

CARACTÉRISATION DU POLY(NAPHTALÈNESULFONATE) -  
INFLUENCE DE SON CONTRE-ION ET DE SA MASSE MOLLAIRE  
SUR SON INTERACTION AVEC LE CIMENT

par

Martin Piotte

thèse présentée au département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 30 avril 1993



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street  
Ottawa, Ontario  
K1A 0N4

Bibliothèque nationale  
du Canada

Direction des acquisitions et  
des services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa (Ontario)  
K1A 0N4

*Your file* *Votre référence*

*Our file* *Notre référence*

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-93172-8

Canada

## SOMMAIRE

Nous avons cherché à mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre un superplastifiant: le poly(naphtalènesulfonate) (PNS) et le ciment. La première étape de notre étude a été d'explorer et de développer des méthodes de caractérisation du mélange polymérique. La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) par formation de paires d'ions a donné une bonne séparation; plus de vingt pics ont été détectés. Les techniques de résonance magnétique nucléaire, de spectrophotométrie UV, de diffusion de la lumière, d'osmométrie et de viscosité ont été utilisées en vue d'obtenir davantage de renseignements sur la composition du mélange. Le fractionnement par ultrafiltration et par précipitation sélective a permis l'étude de différentes portions du PNS. Afin d'en préciser l'interprétation, les données de caractérisation ont été couplées aux informations disponibles sur les mécanismes des réactions de polycondensation. Cet exercice a permis notamment de mettre en relief la relation entre certaines procédures de synthèse et la composition du mélange produit. Nos données indiquent que la majorité des mélanges étudiés contient des oligomères, des PNS linéaires de taille moyenne (degré de polymérisation compris entre 5 et 20) et des PNS ramifiés. Ces fortes présomptions n'ont cependant pas été confirmées par des mesures structurales directes.

Nous avons également étudié l'effet superplastifiant du PNS à partir, principalement, d'expériences calorimétriques et rhéologiques sur des suspensions concentrées de ciment. Nous avons de plus effectué quelques expériences de sédimentation et de calorimétrie sur des suspensions diluées. Le rôle du contre-ion du PNS ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , monoéthanolammonium, diéthanolammonium, triéthanolammonium, tétraméthylammonium) et l'effet de la masse molaire ont été étudiés. Le  $\text{Mg}^{2+}$  est le seul contre-ion qui inhibe complètement l'effet dispersant et presque complètement l'effet fluidifiant du PNS. Les monomères, les oligomères et une fraction du PNS contenant des hautes masses molaires n'ont pas fluidifié les suspensions concentrées de ciment. Lorsqu'un PNS est séparé en fractions de différentes masses molaires moyennes, les fractions qui fluidifient le plus les suspensions de ciment s'avèrent être celles qui ont le moins retardé les réactions d'hydratation.

Les résultats ont pu, jusqu'à un certain point, être interprétés en évoquant l'interaction prédominante d'un couple de composants (polymère:ciment, polymère:contre-ion ou contre-ion:ciment). D'autres observations ne peuvent être interprétées qu'à partir d'une vision plus globale du système. Certains faits nous ont amenés à supposer que les ramifications pouvaient jouer un rôle important dans le mécanisme de fluidification des suspensions.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a pu être mené à terme grâce à la collaboration et à l'appui de nombreuses personnes. Il est malheureusement impossible de les citer toutes et c'est pourquoi je tiens à souligner le support et les encouragements qui m'ont été transmis de la part de mon entourage. Cette amitié a été indispensable. Elle m'a permis entre autre de persévérer et de garder ma motivation. Je remercie chaleureusement tous ces gens et espère avoir pu ou pouvoir leur rendre la pareille. Je pense par exemple à mon épouse Lucie Plamondon, à ma famille (Marielle, Fernand, France, Simon, aux membres de l'association étudiante (dont Alain Mailhot et Brigitte Guérin), aux gens de génie civil, à l'équipe du laboratoire (Marc-André Simard, Yvon Côté, Pierre-Claver, Marie-Josée Bolduc, Carmel Jolicoeur, ...).

Je voudrais adresser des remerciements particuliers à Marc-André Simard; un collègue et un ami sans pareil, pourvoyeur de commentaires et de conseils toujours plus précieux les uns que les autres et de qui les critiques sont toujours stimulantes et bienvenues. Je suis également très reconnaissant à Carmel Jolicoeur d'avoir su fournir un encadrement adapté à mes besoins et d'avoir mis à ma disposition toutes les ressources nécessaires à une formation de première qualité. Ses directives, conseils, et interprétations ont toujours été judicieux. Les

discussions que nous avons eues ont été extrêmement enrichissantes. Du côté expérimental, j'ai pu bénéficier d'une aide de toute première qualité; François Bossányi, Anita Lemieux, François Perreault, Yvon Côté, Jeff Sherman, Josée Bilodeau, Dany Dubé, Josée Verreault, Marc Lafontaine et Yves Fournier ont été des collaborateurs très appréciés.

Les rencontres et discussions apportées par les activités du Centre de recherche inter-universitaire sur le béton (CRIB) et du Réseau de centres d'excellence sur les bétons à haute performance ont été très profitables. Par ailleurs, la coopération étroite et l'accès au matériel des équipes de recherche du département de génie civil de l'Université de Sherbrooke ont été pour moi un atout indispensable. Je les en remercie énormément. En particulier, l'aide apportée par le professeur Pierre-Claude Aïtcin et ses constants encouragements ont été très appréciés.

Les Produits chimiques Handy, en exécutant des synthèses de PNS adaptées à nos besoins, ont beaucoup facilité l'exécution de cette thèse. J'en remercie tout spécialement Mario Dupuis dont la collaboration a été très précieuse.

Je remercie aussi Franco Cau, Yves Bussière et Serge Lacelle pour les spectres RMN, le Pr Derek Gray et Rita Werbowyj pour l'aide apportée en diffusion de la lumière, et finalement le CRSNG, le FCAR, le Pr Jolicoeur et mes parents pour leur soutien financier.

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	ii
REMERCIEMENTS .....	iv
TABLE DES MATIÈRES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	x
LISTE DES FIGURES .....	xiii
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 - MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	11
1.1 Matériel .....	11
1.1.1 Produits chimiques .....	11
1.1.2 Le ciment .....	11
1.1.3 Le PNS .....	15
1.1.3.1 Préparation du PNS-A avec différents contre-ions .....	17
1.1.4 Le poly(styrènesulfonate) de sodium, (PSSS) .....	18
1.2 Méthodes .....	20
1.2.1 Chromatographie liquide à haute performance, en phases inversées .....	20
1.2.1.1 Analyse du naphthalène et des isomères de sulfonation .....	21
1.2.1.2 Analyse du PNS par pairage ionique .....	21

1.2.2 Résonance magnétique nucléaire . . . . .	28
1.2.3 Spectrophotométrie dans l'ultraviolet . . . . .	29
1.2.4 Osmométrie à membrane . . . . .	30
1.2.5 Viscosité des polymères . . . . .	31
1.2.6 Diffusion de la lumière . . . . .	32
1.2.7 Ultrafiltration . . . . .	34
1.2.8 Précipitation sélective . . . . .	35
1.2.9 Titrage par électrodes spécifiques . . . . .	36
1.2.10 Comparaison du pouvoir dispersant par sédimentométrie . . . . .	37
1.2.11 Rhéologie et calorimétrie des suspensions concentrées . . . . .	38
1.2.11.1 Préparation du mélange . . . . .	38
1.2.11.2 Calorimétrie isopéribole . . . . .	39
1.2.11.3 Mesures rhéologiques . . . . .	41
1.2.12 Chaleur initiale sur les suspensions diluées. . . . .	44
 CHAPITRE 2 - CARACTÉRISATION DU PNS . . . . .	 47
2.1 La sulfonation . . . . .	52
2.2 La condensation . . . . .	55
2.2.1 Mécanisme . . . . .	55
2.2.2 Calculs statistiques . . . . .	65
2.2.3 Ultrafiltration analytique . . . . .	73



2.2.4	Chromatographie liquide à haute performance (CLHP) .....	77
2.2.5	Précipitation sélective .....	97
2.2.6	Spectrophotométrie ultraviolet .....	99
2.2.7	Pression osmotique .....	106
2.2.8	Viscosité .....	111
2.2.9	Diffusion de la lumière .....	115
 CHAPITRE 3 - INTERACTION PNS-CIMENT .....		 120
3.1	Effet du contre-ion du PNS .....	121
3.1.1	Calorimétrie isopéribole, (eau + PNS) + ciment .....	121
3.1.2	Rhéologie, (eau + PNS) + ciment .....	131
3.1.3	Sédimentométrie, (eau + PNS) + ciment .....	145
3.1.4	Complexation des cations divalents par le PNS .....	149
3.1.5	Calorimétrie d'immersion .....	153
3.1.6	Pouvoir dispersant, rhéologie et calorimétrie: (eau + ciment) + ... PNS .....	155
3.2	Effet de la masse molaire moyenne du PNS .....	160
 CHAPITRE 4 - DISCUSSION .....		 174
4.1	Caractérisation du PNS. ....	174
4.1.1	Composition d'un PNS type .....	174
4.1.2	Composition des PNS obtenus par fractionnement ..	180

4.2 Le triangle ciment, contre-ion et PNS .....	181
4.3 Le comportement du Mg-PNS en présence de ciment .....	184
4.4 Interaction du PNS avec le ciment .....	188
4.4.1 Considérations générales .....	189
4.4.2 Effet de la masse molaire .....	192
CONCLUSION .....	195
BIBLIOGRAPHIE .....	200





## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Formules abrégées désignant les composés du ciment. . . . .	2
Tableau 1.1	Composition chimique des ciments utilisés . . . . .	13
Tableau 1.2	Composition potentielle (phases) des ciments utilisés . . . . .	14
Tableau 1.3	Caractéristiques physiques des ciments utilisés. . . . .	14
Tableau 1.4	Données diverses concernant le PNS-A neutralisé avec différents contre-ions. . . . .	19
Tableau 1.5	Programmation d'élution utilisée pour analyser le rapport $\alpha/\beta$ des monomères naphthalènesulfonate par CLHP. . . . .	22
Tableau 1.6	Profil d'élution utilisé pour l'analyse du PNS par CLHP. . . . .	25
Tableau 1.7	Viscosité d'un solution de PNS-E, mesurée à l'aide de différentes méthodes . . . . .	31
Tableau 1.8	Caractéristiques des membranes Amicon utilisées. . . . .	36
Tableau 2.1	Proportion de naphthalène non-sulfoné (NA) et d'acide naphthalènesulfonique en fonction de la proportion initiale de réactifs. . . . .	55
Tableau 2.2	Indices de réactivité des différents sites du naphthalène et de l'acide naphthalènesulfonique (47). . . . .	61
Tableau 2.3	Viscosité de deux PNS commerciaux en fonction du temps. . . . .	75
Tableau 2.4	Temps de rétention de quelques composés d'intérêt. . . . .	78
Tableau 2.5	Programmation de CLHP à deux paliers d'élution . . . . .	87
Tableau 2.6	Bilan de masse et analyse des fractions provenant des précipitations successives du PNS dans des mélanges eau-alcool, du co-solvant le moins polaire à celui le plus polaire. . . . .	99

Tableau 2.7	Rapport de l'intensité des bandes d'absorption UV "β" et "p" des PNS des séries de synthèse A, B et C. ....	106
Tableau 2.7A	Coefficient d'extinction molaire de quelques fractions du PNS. ....	106
Tableau 2.8	Résultats des expériences d'osmométrie. ....	107
Tableau 2.9	Masses molaires moyennes du PNS retenu sur la membrane d'ultrafiltration PM30, telles qu'estimées par osmométrie (voir figure 2.37). ....	110
Tableau 2.10	Viscosité spécifique des polymères PSSS70, PNS100 et PNS-EtOH. ....	114
Tableau 2.11	Intensité de la lumière diffusée par des solutions d'une fraction de PNS retenue sur la membrane XM50 dans l'eau. ....	116
Tableau 2.12	Intensité de la lumière diffusée par des solutions d'une fraction de PNS retenue sur la membrane XM50 dans 0.1M NaCl. ....	117
Tableau 2.13	Masses molaires moyennes en masse du PNS retenu sur la membrane XM50, telles que trouvées par diffusion de la lumière. ....	119
Tableau 3.1	Valeurs caractéristiques tirées des courbes de chaleur d'hydratation du ciment 3, + Na-PNS, Ba-PNS insoluble et Ba-PNS soluble (0.3g éq. Na-PNS). ....	131
Tableau 3.2	Aire d'étalement de suspensions de ciment 3 + Na-PNS, Ba-PNS insoluble et Ba-PNS soluble (0.3g éq. Na-PNS) . . . . .	135
Tableau 3.3	Chaleur d'immersion du ciment 3, pour différents contre-ions du PNS. ....	154
Tableau 3.4	Données des expériences de calorimétrie isopéribole réalisées avec le ciment 2 + PNS, en addition normale ou différée. .	161
Tableau 3.5	Valeurs caractéristiques tirées des courbes de chaleur d'hydratation du ciment 3, pour différentes masses molaires de PNS . . . . .	173

Tableau 4.1 Solubilité de différents hydroxydes dans l'eau à 20 °C . . . . 186

## LISTE DES FIGURES

Fig. I.1	Composition de pâtes de ciment à différents degrés d'hydratation (2). a) 0% d'hydratation; b) 33 % d'hydratation; c) 67% d'hydratation; d) 100 % d'hydratation.  eau;  produits d'hydratation;  ciment non-hydraté . . . . .	5
Fig. 1.1	Granulométrie des trois ciments utilisés, telle que mesurée par la méthode décrite dans (24). * ciment 1;  ciment 2 (données de deux mesures indépendantes); + ciment 3. . . . .	15
Fig. 1.2	Séparation des monomères $\alpha$ - et $\beta$ - de l'acide naphthalène sulfonique. a) Exemple de standardisation: mélange $\alpha$ -: $\beta$ - de 20:80; b) produit de départ d'une synthèse de PNS. . . . .	23
Fig. 1.3	Séparation, par CLHP, de l'acide naphthalènesulfonique et du naphthalène du produit de départ pour la synthèse d'un PNS. . . . .	24
Fig. 1.4	Profil d'élution utilisé pour la séparation, par CLHP, de différents constituants du mélange de PNS. . . . .	26
Fig. 1.5	Chromatogrammes (CLHP) des PNS utilisés. a) PNS-A; b) PNS-B; c) PNS-C; d) PNS-D . . . . .	27
Fig. 1.6	Représentation schématisée du calorimètre isopéribole. 1: sonde de température; 2: suspension de ciment 3: bouteille de plastique; 4: 100 g d'eau; 5: Dewar; 6: jaquette d'eau dont la température ( $T'$ ) est ajustée à T. . . . .	42
Fig. 1.7	Exemple de thermogramme obtenu par calorimétrie isopéribole. Le flux thermique est calculé à partir de la dérivée de la courbe de température en fonction du temps. . . . .	43
Fig. 1.8	Représentation schématisée de la lecture de viscosité par le viscosimètre Brookfield. 1: sonde viscosimétrique interchangeable 2: suspension de ciment. . . . .	43
Fig. 1.9	Représentation schématique du système utilisé en calorimétrie d'immersion. 1: résistance de platine; 2: élément chauffant; 3: système d'injection; 4: ciment; 5: poussoir; 6:	

	eau; 7: barreau magnétique; 8: Dewar; 9: mousse de polystyrène. ....	45
Fig. 2.1	Comparaison des spectres UV normalisés de l'acide $\alpha$ -naphtalènesulfonique (X), de l'acide $\beta$ -naphtalènesulfonique (O) et du PNS (+). ....	48
Fig. 2.2.	Spectres de RMN 13C; a) $\alpha$ -naphtalènesulfonate de sodium; b) $\beta$ -naphtalènesulfonate de sodium; c) poly(naphtalènesulfonate) de sodium. ....	50
Fig. 2.3.	Spectres de RMN 1H; a) $\alpha$ -naphtalènesulfonate de sodium; b) $\beta$ -naphtalènesulfonate de sodium; c) poly(naphtalènesulfonate) de sodium. ....	51
Fig. 2.4	Isomères de l'acide naphtalènesulfonique: a)acide $\alpha$ -naphtalènesulfonique; b) acide $\beta$ -naphtalènesulfonique .....	53
Fig. 2.5	Réaction 1: méthylation de l'acide naphtalènesulfonique en milieu acide.. ....	58
Fig. 2.6	Réaction 2: condensation de l'acide méthylolnaphtalènesulfonique et de l'acide naphtalènesulfonique en milieu acide. ....	59
Fig. 2.7	Trimère de l'acide poly( $\beta$ -naphtalènesulfonique). Les H marqués d'un X sont placés sur les carbones les plus nucléophiles.. ....	63
Fig. 2.8	Tétramère de l'acide poly( $\beta$ -naphtalènesulfonique). Le H marqué d'un X est placé sur le carbone le plus nucléophile.. ....	64
Fig. 2.9	Évolution du degré de polymérisation moyen en masse en fonction de l'avancement de la réaction de $A_3$ avec lui même: a) réaction auto-activée; b) réaction totalement aléatoire; c) réaction auto-désactivée (2c18). ....	68
Fig. 2.10	Évolution de la masse molaire moyenne en masse en fonction de l'avancement de la réaction de $A^1(A^2)A^1$ avec $B_2$ pour différents rapports de constantes de vitesse $k_1/k_2$ . Les masses molaires de $A^1(A^2)A^1$ et $B_2$ sont 92 D et 168 D respectivement (2c19). ....	68

Fig. 2.11	Évolution de la proportion de différents oligomères choisis en fonction de l'avancement de la réaction $A_3+B_2$ ; les groupements A et B sont en quantité équimolaire. a) réaction auto-activée; b) réaction totalement aléatoire; c) réaction auto-désactivée (2c18). La proportion de $n = \infty$ (gel) n'est pas indiquée. . . . .	69
Fig. 2.12	Évolution du degré de branchement, en fonction de l'avancement d'une réaction $(A_3,A_2)+B_2$ , pour quatre différents rapports $3A_3/(3A_3+2A_2)$ . a) proportion $B_2/(A_3+A_2) = 0.8$ ; b) proportion $B_2/(A_3+A_2) = 1.0$ ; c) proportion $B_2/(A_3+A_2) = 1.2$ (2c20). . . . .	70
Fig. 2.13	Résultats expérimentaux provenant d'une polyestérification de type $A_3+B_2$ ; p est l'avancement de la réaction et $\alpha$ , le degré de branchement (55). . . . .	72
Fig. 2.14	Procédure d'ultrafiltration utilisée pour obtenir la distribution en taille (* nom des membranes AMICON) . . . .	74
Fig. 2.15	Distribution en taille obtenue par ultrafiltration. PNS-A ■; PNS-B essai 1 □; PNS-B essai 2 ▣ . . . . .	74
Fig. 2.16	CLHP par formation de paires d'ions de fractions de PNS obtenues par ultrafiltrations successives (voir fig. 2.14): i) fraction passante, ii) fraction retenue; a) membrane YC05, b) membrane YM2, c) membrane YM5, d) membrane PM10. . . .	79
Fig. 2.17	Chromatogramme du PNS et profil d'élution de CLHP par formation de paires d'ions; plateau additionnel au début de la programmation d'élution. . . . .	83
Fig. 2.18	Chromatogramme du PNS et profil d'élution de CLHP par formation de paires d'ions; pente faible au début de la programmation d'élution. . . . .	83
Fig. 2.19	Chromatogramme du PNS et profil d'élution de CLHP par formation de paires d'ions; allongement exceptionnel du premier plateau (65% B) et omission du second plateau (75% B). . . . .	84
Fig. 2.20	Chromatogramme du PNS et profil d'élution optimal de CLHP par formation de paires d'ions. . . . .	84



Fig. 2.21	Chromatogramme du PNS obtenu en CLHP par formation de paires d'ions; mode isochratique (65% acétonitrile) de 0 min à 40 min.. . . . .	90
Fig. 2.22	Logarithme du temps de rétention porté en fonction de l'ordre d'apparition des pics de CLHP obtenus par élution isochratique; □ points expérimentaux. La droite est issue d'une régression linéaire des points correspondant aux pics #2 à #13.. . . . .	90
Fig. 2.23	CLHP par formation de paires d'ions de PNS obtenus après différents temps de réaction (série A); a) temps court (0.5 h); b) temps long. . . . .	91
Fig. 2.24	Évolution de la surface occupée par les pics de CLHP, selon le degré de polymérisation, pour différents temps de réaction. +, temps court (0.5h); □, temps long; . . . . .	92
Fig. 2.25	Évolution de la surface occupée par les trois groupes de pics, en fonction du temps de réaction: □ premiers pics; + pics du milieu; X massif terminal. . . . .	92
Fig. 2.26	CLHP par formation de paires d'ions de PNS obtenus avec différents rapports F/N (série B); a) 0.5; b) 1.3 . . . . .	93
Fig. 2.27	Évolution de la surface occupée par les pics de CLHP, selon le degré de polymérisation, pour différents rapports molaires F/NS. +, 0.5 ; □ 1.3 . . . . .	94
Fig. 2.28	Évolution de la surface occupée par les trois groupes de pics, en fonction du rapport F/N. □ premiers pics; + pics du milieu; X massif terminal . . . . .	94
Fig. 2.29	CLHP par formation de paires d'ions de PNS obtenus avec différents rapports H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NA (série C); a) 0.8; b) 1.3 . . . . .	95
Fig. 2.30	Évolution de la surface occupée par les pics de CLHP, selon le degré de polymérisation, pour différents rapports molaires initiaux H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NA. +, 0.8; □ 1.3 . . . . .	96
Fig. 2.31	Proportion de la surface occupée par les trois groupes de pics, en fonction du rapport H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NA. □ premiers pics; + pics du milieu; X massif terminal. . . . .	97

Fig. 2.32	CLHP par formation de paires d'ions de fractions de PNS obtenues par précipitations sélectives successives. i) fraction soluble ii) fraction insoluble; co-solvant= a) isopropanol b) éthanol c) méthanol.. . . . .	101
Fig. 2.33	Spectres UV des fractions de PNS obtenues par ultrafiltration. x, passe YC05; o, passe YM2; +, passe YM5; X, passe YM10; 0, retenu PM10.. . . . .	103
Fig. 2.34	Spectres UV des fractions de PNS obtenues par précipitation sélective. X, F1; 0, F2; +, F3 et P3. . . . .	103
Fig. 2.35	Rapport d'intensité des bandes UV "β"/"p" en fonction de la masse molaire. □, UF successives PNS-A; X, UF successives PNS-B; +, précipitations successives PNS-A. a) <0.5 kD ou F1; b) <1kD ou F2; c) <5 kD ou F3; d) <10 kD; e) <30 kD; f) >30kD. . . . .	104
Fig. 2.36	Résultats d'osmométrie présentés selon l'équation 1.1. □, PNS retenu sur PM30; X, étalon PSSS8; + étalon PSSS16.5.. . . . .	109
Fig. 2.37	Estimations de $\bar{M}_n$ , par osmométrie, pour la fraction de PNS retenue sur PM30: □ étalons de PSSS. La droite relie les valeurs des étalons de PSSS. La courbe est une fonction polynomiale de second degré passant par l'origine.. . . . .	109
Fig. 2.38	Viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) du PSSS70 et du PNS100. X PSSS70 dans l'eau; + PSSS70 dans NaCl 0.1 M ; ■ PNS100 dans l'eau; □ PNS100 dans NaCl 0.1 M . . . . .	112
Fig. 2.39	Viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) du PNS100 et du PNS-EtOH. □ PNS100 dans NaCl 0.1 M; ▲ PNS-EtOH dans l'eau; * PNS-EtOH dans NaCl 0.1 M . . . . .	112
Fig. 2.40	Variations de l'indice de réfraction de solutions de PNS retenu sur XM50, en fonction de la concentration (dn/dc). □, dans l'eau; X dans 0.1M NaCl.. . . . .	118
Fig. 2.41	Résultats de diffusion de la lumière par des solutions de PNS retenu sur XM50. La réciproque des ordonnées à l'origine représente $1/\bar{M}_m$ (équation 1.4). □, dans l'eau; X, dans 0.1 M NaCl. . . . .	118

Fig. 3.1	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. a) 0.50 % Na-PNS; b) 0.75 % Na-PNS; c) 0 % PNS.. . . . .	124
Fig. 3.2	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. a) 0.50 % Ca-PNS (éq. Na-PNS/ciment); b) 0.75 % Ca-PNS (éq. Na-PNS/ciment).. . . . .	124
Fig. 3.3	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. a) 0.50 % H-PNS (éq. Na-PNS/ciment); b) 0.75 % H-PNS (éq. Na-PNS/ciment). . . . .	125
Fig. 3.4	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 1 + PNS-A. a) 0.50 % Na-PNS; b) 0.75 % Na-PNS.. . . . .	125
Fig. 3.5	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 1 + PNS-A. a) 0.50 % Na-PNS; b) 0.50 % DEA-PNS (éq. Na- PNS/ciment). . . . .	126
Fig. 3.6	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. a) 0.75 % Na-PNS; b) 0.75 % DEA-PNS (éq. Na- PNS/ciment). . . . .	126
Fig. 3.7	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. a) 0.50 % Na-PNS; b) 0.50 % MEA-PNS (éq. Na-PNS/ciment) (1.2 h soustraites de l'axe des x).. . . . .	127
Fig. 3.8	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. a) 0.75 % Na-PNS; b) 0.75 % Ca-PNS (éq. Na-PNS/ciment) (0.17 h additionnée sur l'axe des x).. . . . .	127
Fig. 3.9	Temps au flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 1 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (éq. Na-PNS/ciment). * Sans PNS. . . . .	128
Fig. 3.10	Temps au flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 2 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ (0.75 % éq. Na-PNS/ciment). * Sans PNS: □ E/C = 0.35; ■ E/C = 0.50. . . . .	128
Fig. 3.11	Flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 1 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq.	

