



**HAL**  
open science

## **Efficacité de nouveaux super-plastifiants dans différents milieux ioniques**

Youssef El Bitouri, Axel Tramaux, Nathalie Azéma, Ghislain David, Claire Negrell, Arnaud Poulesquen, J. Haas, Sébastien Rémond

► **To cite this version:**

Youssef El Bitouri, Axel Tramaux, Nathalie Azéma, Ghislain David, Claire Negrell, et al.. Efficacité de nouveaux super-plastifiants dans différents milieux ioniques. Conférence Internationale Francophone NoMaD 2018, Nov 2018, Liège, Belgique. hal-03759863

**HAL Id: hal-03759863**

**<https://hal.science/hal-03759863>**

Submitted on 24 Aug 2022

**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.

Liège, Belgique  
7-8 Novembre 2018

## **Efficacité de nouveaux super-plastifiants dans différents milieux ioniques**

EL BITOURI Youssef<sup>A</sup>, TRAMAUX Axel<sup>A</sup>, AZEMA Nathalie<sup>A</sup>, DAVID Ghislain<sup>B</sup>, NEGRELL Claire<sup>B</sup>,  
POULESQUEN Arnaud<sup>C</sup>, HAAS Jérémy<sup>C</sup>, REMOND Sébastien<sup>D</sup>

A C2MA, IMT Mines Ales, Univ Montpellier, Alès, France

B Laboratoire Ingénierie et Architecture Macromoléculaire(IAM), Institut Charles Gerhardt de Montpellier, France

C Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Cimentaires, Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule, Bagnols-sur-Cèze, France

D IMT Lille Douai, Univ. Lille, EA 4515 – LGCgE, F-59000 Lille, France

**RESUMÉ:** L'action dispersive de copolymères de type peigne synthétisés comprenant des fonctions phosphonées ou diphosphonées a été étudiée en utilisant des mesures de rhéologie et de stabilité colloïdale. Afin de s'affranchir de la complexité des matériaux cimentaires, l'étude a été réalisée sur un matériau modèle (carbonate de calcium) capable d'imiter le comportement de la pâte de ciment au jeune âge. De plus, des mesures d'adsorption ont été effectuées pour relier la quantité adsorbée de copolymère aux effets sur la dispersion. L'efficacité des copolymères étudiés a été évaluée dans différents milieux ioniques. Il semble que les structures diphosphonées avec la longueur de chaîne la plus courte soient les plus efficaces même dans le contexte du phénomène de compétition ionique.

**MOTS CLES :** copolymère, compétition ionique, rhéologie, stabilité, adsorption, acide phosphonique

---

## 1. INTRODUCTION

Les superplastifiants ou les haut-réducteurs d'eau (HRWR) sont utilisés comme adjuvants pour les matériaux cimentaires. Ces adjuvants permettent d'augmenter l'ouvrabilité du béton frais sans augmenter la teneur en eau et ainsi améliorer la durabilité et le comportement mécanique du béton durci (Anagnostopoulos, 2014; Courtial et al., 2013).

Les polycarboxylates (PCE) sont les réducteurs d'eau les plus efficaces utilisés dans le béton. Leur structure est constituée d'une chaîne principale portant des acides carboxyliques et des chaînes latérales de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Les acides carboxyliques sont supposés être entièrement déprotonés dans un environnement fortement alcalin, mais les groupements anioniques, qui sont chargés négativement, s'adsorbent sur la surface chargée positivement de particules de ciment. De plus, les chaînes latérales PEO génèrent une répulsion stérique améliorant la dispersion des particules et évitant leur agglomération. En effet, la formation d'agglomérats a tendance à piéger une partie de l'eau qui ne sera plus disponible pour améliorer la fluidité du matériau frais.

Malgré une forte action dispersive, ces superplastifiants peuvent toutefois perdre leur efficacité dans certains milieux (Agarwal, Masood, & Malhotra, 2000; Flatt & Houst, 2001; Nkinamubanzi, Mantellato, & Flatt, 2016), et conduire à des effets indésirables tels qu'un retard de l'hydratation du ciment (Marchon & Flatt, 2016). Par exemple, il a été constaté que le superplastifiant peut réagir avec les phases de ciment pour former des phases organo-minérales (OMP) (Flatt & Houst, 2001; Habbaba, Dai, & Plank, 2014). De plus, l'adsorption du superplastifiant peut être réduite en raison du phénomène de compétition ionique induit par une forte concentration d'ions tels que les sulfates (Pourchet, Pochard, Brunel, & Perrey, 2013).

En adaptant les paramètres macromoléculaires tels que la longueur des chaînes latérales des monomères et leur répartition le long du squelette carboné (Pourchet, Liautaud, Rinaldi, & Pochard, 2012), il est possible de concevoir des copolymères capables de maintenir leur action dispersive dans différents milieux (Plank, Sakai, Miao, Yu, & Hong, 2015; A Tramaux et al., 2018b; Axel Tramaux et al., 2018). De plus, il a été montré que les copolymères en forme de peigne comprenant des groupements acides phosphoniques sont moins sensibles à la perte d'efficacité d'adsorption induite par les sulfates (Dalas, Nonat, et al., 2015). L'acide amino-bisphosphonique tel que le superplastifiant commercial de Chryso, dénommé Optima 100, fait partie des composés contenant des acides biphosphoniques. Ce copolymère semble avoir une action dispersive élevée et réduire les effets secondaires liés aux incompatibilités adjuvant/ciment. Malgré ces considérations et le fait que l'acide amino-bisphosphonique est relativement plus efficace que le polycarboxylate (Morini, 2014; Mosquet, Chevalier, Brunel, Guicquero, & Le Perchec, 1997), ce motif n'a jamais été transposé sur une structure de copolymère en forme de peigne.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'action dispersive des copolymères de type peigne synthétisés portant des fragments amino-bisphosphonés. L'action dispersive est évaluée en utilisant des mesures de rhéologie et de stabilité colloïdale. L'effet sur la dispersion est relié à la quantité de polymère adsorbé déterminée par analyse du carbone organique total (COT). La résistance à la compétition ionique est étudiée en utilisant différentes concentrations de sulfate et de nitrate. Les résultats de cette étude contribueront à comprendre l'effet des superplastifiants sur la dispersion des suspensions minérales, en particulier en présence de phénomènes de compétition ionique

