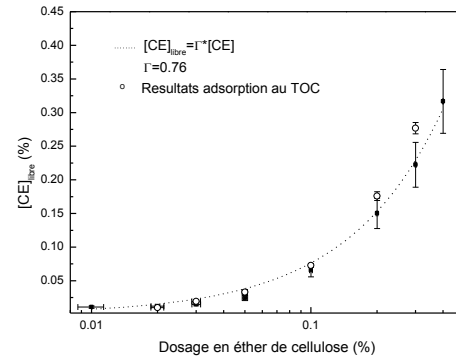


Figure 6. [CE] libre en fonction du dosage en éthers de cellulose.

4.4. Blocage des éthers de cellulose

Marlière et al. [MAR 13] ont montré que le blocage induit par les agrégats d'éthers de cellulose interviennent pour des tailles de pores comprises entre 20 et 100 micromètres alors que l'ordre de grandeur des distances de séparation est en moyenne de 5 nm dans une suspension de ciment [PER 12]. L'amélioration de la rétention d'eau peut être la conséquence de l'adsorption et/ou de la formation des agrégats d'éthers de cellulose.

La figure 7 présente l'évolution de la perméabilité mesurée et calculée à partir des valeurs de viscosité du fluide percolé en utilisant l'équation [2]. Nous observons que la perméabilité diminue avec l'augmentation du dosage en éther de cellulose. En dessous de l'overlap concentration, ici identifié à 0,2%, la perméabilité est plus faible à cause de la sorption d'eau sur les éthers de cellulose [BÜL 12] et l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel. Pour des dosages supérieurs à 0,2%, la baisse significative de la perméabilité est la conséquence d'autres propriétés physiques des éthers de cellulose en solution.

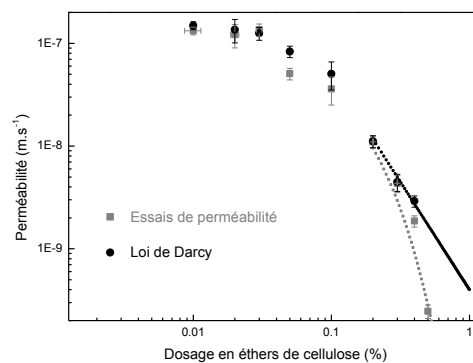


Figure 7. Evolution de la perméabilité mesurée et calculée avec l'Eq [2] en fonction du dosage en CE

4.5. Modélisation statistique du bouchage des pores par les éthers de cellulose

Nous proposons dans cette dernière partie d'adapter la théorie développée par Marlière et al. [MAR 12] à un assemblage de particules de ciment. Ces auteurs ont proposé, par une approche statistique, le calcul de la probabilité que des agrégats d'éthers de cellulose bouchent les mailles de tamis de différentes tailles. La fraction ψ de fluide stoppée en fonction du nombre d'agrégats d'éthers de cellulose N_e et de la probabilité P_0 que les éthers de cellulose forment un pont entre les particules de ciment s'écrit selon l'équation [3]

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - P_0}{N_e P_0} \right) [(1 - P_0)^{N_e} - 1] \quad [3]$$

La probabilité P_0 est définie par l'équation [4]

$$P_0 = u \left[1 - \left(1 - \frac{\varphi_{CE}}{\varphi_{CE,m}} \right)^\alpha \right]^{0.85(d/d_0)^2} \quad [4]$$

Avec u la probabilité que le centre de l'agrégat d'éthers de cellulose se trouve au-dessus de la surface solide de la maille, d le diamètre de l'agrégat, d_0 est la taille de maille, φ_{CE} est la fraction volumique solide d'agrégats d'éthers de cellulose et $\varphi_{CE,m}$ est la fraction volumique solide de packing des clusters d'éthers de cellulose.

Nous assumons que les particules de ciment en suspension sont de formes sphériques, de même diamètre et distribuées périodiquement de façon homogène. Le volume V_e d'un élément cubique contenant une particule de ciment peut être définie par l'équation [4] :

$$V_e = \frac{\pi d_c^3}{6\varphi} \quad [5]$$

Nous pouvons alors définir le bord de cet élément de volume, noté L . Dans la section localisée entre les particules de ciment, la distance entre deux grains voisins est bornée par $L - d_c$ et $\sqrt{2}L - d_c$. Si nous considérons que le diamètre d'une particule de ciment d_c est de 15 μm , nous obtenons une valeur de L de 16 μm . La distance minimale du point de contact est alors de 0,8 μm et une sphère de diamètre 7,4 μm peut être placée au centre d'une face de l'élément de volume cubique.

La probabilité u est égale au ratio de la projection d'un élément sphérique sur la projection d'un cube élémentaire pouvant contenir une particule de ciment : $u = \pi d_c^2 / 4L^2 = 0.71$. En utilisant l'équation [3], nous déterminons une valeur de 36 du nombre N_e d'agrégats à un dosage en éthers de cellulose de 0,5% et en considérant un diamètre moyen d'agrégats de 16 micromètres. Le lecteur pourra se référer à l'article de Pierre et al [9] pour plus d'informations sur le modèle proposé.