	Na-PNS/ciment); ■ (0.75 % éq. Na-PNS/ciment). * Sans PNS. ....	129
Fig. 3.12	Flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 2 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ (0.75 % éq. Na-PNS/ciment). * Sans PNS: □ E/C = 0.35; ■ E/C = 0.50. ....	129
Fig. 3.13	Élévation de température lors de l'hydratation du ciment 1 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (éq. Na-PNS/ciment).. ....	130
Fig. 3.14	Élévation de température lors de l'hydratation du ciment 2 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (éq. Na-PNS/ciment). * Sans PNS: □ E/C = 0.35; ■ E/C = 0.50. . ....	130
Fig. 3.15	Viscosité (0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 10 min; ▨ 60 min; ■ 110 min. ....	132
Fig. 3.16	Viscosité (6.0 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 20 min; ▨ 60 min; ■ 110 min.. ....	132
Fig. 3.17	Viscosité (0.3 RPM) de suspensions de ciment 1 (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Le témoin ne contient pas de PNS. 10 min; 60 min; 110 min. ....	133
Fig. 3.18	Temps d'écoulement, dans un cône de Marsh modifié, de suspensions de ciment 1 (E/C= 0.35). 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 7 min; ▨ 30 min; ■ 50 min.. ....	138
Fig. 3.19	Temps d'écoulement, dans un cône de Marsh modifié, de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 7 min; ▨ 30 min; ■ 50 min. ....	138

Fig. 3.20	Étalement de la pâte de <u>ciment 1</u> ("mini-slump") (E/C= 0.35). <u>0.50 %</u> (éq. Na-PNS/ciment). Le témoin ne contient pas de PNS. □ 5.5 min; ■ 120 min.. . . . .	139
Fig. 3.21	Étalement de la pâte de <u>ciment 2</u> ("mini-slump") (E/C= 0.35). <u>0.50 %</u> (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 5.5 min; ■ 120 min.. . . . .	139
Fig. 3.22	Viscosité ( <u>0.3 RPM</u> ) de suspensions de <u>ciment 2</u> (E/C= 0.35). <u>0.75 %</u> (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. 10 min; 60 min; 110 min. . . . .	140
Fig. 3.23	Viscosité <u>initiale</u> (10 min, 0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % . . . . .	141
Fig. 3.24	Viscosité <u>finale</u> (110 min, 0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). <u>0.50 %</u> . Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % . . . . .	141
Fig. 3.25	Étalement <u>initial</u> (5.5 min) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % . . . . .	142
Fig. 3.26	Étalement <u>final</u> (120 min) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % . . . . .	142
Fig. 3.27	Gain de viscosité de suspensions de <u>ciment 2</u> (E/C= 0.35) entre 10 et 110 min. Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % . . . . .	143
Fig. 3.28	Gain de viscosité de suspensions de <u>ciment 1</u> (E/C= 0.35) entre 10 et 110 min. Le témoin ne contient pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment) . . . . .	143
Fig. 3.29	Augmentation du temps d'écoulement (mesuré à 7 et 50 min), dans un cône de Marsh modifié, de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (? = valeur inconnue) . . . . .	144

Fig. 3.30	Perte d'étalement de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35) entre 5.5 min et 120 min. Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (? = valeur inconnue) . . . . .	144
Fig. 3.31	Effet du contre-ion du PNS sur sa capacité à disperser le ciment 1. Série 1: 7.31 % (éq. Na-PNS/ciment). ▲, +, × : Na-PNS; □, ■ : Ca-PNS; * Mg-PNS.. . . . .	147
Fig. 3.32	Effet du contre-ion du PNS sur sa capacité à disperser le ciment 1. Série 2: 7.31 % (éq. Na-PNS/ciment). ▲ Li-PNS; □ Ca-PNS; + DEA-PNS; × TEA-PNS.. . . . .	147
Fig. 3.33	Dispersion du ciment 2 par le Li-PNS pour différentes concentrations de Li-PNS: ■ 0.330 % (éq. Na-PNS/ciment); + 3.74 %; * 3.96 %; ▲ 4.40 %; □ 4.84 %; × 5.28 % . . . . .	148
Fig. 3.34	Dispersion du ciment 2 par le Ca-PNS pour différentes concentrations de Ca-PNS: + 0.374 % (éq. Na-PNS/ciment); * 3.96%; ▲ 4.18 %; □ 4.84 %; × 5.50 % . . . . .	148
Fig. 3.35	Exemple de résultats de titrage complexométrique du Mg <sup>2+</sup> à pH 7. Sans PNS: [LiCl] = 2.2 mM; avec de PNS: [LiCl]=0, [Li-PNS]=2.2 mM. . . . .	151
Fig. 3.36	Isothermes de "complexation" du Mg <sup>2+</sup> par le Li-PNS. --- pH = 7-8; * pH = 10. . . . .	151
Fig. 3.37	Isothermes de "complexation" du Ca <sup>2+</sup> par le Li-PNS, pH = 7-8. . . . .	152
Fig. 3.38	Isothermes de "complexation" du Ca <sup>2+</sup> par le Li-PNS, pH = 10. . . . .	152
Fig. 3.39	Viscosité de suspensions de ciment 2 + PNS (0.5% éq. Na-PNS/ciment), mélange normal (eau+PNS)+ciment. + Na-PNS; □ Ca-PNS; * Mg-PNS. E/C=0.35. . . . .	158
Fig. 3.40	Viscosité de suspensions de ciment 2 + PNS (0.5% éq. Na-PNS/ciment), addition de PNS différée de 15 min. (eau+ciment) + PNS. + Na-PNS; □ Ca-PNS; * Mg-PNS. E/C=0.35.. . . . .	158

Fig. 3.41	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). a) Na-PNS; b) Ca-PNS; c) Mg-PNS. — addition de PNS normale; --- addition de PNS différée.. . . . .	159
Fig. 3.42	CLHP par formation de paires d'ions des fractions du PNS obtenues par ultrafiltration tangentielle. a) fraction passant 3 kD (pas testée sur le ciment); b) fraction retenue sur 3 kD et passant 100 kD (3k); c) fraction retenue sur 100 kD (100k). . . . .	162
Fig. 3.43	Viscosité de suspensions de ciment 3 + Na-PNS (F3). 0.3 g Na-PNS/100g ciment. +, 600 g de ciment; *, 300 g de ciment. . . . .	163
Fig. 3.44	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 + Na-PNS (F3). 0.3 g Na-PNS/ 100 g ciment. — 600 g ciment; --- 300 g ciment.. . . . .	163
Fig. 3.45	Viscosité de suspensions de ciment 3 + Na-PNS (F3); 600 g de ciment: ■, 0.2 % Na-PNS; +, 0.3 % Na-PNS; □, 0.5 % Na-PNS. . . . .	164
Fig. 3.46	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 + Na-PNS (F3); 600 g de ciment: — 0.2 % Na-PNS; --- 0.3 % Na-PNS; --- 0.5 % Na-PNS.. . . . .	164
Fig. 3.47	Étalement de suspensions de ciment 3. 300 g de ciment, 0.3 % PNS. Fractions issues de précipitations sélectives: ■, F1; X, P1 ; □, F2; +, P2; 0, F3; *, P3.. . . . .	165
Fig. 3.48	Étalement de suspensions de ciment 3. 300 g de ciment, 0.3 % PNS. Fractions issues de l'ultrafiltration: ■, 3k; □, 100k. (+, P1, pour fins de comparaison). . . . .	165
Fig. 3.49	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3.. . . . .	169
Fig. 3.50	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 préparé avec des fractions du PNS-A séparées par ultrafiltration tangentielle. — 3k (3kD < Na-PNS < 100 kD); --- 100k (Na-PNS > 100 kD). . . . .	169

Fig. 3.51	Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 préparé avec des fractions du PNS-A séparées par précipitations sélectives successives. a) — F1; --- P1. b) — F2; --- P2. c) — F3; --- P3. ....	170
Fig. 3.52	Relation entre l'étalement d'une suspension de ciment après 30 minutes d'hydratation et le pic calorimétrique .....	172
Fig. 4.1	Structures possibles du PNS: a) linéaire b) ramifié c) réticulé. ....	175
Fig. 4.2	Simulation des masses molaires moyennes trouvées par osmométrie à tension de vapeur pour différents degré de dissociation du PNS. ....	179
Fig. 4.3	Rayon de giration du PSSS1500 (1500 kD) en fonction de la concentration de NaCl. (53) .....	191



## INTRODUCTION

Les qualités uniques du béton en tant que matériau de construction, et particulièrement sa grande résistance à la compression, sont connues. Les propriétés de cette "roche synthétique" peuvent toutefois être encore grandement améliorées. Ainsi, comme en fait foi le nombre de publications sur le sujet, de nombreuses recherches portent sur l'amélioration de propriétés comme sa résistance aux attaques chimiques, sa perméabilité, sa résistance aux cycles de gel-dégel, son adhérence aux surfaces métalliques ou sa résistance mécanique en général.

Le béton est fabriqué à partir de ciment portland, d'eau et de granulats (sable et pierre). En s'hydratant, le ciment se transforme en une matrice solide dans laquelle les granulats sont dispersés. Le ciment portland est fabriqué principalement à partir de roche calcaire et siliceuse. Selon le type de ciment désiré, les matières premières doivent contenir des quantités précises de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer. Les minéraux sont broyés et homogénéisés puis chauffés à une température de l'ordre de 1400-1600 °C pour former le clinker. Pendant la cuisson, quatre composés anhydres majoritaires sont produits. Il s'agit du silicate tricalcique ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), du silicate dicalcique ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), de l'aluminate tricalcique ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de l'aluminoferrite tétracalcique ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Le clinker est broyé avec une certaine quantité de sulfate de

calcium (en général du gypse) pour donner le ciment portland. Les principales impuretés que l'on peut trouver dans les phases principales sont des composés de sodium, de potassium et de magnésium. Le tableau 1 présente les formules abrégées habituellement utilisées dans les publications pour désigner les différentes phases du ciment.

Tableau I.1. Formules abrégées désignant les composés du ciment.

composé	formule abrégée	composé	formule abrégée
H <sub>2</sub> O	H	3CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
CaO	C	2CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
SiO <sub>2</sub>	S	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F		
SO <sub>3</sub>	S̄	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CŠH <sub>2</sub>
silicate de calcium hydraté (non-stoechiométrique)	C-S-H		

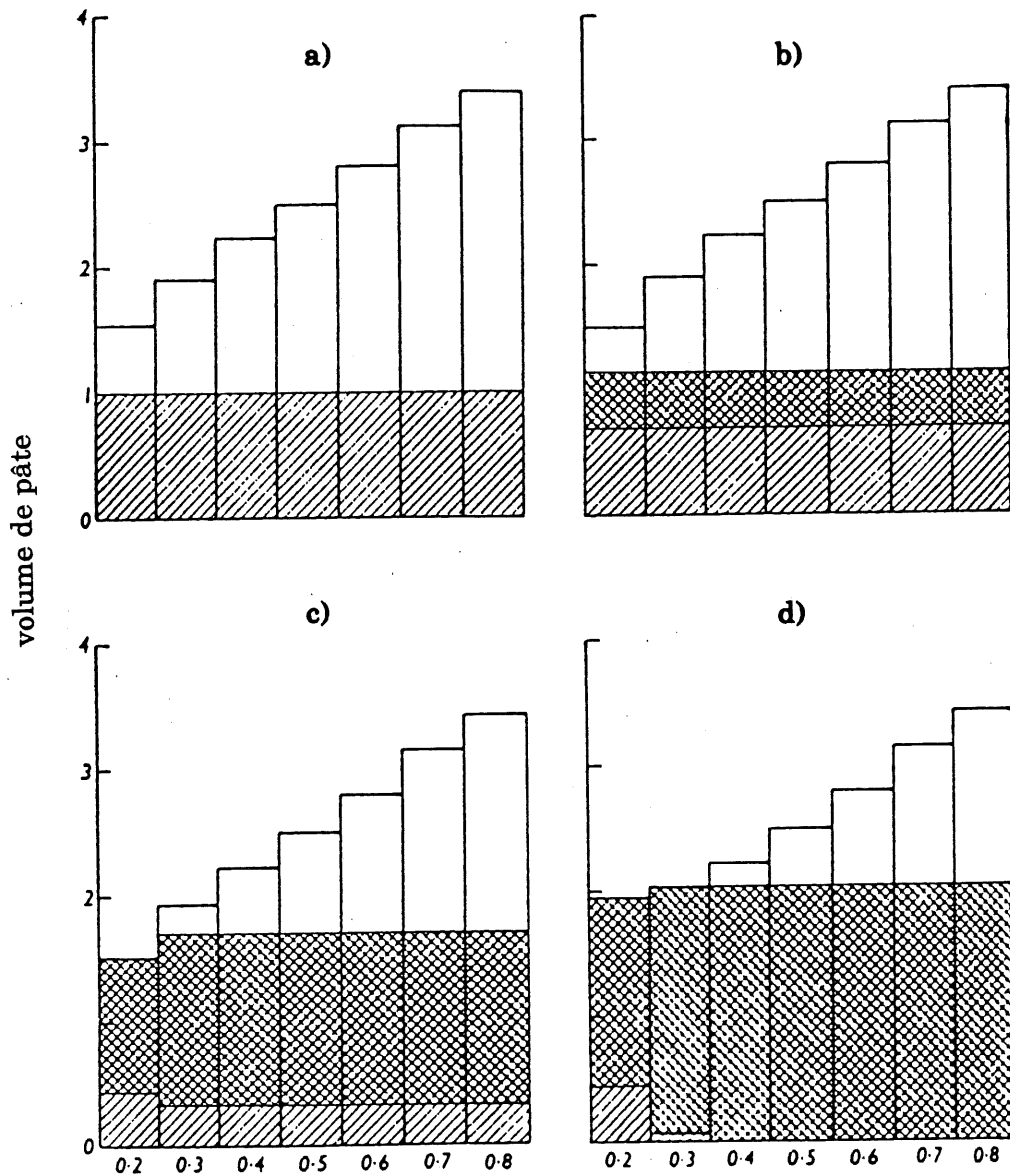
Chacun des composés principaux possède évidemment des caractéristiques d'hydratation qui lui sont propres. Le C<sub>3</sub>S et le C<sub>2</sub>S conduisent tous les deux à un silicate de calcium hydraté de stoechiométrie variable (C-S-H). Le C<sub>3</sub>S produit plus de chaux (C-H) que le C<sub>2</sub>S et réagit plus rapidement. C'est le C-S-H qui est princi-

galement responsable des propriétés mécaniques du ciment. Le  $C_3A$  réagit plus rapidement que le  $C_3S$  et libère une grande quantité de chaleur. Les propriétés mécaniques de ses produits d'hydratation sont cependant moins bonnes (1,2). Le mécanisme et la cinétique des réactions sont complexes; aucune réaction n'est indépendante des autres. Par exemple, tous les composés initiaux peuvent être une source de  $Ca^{2+}$ , la concentration de cet ion influence donc chacune des réactions. De plus, il existe encore une polémique concernant plusieurs étapes clés du processus d'hydratation.

L'optimisation des performances du béton peut se faire par un changement de qualité et de proportion des ingrédients de base, par une modification des conditions de mûrissement et aussi par l'addition d'ingrédients supplémentaires. Ces additifs peuvent être séparés en deux grandes classes; les ajouts cimentaires et les adjuvants. Les premiers sont des composés inorganiques qui réagissent avec l'eau et la chaux et qui peuvent, dans une certaine mesure, se substituer au ciment; ce sont habituellement des sous-produits d'industries diverses (p. ex.: laitier de hauts fourneaux, cendres volantes). Les seconds sont des produits chimiques (organiques ou inorganiques) destinés à modifier les propriétés ou le comportement de la pâte fraîche et/ou du béton durci. Ils sont classés selon leur propriété fonctionnelle principale. On parle par exemple de retardateurs de prise, d'accélérateurs de prise, d'entraîneurs d'air, de réducteurs d'eau ou de superplastifiants.

Nous avons concentré nos efforts sur l'élucidation du mode d'action des superplastifiants. Ces produits permettent de fluidifier un béton ordinaire ou réduire la quantité de ciment nécessaire à sa production. Ils suscitent un intérêt particulier parce qu'ils sont à l'origine des bétons de hautes performances (BHP). Les BHP représentent un tournant important dans le domaine du béton, principalement parce qu'ils peuvent atteindre une résistance en compression supérieure à 100 MPa, alors que la résistance d'un béton ordinaire est de l'ordre de 30 MPa.

On peut rationaliser le gain de résistance en compression induit par la réduction de la quantité d'eau de gâchage en estimant la quantité d'eau vraiment nécessaire aux réactions d'hydratation du ciment. Ainsi, un rapport des masses eau/ciment (E/C) d'environ 0.22 à 0.22 suffirait "théoriquement" à l'hydratation de tous les composés d'un ciment portland moyen. Afin qu'un béton ordinaire ne contenant aucun adjuvant soit suffisamment maniable pour être malaxé et mis en place convenablement, le rapport E/C doit toutefois être d'environ 0.5. La consommation de l'eau à différentes étapes de la réaction est illustrée à la figure I.1 (2). L'excès d'eau peut augmenter la vulnérabilité du matériau face aux cycles de gel-dégel, il augmente sa perméabilité et, il va sans dire, affaiblit sa structure. Les superplastifiants permettent d'obtenir des mélanges fluides dont le rapport E/C peut être inférieur à 0.3.



Rapport massique d'eau et de ciment

**Fig. I.1** Composition de pâtes de ciment à différents degrés d'hydratation (2).  
a) 0% d'hydratation; b) 33 % d'hydratation; c) 67% d'hydratation; d) 100 %  
d'hydratation. □ eau; ▨ produits d'hydratation; ▩ ciment non-hydraté.

Les réducteurs d'eau (ou plastifiants) les plus utilisés sont les lignosulfonates; ce sont des sous-produits de l'industrie des pâtes et papiers (3). La performance des lignosulfonates a par contre été rapidement déclassée par deux polysulfonates de synthèse: le condensat de formaldéhyde et de mélaminesulfonate ou poly(mélaminesulfonate)- (PMS), ainsi que le condensat de formaldéhyde et de naphthalènesulfonate ou poly(naphthalènesulfonate) - (PNS). Ces deux polymères permettent d'obtenir une pâte encore plus fluide et ils ont moins d'effets secondaires indésirables, en particulier en ce qui concerne le retard dans la prise du béton (4). On les a nommés de plusieurs façons dont super-réducteur d'eau et superplastifiant.

L'action fluidifiante du PMS et du PNS est connue pour être principalement due à leurs propriétés de dispersant (3,5). Le potentiel zêta, voisin de zéro, mesuré sur les grains de ciment en solution aqueuse (6,7) rend les suspensions de ciment extrêmement floculantes. Des charges électriques positives et négatives, provenant de la dissolution non-stoechiométrique de la surface (8,9) et de l'adsorption spécifique de cations divalents (6), peuvent être présentes sur la surface et contribuer à cette floculation. La formation de réseaux tridimensionnels de floccs donne d'ailleurs à la pâte plusieurs propriétés désirables. Ces réseaux contribuent à maintenir une consistance suffisamment rigide pour empêcher la sédimentation des particules les plus grosses, et ils sont en grande partie responsables du comportement rhéologique "fluidifiant" (diminution de la viscosité avec l'augmenta-

tion du taux de cisaillement) de la suspension. Par contre, la présence des floccs augmente de façon considérable la viscosité et le seuil de cisaillement de la suspension (10,11). En s'adsorbant à la surface des grains de ciment, les polysulfonates leur confèrent un potentiel nettement négatif. Les forces attractives des particules deviennent négligeables devant la répulsion électrostatique, ce qui permet une meilleure dispersion des grains de ciment et réduit la formation de floccs (3,12). La fraction volumique effective de solide se rapproche alors de la fraction volumique réelle et on observe une diminution de la viscosité et du seuil de cisaillement (11,13).

Plusieurs évidences expérimentales confirment que le mécanisme de fluidification décrit plus haut est en grande partie responsable de l'effet superplastifiant du PMS et du PNS. Par contre, il existe aussi des évidences montrant que plusieurs autres phénomènes se produisent simultanément (14, 15). L'incompatibilité de certaines combinaisons ciment - superplastifiant (16), l'allongement de la période d'induction malgré l'évolution relativement rapide de la viscosité en fonction du temps (17), ainsi que d'autres variables apparemment incontrôlables rendent difficile l'utilisation systématique des superplastifiants. La complexité des réactions impliquées dans l'hydratation du ciment contribue à rendre quelquefois imprévisible le comportement du béton. Ce côté imprévisible est amplifié par l'addition d'adjuvants chimiques. La diversité des matières premières utilisées et les variations possibles dans les procédés de préparation du ciment portland sont

à elles seules responsables de plusieurs différences de comportement. A cela s'ajoutent la diversité toujours grandissante des produits chimiques utilisés comme adjuvants et les différences souvent imperceptibles dans la formulation de ces adjuvants. Il est donc nécessaire d'acquérir une connaissance accrue des mécanismes d'hydratation du ciment, combinée à une connaissance du mode d'action des adjuvants et de leur influence sur les réactions d'hydratation.