## 2. MATERIAUX ET METHODES

### 2.1 Matériaux

Les nouveaux superplastifiants synthétisés sont testés sur des suspensions de calcite dans différents milieux ioniques en ajoutant du sulfate de sodium ou du nitrate de sodium. La calcite BL est fournie par OMYA France. Le nitrate de sodium et l'hydroxyde de calcium sont fournis par Panreax AppliChem et le sulfate de sodium par Prolabo. La densité mesurée de la calcite est d'environ  $2,75 \text{ g/cm}^3$  et la surface spécifique est de  $1,25 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les particules de calcite sont de forme angulaire monomorphe. La distribution granulométrique a été déterminée par un granulomètre laser S13320 de Beckman Coulter Company. La

calcite présentait une distribution granulométrique allant de 0,1 à 30  $\mu\text{m}$ , avec un mode principal d'environ 8  $\mu\text{m}$ . Les suspensions de calcite sont couramment utilisées comme matériau modèle pour s'affranchir de la complexité des matériaux cimentaires (Pourchet et al., 2013). En effet, les propriétés physiques des suspensions de calcite sont proches de celles des pâtes de ciment. Il faut garder à l'esprit que l'utilisation de la calcite ne peut pas expliquer l'effet des premiers stades d'hydratation qui se produisent dans le cas des matériaux cimentaires. Par ailleurs, un superplastifiant commercial pur (optima 100) fourni par Chryso est utilisé comme copolymère de référence. La structure chimique de ce composé est constituée d'une seule chaîne poly (oxyde d'éthylène) terminée par une fonction diphosphonée (Seurre, Pellerin, & Bigas, 2010).

Les superplastifiants ont été synthétisés selon un protocole décrit dans (A Tramaux et al., 2018a). La formule chimique de ces superplastifiants est donnée dans la Figure 1.

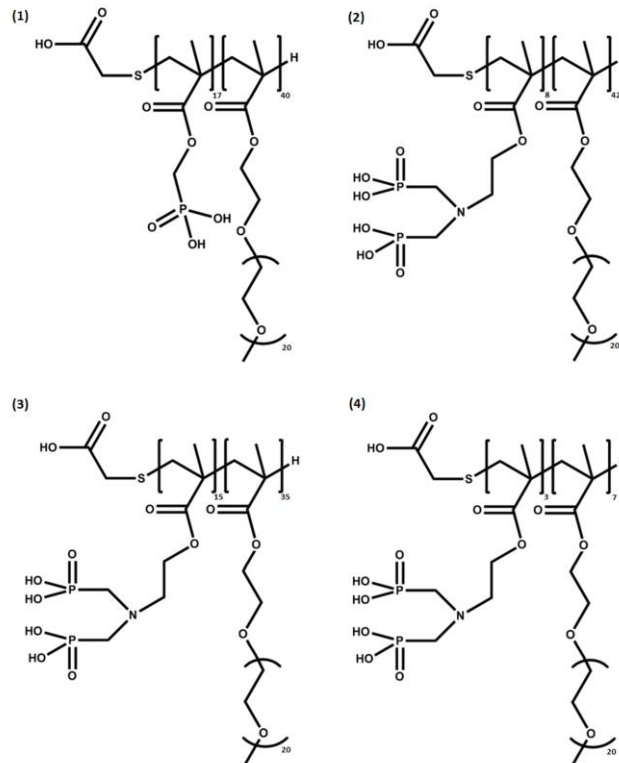


Figure 1. Formule chimique des copolymères synthétisée : Stat PCE-30P (1), Stat PCE-15 diNP (2), Stat PCE-30 diNP (3), Stat PCE-30 diNP DPn 10 (4)

## 2.2 Préparation des suspensions

Les suspensions de calcite sont préparées en utilisant de l'eau de chaux pour assurer des conditions alcalines (pH -12,8) proches de celles de la solution interstitielle de la pâte de ciment. Les concentrations molaires et les forces ioniques ont été calculées en utilisant Phreeqc (Survey, 2018) (Tableau 2). Des sels ioniques ont été ajoutés à un lait de chaux obtenu avec un excès de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans de l'eau déionisée. Ensuite, le lait de chaux contenant les ions est filtré à travers un entonnoir de Büchner avec un disque de verre fritté, ce qui donne une eau de chaux contenant des ions totalement limpide. Il faut noter que la formation de gypse est prise en compte par les calculs de Phreeqc. La solution est re-filtrée si des particules solides précipitées dues à la carbonatation et/ou à la formation de gypse sont détectées.

Les suspensions de calcite ont été mélangées dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique selon la séquence suivante: (1) une solution aqueuse de superplastifiant est ajoutée à la solution ionique

fraîchement préparée en fonction de la quantité de liquide requise, (2) la calcite est ajoutée en respectant un rapport liquide/solide (L/S) de 0,5, ce qui correspond à une fraction massique  $\phi_m$  de 66,7% et une fraction volumique  $\phi_v$  de 43%, (3) la suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant au moins 10 minutes avant d'être diluée. Le dosage de superplastifiant correspond à la masse de polymère ajoutée par la masse de calcite.

Tableau 1. Concentrations molaires et forces ioniques obtenues par les calculs Phreeqc

| Force ionique<br>mmol/L | NaNO <sub>3</sub>                                     |                              |   |              |                          | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                              |  |              |                          |      |
|-------------------------|---|------------------------------|---|--------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|--------------|--------------------------|------|
|                         | Masse à ajouter<br>g/L                                | [Na <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]<br>mmol/L | pH<br>mesuré | $\sigma$ mesuré<br>mS/cm | Masse à ajouter<br>g/L          | [Na <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]<br>mmol/L | pH<br>mesuré | $\sigma$ mesuré<br>mS/cm |      |
| 66                      | Eau de chaux : 4 g de Ca(OH) <sub>2</sub> / L (excès) |                              |   |              |                          |                                 |                              |  |              | 12.8                     | 11.4 |
| 171                     | 9.4   | 110                          | 110                                       | 13           | 17.05                    | 7.1                             | 95.3                         | 37.37                                      | 13.3         | 16.75                    |      |
| 855                     | 65  | 760                          | 760                                       | 13.1         | 54.3                     | 48,3                            | 595                          | 225  | 13.3         | 65                       |      |