Nous pouvons en parallèle calculer une valeur expérimentale de la fraction de fluide stoppée par la présence d'agrégats d'éthers de cellulose en comparant le volume percolé mesuré V_{exp} avec le volume percolé calculé à partir de la loi de Darcy en utilisant la perméabilité calculée avec la viscosité de la phase liquide, notée $V_{th,Darcy}$. La fraction de fluide stoppée, notée ψ_{exp} est calculée avec l'équation [5].

$$\psi_{exp} = \frac{V_{stop}}{V_{th,Darcy}} = \frac{V_{th,Darcy} - V_{exp}}{V_{th,Darcy}} = 1 - \frac{k_{app}}{k} = 1 - \frac{\mu}{\mu_{app}} \quad [6]$$

L'évolution de ψ_{exp} et de $\psi_{marlière}$ en fonction du dosage en éthers de cellulose est illustré sur la figure 8. Nous montrons ainsi que le modèle de Marlière adapté est capable de reproduire la tendance expérimentale. L'adaptation de ce modèle à un assemblage en trois dimensions de particules de ciment est valable dans le cas où le volume de liquide percolé reste limité.

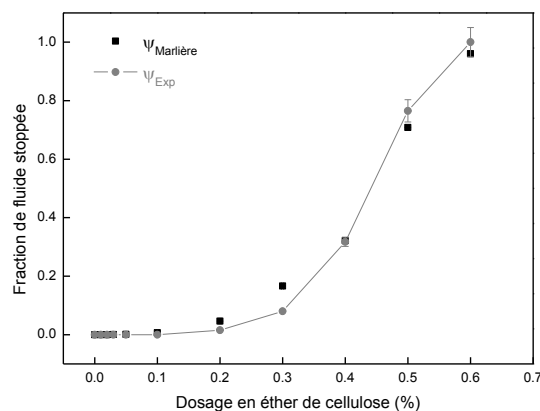


Figure 8. Evolution de la fraction de fluide stoppée en fonction du dosage en éthers de cellulose

5. Conclusion

L'adaptation d'un essai de perméabilité avec un matériau géotextile a été utilisée pour étudier expérimentalement l'influence des éthers de cellulose sur la filtration d'eau à travers des pâtes de ciment. La comparaison des viscosités du fluide percolant et du fluide interstitiel a permis d'évaluer la quantité d'éthers de cellulose adsorbée à la surface des grains de ciment. Une forte modification de la rétention d'eau est mise en évidence au-delà d'une concentration critique en éthers de cellulose. Au-delà de cette concentration, nous avons mis en évidence des changements significatifs au sein du réseau de particules et spécialement de la structure poreuse qui expliquent les changements de propriétés de transferts au sein des pâtes de ciment.

La comparaison des viscosités apparentes calculée à partir des mesures de perméabilités et des mesures rhéologiques montre que les agrégats d'éthers de cellulose se forment et bouchent la porosité au-delà de l'overlap concentration. Nous avons mis en évidence une décroissance significative de la perméabilité apparente du matériau. Enfin, l'adaptation d'un modèle statistique permet de définir une fraction de fluide stoppée au sein des suspensions de ciment. L'effet de blocage par les éthers de cellulose étant confirmé, les études futures devront introduire l'effet de tortuosité au sein d'une pâte de ciment.

6. Bibliographie

- 1[PER 12] PERROT A., LECOMPTE T., KHELIFI K., BURMAUD C., HOT J., ROUSSEL N., Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 937-944.
- 2[MAR 12] MARLIERE C., MABROUK M., LAMBLET M., COUSSOT P., How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1501-1512
- 3[BRU 13] BRUMAUD C., BESSAIES-BEY H., MOHLER C., BAUMANN R., SCHMITZ M., RADLER M., ROUSSEL N., Cellulose ethers and water retention, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 176-184.
- 4[BRU 14] BRUMAUD C., BAUMANN R., SCHMITZ M., RADLER M., ROUSSEL N., Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 55 (2014) 14-21
- 5[MAR 13] MARLIERE C., Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d'eau : application au mortier, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université Paris-Est, 2013.
- 6[BÜL 13] BÜLICHEN D., PLANK J., Water retention capacity and working mechanism of methyl hydroxypropyl cellulose (MHPC) in gypsum plaster — Which impact has sulfate?, *Cem. Concr. Res.* 46 (2013) 66-72.
- 7[PIC 11] PICANDET V., RANGEARD D., PERROT A., LECOMPTE T., Permeability measurement of fresh cement paste, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 330-338.
- 8[PER 13] PERROT A., RANGEARD D., PICANDET V., MELINGE Y., Hydro-mechanical properties of fresh cement pastes containing polycarboxylate superplasticizer, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 221-228.
- 9[PIE 15] PIERRE A., PERROT A., PICANDET V., GUEVEL Y., LECOMPTE T., Cellulose ethers and cement pastes permeability, *Cem. Concr. Res.* 72 (2015) 117-127.
- 10[BÜL 12] BÜLICHEN D., KAINZ J., PLANK J., Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Research* 42 (2012) 953-959.