L'utilisation de produits mieux caractérisés ou moins réactifs ainsi que la variation systématique de certains paramètres clés facilitent l'utilisation des connaissances fondamentales pour la résolution de problèmes pratiques. Ce sont des études menées sur des systèmes modèles ou simplifiés qui ont permis de clarifier plusieurs points concernant l'importance des forces électrostatiques et l'influence de la masse molaire du polymère sur l'adsorption et le pouvoir fluidifiant des poly-électrolytes (12, 14, 18, 19, 20, 21, 22). De nombreux points demeurent encore obscurs en ce qui concerne notamment la composition réelle des préparations commerciales de PNS, les conséquences d'une variation de composition sur les effets recherchés, le mode d'adsorption de ces polymères sur les grains de ciment, leur influence sur les équilibres de solubilité et sur le cours des réactions.

Pour répondre à plusieurs de ces interrogations, nous avons développé des méthodes permettant de mieux connaître la composition des mélanges de PNS. Nous nous sommes aussi penchés sur le rôle et l'importance du contre-ion sur certaines



propriétés fonctionnelles du PNS, et nous avons étudié le comportement d'un ciment en présence de certaines fractions du mélange de polymère. Le premier chapitre décrit l'ensemble des procédures expérimentales utilisées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les résultats ayant trait à la caractérisation du PNS. Avant de procéder à l'étude expérimentale du mélange, nous avons d'abord examiné les mécanismes de synthèse du PNS. L'hypothèse d'un mécanisme proposé a permis l'utilisation de méthodes statistiques éprouvées nous donnant accès aux structures théoriquement possibles et probables du PNS. La connaissance de celles-ci a permis une meilleure orientation des expériences de caractérisation et de leur interprétation.

Le troisième chapitre contient les résultats des expériences permettant une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction entre le PNS et le ciment en voie d'hydratation. Les deux techniques principales d'investigation des interactions ont été la calorimétrie et la rhéologie. La grande complexité inhérente au système nous a amené à vouloir réduire le nombre de variables. Dans les premiers résultats présentés, la variable que nous avons étudiée est la nature du contre-ion du PNS. Certains faits relevés lors de ces expériences ont entraîné la mesure de propriétés fonctionnelles supplémentaires du PNS (p.ex.: pouvoir complexant et pouvoir dispersant). D'autres sections du même chapitre présentent ensuite les résultats d'expériences au cours desquelles nous avons utilisé des

mélanges de PNS dont la composition était différente. Pour ces expériences, tous les mélanges étaient des fractions d'un même lot de polymère obtenues par séparation physico-chimique (ultrafiltration ou précipitation sélective). La masse molaire moyenne et la forme de la distribution des masses molaires constituaient alors les paramètres principalement mis en évidence.

Ces deux chapitres contiennent une quantité importante de résultats desquels nous avons tenté de tirer le maximum d'informations pertinentes. Les commentaires et les réflexions formulés tout au long de cette présentation de résultats n'ont toutefois pas tous été repris dans la discussion. Nous avons en effet préféré ne réunir que les informations et tendances qui permettaient de proposer des interprétations sous forme de modèle. Nous discutons donc, dans le chapitre quatre, de la relation qui existe entre certains phénomènes présents dans les suspensions de ciment + PNS. Nous proposons un mécanisme d'adsorption du PNS et discutons de l'importance de la structure du PNS sur son "effet superplastifiant".

# CHAPITRE 1

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 1.1 Matériel

#### 1.1.1 Produits chimiques

L'eau distillée a été traitée avec un système Milli-Q (Millipore) jusqu'à l'obtention d'une résistivité plus grande que  $17 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ , puis filtrée sur  $0.22 \mu\text{m}$ , pour donner l'eau "désionisée". Tous les autres solvants utilisés étaient de qualité spectroscopique et ont été utilisés tels quels. Mis à part les produits de départ pour la synthèse du PNS, ainsi que les intermédiaires de réaction et le PNS lui-même, tous les autres produits chimiques étaient de qualité de laboratoire ou de qualité supérieure.

#### 1.1.2 Le ciment

Les ciments sur lesquels nous avons travaillé étaient toutes de type 10 et avaient la même origine. Le contenu de chaque sac de 20 kg a été utilisé dans les quatre mois suivant son ouverture. Afin d'assurer une meilleure homogénéité du solide

et pour limiter les changements provoqués par le contact avec l'air ambiant, les sacs ont été subdivisés en huit portions, à l'aide d'un échantillonneur. Chaque portion a été scellée jusqu'à son utilisation. Les tableaux 1.1 à 1.3 montrent la composition et quelques caractéristiques physiques de chacun de ces trois ciments.

Pour la construction du tableau 1.1, la composition élémentaire du ciment a été trouvée par spectrophotométrie d'émission atomique à ionisation au plasma (SEA-IP) et exprimée sous forme de pourcentage des oxydes indiqués. Le tableau 1.2 montre la proportion "potentielle" des principaux composés du ciment. Les quantités de chaux ont été estimées à partir des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée par le Laboratoire de caractérisation des matériaux de l'Université de Sherbrooke. La perte de masse située au voisinage de 400 °C a été attribuée à la déshydratation de la chaux et celle au voisinage de 600 °C a été attribuée à la décarbonatation du  $\text{CaCO}_3$ . Nous avons présumé que les alcalis étaient présents sous forme de sulfates, et que les " $\text{SO}_3$ " restants étaient dus au sulfate de calcium. Après que les quantités de CaO aient été corrigées, nous avons calculé la composition potentielle en  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  grâce à l'algorithme que Bogue (23) a mis au point pour les clinkers.

La figure 1.1, montre la granulométrie de chacun de ces ciments, mesurée par la méthode décrite dans la référence (24). Cette figure montre la proportion massique cummulative des particules dont le diamètre est plus petit que celui

indiqué en abscisse. Les propriétés rhéologiques peuvent dépendre énormément de la distribution des tailles de particules. Les données de deux mesures indépendantes réalisées sur le ciment 2 sont représentées sur le graphique afin d'illustrer la reproductibilité de la méthode. La surface spécifique du ciment a été mesurée par la méthode "Blaine" (norme ASTM-C207- 79a).

Tableau 1.1 Composition chimique des ciments utilisés

		ciment 1	ciment 2	ciment 3
SiO <sub>2</sub>	(g/100 g)	20.9	21.6	20.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(g/100 g)	4.35	4.36	4.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(g/100 g)	2.36	3.13	2.90
CaO	(g/100 g)	61.3	61.9	61.3
MgO	(g/100 g)	3.8	2.8	2.4(?)
SO <sub>3</sub>	(g/100 g)	3.3	3.21	2.9(?)
Perte au feu <sup>(1)</sup>	(g/100 g)	2.8	1.9	3.7
Na <sub>2</sub> O	(g/100 g)	0.19	0.09	0.33
K <sub>2</sub> O	(g/100 g)	0.57	0.57	0.51
TiO <sub>2</sub>	(g/100 g)	0.17	0.18	?
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(g/100 g)	0.28	0.19	?
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(g/100 g)	0.05	0.07	?
Pertes en ATG				
50°C-250°C	(g/100 g)	0.49	0.00	0.55
350°C-450°C	(g/100 g)	0.20	0.21	0.31
450°C-900°C	(g/100 g)	2.0	1.70	2.8

(1) Perte de masse subie entre 100°C et 900°C.

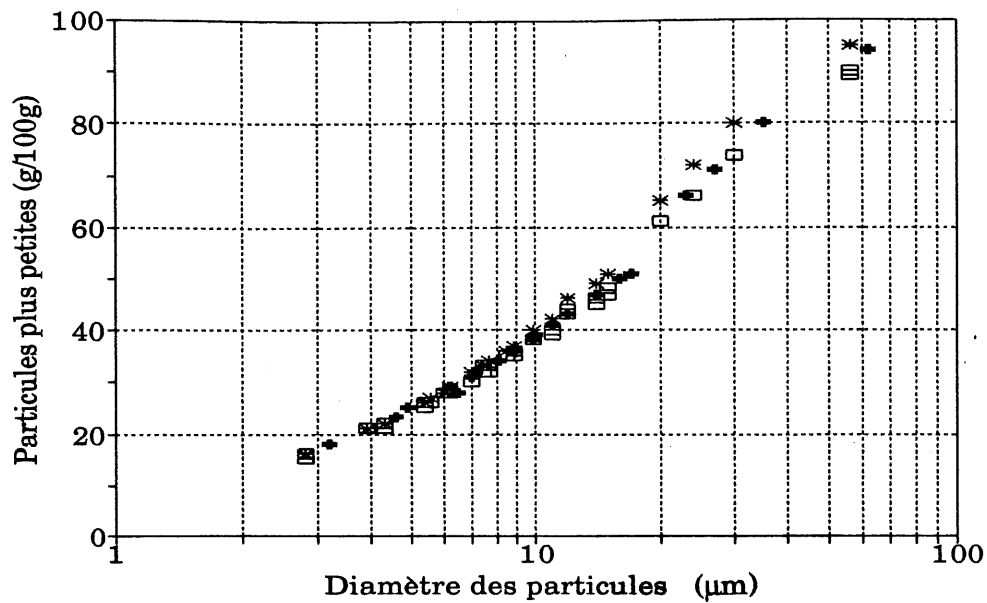
Tableau 1.2 Composition potentielle (phases) des ciments utilisés<sup>(1)</sup>.

		Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3
C <sub>3</sub> S	(g/100 g)	39	31	36
C <sub>2</sub> S	(g/100 g)	31	35.6	32
C <sub>3</sub> A	(g/100 g)	7.5	6.3	6.2
C <sub>4</sub> AF	(g/100 g)	7.2	9.5	8.8
CSH <sub>2</sub>	(g/100 g)	5.5	5.67	4.3
CH <sup>(2)</sup>	(g/100 g)	0.8	0.9	1.2

(1) Calculée d'après (23). (2) Estimée par ATG.

Tableau 1.3 Caractéristiques physiques des ciments utilisés.

		Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3
Surface spécifique (Blaine)	(m <sup>2</sup> /kg)	390	370	375
Diamètre < 6 µm	(g/100 g)	28	28	28
Diamètre > 20 µm	(g/100 g)	35	34	39



**Fig. 1.1.** Granulométrie des trois ciments utilisés, telle que mesurée par la méthode décrite dans (24). \* ciment 1; □ ciment 2 (données de deux mesures indépendantes); + ciment 3.

### 1.1.3 Le PNS

À moins d'indications contraires, l'acide naphthalènesulfonique et les produits de condensation (PNS) ont été gracieusement fournis par Les Produits chimiques Handy Ltée. Mentionnons d'ailleurs que la notation PNS est utilisée de façon générique pour désigner le produit de la réaction de condensation du formaldéhyde avec l'acide naphthalènesulfonique, peu importe sa pureté, qu'il soit sous forme

d'acide ou de sel. Plusieurs lots de PNS ont été utilisés, certains provenaient directement d'un réacteur de l'usine, certains autres étaient constitués d'un mélange de plusieurs productions en usine et plusieurs provenaient de synthèses réalisées en laboratoire. Les lots sont numérotés PNS-A, PNS-B, ... Le lot le plus étudié a été l'acide PNS-A, ce lot est un échantillon provenant d'un réacteur de l'usine, mais a été prélevé tout de suite après la fin de la condensation, c'est-à-dire avant élimination ou neutralisation des excès de réactifs.

Un poly(naphtalènesulfonate) de sodium a été analysé par thermogravimétrie (ATG) sous atmosphère d'azote par le Laboratoire de caractérisation de matériaux de l'Université de Sherbrooke. Les échantillons avaient préalablement été réduits en poudre et séchés sous pression réduite à 75°C pendant 24 h. Les résultats ont montré que:

- 1) entre 50°C et 150°C, les thermogrammes sont très dépendants de l'histoire de l'échantillon, après qu'il ait été séché;
- 2) entre 150°C et 400°C, tous les thermogrammes, normalisés pour la masse d'échantillon, sont superposables lorsqu'ils sont ramenés à la même origine.

Le domaine de températures pour lequel les variations ont été observées correspond à la perte d'eau faiblement liée. La perte minimale observée correspond à la masse d'une demi molécule d'eau par unité monomérique. Laisse à l'air ambiant le PNS a capté une certaine quantité d'eau qui dépendait de l'humidité de l'air.



L'unité répétitive du PNS de sodium est par conséquent considérée comme étant la suivante:  $([-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$ . La masse molaire de cette unité est de 251 g/mole. La masse molaire d'une unité monomérique, sans son contre-ion, est donc considérée comme étant 228 g/mole. D'autres analyses du PNS sont décrites plus loin dans ce chapitre, leurs résultats et l'interprétation de ceux-ci constituent l'essence du chapitre suivant.

#### 1.1.3.1 Préparation du PNS-A avec différents contre-ions

L'excès d'acide sulfurique contenu dans une solution concentrée de PNS-A (env. 40 g PNS/100 g de solution) a été neutralisé avec de l'hydroxyde de baryum. Un bilan de masse du baryum et des sulfates a montré que l'opération était suffisamment sélective pour permettre la précipitation quantitative des sulfates, sans précipitation des sulfonates. La solution a été centrifugée afin d'éliminer le précipité, puis l'eau a été évaporée avec un évaporateur rotatif. Le PNS solide, après avoir été broyé, a été séché sous pression réduite à 75°C pendant trois jours. La quantité résiduelle de  $\text{Ba}^{2+}$ , telle qu'analysée par fluorescence des rayons X (FRX) et par spectroscopie de flamme (émission atomique) était de l'ordre de 1  $\mu\text{mol/g}$ . Les sulfates résiduels ont été analysés par chromatographie d'ions, la quantité trouvée était de l'ordre de 5  $\mu\text{mol/g}$ .

Une solution 40% (m/m) du PNS-A, acide, purifié a été préparée et séparée en plusieurs fractions. Chaque fraction a été neutralisée, jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 6.2 et 7.8, avec l'une des bases suivantes: NaOH, KOH, LiOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ , hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA-OH), monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine (DEA) et triéthanolamine (TEA) pour former les sels appelés respectivement Na-PNS, K-PNS, Li-PNS, Ca-PNS, Mg-PNS, TMA-PNS, MEA-PNS, DEA-PNS et TEA-PNS. Une portion du PNS a été gardée sous forme acide, le H-PNS. Quelques caractéristiques de ces produits sont présentées au tableau 1.4.

#### 1.1.4 Le poly(styrènesulfonate) de sodium, (PSSS)

Trois lots de PSSS ont été utilisés au cours de cette étude. Il s'agit du PSSS8, du PSSS16.5 et du PSSS70. Le PSSS8 et le PSSS16.5 sont des étalons de masse molaire de 8000 g/mol (D) et 16500 D respectivement, leur indice de polydispersité, c'est-à-dire le rapport de leur masse molaire moyenne en masse et de leur masse moyenne en nombre, est inférieur à 1.10. Le PSSS70 est vendu comme ayant une masse molaire moyenne de 70000 D, son indice de polydispersité est inconnu. Les trois lots de polymère provenaient de Polyscience, Inc.

Tableau 1.4 Données diverses concernant le PNS-A neutralisé avec différents contre-ions.

abréviation	contre-ion	rapport molaire (contre- ion):(PNS)	pH d'une solution de 1.4 %	masse molaire moyenne d'une unité (g/mol)
H-PNS	H <sup>+</sup>	1.0	1.84	220
Li-PNS	Li <sup>+</sup>	1.0	7.64	224
Na-PNS	Na <sup>+</sup>	1.0	6.10	242
K-PNS	K <sup>+</sup>	1.0	7.75	258
Mg-PNS	Mg <sup>2+</sup>	0.5	7.50	231
Ca-PNS	Ca <sup>2+</sup>	0.5	7.95	240
Ba-PNS	Ba <sup>2+</sup>	0.5	8.00	287.5
MEA-PNS	éthanol- ammonium	1.0	7.37	281
DEA-PNS	diéthanol ammonium	1.0	7.12	325
TEA-PNS	triéthanol- ammonium	1.0	6.37	369
TMA-PNS	tétraméthyl- ammonium	1.0	8.25	293

## 1.2 Méthodes

### 1.2.1 Chromatographie liquide à haute performance, en phases inversées

Nous avons utilisé la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) en phases inversées pour analyser les dérivés de l'acide naphthalènesulfonique. Les colonnes provenaient de deux compagnies différentes, mais aucun changement n'a été observé dans l'allure des chromatogrammes en passant d'une colonne à l'autre. Les premières séparations ont été réalisées à l'aide d'une colonne Whatman Partisil 5 ODS-3, les suivantes à l'aide d'une colonne Phenomenex Bondclone 10 C18. Les colonnes avaient 300 mm de longueur et 3.9 mm de diamètre. Elles étaient remplies d'une phase stationnaire composée de particules de silice ayant 5  $\mu\text{m}$  de diamètre pour la colonne Partisil et 10  $\mu\text{m}$  de diamètre pour la colonne Bondclone. La surface de ces particules de silice est modifiée par greffage de chaînes alkyle linéaires de dix-huit carbones (C18).

Nous analysons de 10 à 50  $\mu\text{g}$  de produit, introduit à l'aide d'une boucle d'injection de 50  $\mu\text{l}$  ou 100  $\mu\text{l}$ . Nous avons utilisé une pompe à gradient Dionex, modèle GPM-1. La détection se faisait par absorption dans l'ultraviolet (longueur d'onde: 280 nm) à l'aide d'un détecteur UV-1 de la compagnie Pharmacia. Le signal était envoyé sous forme de voltage à un intégrateur Chromatopac C-R1A ou C-R3A de la compagnie Shimadzu.

#### 1.2.1.1 Analyse du naphthalène et des isomères de sulfonation

Pour l'analyse des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -, la phase mobile était composée d'un mélange d'éluants dont la proportion, en fonction du temps, est décrite dans le tableau 1.5. Le débit était de 0.5 ml/min. La détermination du pourcentage de chaque isomère a été faite à partir de l'aire des pics, après standardisation avec des mélanges de concentration connue. La figure 1.2 montre des exemples de chromatogrammes obtenus.

Pour l'analyse du naphthalène résiduel, du méthanol pur était utilisé comme phase mobile; son débit était de 0.5 ml/min. Un exemple de chromatogramme est présenté à la figure 1.3.

#### 1.2.1.2 Analyse du PNS par formation de paires d'ions

Cette méthode est inspirée de celle de Miller (25). La phase mobile utilisée était un mélange de deux éluants. Le complexant utilisé pour la formation de paires d'ions était un sel de tétrabutylammonium. La proportion des deux éluants évoluait en fonction du temps selon une programmation pré-déterminée (profil d'éluant). Plusieurs changements d'éluants et de programmation ont été étudiés mais la plupart des chromatogrammes ont été obtenus en utilisant le profil

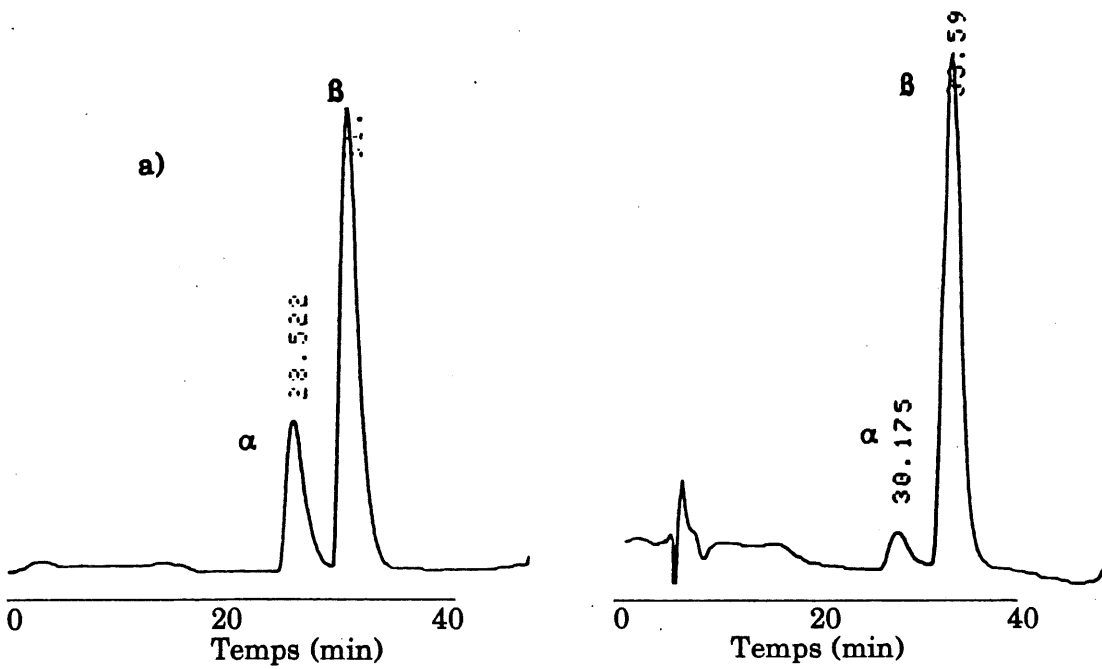
d'élution décrit dans le tableau 1.6 et illustré à la figure 1.4. Les éluants ont été dégazés à chaque jour. Le débit était maintenu constant pour le temps d'une analyse, mais, tout dépendant de l'état de la colonne et des pressions générées, il pouvait varier de 0.8 ml/min à 1.3 ml/min d'une expérience à l'autre. Les chromatogrammes de quatre lots de PNS utilisés sont présentés à la figure 1.5.

Tableau 1.5 Programmation d'élution utilisée pour analyser le rapport  $\alpha/\beta$  des monomères naphthalènesulfonate par CLHP.

Temps (min)	Éluant A (ml/100 ml)	Éluant B (ml/100 ml)
0	100	0
10	100	0
35	62	38
36	0	100
50	0	100
51	100	0
80	100	0

Éluant A: 70 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et 2.8 mM NaOH dans de l'eau désionisée (pH ajusté à 6.7 avec NaOH 0.1 N).

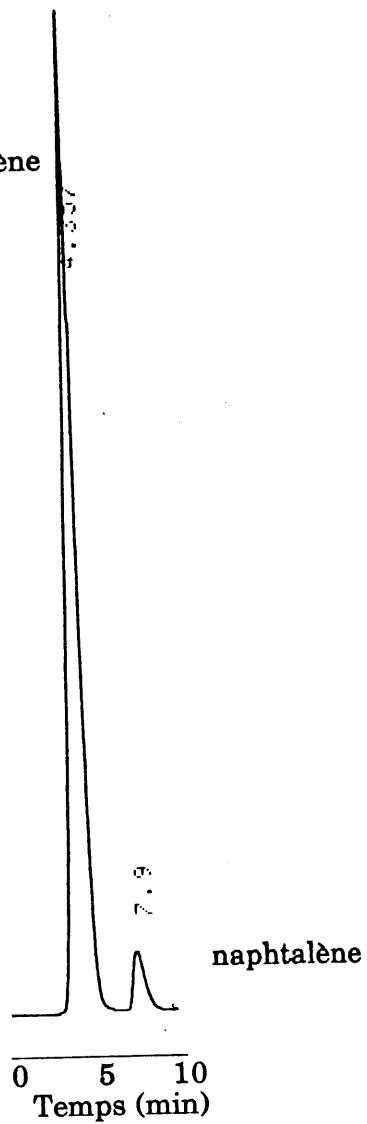
Éluant B: Eau désionisée 20 % : méthanol 80 %



**Fig. 1.2**

Séparation des monomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - de l'acide naphthalène sulfonique.  
 a) Exemple de standardisation: mélange  $\alpha$ -: $\beta$ - de 20:80; b) produit de départ d'une synthèse de PNS.

acide naphthalène  
sulfonique



**Fig. 1.3**

Séparation, par CLHP, de l'acide naphthalènesulfonique et du naphthalène du produit de départ pour la synthèse d'un PNS.



Tableau 1.6 Profil d'élution utilisé pour l'analyse du PNS par CLHP.

temps (min)	éluant C (ml/100 ml)	éluant D (ml/100 ml)
0	60	40
10	35	65
25	35	65
35	20	80
45	20	80
47	0	100
50	0	100
52	20	80
54	20	80
57	60	40
60	60	40

Éluant C: 0.01 M bromure de tétrabutylammonium (BrTBA) dans un mélange 90% eau désionisée et 10% acide acétique glacial.