### 2.3 Mesures d'adsorption

La quantité de polymère adsorbée est la différence entre la quantité de polymère libre et la quantité totale initialement ajoutée à l'échantillon. La quantité de polymère libre dans la solution interstitielle extraite des suspensions de calcite est déterminée par l'analyse du carbone organique total (COT). L'appareil utilisé est un analyseur Cube Vario TOC Elementar. Dans cette étude, les isothermes d'adsorption n'ont pas été déterminées. En fait, les suspensions de calcite ont été préparées avec un dosage unique (0,5%) en raison des quantités limitées de polymères synthétisés. La suspension de calcite est centrifugée (à 7000 rpm pendant 7 minutes) après 10 minutes d'agitation magnétique. Le surnageant est filtré avec un filtre en PTFE de 0,45  $\mu$ m. Une partie de cette solution (4 ml) est diluée avec de l'eau déionisée avec un facteur 5, puis acidifiée avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour éviter la carbonatation. Différentes concentrations d'éthanol sont utilisées pour calibrer l'appareil. Tous les tests ont été effectués en triple. Une suspension de calcite non adjuvantée est également analysée et la concentration en carbone déterminée est soustraite aux autres analyses pour ne considérer que le carbone provenant des superplastifiants.. L'écart-type des mesures COT est d'environ  $\pm 2,5\%$ .

### 2.4 Mesures de stabilité

La stabilité a été étudiée avec un Turbiscan MA 2000 de Formulacion. Ce dispositif est composé d'une source lumineuse ( $\lambda = 860$  nm) se déplaçant le long d'un tube de verre avec un pas de 40  $\mu$ m. La lumière transmise à travers l'échantillon est recueillie par un détecteur de transmission (0 ° du faisceau incident) alors que la lumière rétrodiffusée est analysée par un détecteur de rétrodiffusion (135 °). Les évolutions des lumières transmises et rétrodiffusées sont tracées en fonction de la hauteur de la colonne et du temps, et sont liées au diamètre moyen des particules et à la fraction volumique solide (théorie de Lorentz-Mie). Il est ainsi possible d'accéder à des informations sur l'organisation mésostructurale des suspensions et des phénomènes de dispersion/agglomération. Une dilution avec un facteur de 3/10 (correspondant à une concentration massique de 20% en poids) est réalisée afin d'accélérer la migration des particules. Après 5 minutes d'agitation magnétique, 7 ml de suspension diluée sont pipetés dans la cellule Turbiscan. L'analyse est démarrée dès que possible afin d'enregistrer la sédimentation initiale. Les analyses avec le Turbiscan durent 30 minutes avec un scan toutes les minutes.

### 2.5 Mesures de rhéologie

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre AR2000ex-TA équipé d'une géométrie de type « Vane ». Des suspensions de calcite ont été préparées avec un rapport L/S de 0,36 correspondant à une fraction volumique d'environ 51%. En raison des quantités limitées de polymères synthétisés, un dosage unique de 0,05% a été utilisé. Même s'il serait possible de travailler à des dosages plus élevés, cela conduirait à des suspensions de calcite très fluides qui ne permettraient pas de comparer les superplastifiants. Des suspensions de calcite ont été mélangées pendant 10 minutes à 500 tr/min. La procédure consiste à mesurer le seuil d'écoulement par la technique « Stress growth » (Mahaut, Mokéddem, Chateau, Roussel, & Ovarlez, 2008; Perrot et al., 2012). Après une forte phase de pré-

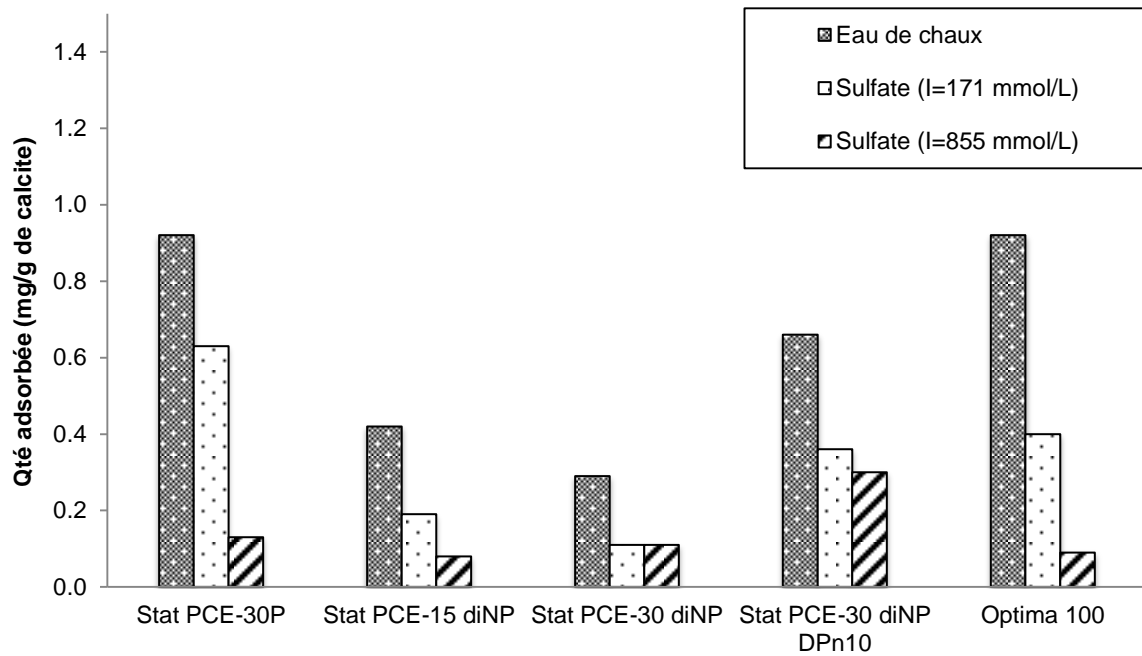
cisaillement ( $60\text{s}^{-1}$  pendant 30 s) suivie d'un temps de repos (30 s), une petite vitesse de rotation correspondant à un taux de cisaillement de  $0,006\text{ s}^{-1}$  est appliquée. Sur la courbe contrainte-déformation obtenue, la contrainte commence par augmenter linéairement avec la déformation (comportement élastique en régime solide) pour atteindre un pic suivi d'une décroissance lente correspondant à la déstructuration de la suspension (comportement visqueux dans le régime liquide). Ce pic définit la contrainte d'écoulement statique qui correspond à la contrainte minimum pour induire l'écoulement.