Éluant D: acétonitrile.

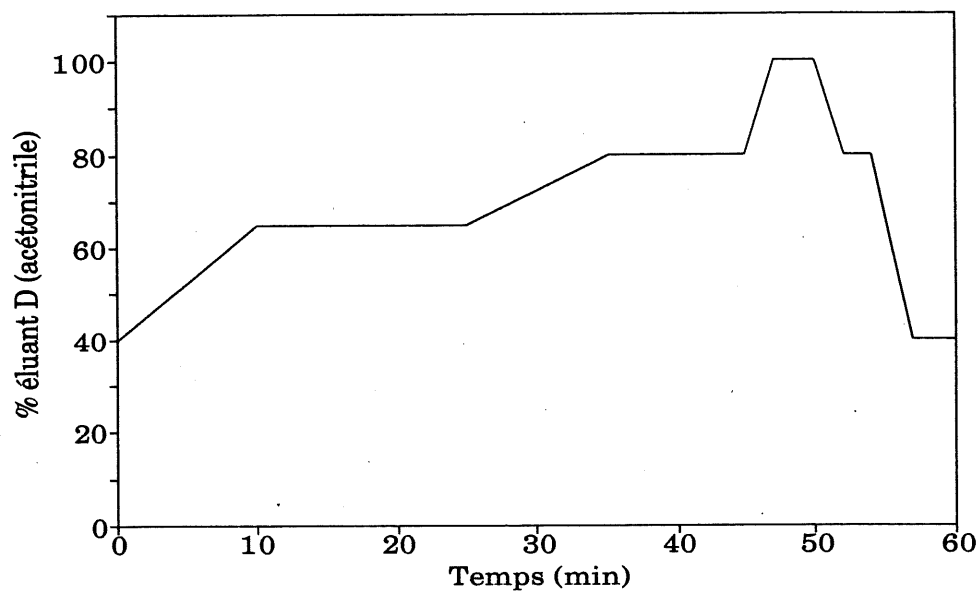
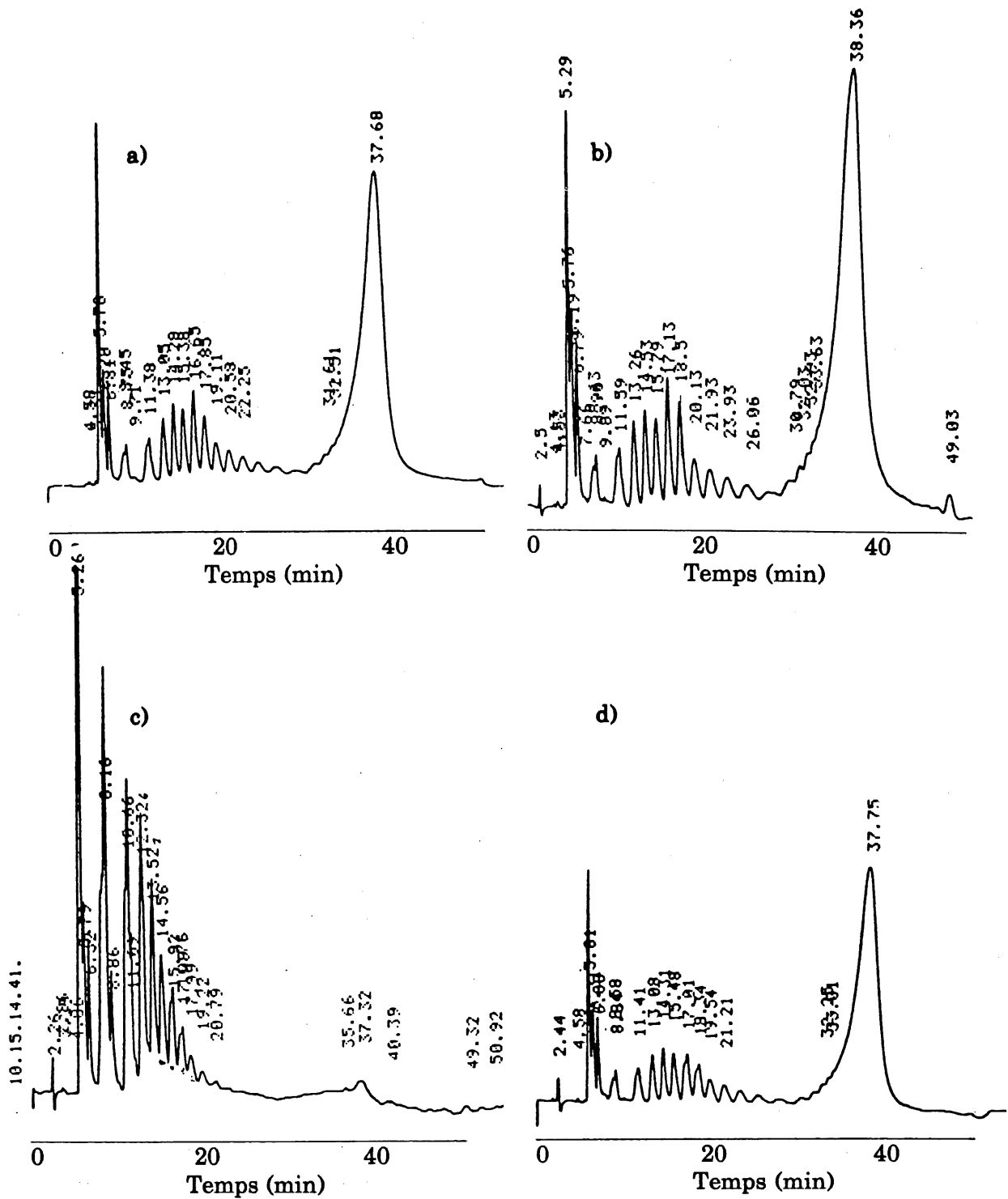


Fig. 1.4

Profil d'éluant utilisé pour la séparation, par CLHP, de différents constituants du mélange de PNS.



**Fig. 1.5** Chromatogrammes (CLHP) des PNS utilisés. a) PNS-A; b) PNS-B; c) PNS-C; d) PNS-D.

### 1.2.2 Résonance magnétique nucléaire

Les expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker WM-250. Les fréquences principales d'irradiation étaient 250.13 MHz pour le  $^1\text{H}$  et 62.872 MHz pour le  $^{13}\text{C}$ . La résolution des spectres a été augmentée grâce à deux techniques couramment utilisées en spectroscopie RMN (26). Ces manipulations des points expérimentaux ont été réalisées avant la transformée de Fourier qui permet l'obtention des spectres dans le domaine des fréquences. La première technique consiste à augmenter, de 8192 à 16384, le nombre de points résultant de l'acquisition numérique du signal d'induction magnétique. Les points supplémentaires sont des zéros placés à des intervalles réguliers après le dernier point expérimental. La deuxième technique est appelée multiplication gaussienne et a pour effet de diminuer la largeur à demi-hauteur des pics et de leur donner une forme gaussienne plutôt que lorentzienne, ceci amincit leur base.

Pour la majorité des expériences, les solutions ont été préparées dans l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ ) et les spectres ont été accumulés à la température ambiante ( $T \approx 20^\circ\text{C}$ ). Les paramètres d'acquisition pour la RMN du proton étaient les suivants: impulsion  $90^\circ$  de 5  $\mu\text{s}$ , fenêtre d'observation de 3500 Hz, temps de relaxation de 2 s, nombre d'acquisitions variant de 8 à 64. Après la transformée de Fourier, la résolution apparente des spectres est de 0.5 Hz/point.

Les paramètres d'acquisition pour la RMN du  $^{13}\text{C}$  étaient les suivants: impulsion  $45^\circ$  de  $15\mu\text{s}$ , fenêtre d'observation de 20000 Hz, temps de relaxation d'une seconde ou moins, le nombre d'acquisitions variant entre  $10^4$  à  $10^5$  selon le rapport signal/bruit. Après la transformée de Fourier, la résolution apparente des spectres est de 5 Hz/point. Le découplage en continu des protons a permis d'augmenter l'intensité des pics et de supprimer le couplage proton-carbone.

Afin de réduire la viscosité de la solution, et ainsi réduire la largeur des raies, le spectre du PNS-C a été mesuré à une température plus élevée ( $57.1^\circ\text{C}$ ).

### 1.2.3 Spectrophotométrie dans l'ultraviolet

Les spectres d'absorbance dans l'ultraviolet ont été mesurés à l'aide d'un appareil à diodes multiples de Hewlett Packard, modèle HP 8452A. Certains spectres ont été pris à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 3B. Un décalage de 6 nm vers les hautes énergies a été observé lors des lectures avec le deuxième appareil (Perkin-Elmer). Les spectres ont été corrigés en conséquence. Les solutions de PNS, d'une concentration approximative de 0.06 g/100 ml, étaient contenues dans une cellule en quartz ayant un chemin optique de 1 cm. La cellule était lavée périodiquement avec une solution d'acide sulfochromique et avec une solution 0.5 % de bromure d'hexadécyltriméthylammonium dans l'éthanol.

#### 1.2.4 Osmométrie à membrane

L'appareil utilisé pour mesurer la pression osmotique provenait de la compagnie Wescor. Il s'agissait d'un "Colloid Osmometer", modèle 4100. La membrane semi-perméable était une membrane (YM2) de la compagnie Amicon, destinée à l'ultrafiltration. La lecture de pression a été standardisée à l'aide d'une colonne d'eau. L'obtention d'une lecture stable étant difficile, nous avons systématisé la prise des mesures en choisissant la pression correspondant à un premier plateau de quelques secondes. Si ce plateau n'était pas atteint dans la première minute après l'injection de la solution de polymère, la mesure était recommencée. Les deux chambres étaient rincées copieusement entre chaque lecture. Le traitement des données a été réalisé en utilisant l'équation [1.1] (27):

$$\left(\frac{\pi}{c}\right) = \left(\frac{RT}{\bar{M}_n}\right) \left(1 + \frac{1}{2}Bc\right) \quad [1.1]$$

$\pi$  représente la pression osmotique (atm);  $c$ , la concentration de polymère (g/100 ml);  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $0.82056 \text{ dl atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );  $T$  la température (K);  $\bar{M}_n$ , la masse molaire moyenne en nombre (D);  $B$ , le deuxième coefficient du viriel.

### 1.2.5 Viscosité des polymères

Pour mesurer la viscosité des solutions semi-diluées ( $c < 5$  g/100 ml), nous avons utilisé un viscosimètre Ubbelohde modèle 0C, muni d'une jaquette dans laquelle nous faisons circuler de l'eau à  $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ . Le temps moyen d'écoulement de l'eau désionisée ( $t_0$ ) dans ce viscosimètre était de 330.47 s, celui d'une solution 0.1M NaCl était de 331.58 s. La viscosité spécifique a été calculée à partir du temps d'écoulement de la solution de polymère ( $t_p$ ) d'après l'équation [1.2] (28).  $\rho_0$  et  $\rho_p$  représentent la densité de l'eau et de la solution de polymère respectivement.

$$\eta_{sp} = \left( \frac{t_p}{t_0} \frac{\rho_0}{\rho_p} - 1 \right) \quad [1.2]$$

Tableau 1.7 Viscosité d'une solution de PNS-E, trouvée à l'aide de différentes méthodes.

viscosimètre		viscosité (cP)
Ubbelohde 1B		41.8
Brookfield DVII	30 rpm	42.0
	60 rpm	41.9

Notes: mesures prises en 1992, six ans après la synthèse.  
rpm = révolution par minute

Pour mesurer la viscosité des solutions de concentration voisine de 40 g/100 ml, nous avons utilisé un viscosimètre rotatif de la compagnie Brookfield, modèle DVII. Lorsque la viscosité était suffisamment faible, nous avons aussi utilisé un viscosimètre Ubbelohde, modèle 1B. Le temps moyen d'écoulement de l'eau désionisée dans un tel viscosimètre était de 19.28 s. En étalonnant ce dernier viscosimètre avec l'eau ( $\eta = 0.9548$  cP) (29), nous avons trouvé une bonne concordance des viscosités mesurées avec ces deux derniers appareils (voir tableau 1.7).

#### 1.2.6 Diffusion de la lumière

Les mesures de diffusion de la lumière ont été réalisées à l'aide d'un appareil KMX-6 de la compagnie Chromatix (Laboratoire du Dr D. Gray du Centre de Recherche sur les Pâtes et Papiers de l'Université McGill à Montréal). Les échantillons, préalablement filtrés sur une membrane de 0.22  $\mu\text{m}$ , étaient injectés à débit constant dans une cellule de poly-tétrafluoroéthylène (PTFE). A partir des valeurs d'intensité lumineuse diffusée mesurées pour la solution de référence ( $G_0$ ) et pour la solution de polymère ( $G_\Theta$ ), nous avons calculé  $R_\Theta$  à l'aide de l'équation [1.3] (30,31). L'angle de diffusion de la lumière détectée était de 5.881°.

$$R_\Theta = \left(\frac{G_\Theta}{G_0}\right) \rho(\sigma'/\ell)^{-1} \quad [1.3]$$



$\rho$  est la transmittance de l'appareillage qui dépend des atténuateurs choisis pour l'expérience en cours.  $(\sigma'\ell)$  est également une constante de l'appareillage, mais elle reste fixe pour une série d'expériences, dans notre cas  $(\sigma'\ell)^{-1} = 634.45$ .

Selon l'équation [1.4], un graphique de  $Kc/R_{\theta}$  en fonction de  $c$  devrait avoir comme ordonnée à l'origine, la réciproque de la masse molaire moyenne en masse ( $\bar{M}_m$ ).

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{\bar{M}_m} + 2Bc + \dots \quad [1.4]$$

$$K = \frac{2\pi n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \lambda^4} \quad [1.5]$$

$K$  est la constante de Raleigh;  $\pi$ , la constante 3.1416...;  $n_0$ , l'indice de réfraction du solvant (1.333);  $N_A$ , le nombre d'Avogadro ( $6.025 \cdot 10^{23}$ ); et  $\lambda$ , la longueur d'onde de la lumière incidente ( $6.328 \cdot 10^{-8}$  cm). Les valeurs de  $(dn/dc)$  ont été mesurées à l'aide d'un réfractomètre différentiel de la compagnie Altex, à une longueur d'onde approximative de  $9 \cdot 10^{-8}$  cm. Les valeurs de potentiel (en mV) à la sortie de l'appareil ont été lues par un multimètre Keithley 175 et transformées en  $\Delta n$  après étalonnage avec des solutions de maltose, dont l'indice de réfraction était connu précisément (32).

### 1.2.7 Ultrafiltration

Le matériel d'ultrafiltration (membranes et montages) provenait de la compagnie Amicon. Pour l'obtention des fractions de PNS destinées aux essais avec le ciment, une cellule à ultrafiltration tangentielle (modèle CH2) d'une capacité de deux litres était utilisée. Dans les autres cas, nous avons utilisé des cellules d'ultrafiltration sous pression, avec agitation, de modèle 8010, 8050 ou 8200. La préparation et la dilution des échantillons étaient faites avec de l'eau désionisée. Les membranes ou cartouches ont été conditionnées tel que recommandé par le fabricant. Le tableau 1.8 montre les spécifications de la compagnie Amicon en ce qui a trait aux membranes.

Lors de l'ultrafiltration tangentielle, nous avons démarré la séparation avec une cartouche dont le seuil de coupure nominal était de 100000 D (S1Y100). Nous avons versé deux litres d'une solution 10 % de PNS-A (acide sulfurique neutralisé et précipité avec l'hydroxyde de baryum, PNS acide neutralisé à l'hydroxyde de sodium) dans le réservoir. Le PNS a été rincé quarante fois sur cette membrane. L'opération de rinçage consiste à ajouter une quantité de solvant au moins équivalente au volume de solution qui a passé le filtre (environ 0.5 l d'eau d'une solution de volume initial d'environ 2 l).

La solution retenue a été séchée au moyen d'un évaporateur rotatif, réduite en poudre puis laissée sous pression réduite à 75°C pendant trois jours. La solution passante a été concentrée en utilisant une cartouche ayant un seuil de coupure nominal de 3000 D (S1Y3). Le concentré a été ensuite rincé cinq fois avec un litre d'eau désionisée.

La procédure d'ultrafiltration dans les cellules à agitation est sensiblement la même. Une solution 5 % à 10 % en PNS était introduite dans la cellule. La séparation se faisait sous une pression d'azote de 200 kPa. De l'eau était ajoutée au rétentat deux fois par jour, ou lorsque le débit de filtrat devenait nul. Les fractions étaient récupérées après un minimum de dix additions d'eau désionisée. Pour les ultrafiltrations successives, la séquence a été maintenue constante: des membranes aux pores les plus petits à celles aux pores les plus grands.

#### 1.2.8 Précipitation sélective

Le co-solvant organique choisi pour la précipitation était ajouté à une solution aqueuse de PNS 40% selon un rapport volumique PNS(aq.):solvant de 1:5. Le contre-ion du PNS était le sodium. Le surnageant était filtré sur verre fritté, ou encore, décanté; le solide granuleux était lavé plusieurs fois avec de petites quantités du co-solvant froid. Lors de ces lavages, le solvant devenait laiteux. Le

solvant de lavage était mélangé au filtrat, puis centrifugé et évaporé. Les fractions solubles et insolubles étaient séchées pendant un minimum de 24 h, sous pression réduite, à 75°C.

Tableau 1.8 Caractéristiques des membranes Amicon utilisées.

Nom de la membrane	diamètre approximatif des pores (Å)	Masse molaire nominale (D)
YC05	10.5	500
YM2	12	1000
YM5	13.5	5000
PM10	15	10000
XM30	22	30000
PM30	22	30000
XM50	32	50000
YM100	51	100000
S1Y3	13	5000
S1Y100	51	100000

Note: les masses molaires nominales correspondent à des molécules globulaires retenues à 95% par la membrane.

### 1.2.9 Titration par électrodes spécifiques

Nous avons comparé l'activité des ions calcium et magnésium dans une solution aqueuse en absence et en présence de PNS. L'activité des ions a été mesurée à

l'aide d'une électrode Orion ayant une réponse spécifique aux ions calcium pour l'évaluation de l'activité du  $\text{Ca}^{2+}$  et aux ions divalents pour l'évaluation de l'activité du  $\text{Mg}^{2+}$ . La réponse de l'électrode ainsi que le pH de la solution ont été mesurés à l'aide d'un circuit de haute impédance relié à un système d'acquisition automatique des données.

Les courbes de titrage ont été obtenues en ajoutant graduellement 20 ml d'une solution 25.0 mM de  $\text{CaCl}_2$  ou de  $\text{MgCl}_2$  à 100 ml de solution témoin de LiCl 2.2 mM ou à 100 ml de Li-PNS 2.2 mM. Les aliquots étaient ajoutés à l'aide d'une burette automatique (Metrohm, 20 ml). Le pH de toutes les solutions était ajusté à la valeur désirée par addition de LiOH ou de HCl. La solution à titrer était contenue dans une cellule à double paroi thermorégulée à 25.0°C par un contrôleur de température programmable (Sodev). Nous avons fait barboter de l'azote dans toutes les solutions et maintenu une atmosphère d'azote au dessus de la solution analysée pendant toute la durée de l'expérience.

#### 1.2.10 Comparaison du pouvoir dispersant par sédimentométrie

Le pouvoir dispersant du PNS sur le ciment a été évalué en mesurant la fraction de particules en suspension dont le diamètre est plus petit que 5  $\mu\text{m}$  ("% passant un tamis de 5  $\mu\text{m}$ "), en fonction du temps. Lorsqu'il n'y avait pas de floculation,

le nombre de ces particules restait constant, il diminuait dans le cas contraire. La concentration en particules de 5  $\mu\text{m}$  a été évaluée en utilisant le même principe que celui qui permet la détermination de la courbe granulométrique par sédimentométrie (24).

Nous préparions 0.25 l de suspension contenant 2.0 % de ciment dans l'eau. La suspension était homogénéisée pendant 2 minutes avec un mélangeur conforme à la norme NQ 2501-025, puis était transférée dans un cylindre gradué d'un litre. Le PNS était ajouté, puis le volume était complété à 1.0 l avec de l'eau pour donner une suspension finale de 0.5 % de ciment. La suspension était agitée en renversant trente fois le cylindre sur lui-même. Nous laissons ensuite reposer la suspension et mesurons sa densité à différentes hauteurs en fonction du temps. La mesure de densité était effectuée à l'aide du montage d'analyse granulométrique conçu par Aïtcin et Poulin (24). Dans cette méthode, la masse d'une pesée de de silice fondue ou d'aluminium plongée à une certaine profondeur dans la suspension est mesurée et comparée à sa masse à la même profondeur dans une solution témoin (eau + PNS).

## 1.2.11 Rhéologie et calorimétrie des suspensions concentrées

### 1.2.11.1 Préparation du mélange

A moins d'indications contraires, 600 g de ciment étaient ajoutés à la solution aqueuse de superplastifiant à 25°C. Le premier contact du ciment avec la solution marquait le début du chronométrage. Le mélange était agité à la spatule pendant 1.5 min puis homogénéisé au mélangeur électrique (Braun MR72) pendant 3 min. Afin de limiter toute hausse de température, le contenant était plongé dans un bain thermorégulé à 20°C pendant l'homogénéisation. Une partie de la suspension était utilisée pour la calorimétrie isopéribole, l'autre pour les mesures rhéologiques. Dans les cas où l'addition de superplastifiant était différée, le ciment était ajouté à l'eau dans un rapport E/C=0.30. L'agitation et l'homogénéisation se faisaient de la même façon, puis nous laissons reposer la suspension jusqu'à t = 15 min. Le PNS était ensuite ajouté avec la quantité d'eau nécessaire pour donner le rapport E/C désiré, puis l'agitation mécanique se poursuivait pendant une autre minute. Pour ces expériences, le temps zéro correspond au moment de l'addition du PNS à la suspension de ciment.

### 1.2.11.2 Calorimétrie isopéribole

Le montage calorimétrique isopéribole est illustré à la figure 1.6. 125.0 g de suspension étaient introduits dans une bouteille de plastique. La température de cette suspension était réajustée à  $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$  avant l'introduction de la bouteille dans un Dewar contenant 100.0 g d'eau à  $25.0^{\circ}\text{C}$ . Une sonde de température (thermistance linéarisée), recouverte d'un tube de cuivre plein d'eau, était insérée dans le ciment. Le Dewar était fermé hermétiquement, puis complètement immergé dans un bain d'eau initialement thermorégulé à  $25^{\circ}\text{C}$ . Grâce à un système de rétroaction automatisé à réponse rapide (Sodev), la température de l'eau d'immersion ( $T'$ ) était par la suite continuellement ajustée à la température de la suspension de ciment ( $T$ ); l'échange de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur du Dewar était ainsi réduit à zéro. Lors de vérifications de routine, au cours desquelles la suspension de ciment était remplacée par de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$  ou  $45^{\circ}\text{C}$ , les variations de température après 24 h ont été inférieures à  $0.2^{\circ}\text{C}$ .

La température du ciment était lue à chaque minute et enregistrée par un micro-ordinateur, pour une période d'environ 20 heures. La dérivée de la courbe de température a été calculée par une méthode développée par Savitzky et Goley (33). La capacité calorifique du système Dewar + 100 g d'eau + bouteille a été estimée à  $530.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Cette valeur a été trouvée par standardisation avec un élément chauffant de résistance connue, soumis à un voltage connu. La capacité calorifique

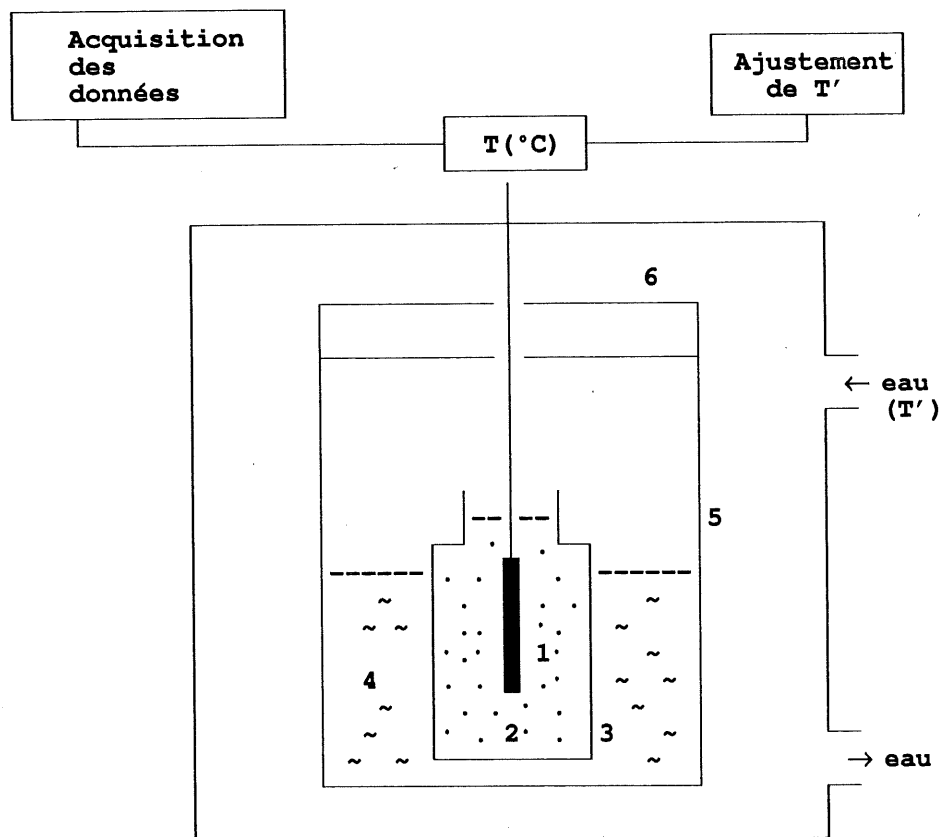


du ciment a été estimée à  $1.54 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la capacité calorifique approximative d'un mélange de ciment, E/C=0.35 (34). Ce sont les 100 g d'eau entourant la bouteille d'échantillon qui dominent dans la capacité calorifique totale. La figure 1.7 montre un exemple de mesure de la température en fonction du temps pendant l'hydratation d'un ciment. La dérivée de la courbe (flux thermique) apparaît également sur cette figure.

#### 1.2.11.3 Mesures rhéologiques

Trois types de mesures rhéologiques ont été utilisées. Notons toutefois qu'aucun des paramètres rhéologiques étudiés n'est déduit d'équations de mouvement rigoureuses. Ils sont cependant de bons indicateurs correspondant à diverses conditions de cisaillement. Entre chaque lecture, la suspension reposait sans agitation dans un bécher fermé. Trente secondes avant chaque mesure, la suspension était agitée à la spatule pendant cinq à dix secondes.

La viscosité apparente a été mesurée avec un système Brookfield Helipath schématisé à la figure 1.8. Le viscosimètre Brookfield mesurait le couple de torsion d'un fil nécessaire à la rotation d'une sonde dans la suspension, à vitesse angulaire prédéterminée. Le système Helipath procurait un mouvement vertical à la tige, limitant ainsi la ségrégation ou la formation de cavité autour de celle-ci.



**Fig. 1.6**

Représentation schématisée du calorimètre isopéribole. 1: sonde de température; 2: suspension de ciment 3: bouteille de plastique; 4: 100 g d'eau; 5: Dewar; 6: jaquette d'eau dont la température (T') est ajustée à T.

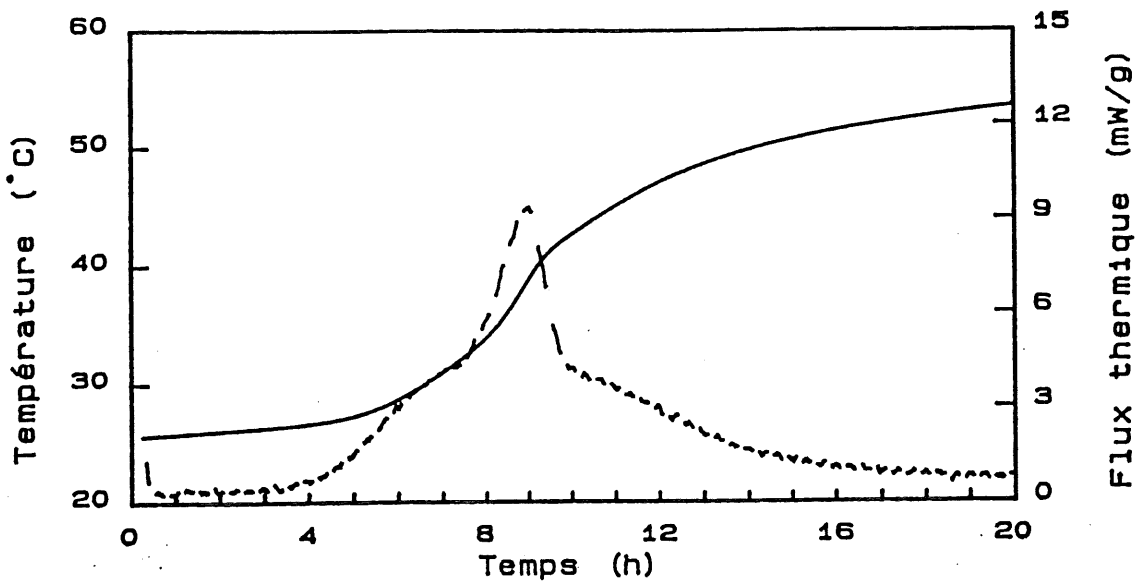


Fig. 1.7 Exemple de thermogramme obtenu par calorimétrie isopéribole. Le flux thermique est calculé à partir de la dérivée de la courbe de température en fonction du temps.

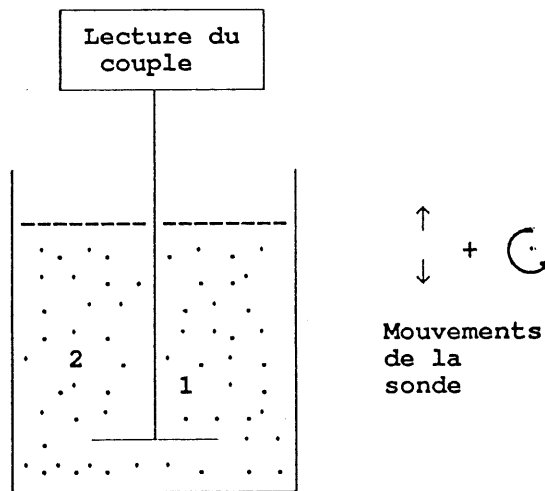


Fig. 1.8 Représentation schématisée de la lecture de viscosité par le viscosimètre Brookfield. 1: sonde viscosimétrique interchangeable 2: suspension de ciment.

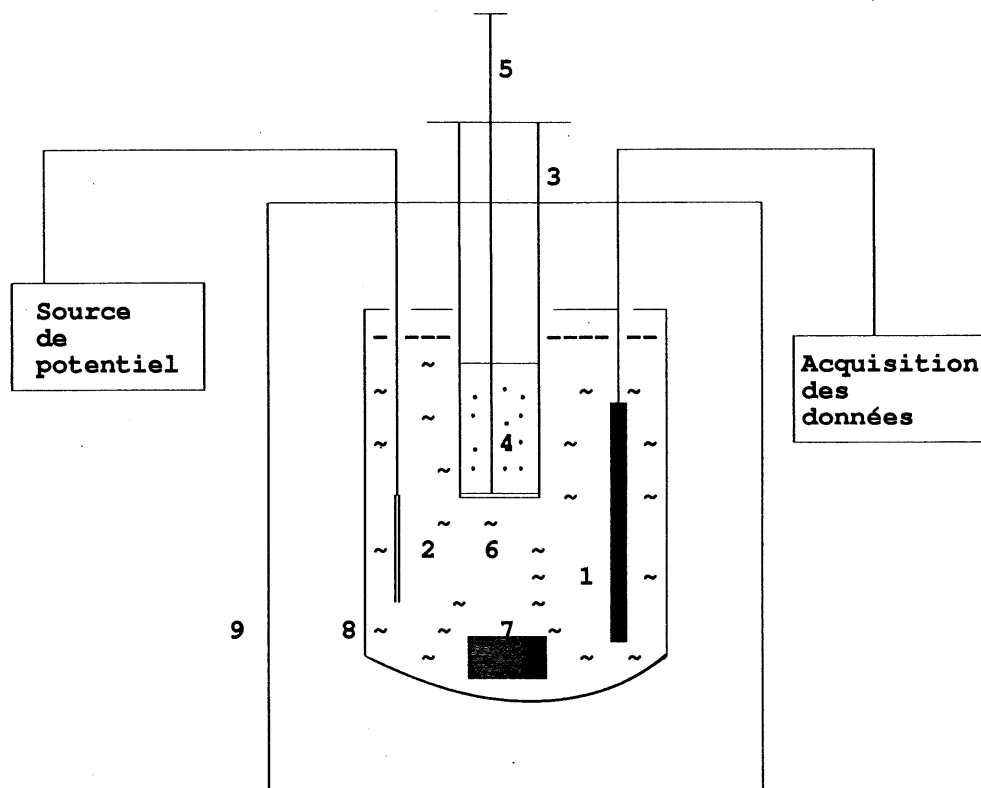
La méthode d'étalement a été inspirée d'une mesure d'affaissement de l'American Standard Test Method utilisée pour connaître la fluidité des mortiers (ASTM C143-78). Elle a été calquée sur la méthode de "mini-slump" décrite par Kantro (35). Nous avons utilisé un cône d'Abraham miniaturisé. Ses dimensions sont les suivantes: 38 mm de base, 57 mm de hauteur 19 mm d'ouverture supérieure. Le cône était déposé sur une plaque lisse, il était rempli avec la suspension, puis retiré d'un mouvement vertical. La surface d'étalement correspond à la surface de la galette formée de laquelle est soustraite la surface de la base du cône (11.4 cm<sup>2</sup>).

La méthode de vitesse d'écoulement a été inspirée de la méthode ASTM C939-81. Le cône utilisé était le même que celui décrit dans cette norme, mais sa partie supérieure a été coupée de façon à ce que son volume total soit de 130 ml. Nous remplissions ce cône avec la suspension et la laissions s'écouler librement dans un cylindre gradué de 100 ml. Le temps d'écoulement correspondait au temps de passage de la marque de 10 ml à la marque de 100 ml du cylindre gradué.

#### 1.2.12 Chaleur d'hydratation initiale pour les suspensions diluées.

La chaleur initiale d'hydratation a été mesurée avec le même montage et selon le même protocole expérimental que ceux décrits par Gagné (36). Une description

sommaire de ce montage ainsi qu'une brève description du protocole sont données dans les lignes qui suivent. Le calorimètre est schématisé à la figure 1.9.



**Fig. 1.9** Représentation schématique du système utilisé en calorimétrie d'immersion. 1: résistance de platine; 2: élément chauffant; 3: système d'injection; 4: ciment; 5: poussoir; 6: eau; 7: agitateur magnétique; 8: Dewar; 9: mousse de polystyrène.

Nous versions 250 g d'eau, ou de solution de PNS, à 25 °C dans le Dewar et recouvrons celui-ci d'un couvercle percé en trois endroits. Un élément chauffant, de résistance connue (9.8  $\Omega$ ) et relié à une source de potentiel stable (Lambda 1H124FM, 5V), était inséré dans la première ouverture, pour fins de standardisation. Une sonde de température (résistance de platine, 1000  $\Omega$ ), préalablement standardisée, était insérée dans une autre ouverture. Les valeurs de résistance étaient lues grâce à un multimètre Keithley (modèle 192), accumulées et transformées en unités de température par un système informatisé. La troisième ouverture était comblée par le système d'injection du ciment. Ce système était constitué d'un réservoir étanche dont l'extrémité inférieure pouvait s'ouvrir à l'aide d'un poussoir.

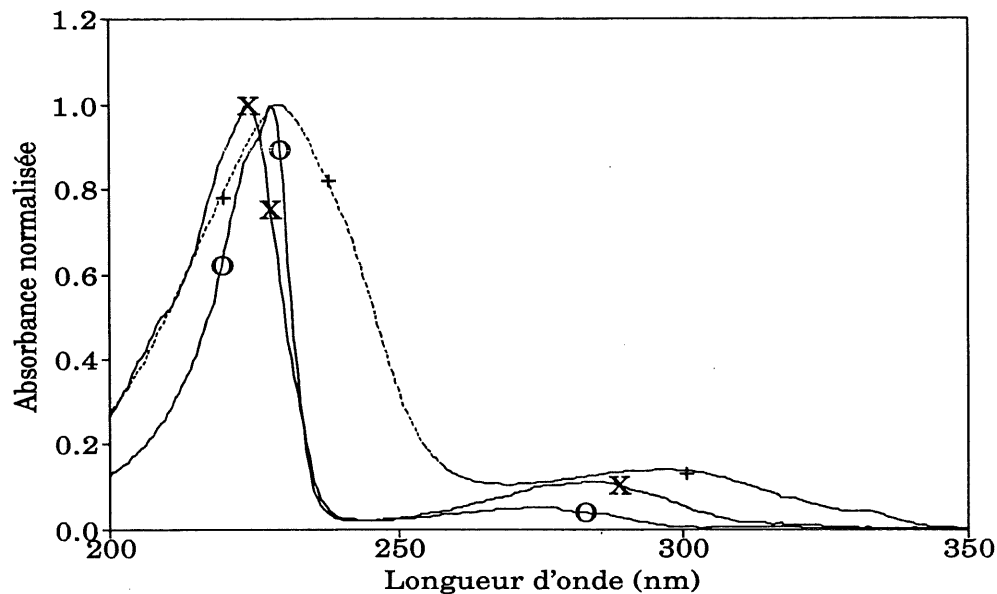
Lors de mesures types, le réservoir contenait 15.0 g de ciment. Il était inséré de façon à ce que le ciment soit en contact thermique avec l'eau contenue dans le Dewar. Après une période de trente minutes, l'acquisition automatique des données était enclenchée. Quinze minutes plus tard, le ciment était injecté dans la solution aqueuse. L'agitation était assurée par un barreau magnétique. L'acquisition des données prenait fin trente minutes après l'injection. L'élévation de température était calculée au 2/3 de la montée, en tenant compte des dérives avant l'injection et après le dégagement de chaleur.

## CHAPITRE 2

### CARACTÉRISATION DU PNS

Afin d'établir une base de travail pour l'identification du mode d'action du PNS sur le ciment, nous avons besoin d'un maximum de données sur la composition du mélange de polymères et sur les différences de composition entre plusieurs mélanges. L'objectif de ce chapitre est donc de réunir le maximum de renseignements concernant la caractérisation des PNS, tant au niveau de leur structure que de leur masse molaire.

La différence entre l'acide naphthalènesulfonique et le PNS est évidente à plusieurs points de vue. Sous forme solide, le premier est grisâtre et légèrement argileux alors que le second est brun et vitreux. Leur solubilité dans l'eau est très différente: l'acide naphthalènesulfonique est peu soluble (37) comparativement au PNS dont la solubilité est supérieure à 40%. Les deux molécules possèdent des spectres d'absorbance dans l'ultraviolet dont l'allure est caractéristique des molécules de type "cata-condensé" (voir figure 2.1) (38). Leur maximum d'absorption se trouve à une énergie voisine de celle généralement calculée et mesurée pour des naphthalènes substitués (39).



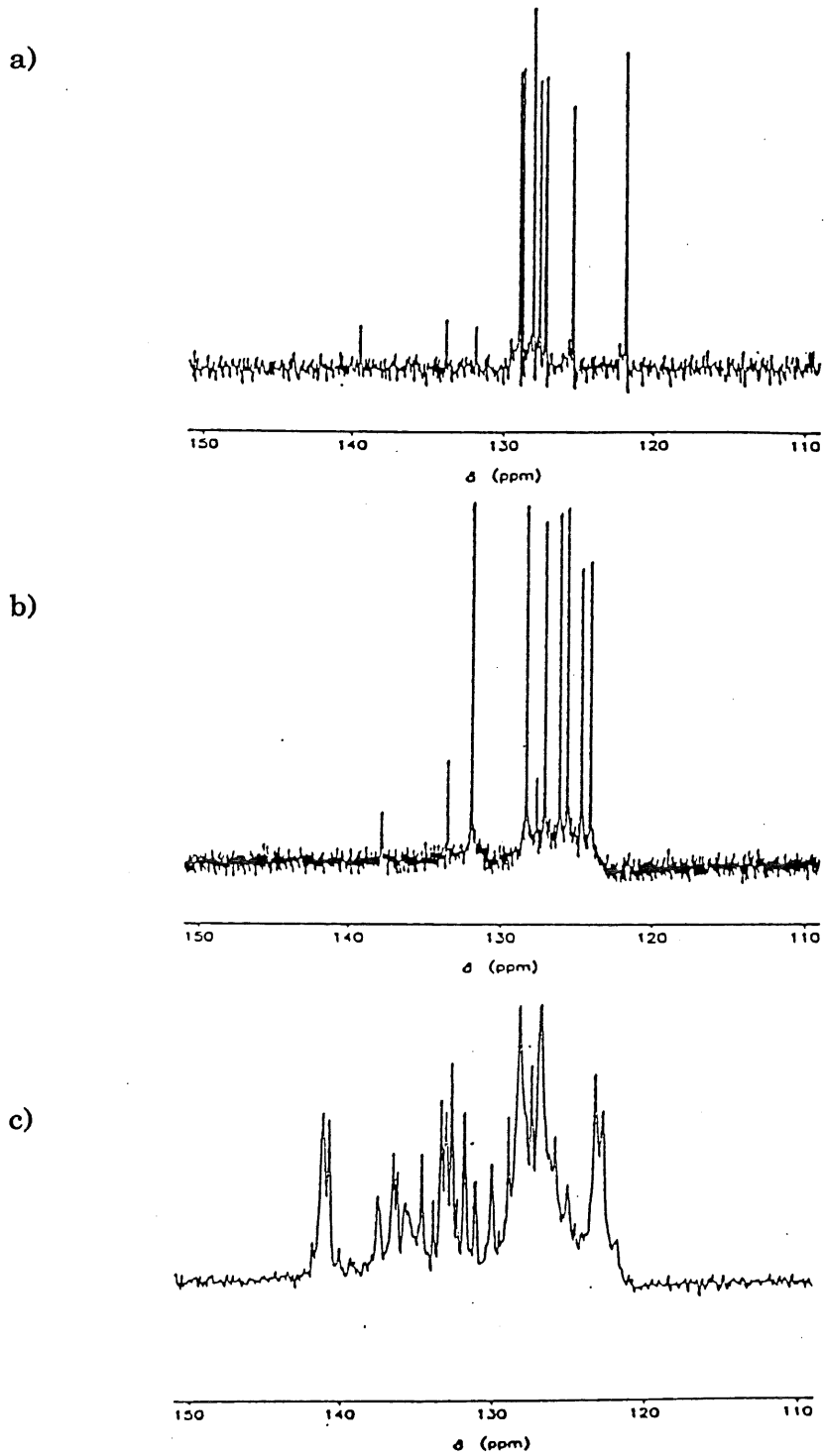
**Fig. 2.1.** Comparaison des spectres UV normalisés de l'acide  $\alpha$ -naphthalènesulfonique (X), de l'acide  $\beta$ -naphthalènesulfonique (O) et du PNS (+).

La comparaison des spectres de RMN du carbone 13 (figure 2.2) et du proton (figure 2.3) des monomères et du polymère montre également des différences appréciables; pourtant l'utilisation de ces méthodes pour caractériser le contenu du mélange de polymères devient rapidement extrêmement complexe. Arduini et ses collaborateurs (40, 41) ont eu recours à une méthode de synthèse stéréocontrôlée afin de pouvoir, à l'aide de techniques RMN en deux dimensions, déduire la structure d'oligomères de faible masse molaire, synthétisés à partir d'acide naphthalènesulfonique purifié. Comme le mentionnent les auteurs, les polymères



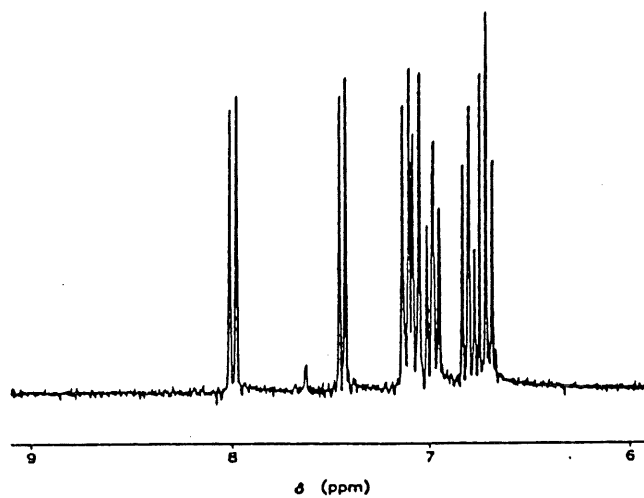
utilisés industriellement ne proviennent pas de synthèses réalisées en conditions aussi bien contrôlées (par ex. au niveau de la pureté des réactifs) et par conséquent ne possèdent probablement pas la structure linéaire qu'ils proposent. Il existe d'ailleurs peu d'évidences confirmant que le PNS corresponde à sa représentation simplifiée  $-\text{[CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{ (SO}_3^-\text{M}^+)\text{]}_n$ , où  $\text{M}^+$  est un contre-ion quelconque et  $n$ , le degré de polymérisation (DP).

La première caractérisation détaillée du PNS a été publiée en 1963 par Hattori et Tanino (42). Les auteurs arrivent à la conclusion que leur méthode de synthèse (qui est relativement douce) a conduit à un polymère linéaire dont le degré de polymérisation maximal serait de neuf. Par la suite, plusieurs autres auteurs ont utilisé, de manière plus ou moins justifiée, les conclusions de Hattori et Tanino dans leurs publications (43, 44), donnant ainsi une impression de quasi-unanimité à propos de: a) la linéarité du polymère et, b) son degré de polymérisation maximal égal à neuf. Miller (25) a publié en 1985 un article dans lequel il considère comme inévitables les ramifications du PNS, même synthétisé à partir de l'acide  $\beta$ -naphtalènesulfonique pur. Comme nous l'avons mentionné plus haut, Arduini *et al.* considèrent quant à eux que les points de ramification sont des naphtalènes non-sulfonés. Cette polémique concernant la linéarité du polymère confirme les conclusions de Robbe (46) qui met en relief la confusion qui règne autour des caractéristiques structurales du PNS.