### **3. RESULTATS ET DISCUSSION**

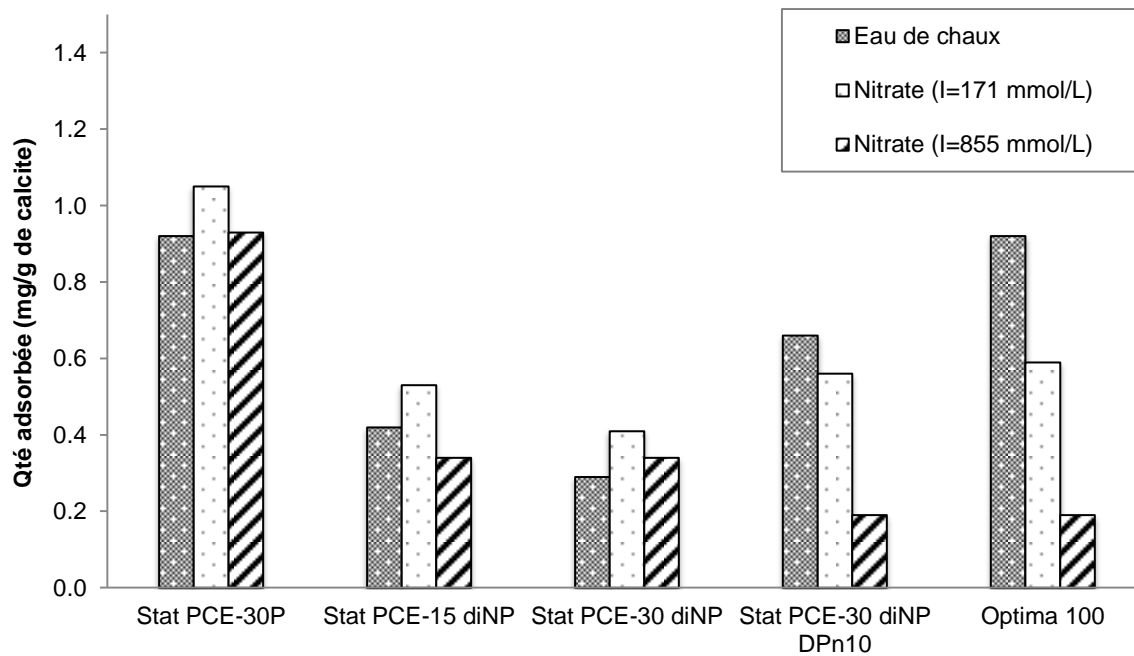
#### **3.1 Adsorption**

L'analyse du carbone organique total permet de déterminer la quantité de copolymère adsorbé sur les particules de calcite. La connaissance de cette quantité est utile pour comprendre l'efficacité du superplastifiant. Une corrélation directe entre l'adsorption et l'action dispersive a été établie (Dalas, Pourchet, et al., 2015). Il a également été trouvé que l'inclusion de fonctions d'acide phosphonique n'améliore pas nécessairement l'efficacité d'adsorption par rapport au polycarboxylates (PCEs); mais peut réduire la perte d'efficacité d'adsorption en présence d'anions compétitifs tels que les sulfates (Dalas, Nonat, et al., 2015). Selon Bishop et al. (Bishop, Bott, & Barron, 2003), l'adsorption diminue à mesure que le taux de fonctions phosphoniques augmente probablement en raison de la possibilité de formation d'un complexe polymère- $\text{Ca}^{2+}$ .

La Figure 2 présente la quantité de copolymère adsorbée dans différents milieux. On constate que les copolymères ne s'adsorbent pas dans les mêmes proportions dans l'eau de chaux. Stat PCE-30P est adsorbé presque trois fois plus que Stat PCE-30 diNP (0,98 et 0,35 mg adsorbés par gramme de calcite, respectivement). Une diminution de l'adsorption est observée pour chaque copolymère lorsque la force ionique augmente. Cette diminution est plus prononcée avec le sulfate et moins marquée pour les structures diphosphonées que monophosphonées. A concentration élevée en sulfate ( $I = 855\text{ mmol / L}$ ), les structures diphosphonées sont adsorbées dans des proportions similaires. Stat PCE-30 diNP DPn10, qui est le copolymère ayant la chaîne la plus courte, montre une adsorption encore plus élevée que les autres structures. Cela peut être lié aux bonnes propriétés d'adhérence et de complexation manifestées par les copolymères amino-biphosphonés (Catel et al., 2009; Chougrani, Boutevin, David, Seabrook, & Cedric, 2008) en raison de leur densité de charge plus élevée par groupe d'ancrage. Stat PCE-30 diNP DPn 10 présente donc une bonne résistance au phénomène de compétition ionique.



(a)



(b)

Figure 2. Quantité de copolymère adsorbée en présence de sulfate (a) et de nitrate (b)

### 3.2 Impact sur la stabilité

La stabilité a été caractérisée par un Turbiscan MA 2000. Ce dispositif est capable de détecter un phénomène de déstabilisation naissante dans les suspensions concentrées et donne des informations sur l'organisation de la mésostructure. En utilisant des analyses de granulométrie laser, deux populations de particules ont été détectées: la première population en surnageant trouble correspond aux particules de calcite les plus fines avec des diamètres entre 0,7 et 8  $\mu\text{m}$  et un mode principal de 3  $\mu\text{m}$ , la seconde population en sédiments opaques y compris les particules les plus fines et les plus grosses de 0,5 à 30  $\mu\text{m}$  avec un mode principal de 10  $\mu\text{m}$ .

#### *Impact sur la dispersion des particules fines*

L'évolution de l'intensité de la lumière de transmission en fonction du dosage en superplastifiant est caractérisée en utilisant un indice appelé  $T_{30}$ . Cet indice correspond à la transmission moyenne dans la colonne à  $t = 30$  minutes. Les sédiments restent opaques pendant l'analyse et  $T_{30}$  ne peut donc pas donner d'informations à ce sujet; mais il permet d'étudier la dispersion des particules les plus fines dans le surnageant trouble. L'ajout de superplastifiant conduit à la dispersion des particules les plus fines. Avec l'augmentation du dosage de superplastifiant, la sédimentation est très lente et le surnageant trouble devient complètement opaque. Le tableau 4 présente la dose requise pour rendre le surnageant opaque, c'est-à-dire pour que le  $T_{30}$  soit égal à 0%. Il représente ainsi le dosage nécessaire pour maintenir les particules les plus fines en suspension.