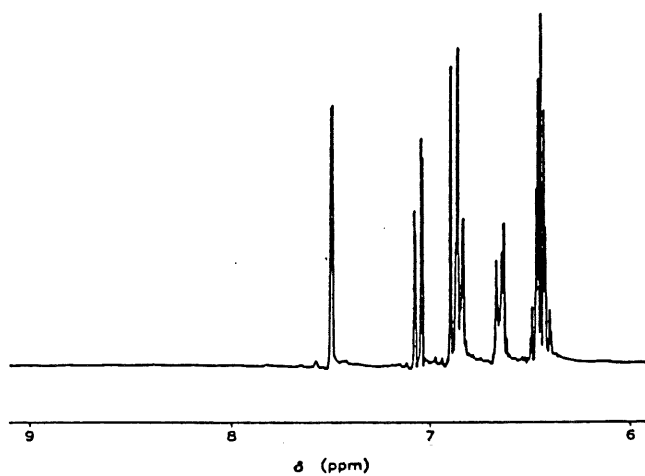


**Fig. 2.2.** Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$ ; a)  $\alpha$ -naphthalènesulfonate de sodium; b)  $\beta$ -naphthalènesulfonate de sodium; c) poly(naphthalènesulfonate) de sodium.

a)



b)



c)

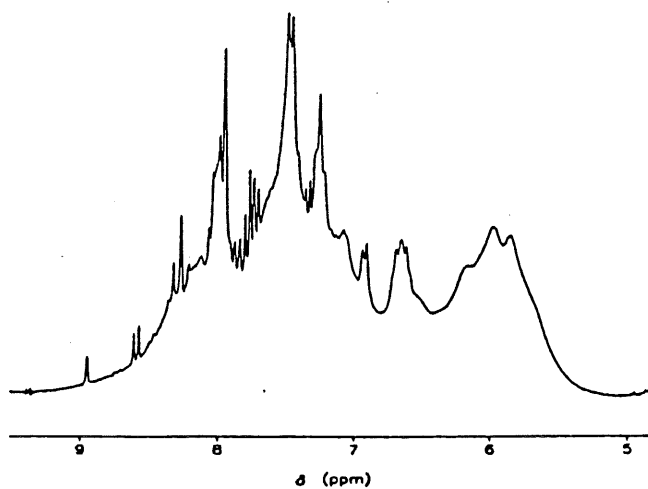


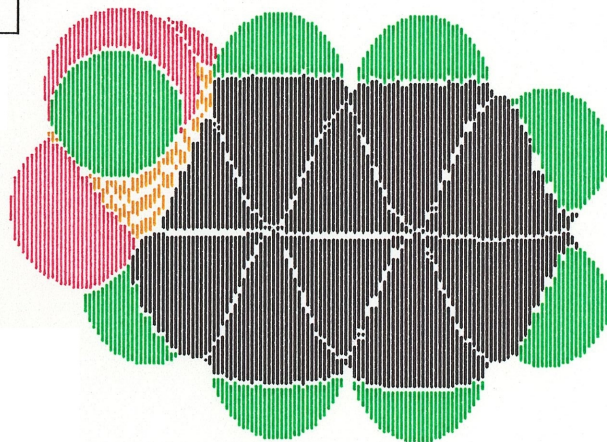
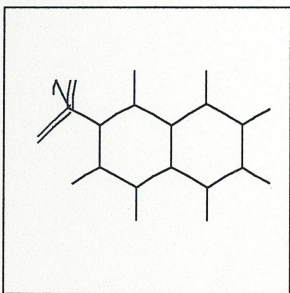
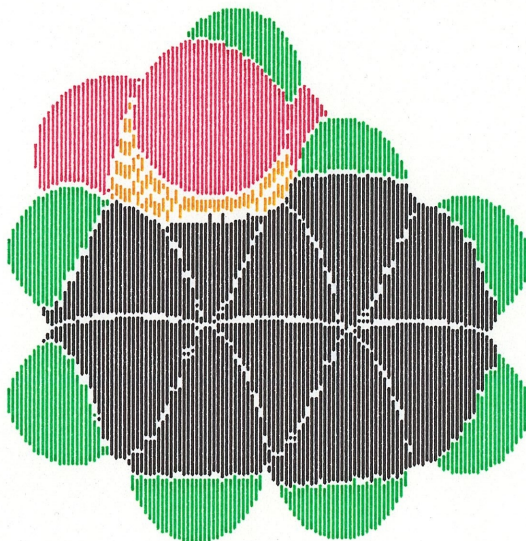
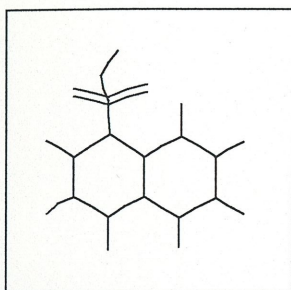
Fig. 2.3.

Spectres de RMN  $^1\text{H}$ ; a)  $\alpha$ -naphthalènesulfonate de sodium; b)  $\beta$ -naphthalènesulfonate de sodium; c) poly(naphthalènesulfonate) de sodium.

Cet état de fait nous a incités à aborder le sujet de façon très circonspecte. Nous avons donc tenté d'utiliser au maximum certaines données sur les mécanismes de réaction et sur la réactivité des espèces en cause afin d'éliminer certaines possibilités ou, tout au moins, de pouvoir estimer l'importance statistique de certaines structures.

## 2.1 La sulfonation

Le naphthalène est une molécule hautement symétrique et, par conséquent, il n'existe sur celle-ci que deux positions de substitution non-équivalentes. Ainsi, la monosulfonation conduit soit à l'isomère 1-naphthalènesulfonate (ou  $\alpha$ -naphthalènesulfonate), soit à l'isomère 2-naphthalènesulfonate (ou  $\beta$ -naphthalènesulfonate). Le groupement sulfonate étant un attracteur d'électrons, il "désactive" la molécule, ce qui empêche la disulfonation de se produire dans les conditions de monosulfonation (47). Il est maintenant connu que sous contrôle cinétique (à température  $<100^\circ\text{C}$ ), l'isomère  $\alpha$ - est formé majoritairement alors que le composé thermodynamiquement plus stable, l'isomère  $\beta$ -, est formé majoritairement aux températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$  (47). La forme acide des deux isomères est illustrée à la figure 2.4.



**Fig. 2.4.** Isomères de l'acide naphthalènesulfonique: a)acide  $\alpha$ -naphthalènesulfonique; b) acide  $\beta$ -naphthalènesulfonique.

Nous avons décrit, dans la section expérimentale, une façon d'estimer la quantité de naphthalène contenue dans un mélange d'acide naphthalènesulfonique (NS) et de naphthalène (NA). Une telle analyse (sans correction pour les coefficients d'extinction molaire respectifs) nous permet de situer la molaire de NA/(NA+NS), dans un mélange type destiné à la production de PNS, dans une marge de 0.07 à 0.1. Ces données concordent avec celles de la littérature (47B).

Plusieurs synthèses réalisées à une échelle réduite ont permis de constater que le rapport NA/(NA+NS) tend à diminuer lorsque le rapport molaire acide sulfurique/naphthalène augmente (voir tableau 2.1). Le naphthalène sulfoné est, quant à lui, un mélange d'isomères dont il est possible de déterminer la composition par CLHP. Le pourcentage d'isomère  $\alpha$ - contenu dans un mélange non purifié obtenu dans des conditions types, telles que celles décrites par Hattori et Tanino (42) et Miller (25), est d'environ 10%. Nos données concordent encore une fois avec celles de Hawash *et al.* (47B).

Cette analyse de la composition du mélange destiné à la condensation avec le formaldéhyde révèle donc que celui-ci contient, en plus de l'acide  $\beta$ -naphthalènesulfonique, des quantités non-négligeables d'acide  $\alpha$ -naphthalènesulfonique, de naphthalène et d'acide sulfurique résiduel. Dans la section suivante, nous allons, entre autre, tenter de cerner dans quelle mesure la présence de toutes ces molécules peut influencer la réaction de condensation, et ainsi affecter le produit final.

Tableau 2.1. Proportion de naphthalène non-sulfoné (NA) et d'acide naphthalènesulfonique en fonction de la proportion initiale de réactifs.

$H_2SO_4:NA$	NA/(NA+NS)
0.67	0.17 (?)
0.89	0.35 (?)
1.0	0.160
1.2	0.071
1.9	0.064

Note: Les valeurs suivies d'un (?) proviennent de l'analyse d'échantillons hétérogènes.

## 2.2 La condensation

### 2.2.1 Mécanisme

Relativement peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant la polymérisation menant au PNS. Cependant, les réactions impliquées sont très voisines de celles qui mènent à la résine de phénol-formaldéhyde qui, elles, ont été largement étudiées. La formation d'un dimère impliquerait deux réactions: 1) l'attaque électrophile du formaldéhyde sur le cycle aromatique, pour former une espèce arylméthylol, 2) l'attaque électrophile du groupement méthylol sur un

deuxième cycle aromatique, pour former une molécule composée des deux résidus aromatiques liés par un pont méthylène (-CH<sub>2</sub>-) (48). La deuxième réaction est généralement considérée comme étant nettement plus rapide que la première. Ces deux réactions de substitution sont classées dans les réactions d'alkylation de Friedel-Craft, ou tout au moins, considérées comme en étant très voisines. Les références (49, 50, 51) brossent un excellent tableau du mécanisme de telles réactions.

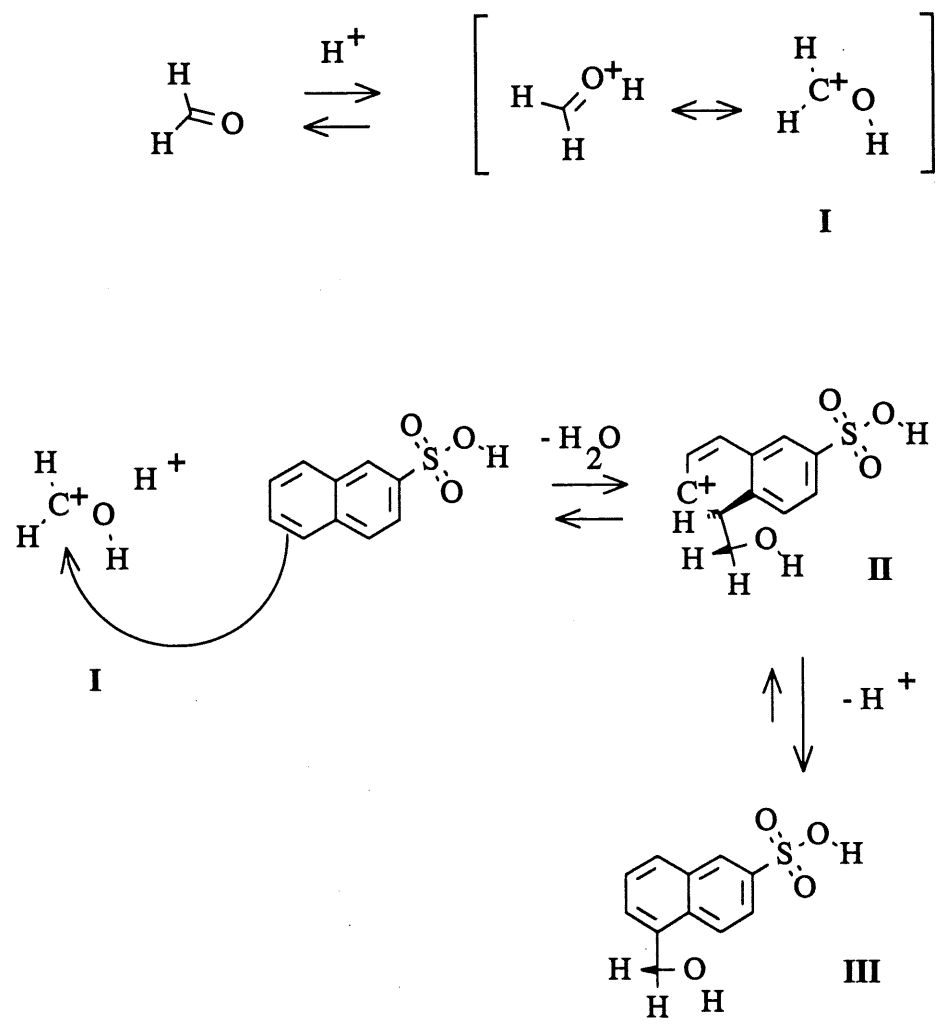
En milieu aqueux acide, la molécule I de la figure 2.5 (<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>(OH)) constitue probablement la forme réactive du formaldéhyde (48, 49, 52). Cette espèce a une structure de résonance résultant de la protonation de la fonction carbonyle. Ce carbocation primaire est très réactif et il est probable qu'à tout moment sa concentration soit très faible. La grande régio-sélectivité observée pour les réactions avec le phénol (50) ne concorde cependant pas avec une si grande réactivité, il est donc également probable que le formaldéhyde soit fortement hydraté et ainsi stabilisé. L'eau pouvant servir de nucléophile, elle entre directement en compétition avec la réaction qui nous intéresse. Cette observation tire son importance du fait que la concentration absolue des réactifs ne fait pas que modifier passivement les vitesses de réaction; elle peut influencer considérablement la structure des produits formés. Nous avons observé, par exemple, que si trop peu d'eau était présente au moment de la condensation, un gel était rapidement formé, indiquant la formation rapide d'un produit hautement



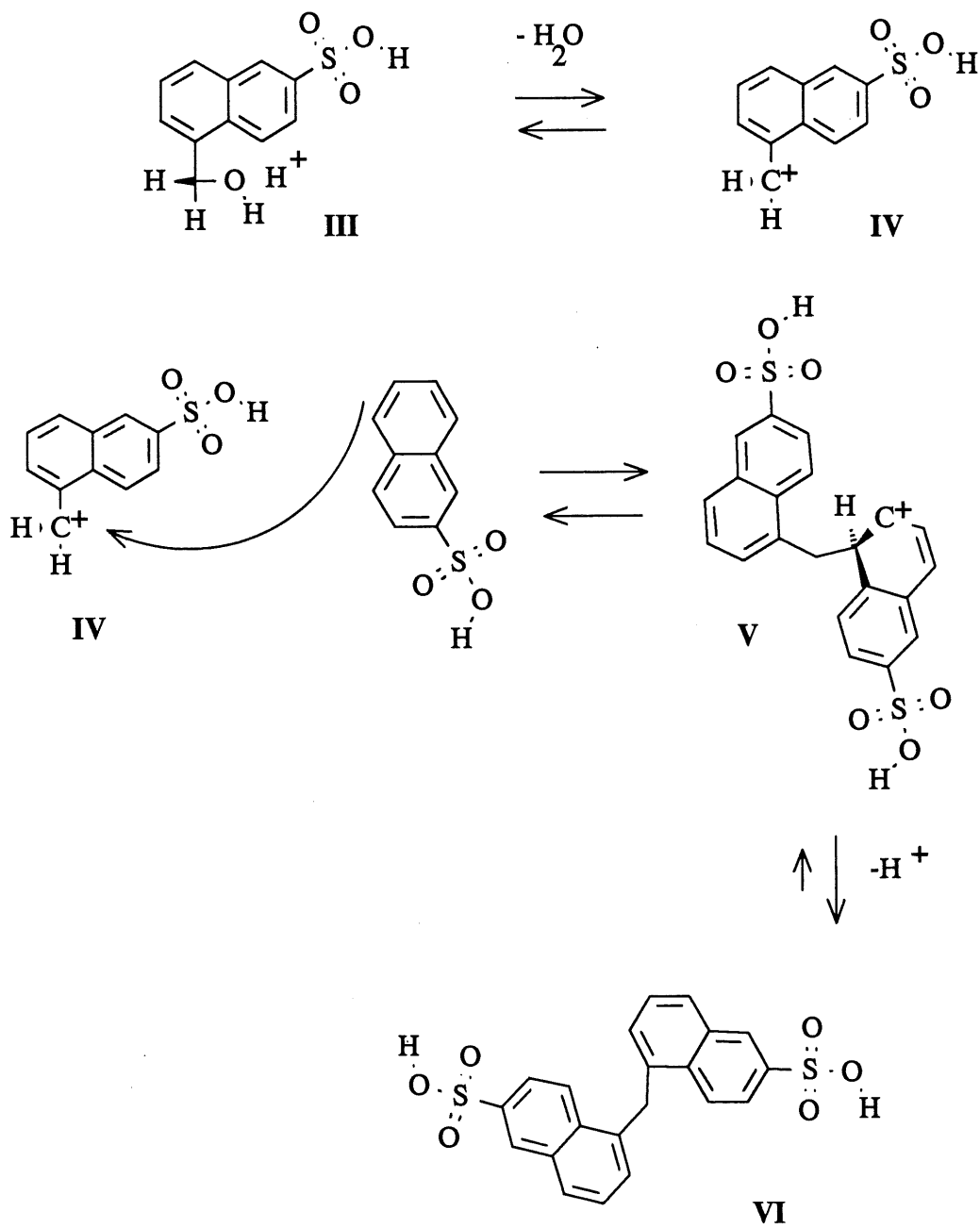
ramifié et/ou réticulé. Par ailleurs, on a trouvé que dans une solution très diluée de formaldéhyde (0.006%), plus de 78% de celui-ci se trouve sous forme de méthylèneglycol, alors qu'en solution plus concentrée (39.5%) seulement 33% se trouve sous cette forme (52). L'effet du pH sur la réaction est nettement plus prononcé à 100°C qu'à 80°C (52).

La seconde réaction se produirait selon un mécanisme semblable (figure 2.6). Dans la synthèse de la résine de phénol-formaldéhyde, cette réaction serait de 5 à 42 fois plus rapide que la première. Ainsi, on ne détecte pas la présence de résidus méthylol dans les produits de réaction initiaux. Par contre, certains en ont détecté dans la résine finale, ce qui indiquerait que la cinétique de réaction des polymères de haute masse molaire est différente de celle des oligomères (52).

La formation de l'ion carbonium (IV), qui dépend de la concentration du catalyseur acide, ne serait pas la seule étape limitante de la réaction 2. Il est en effet connu que les ions arylcarboniums sont suffisamment stables pour conduire à une réaction hautement stéréo-sélective (49, 52). La disponibilité des électrons de la molécule aromatique nucléophile peut donc devenir potentiellement limitante, particulièrement lorsque les sites les plus réactifs du nucléophile sont occupés ou moins accessibles, par exemple lorsque la taille des polymères augmente.



**Fig. 2.5.** Réaction 1: méthylation de l'acide naphtalènesulfonique en milieu acide.



**Fig. 2.6.** Réaction 2: condensation de l'acide méthylol-naphtalènesulfonique et de l'acide naphtalènesulfonique en milieu acide.

Le rapport des vitesses de la réaction 1 et de la réaction 2 peut affecter la distribution des masses molaires. Pour décrire la polymérisation de façon statistique, le choix du modèle est très lié au rapport de ces vitesses. Pour des vitesses sensiblement égales, nous devons examiner la réaction entre une molécule  $A_f$  et une molécule  $B_2$ .  $A_f$  représente ici le nucléophile (acide naphthalènesulfonique ou naphthalène), dont la fonctionnalité est égale à  $f$ .  $B_2$  représente le formaldéhyde dont, la fonctionnalité est égale à 2. Si le rapport des vitesses est infiniment petit ou infiniment grand, le modèle correspond à la réaction d'une molécule  $A_f$  avec elle-même, le formaldéhyde n'étant considéré que comme pourvoyeur du lien entre les deux molécules.

L'effet du pH sur le rapport des vitesses des réactions 1 et 2 est peu documenté et difficile à prévoir. Une baisse de pH entraîne une augmentation de la vitesse des deux réactions, mais étant donné leur relative indépendance et les différences de stabilité des intermédiaires, un effet égal sur les deux réactions relèverait d'une coïncidence.

La disponibilité des électrons du nucléophile intervient dans les deux réactions. La position de condensation dépendra en grande partie de la réactivité des sites; les différences de réactivité déterminent la fonctionnalité de la molécule. On peut estimer la réactivité de chaque site à partir des vitesses relatives mesurées pour la sulfonation du naphthalène et de l'acide naphthalènesulfonique. Les coefficients

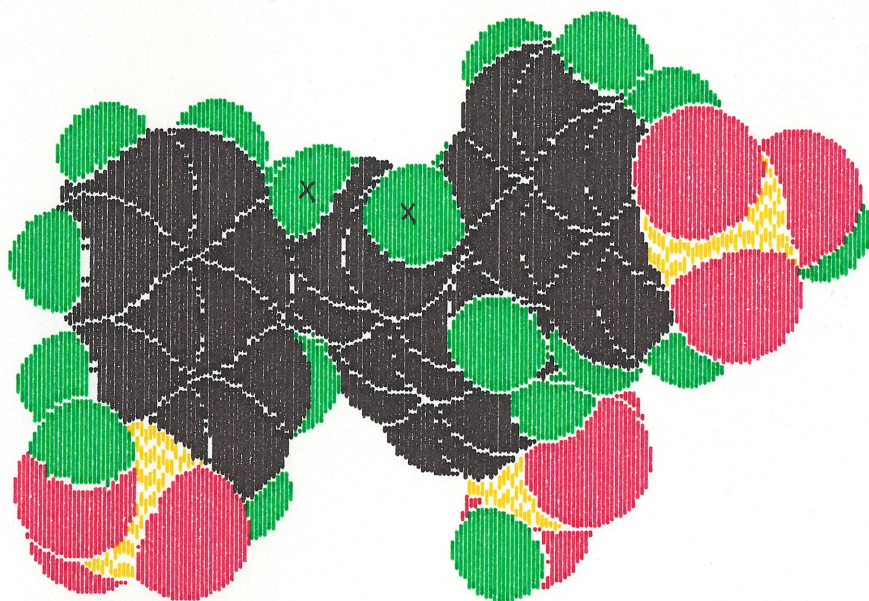
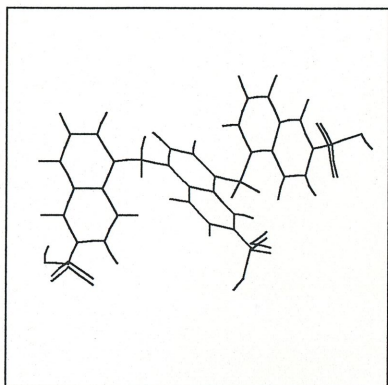
de vitesse partielle de sulfonation sont rapportés au tableau 2.2 sous la forme d'indices de réactivité relative des différents sites. Les études de Arduini *et al.* (40, 41) confirment la réactivité supérieure des sites 5 et 8 de l'acide  $\beta$ -naphtalène-sulfonique. La complexité des spectres RMN des dimères et des trimères ne permet cependant pas de confirmer l'absence de composés minoritaires.

Tableau 2.2 Indices de réactivité des différents sites du naphthalène et de l'acide naphthalènesulfonique (47).

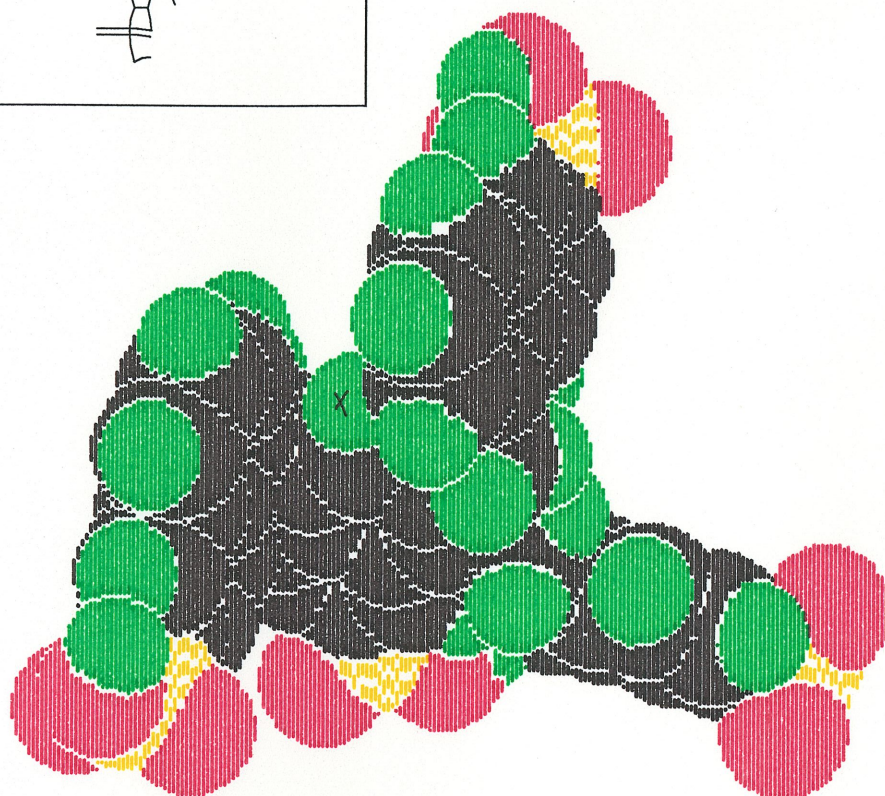
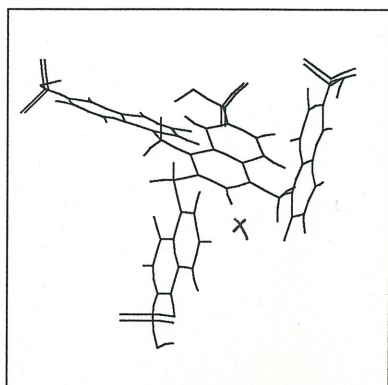
molécule	site(s)	indice de réactivité
acide $\beta$ -naphtalène- sulfonique	5	0.133
	8	0.032
	4	0.007
	6+7	0.007
	1,3,6	< 0.002
acide $\alpha$ -naphtalène- sulfonique	5	0.0122
	6	0.0067
	7	0.0021
	2,3,4,8	< 0.0004
naphtalène	1	108 $\pm$ 24
	2	27 $\pm$ 6

La réactivité des oligomères sera perturbée par l'effet inducteur des groupements méthylène ainsi que par d'importants effets stériques, rendant la réactivité des différents sites de ces molécules presque imprévisible. L'effet activateur du groupement méthylène est confirmé par une étude démontrant que l'acide  $\beta$ -méthylnaphtalènesulfonique est nettement plus réactif que son homologue non-méthylé (53).

La construction d'un modèle moléculaire de trimère, dont l'unité centrale porte les groupements méthylène en position 5 et 8, montre combien l'accessibilité des positions restantes est réduite en comparaison à celle des bouts de chaîne (figure 2.7). Un regard sur les différentes combinaisons possibles dans la condensation de l'acide  $\beta$ -naphtalènesulfonique montre que seule l'unité de ramification dont les positions de condensation sont 4, 6 et 8 est issue d'une réaction dont l'encombrement est comparable à celui des bouts de chaînes. Le même exercice réalisé avec l'isomère  $\alpha$ - donne un résultat similaire. Cette constatation signifie que la probabilité de ramification des polymères d'acide  $\beta$ -naphtalènesulfonique de petite masse molaire est faible. Elle indique aussi que la fonctionnalité de l'acide naphtalènesulfonique n'est pas très supérieure à deux et définitivement inférieure à trois. La figure 2.8 illustre l'encombrement de l'unité centrale d'un tétramère portant un point de ramification. Notons toutefois que l'accès aux positions dites difficiles d'accès n'est pas impossible d'accès et que, par conséquent, la probabilité de ramification augmente à mesure que le nombre de bouts de



**Fig. 2.7.** Trimère de l'acide poly( $\beta$ -naphthalènesulfonique). Les H marqués d'un X sont placés sur les carbones les plus nucléophiles.



**Fig. 2.8.** Tétramère de l'acide poly( $\beta$ -naphthalènesulfonique). Le H marqué d'un X est placé sur le carbone le plus nucléophile.



chaîne diminue, c'est-à-dire lorsque la masse molaire moyenne des portions de chaîne linéaire augmente. Notons également que, puisque les considérations stériques semblent prendre une importance non-négligeable, la présence de groupements méthylols sur le polymère final apparaît inévitable.

### 2.2.2 Calculs statistiques

À partir de ces informations, voyons comment les modèles statistiques développés pour décrire les réactions de polymérisation peuvent nous aider à prédire le contenu du mélange de PNS. Nous allons utiliser les résultats de calculs provenant de différentes sources et mettre en relief l'importance de plusieurs paramètres de synthèse, comme le temps de réaction et la proportion des réactifs, sur la structure du polymère et la distribution des masses molaires. Nous allons également utiliser ces données de la littérature pour estimer les conséquences de différentes possibilités examinées dans la section précédente.

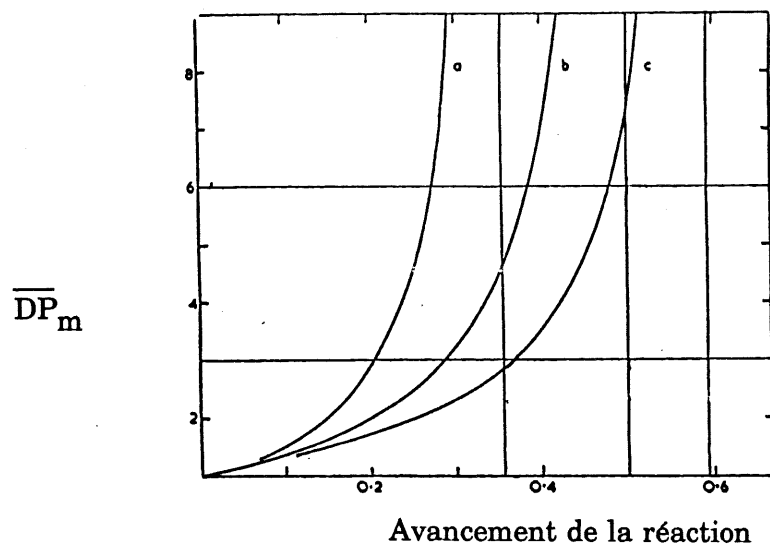
Les figures 2.9 et 2.10 montrent la différence d'évolution de la masse molaire moyenne selon le modèle de polymérisation choisi: soit une homopolymérisation de  $A_3$  (molécule A de fonctionnalité égale à trois) (figure 2.9) (53), soit une copolymérisation séquentielle  $A_3 + B_2$  (figure 2.10) (54). Sur ces deux figures, l'abscisse représente l'avancement de la réaction exprimée par la portion des

groupements fonctionnels A, de la molécule  $A_3$ , ayant réagi. L'asymptote correspond au point de gel, c'est-à-dire au point où le degré de branchement (DB) est tel que la masse molaire est théoriquement infinie. Dans les modèles utilisés pour produire ces figures, on utilise deux façons différentes pour simuler la non-équivalence des sites réactionnels de la molécule A. Les courbes a) et c) de la figure 2.9 sont obtenues à partir d'un calcul faisant intervenir des molécules dont la réactivité est directement (ou inversement) proportionnelle à leur degré de polymérisation. Puisque la réaction auto-activée conduit rapidement à un gel, celle-ci est rapidement bloquée et, par conséquent, le produit final contient une grande quantité de monomères n'ayant pas pu réagir. Par opposition, une réaction auto-désactivée permet de poursuivre la réaction plus loin, ce qui conduit à une plus grande population de molécules dont la masse molaire est élevée.

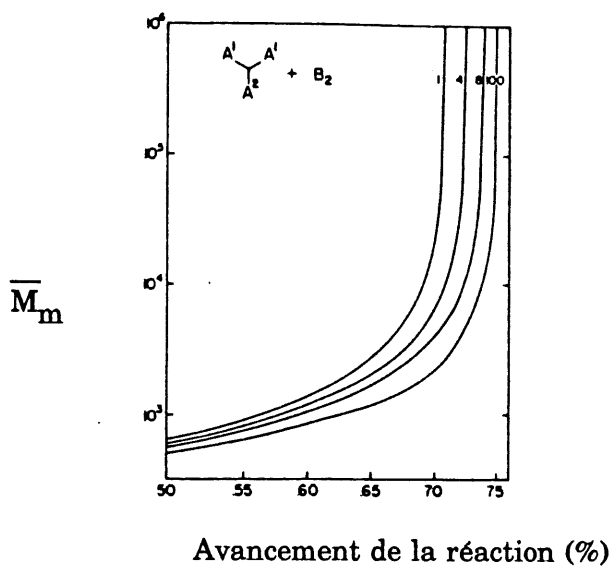
Pour la figure 2.10, la réaction se produit entre une molécule  $A^1 \text{---} \overset{A^1}{\text{---}} \text{---} A^2$  et une molécule  $B \text{---} B$ .  $A^1$  et  $A^2$  sont des groupements d'une même molécule  $A_3$  mais possèdent une réactivité différente. Le groupement  $A^2$  possède une réactivité égale ou inférieure aux groupements  $A^1$ .  $k_1/k_2$  représente le rapport des réactivités de  $A^1$  et  $A^2$  respectivement. La réactivité moins grande d'un des trois groupes fonctionnels de  $A_3$  permet dans les deux cas de pousser la réaction plus loin, avant qu'il n'y ait formation de gel. La comparaison des deux figures permet de constater que, dans tous les cas, le choix du modèle d'homopolymérisation de

$A_3$  entraîne une évolution beaucoup plus rapide de la masse molaire moyenne. Le traitement de ce modèle étant relativement simple, il est possible de calculer la proportion de chacun des oligomères tout au cours de la polymérisation (53). La figure 2.11 montre l'influence de l'effet activateur ou désactivateur sur l'évolution de quelques populations. La population de monomère est toujours plus grande que la population de chacun des oligomères. De faibles effets activateurs ou désactivateurs ont une influence considérable sur l'évolution des populations. Par exemple, un effet désactivateur favorise la formation de composés de masse molaire plus grande, au détriment, non pas des monomères, mais des dimères. Les populations de dimères et d'oligomères dont le degré de polymérisation est supérieur à cinq semblent les plus sensibles aux changements de réactivité. Rappelons que, dans les modèles choisis, les effets activateurs (ou désactivateurs) sont cumulatifs, c'est-à-dire que la réactivité des espèces est directement (ou inversement) proportionnelle à leur degré de polymérisation.

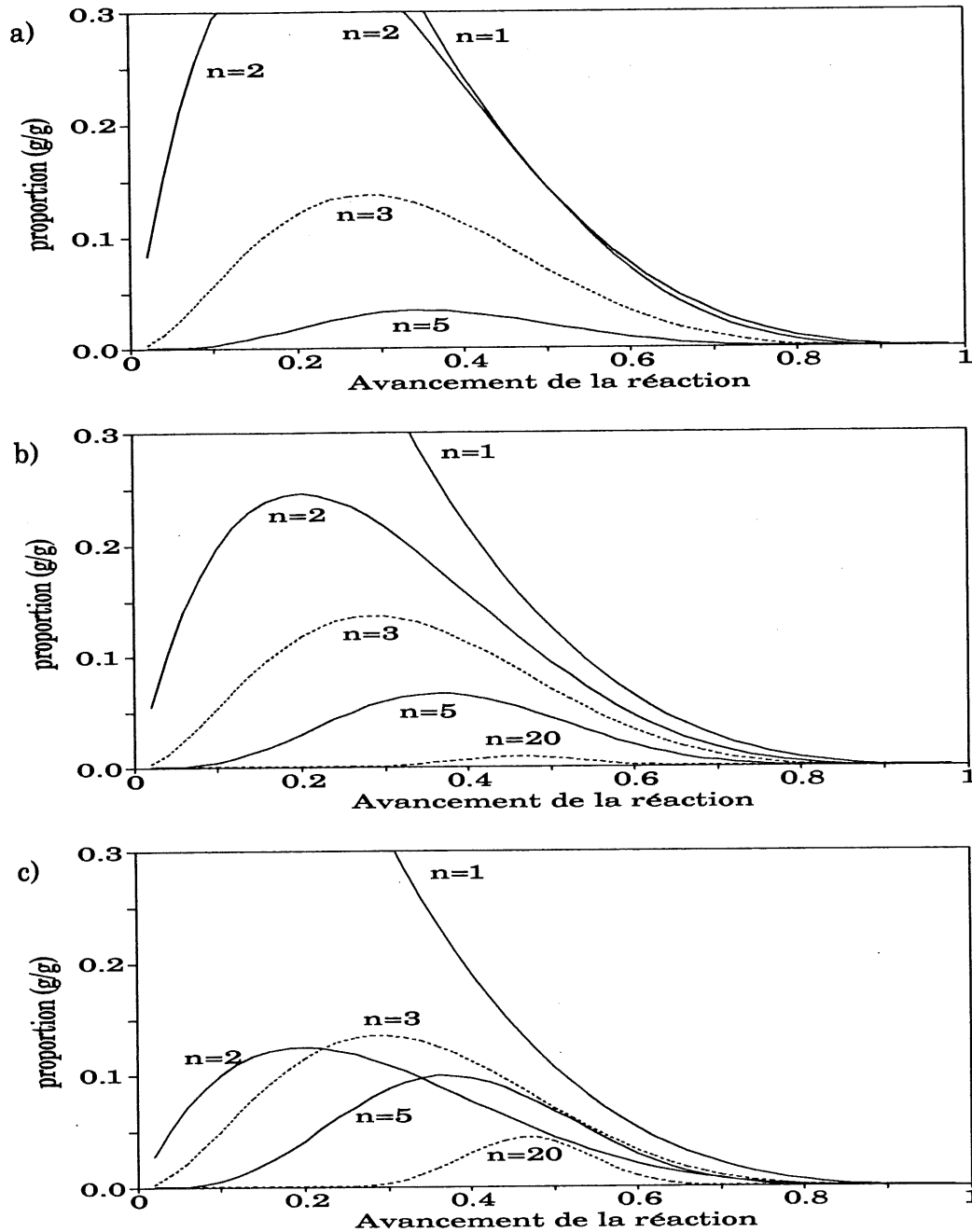
Lorsque l'on utilise le modèle de copolymérisation séquentielle, il existe plusieurs autres moyens de tenir compte, de façon artificielle, de la réactivité plus faible du troisième site. Un de ceux-ci consiste à simuler la présence de molécules  $A_2$  parmi les molécules  $A_3$ . La figure 2.12 représente le degré de branchement du polymère, calculé à partir de l'équation 15" de la référence (55), en fonction de l'évolution de la réaction, pour différents rapports  $A_3/A_2$  et différents rapports molaires de  $A_1/B_2$ . Pour ce genre de systèmes, le degré de branchement critique pour lequel on



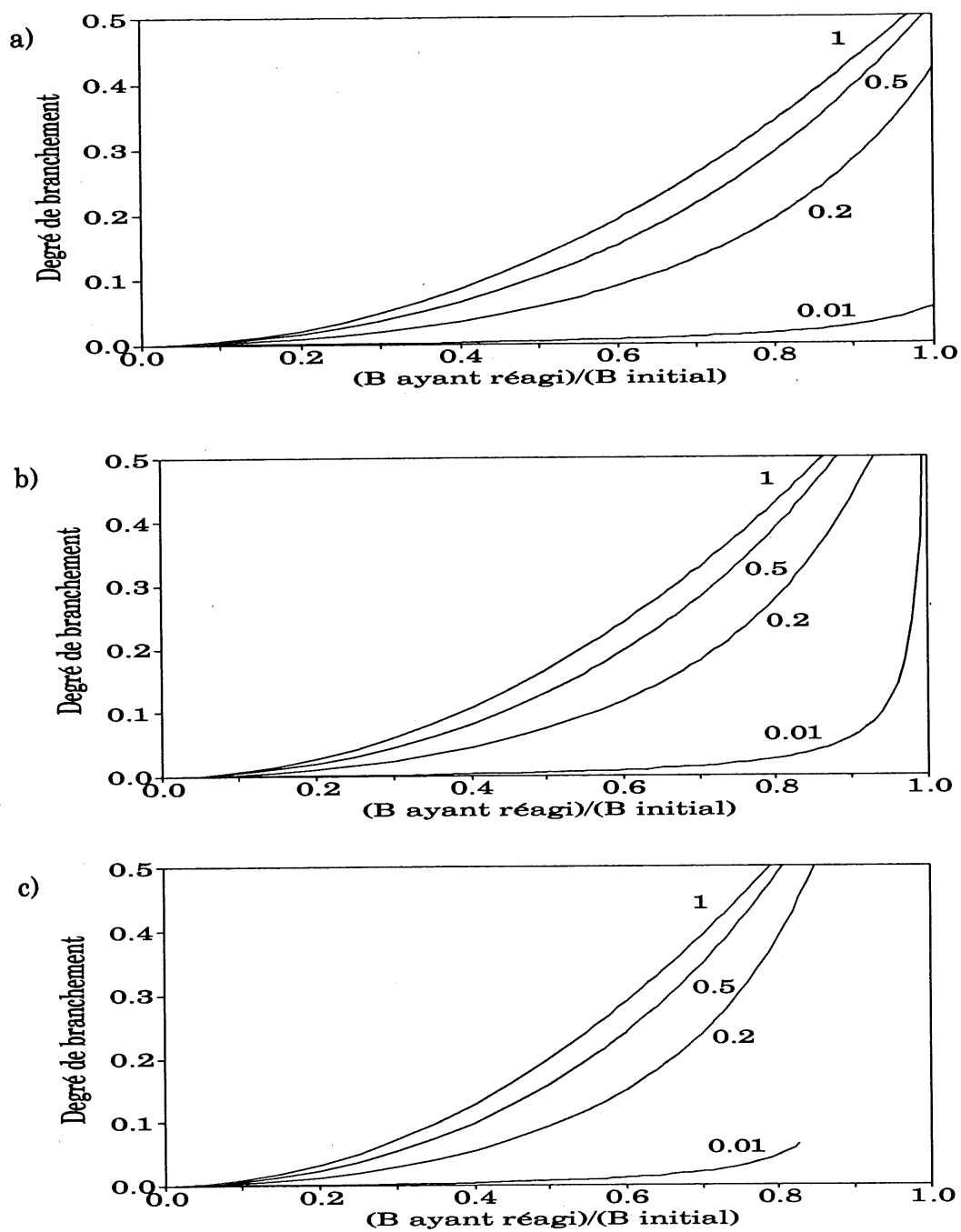
**Fig. 2.9.** Évolution du degré de polymérisation moyen en masse en fonction de l'avancement de la réaction de  $A_2$  avec lui-même: a) réaction auto-activée; b) réaction totalement aléatoire; c) réaction auto-désactivée (53).



**Fig. 2.10.** Évolution de la masse molaire moyenne en masse en fonction de l'avancement de la réaction de  $A^1(A^2)A^1$  avec  $B_2$  pour différents rapports de constantes de vitesse  $k_1/k_2$ . Les masses molaires de  $A^1(A^2)A^1$  et  $B_2$  sont 92 D et 168 D respectivement (54).



**Fig. 2.11.** Évolution de la proportion de différents oligomères choisis en fonction de l'avancement de la réaction  $A_3+B_2$ ; les groupements A et B sont en quantité équimolaire. a) réaction auto-activée; b) réaction totalement aléatoire; c) réaction auto-désactivée (53). La proportion de  $n = \infty$  (gel) n'est pas indiquée.

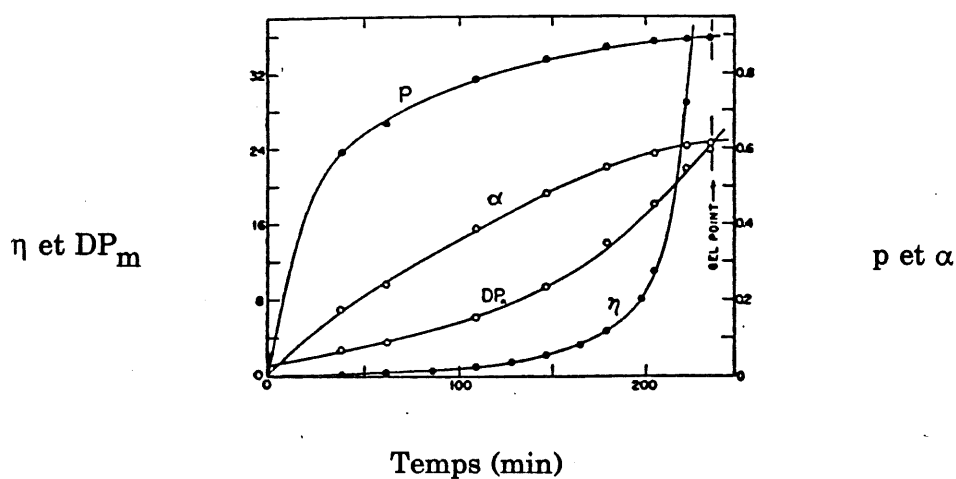


**Fig. 2.12.** Évolution du degré de branchement, en fonction de l'avancement d'une réaction  $(A_3, A_2) + B_2$ , pour quatre différents rapports  $3A_3/(3A_3+2A_2)$ . a) proportion  $B_2/(A_3+A_2) = 0.8$ ; b) proportion  $B_2/(A_3+A_2) = 1.0$ ; c) proportion  $B_2/(A_3+A_2) = 1.2$  (55).

assiste à la formation d'un gel est de 0.5 (56). Cette figure révèle, entre autres, que lorsque la proportion de molécules dont la fonctionnalité est égale à trois est très faible, la seule possibilité de former un gel est lorsque le rapport molaire des réactifs  $A_f$  et  $B_2$  est voisin de un. Il est en effet connu que pour qu'il y ait formation de gel, la fonctionnalité moyenne du mélange réactionnel ( $f_m$ ), telle que définie par Pinner (57), doit être supérieure à deux. Dans un mélange de  $A_f + B_2$ , où  $f > 2$ , le paramètre  $f_m$  est une fonction de la proportion des réactifs. Cette fonction augmente d'abord graduellement avec l'augmentation de la proportion de  $A_f$ , puis atteint un maximum et diminue lorsque l'excès de  $A_f$  est trop grand. Afin d'élucider le mécanisme de synthèse du PNS, on pourrait, par exemple, utiliser cette particularité pour trouver la fonctionnalité moyenne de l'acide naphthalènesulfonique en identifiant la plage de proportion des réactifs pour laquelle il y a possibilité de formation de gel.

Pour compléter cet aperçu de la littérature classique concernant les schémas de polymérisation, mentionnons que Flory (55) a mesuré expérimentalement l'évolution de plusieurs paramètres, lors d'une polymérisation se rapprochant du modèle  $A_3 + B_2$ . Nous avons reproduit ses résultats à la figure 2.13 afin de faire ressortir la relation entre ces paramètres et le temps réel. On remarque par exemple que  $p$ , l'avancement de la réaction, est loin d'être linéaire dans le temps. Après environ 200 min, l'avancement de la réaction et le degré de branchement (représenté sur cette figure par  $\alpha$ ), étant tout près de leur valeur critique au point

de gel, deviennent presque constants. La masse molaire évolue pourtant rapidement et la viscosité encore plus rapidement. L'auteur profite par ailleurs de cette expérience pour montrer que le point de gel déterminé expérimentalement est généralement plus élevé que celui trouvé à partir des modèles, même après correction pour les différences de réactivité.



**Fig. 2.13.** Résultats expérimentaux provenant d'une polyestérification de type  $A_3+B_2$ ; p est l'avancement de la réaction et  $\alpha$ , le degré de branchement (55).



### 2.2.3 Ultrafiltration analytique

Nous avons déterminé la distribution en taille de deux mélanges de PNS par ultrafiltrations successives sur une série de membranes de grosseur de pores différente. L'expérience est schématisée à la figure 2.14. Le PNS brut a d'abord été filtré sur la membrane possédant les pores les plus petits (YC05). Puis, la fraction retenue a été successivement filtrée sur des membranes dont la taille des pores allait en augmentant. Le pourcentage massique des fractions passant chaque membrane nous donne une distribution de taille présentée sous forme d'histogramme à la figure 2.15. La dernière fraction est celle retenue sur la membrane PM10.