Dans l'eau de chaux, le dosage nécessaire pour stabiliser les particules les plus fines est d'environ 0,05, sauf pour Stat PCE-30P qui est d'environ 0,1%. L'augmentation de la force ionique a tendance à augmenter ce dosage comme pour Stat PCE-15 diNP et Stat PCE-30 diNP. L'Optima 100 semble maintenir son action dispersive sauf à haute force ionique en présence de sulfate. D'après le Tableau 2, il apparaît que Stat PCE-30 diNP DPn 10 est le meilleur copolymère pour stabiliser les particules les plus fines puisqu'il ne nécessite qu'un dosage de 0,1%. Ceci est en accord avec les résultats d'adsorption où Stat PCE-30 diNP DPn 10 semble être moins sensible à la compétition ionique par rapport à Stat PCE-30P (Figure 2).

Tableau 2. Dosage nécessaire pour atteindre  $T_{30} = 0 \%$

| Milieu                          | Force ionique<br>mmol/L | Stat PCE-30P | Stat PCE-15 diNP | Stat PCE-30 diNP | Stat PCE-30 diNP DPn 10 | Optima 100 |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------|-------------------------|------------|
| Eau de chaux                    | 66                      | 0.1          | 0.05             | 0.05             | 0.05                    | 0.05       |
| NaNO <sub>3</sub>               | 171                     | 0.1          | 0.05             | 0.05             | 0.05                    | 0.05       |
|                                 | 855                     | 0.1          | 0.1              | 0.1              | 0.05                    | 0.05       |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 171                     | 0.1          | 0.5              | 0.2              | 0.1                     | 0.05       |
|                                 | 855                     | 0.2          | 0.5              | 0.5              | 0.1                     | 0.5        |

#### *Impact sur la dispersion globale des particules*

L'étude de l'intensité de la transmission dans le surnageant ne peut donner que des informations sur les particules les plus fines de diamètre inférieur à 8  $\mu\text{m}$ . Pour étudier toutes les populations de particules en sédimentation, une évolution de la lumière rétrodiffusée est nécessaire. Le suivi de cette évolution est donc pertinent pour caractériser la stabilité globale de la suspension. Nous avons donc choisi de définir un indice de stabilité correspondant à la surface entre les courbes à  $t = 0$  et  $t = 6$  minutes sur les profils rétrodiffusés. Cet indice de stabilité permet d'évaluer la stabilité des suspensions de calcite en suivant la sédimentation des particules. Il augmente avec l'augmentation de la déstabilisation. Pour un indice de stabilité faible, les suspensions peuvent être considérées comme stables.

Sans aucun adjuvant, l'indice de stabilité est proche de 200-250 unités de surface et diminue avec l'augmentation du dosage. L'état intermédiaire en termes de stabilisation correspond à un indice de stabilité entre 100 et 70 unités de surface avec un surnageant opaque et une évolution du front de sédimentation ralentie. À fort dosage, l'évolution de cet indice devient monotone et atteint un plateau de stabilité à environ 50 unités de surface. Cette valeur est définie comme le seuil de stabilité en dessous duquel la suspension peut être considérée comme stable. Le Tableau 3 présente les doses nécessaires pour atteindre ce seuil de stabilité.

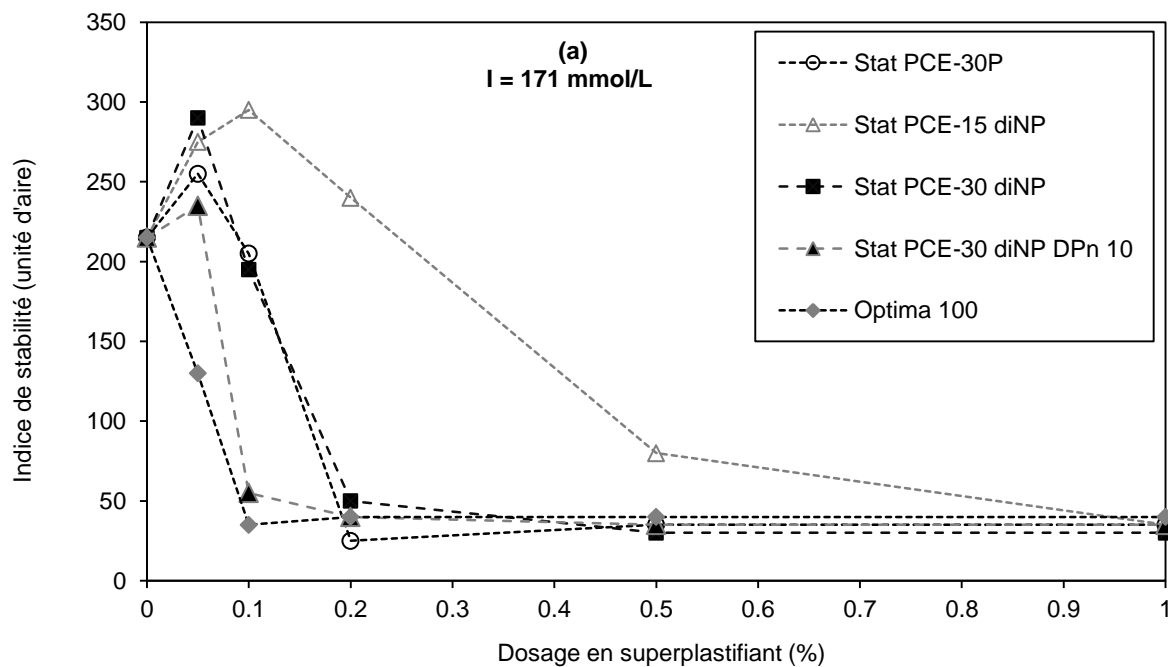


Tableau 3. Dosage nécessaire pour que l'indice de stabilité soit au plateau

| Milieu                          | Force ionique<br>mmol/L | Stat PCE-30P | Stat PCE-15 diNP | Stat PCE-30 diNP | Stat PCE-30 diNP DPn 10 | Optima 100 |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|------------------|------------------|-------------------------|------------|
| Limewater                       | 66                      | 0.1          | 0.1              | 0.1              | 0.1                     | 0.1        |
| NaNO <sub>3</sub>               | 171                     | 0.2          | 0.1              | 0.1              | 0.1                     | 0.1        |
|                                 | 855                     | 0.2          | 0.1              | 0.1              | 0.1                     | 0.1        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 171                     | 0.2          | 1                | 0.2              | 0.1                     | 0.1        |
|                                 | 855                     | 0.5          | 1                | 0.5              | 0.2                     | 0.5        |

Comme le montre le Tableau 3, tous les superplastifiants présentent un seuil de stabilité similaire dans l'eau de chaux et en présence de nitrate. Cependant, en présence de sulfate, il existe une différence marquée entre les superplastifiants. La Figure 3 présente l'évolution de l'indice de stabilité en fonction du dosage en superplastifiant. On peut noter qu'un dosage plus élevé est nécessaire pour atteindre le seuil de stabilité en présence de sulfate. Par exemple, Stat PCE-15 diNP nécessite un dosage de 1% pour stabiliser les particules, ce qui est en accord avec les résultats d'adsorption (Figure 2) et l'évolution de  $T_{30}$  (Tableau 2). En effet, Stat PCE-15 diNP est légèrement plus sensible à la compétition ionique que Stat PCE-30 diNP, et il est également incapable de stabiliser les particules les plus fines à des doses inférieures à 0,5% en présence de sulfate.

Pour Stat PCE-30P, Stat PCE-30 diNP et Optima 100, le seuil de stabilisation est atteint pour un dosage de 0,1-0,2% à faible force ionique et de 0,5% à haute force ionique. Stat PCE-30 diNP DPn10 maintient son action dispersive même à forte concentration de sulfate. Ceci est en accord avec la dispersion des particules les plus fines, pour laquelle ce copolymère court en forme de peigne est capable de disperser à faible dosage (0,1%). Ceci indique qu'une longueur de chaîne plus courte permet de réduire les effets de compétition ionique.



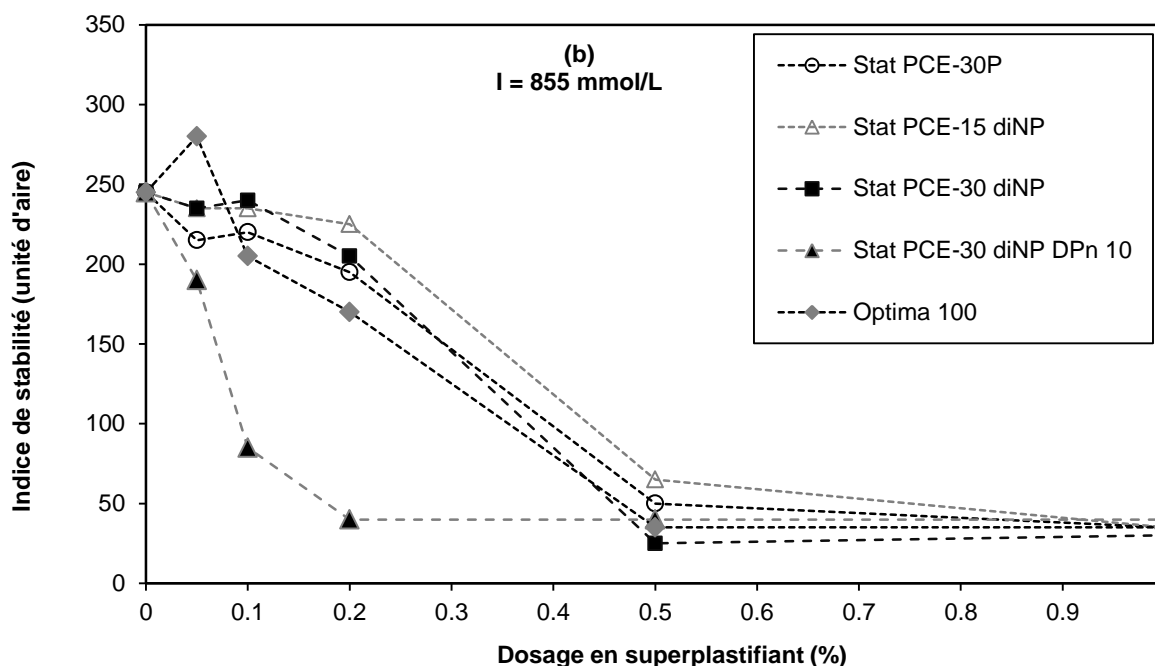


Figure 3. Evolution de l'indice de stabilité en fonction du dosage en superplastifiant en présence de sulfates à (a)  $I=171$  mmol/L et (b)  $I=855$  mmol/L

### 3.2 Impact sur le comportement rhéologique

Le seuil d'écoulement ou la contrainte seuil est la contrainte de cisaillement en dessous de laquelle le matériau cesse de couler. D'après Roussel et al. (Roussel, Lemaître, Flatt, & Coussot, 2010), ce seuil d'écoulement est un paramètre pertinent pour décrire l'effet des superplastifiants sur la fluidité ou l'ouvrabilité.

Comme indiqué sur la Figure 4, un dosage de 0,05% en superplastifiant permet de réduire le seuil d'écoulement d'un rapport d'environ 90 par rapport à une suspension sans adjuvant. De plus, le seuil d'écoulement augmente avec l'augmentation de la force ionique en présence de sulfate. Ceci pourrait résulter d'une modification de l'état de dispersion affectant le réseau d'interaction entre particules. Il apparaît donc que l'augmentation de la force ionique rend les superplastifiants moins efficaces en termes d'efficacité de fluidification due au phénomène de compétition ionique. Les structures diposphonées telles que Stat PCE-30 diNP semblent être suffisamment résistantes à ce phénomène. La différence entre Stat PCE-30 diNP et Stat PCE-15 diNP indique que le nombre de fonctions anioniques doit être considéré dans le contexte d'une concentration élevée en sulfate.

En comparant Stat PCE-30P et Stat PCE-30 diNP qui ont le même rapport de monomères et la même longueur de chaîne, la structure portant l'acide amino-bisphosphonique, c'est-à-dire Stat PCE-30 diNP, semble être plus efficace. Cette comparaison peut indiquer que les acides amino-bisphosphoniques sont des fonctions d'ancrage meilleures que les acides monophosphoniques, et rendent les structures macromoléculaires plus résistantes à la compétition ionique. En effet, MANP2 possède de bonnes propriétés d'adhésion et de complexation (Catel et al., 2009; Chougrani et al., 2008).

La macromolécule la plus courte, Stat PCE-30 diNP DPn 10, maintient son action dispersive à une concentration élevée en sulfate. La résistance de ce copolymère au phénomène de compétition ionique montre un fort intérêt pour la synthèse de copolymères courts en forme de peigne. Yamada et al. (Yamada, Takahashi, Hanehara, & Matsuhisa, 2000) ont trouvé que le raccourcissement de la longueur du squelette des polycarboxylates renforçait leur action dispersive. Cela pourrait être dû à la conformation

du polymère. En effet, une petite macromolécule peut probablement atteindre plus facilement la surface des particules saturée par des ions compétitifs.

Le superplastifiant commercial (Optima 100) est très efficace en termes d'amélioration de la fluidité sauf pour une concentration élevée en sulfate.

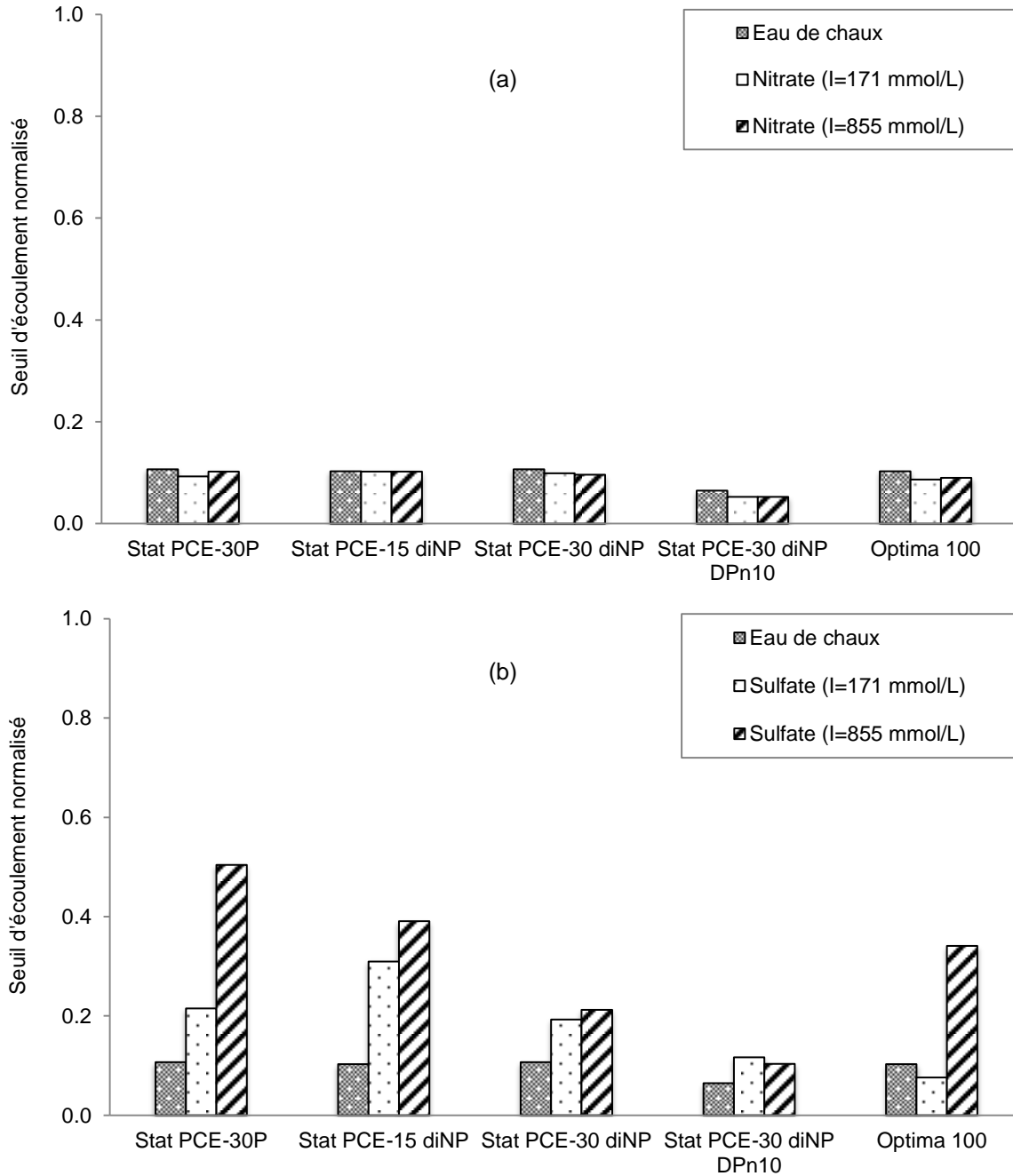


Figure 4. Seuil d'écoulement normalisé par rapport aux suspensions non adjuvantées en présence de nitrate (a) et de sulfate (b)

#### 4. Conclusion

L'objectif principal de cette étude est d'analyser l'effet des phénomènes de compétition ionique sur l'action dispersive de copolymères synthétisés comprenant des fonctions amino-bisphosphonées. Cette analyse a été réalisée par l'exploitation de mesures d'adsorption, de rhéologie et de stabilité colloïdale réalisées dans différents milieux ioniques. Les résultats de cette étude aideront à comprendre l'effet des superplastifiants sur la dispersion des suspensions minérales, en particulier en présence du phénomène de compétition ionique. Les conclusions suivantes ont été tirées:

- Les copolymères comprenant des fonctions amino-bisphosphonées semblent être plus efficaces que les copolymères monophosphonés même dans le contexte de la compétition ionique. Pour la première fois, un motif chimique "pince amino-bisphosphonée" a été greffé sur une structure de copolymère en forme de peigne. Ces structures diphosphonées présentent de meilleurs rendements que les copolymères monophosphonés, avec une meilleure résistance aux sulfates. Cela peut être dû à une densité de charge plus élevée des groupements amino-bisphosphonés.
- À une force ionique identique, l'effet des phénomènes de compétition ionique est plus visible avec les anions sulfates qu'avec les nitrates. Cela peut être lié à la densité de charge plus élevée des sulfates.

Globalement, le paramètre clé semble être la longueur de chaîne des copolymères. Les structures ayant un DPn proche de 10 sont à la fois plus efficaces pour disperser et fluidifier les suspensions, et plus résistantes au phénomène de compétition ionique que les structures avec un DPn proche de 50. On peut supposer que la conformation différente en solution d'une petite structure aide la macromolécule à atteindre la surface des particules minérales et à s'y ancrer.

Bien que la synthèse chimique de copolymères en forme de peigne diphosphonés soit beaucoup plus compliquée et difficile que les polycarboxylates classiques, de telles structures peuvent présenter un fort intérêt.

## 5. Remerciements

Ce travail a été financé par LabEx CheMISyst et ARMINES (Paris). Les auteurs souhaitent remercier le CEA de Marcoule (France) pour sa contribution à ce projet. Les auteurs remercient également la société CHRYSO pour avoir fourni le superplastifiant « OPTIMA 100 ».

## 6. Références

Agarwal, S. K., Masood, I., & Malhotra, S. K. (2000). Compatibility of superplasticizers with different cements. *Construction and Building Materials*, 14(5), 253–259. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00025-8)

Anagnostopoulos, C. A. (2014). Effect of different superplasticisers on the physical and mechanical properties of cement grouts. *Construction and Building Materials*, 50, 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.050>

Bishop, M., Bott, S. G., & Barron, A. R. (2003). A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of calcium nitrilotris(methylene)triphosphonate. *Chemistry of Materials*, 15(16), 3074–3088. <https://doi.org/10.1021/cm0302431>

Catel, Y., Degrange, M., Le Pluart, L., Madec, P.-J., Pham, T.-N., Chen, F., & D. Cook, W. (2009). Synthesis, Photopolymerization, and Adhesive Properties of New Bisphosphonic Acid Monomers for Dental Application. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 49(1), 511–512. <https://doi.org/10.1002/pola>

- Chougrani, K., Boutevin, B., David, G., Seabrook, S., & Cedric, L. (2008). Acrylate Based Anticorrosion Films Using Novel Bis-Phosphonic Methacrylates. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 49(1), 511–512. <https://doi.org/10.1002/pola>
- Courtial, M., De Noirfontaine, M. N., Dunstetter, F., Signes-Frehel, M., Mounanga, P., & Cherkaoui, K. (2013). Effect of polycarboxylate and crushed quartz in UHPC: Microstructural investigation. *Construction and Building Materials*, 44, 699–705. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.077>
- Dalas, F., Nonat, A., Pourchet, S., Mosquet, M., Rinaldi, D., & Sabio, S. (2015). Cement and Concrete Research Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption. *Cement and Concrete Research*, 67, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.024>
- Dalas, F., Pourchet, S., Nonat, A., Rinaldi, D., Sabio, S., & Mosquet, M. (2015). Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: The effect of the anionic function, the side chain length and the grafting degree. *Cement and Concrete Research*, 71, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.001>
- Flatt, R. J., & Houst, Y. F. (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31, 1169–1176. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00534-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00534-8)
- Habbaba, A., Dai, Z., & Plank, J. (2014). Formation of organo-mineral phases at early addition of superplasticizers: The role of alkali sulfates and C3A content. *Cement and Concrete Research*, 59, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.007>
- Mahaut, F., Mokéddem, S., Chateau, X., Roussel, N., & Ovarlez, G. (2008). Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 38(11), 1276–1285. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.001>
- Marchon, D., & Flatt, R. J. (2016). 12 – *Impact of chemical admixtures on cement hydration*, In *Science and Technology of Concrete Admixtures edited by J.C Aïtcin and R.J Flatt*, Woodhead Publishing. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00012-6>
- Morini, R. (2014). *Rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium en présence de fluidifiant*. Université de Nice Sophia Antipolis.
- Mosquet, M., Chevalier, Y., Brunel, S., Guicquero, J. P., & Le Perchec, P. (1997). Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(12), 2545–2555. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970919\)65:12<2545::AID-APP24>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970919)65:12<2545::AID-APP24>3.0.CO;2-Y)
- Nkinamubanzi, P.-C., Mantellato, S., & Flatt, R. J. (2016). 16 – Superplasticizers in practice, In *Science and Technology of Concrete Admixtures edited by J.C Aïtcin and R.J Flatt*, Woodhead Publishing. In

*Science and Technology of Concrete Admixtures* (pp. 353–377). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00016-3>

Perrot, A., Lecompte, T., Khelifi, H., Brumaud, C., Hot, J., & Roussel, N. (2012). Yield stress and bleeding of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(7), 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.015>

Plank, J., Sakai, E., Miao, C. W., Yu, C., & Hong, J. X. (2015). Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, 78, 81–99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>

Pourchet, S., Liautaud, S., Rinaldi, D., & Pochard, I. (2012). Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate. *Cement and Concrete Research*, 42(2), 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.011>

Pourchet, S., Pochard, I., Brunel, F., & Perrey, D. (2013). Chemistry of the calcite/water interface: Influence of sulfate ions and consequences in terms of cohesion forces. *Cement and Concrete Research*, 52, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.04.002>

Roussel, N., Lemaître, A., Flatt, R. J., & Coussot, P. (2010). Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and Concrete Research*, 40(1), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.026>

Seurre, J., Pellerin, B., & Bigas, J. P. (2010). Admixture system for prefabricated concrete. European Patent.

Survey, U. S. G. (2018). PHREEQC interactive, version 2.17.5.4799, a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations.

Tramaux, A., Azéma, N., Bitouri, Y. El, David, G., Negrell, C., Poulesquen, A., ... Remond, S. (2018a). Diphosphonated comb-like copolymers synthesis as suspensions dispersants and their resistance to ionic competition phenomenon. *Powder Technology*, 335, 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.049>

Tramaux, A., Azéma, N., Bitouri, Y. El, David, G., Negrell, C., Poulesquen, A., ... Remond, S. (2018b). Synthesis of phosphonated comb-like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on CaCO<sub>3</sub> suspensions part II: Effect of macromolecular structure and ionic strength. *Powder Technology*, 334, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.020>

Tramaux, A., Azéma, N., David, G., Negrell, C., Poulesquen, A., Haas, J., & Rémond, S. (2018). Synthesis of phosphonated comb-like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on CaCO<sub>3</sub> suspensions Part I: effect of an increasing phosphonic acid content. *Powder Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.069>

Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., & Matsuhisa, M. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30, 197–207. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00230-6)