En comparant les deux essais réalisés à deux ans d'intervalle sur le PNS-B, on remarque une faible reproductibilité des résultats sur les membranes YM2 (1 kD) et YM5 (5 kD). L'incertitude expérimentale ne pouvant pas expliquer à elle seule de telles différences, il pourrait s'agir d'un changement réel de la distribution des masses molaires se produisant sur de longues périodes. Pour vérifier cette hypothèse nous avons mesuré l'évolution de la viscosité de deux PNS en fonction du temps. Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un appareil Brookfield et, dans certains cas, répétées à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde. Les résultats présentés au tableau 2.3 corroborent l'hypothèse d'une réaction lente à pH neutre et à température ambiante. L'augmentation plus importante de la viscosité pour l'échantillon initialement plus visqueux va également dans le même sens que ce

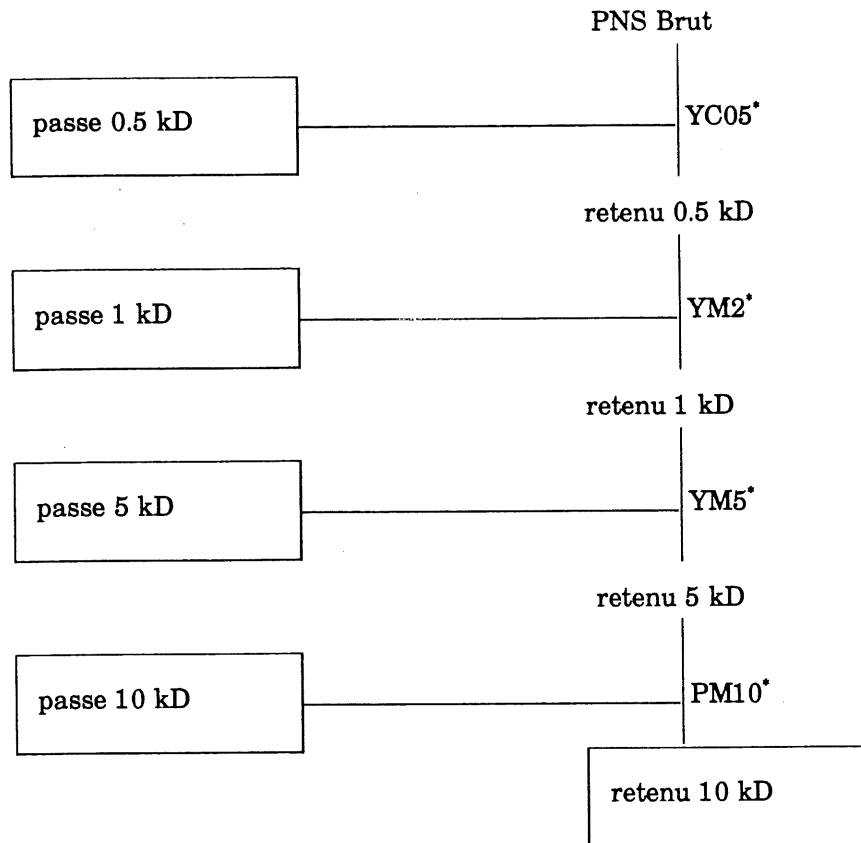


Figure 2.14. Procédure d'ultrafiltration utilisée pour obtenir la distribution en taille(\* nom des membranes AMICON).

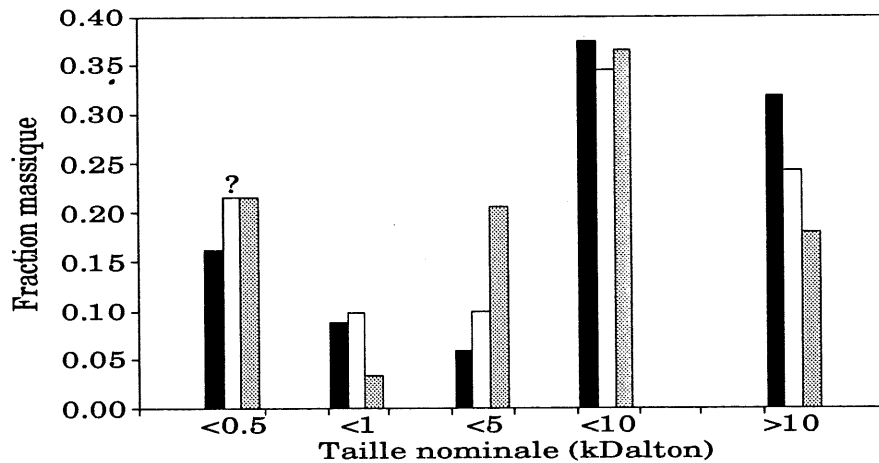


Figure 2.15. Distribution en taille obtenue par ultrafiltration. PNS-A ■; PNS-B essai 1 □; PNS-B essai 2 ▨

qui a été observé sur la figure 2.13. Un changement dans la masse molaire des polymères est également compatible avec les résultats des séries d'essais sur le rôle du contre-ion du PNS dans son interaction avec le ciment. Ces résultats, qui seront présentés au chapitre suivant, montrent une intensification systématique de l'effet du PNS lorsque l'on compare son action à une année d'intervalle. L'excès de formaldéhyde ayant été neutralisé ou éliminé de ces échantillons, l'ensemble de ces comportements constitue un indice sérieux de la présence de groupements méthylol sur le PNS.

Tableau 2.3 Viscosité de deux PNS commerciaux en fonction du temps.

	teneur en solide (g/100 g)	densité (g/ml)	viscosité juin 1986 (poise)	viscosité février 1992 (poise)
PNS-D	43.4	1.2157	0.29	0.42
PNS-E	42.5	1.2079	0.54	3.30

Malgré ce changement de distribution dans le temps, les trois histogrammes présentent plusieurs similarités. Il existe un maximum dans la distribution des masses molaires (M). Ce maximum correspond à la fraction qui est retenue sur 5 kD et passe 10 kD. En fait, il y a plus de 55% de la masse de polymère qui est retenu sur la membrane YM5. D'autre part, environ 20% à 30% de la masse

initiale est toujours retenu sur la membrane PM10. En poussant la séparation encore plus loin, nous avons trouvé que la fraction retenue sur 10 kD, mais passant 30 kD ( $10 \text{ kD} < \text{M.M.} < 30 \text{ kD}$ ), et celle retenue sur 30 kD, mais passant 50 kD ( $30 \text{ kD} < \text{M.M.} < 50 \text{ kD}$ ), ne représentaient qu'environ 2%, chacune, de la masse de PNS-B brut (essai 1). Près de 20% du mélange était donc toujours retenu sur la membrane XM50. D'autres expériences, réalisées de façon non quantitative, nous ont permis d'observer qu'une quantité appréciable de PNS-A était retenue sur une membrane PM100.

Notons que ces expériences, qui ont été menées à une force ionique minimale, auraient donné de tout autres résultats si elles avaient été réalisées à force ionique plus élevée. Par exemple, après que le cycle addition d'eau/filtration ait été répété jusqu'à épuisement presque complet de la fraction passant la membrane PM30, l'addition de NaCl à la fraction retenue a entraîné le passage d'une importante quantité supplémentaire importante de PNS. Nous n'avons pas étudié quantitativement ce phénomène associé aux changements conformationnels des polyélectrolytes en fonction de la force ionique de la solution. Les résultats de viscosité qui sont présentés à la section 2.2.8 mettent également en relief la contraction du PNS en présence d'électrolytes.

Globalement, nous pouvons conclure que la distribution en taille du PNS est très large et que la fraction massique des polymères de grande taille est importante.

De plus, l'ultrafiltration, quoiqu'elle soit souvent longue à compléter, nous a permis d'obtenir des quantités suffisantes de produit "purifié" pour réaliser plusieurs autres expériences. Ainsi, nous avons utilisés des fractions obtenues par ultrafiltration pour aider à l'interprétation des chromatogrammes CLHP. Certaines fractions ont aussi été utilisées pour des expériences de pression osmotique, de diffusion de la lumière, et de viscosité de solutions semi-diluées. Nous avons également comparé l'effet sur le ciment de certaines autres fractions purifiées de cette façon.

#### 2.2.4 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Les conditions de séparation que nous avons dû utiliser pour obtenir une résolution adéquate sur les chromatogrammes (par ex.: figure 1.4 à 1.8) impliquent une combinaison complexe d'équilibres (PNS + phase stationnaire, PNS + complexant + phase stationnaire) et de mécanismes (adsorption, partition). L'ordre d'élution est donc a priori imprévisible et doit être vérifié expérimentalement. Le tableau 2.4 montre les temps de rétention de quelques composés.

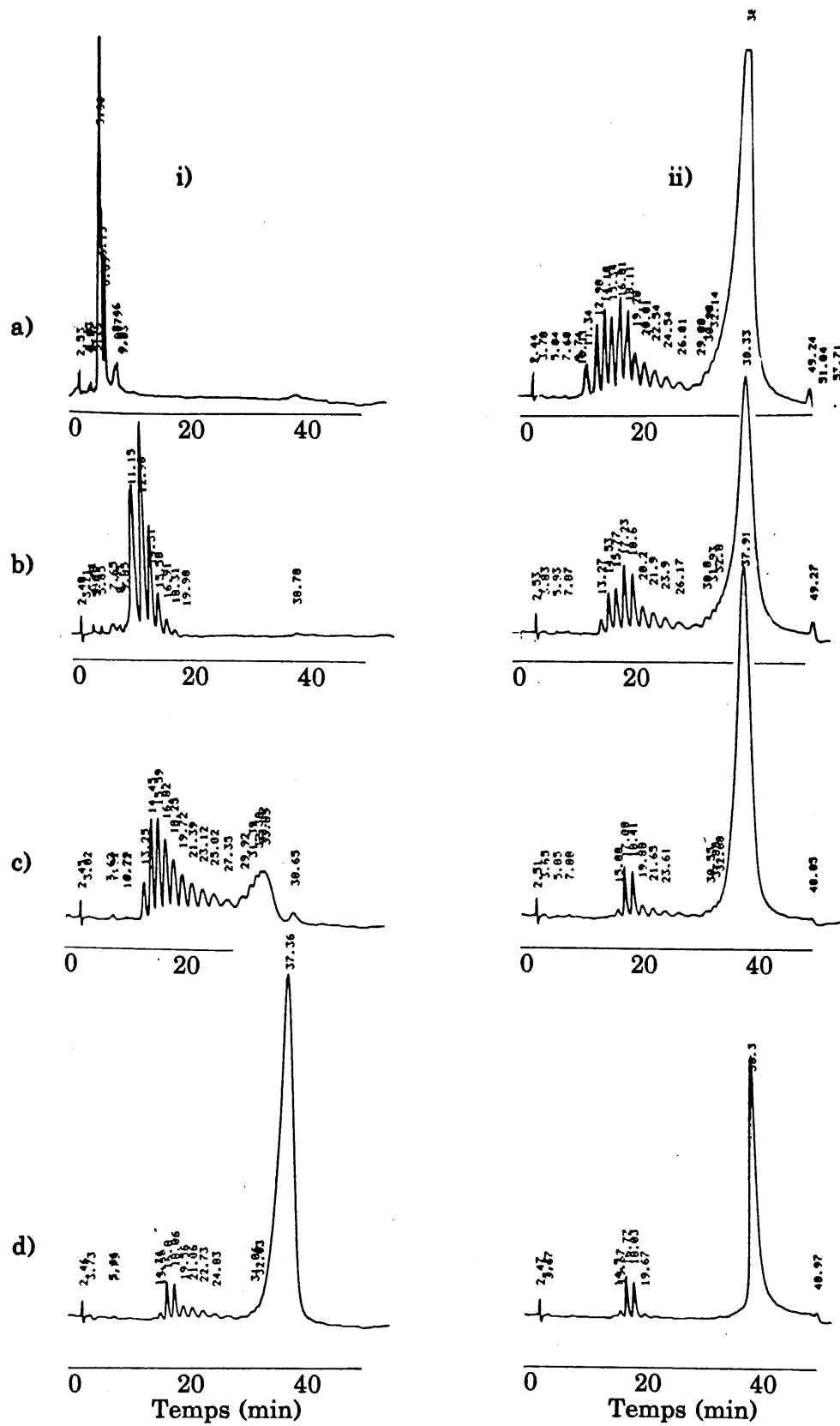
Les chromatogrammes des fractions obtenues par ultrafiltration étant d'un intérêt particulier, ils sont reproduits à la figure 2.16. Cette figure montre clairement que le temps de rétention est relié à la taille des molécules. On remarque que la

résolution est excellente pour les faibles masses molaires mais qu'elle est pratiquement nulle pour les polymères retenus sur une membrane YM5. À partir de cette taille, les polymères sont indiscernables par cette technique. Afin d'évaluer l'importance des mécanismes de séparation possibles et ainsi mieux comprendre la relation qui existe entre la taille des molécules et le temps de rétention, nous avons fait varier plusieurs conditions d'élution. Pour faciliter le traitement qualitatif des informations obtenues nous avons subdivisé les chromatogrammes en plusieurs groupes de pics.

Tableau 2.4 Temps de rétention de quelques composés d'intérêt.

composé	temps (min)	proportion (%)
acide $\alpha$ -naphtalènesulfonique	5.3	100.0
acide $\beta$ -naphtalènesulfonique	5.3	100.0
acide 2,7-naphtalènedisulfonique	6.3	100.0
acide 2,6-naphtalènedisulfonique	6.1	100.0
acide naphtalènetrisulfonique	6.4	2.7
	7.0	1.6
	8.8	92.3
	12.7	3.3

Le premier groupe (Px) est constitué des pics pour lesquels le temps de rétention ( $t_r$ ) est inférieur à onze minutes. Ces pics ne sont pas très bien définis et sont



**Fig. 2.16.** CLHP par formation de paires d'ions de fractions de PNS obtenues par ultrafiltrations successives (voir fig. 2.14): i) fraction passante, ii) fraction retenue; a) membrane YC05, b) membrane YM2, c) membrane YM5, d) membrane PM10.

asymétriques. On peut séparer ce groupe en deux autres sous-groupes: a) les trois premiers pics compris entre  $t_r = 5$  min et  $t_r = 7$  min; b) un pic asymétrique, ou plusieurs pics mal résolus, à environ  $t_r = 8-9$  min. Ce premier groupe de pics correspond à la fraction du PNS qui passe la membrane YC05 (figure 2.16a).

Le deuxième groupe, les pics du milieu (Mx), est constitué des pics dont le temps de rétention est compris entre onze et vingt neuf minutes. Il comprend un pic asymétrique à environ  $t_r = 11$  min et plusieurs pics très bien définis et symétriques. Les composés dont le temps de rétention est plus faible que vingt minutes sont retenus sur la membrane YC05 mais passent la membrane YM2 (figure 2.16b). Ceux dont le temps de rétention est plus élevé que vingt minutes sont retenus sur cette dernière mais passent la membrane YM5 (figure 2.16c).

Finalement, le massif terminal est un pic large comprenant de toute évidence plusieurs fractions de molécules de différentes tailles. Les plus hautes masses molaires s'y retrouvent. Le pic du mélange de PNS brut est large (figure 1.5) et les résultats d'ultrafiltration montrent qu'il est constitué de deux composantes (figures 2.16c à 2.16d). Sa base large contient ce qui semble être la suite de la série de pics identifiés dans le massif central. Une fois cette base soustraite, le massif prend l'allure d'un pic plus effilé correspondant aux molécules retenues sur la membrane PM10.

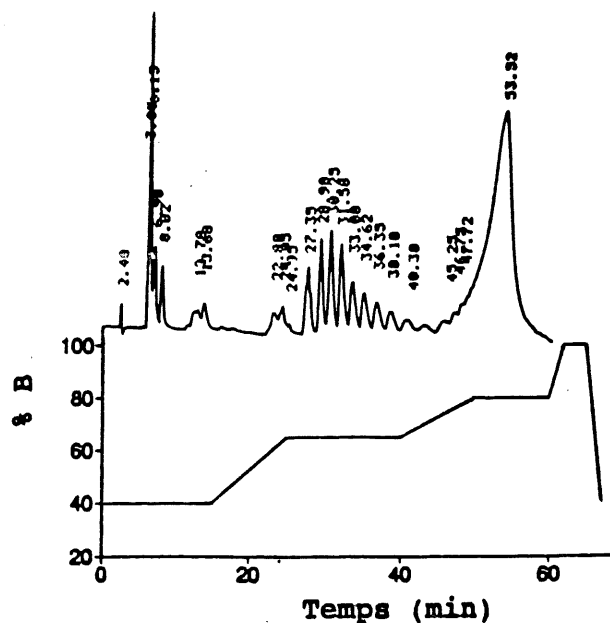


La première variable d'élution étudiée a été la concentration de complexant. L'absence totale de complexant entraîne une perte complète de résolution. Tous les produits sont alors élués à la même vitesse et possèdent un temps de rétention minimal. L'interprétation de cette observation est triviale. Les groupements sulfonate empêchent la rétention des molécules sur la phase stationnaire hydrophobe. Leur neutralisation par l'amine quaternaire, qui porte un résidu hydrophobe volumineux, augmente l'affinité des molécules pour la phase stationnaire. La concentration de complexant peut cependant être doublée, ou divisée par deux, par rapport à celle suggérée par Miller (25), sans qu'il n'y ait d'effet majeur sur les temps de rétention et sur la qualité de la séparation.

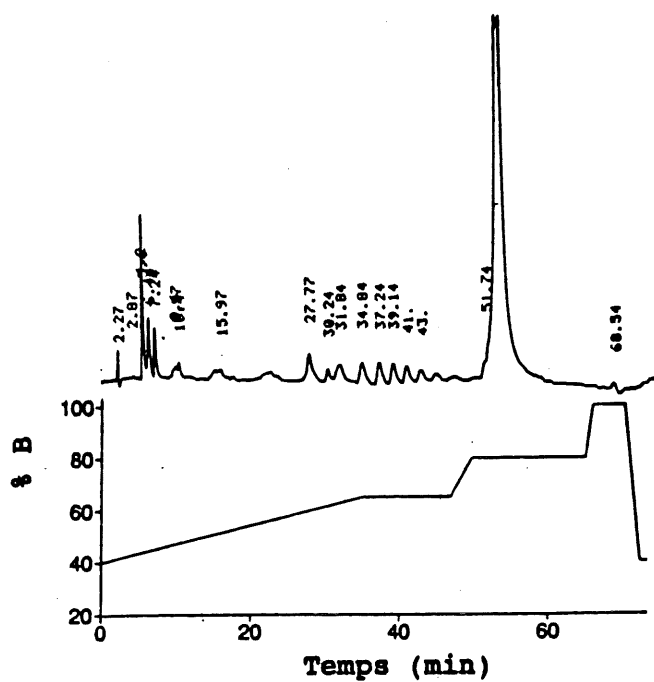
Lorsque l'acétonitrile, avec ou sans complexant, est utilisé comme éluant unique, cela entraîne une élution immédiate - sans séparation - de tout le mélange. Ceci corrobore le fait que la présence de complexant est seulement requise dans la phase aqueuse. Le pouvoir éluant de l'acétonitrile est suffisamment fort pour que le couple PNS-complexant ne soit pas retenu.

Le maintien de la proportion des éluants à une composition donnée apporte davantage d'information sur le processus d'élution. Un mélange contenant 60 % d'eau et 40 % d'acétonitrile ne peut éluer que les molécules correspondant au premier groupe de pics. Les autres produits sont complètement "bloqués" dans la colonne. Les figures 2.17 et 2.18 montrent que le maintien d'un plateau de

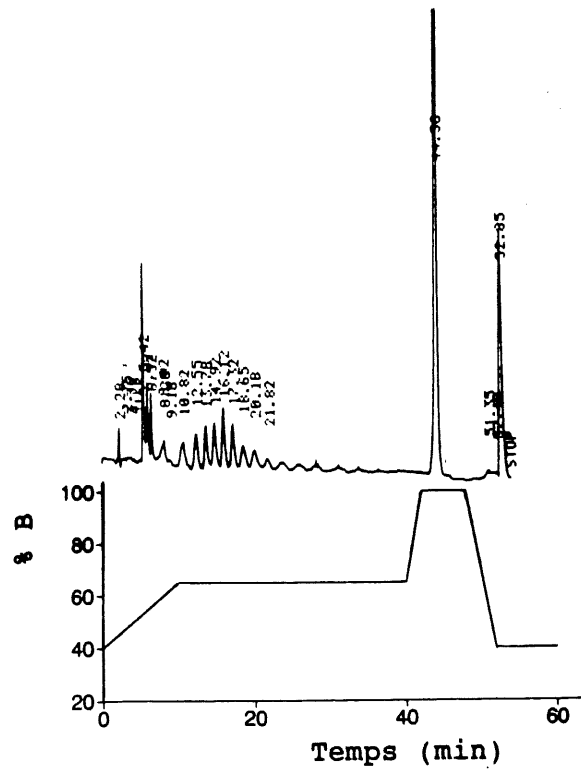
composition au début de la programmation d'élution, ou encore le ralentissement de diminution de polarité de l'éluant, augmente la résolution du premier groupe de pics mais ne fait qu'augmenter le temps de rétention des pics subséquents, sans amélioration de leur résolution. C'est la diminution graduelle de la polarité de l'éluant qui permet l'apparition des pics centraux et du massif terminal. Ainsi, les produits des pics centraux ne sont élués que si la proportion d'acétonitrile est voisine ou supérieure à 60%, et ceux du massif terminal, lorsque la proportion d'acétonitrile est voisine ou supérieure à 75%. L'allongement de la période propice à l'apparition du massif central permet de séparer la base du massif terminal de sa partie effilée, cette base est alors si évasée qu'elle devient imperceptible (figure 2.18). Le même phénomène est visible sur la figure 2.19, quoique, dans les conditions illustrées sur cette figure, il soit possible que la base du massif soit comprise cette fois dans le pic effilé. Le maintien d'un plateau de composition 35:65 (eau:acétonitrile) empêche la sortie du massif terminal sans améliorer subséquemment sa résolution. La figure 2.20 montre le chromatogramme d'un PNS tel qu'obtenu dans les conditions optimales d'élution. Le phénomène de "blocage" des produits dans la colonne a été confirmé par une expérience au cours de laquelle nous avons augmenté la proportion d'eau au moment où le massif terminal apparaissait. Nous avons alors observé une chute abrupte de la concentration de PNS élué.



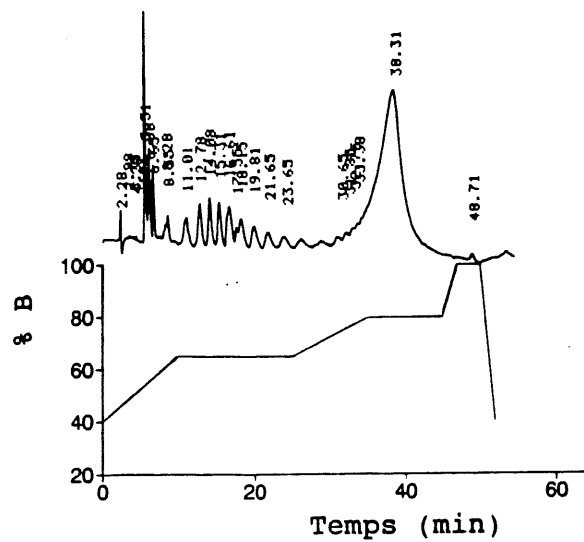
**Fig. 2.17.** Chromatogramme du PNS et profil d'élution de CLHP par formation de paires d'ions; plateau additionnel au début de la programmation d'élution.



**Fig. 2.18.** Chromatogramme du PNS et profil d'élution de CLHP par formation de paires d'ions; pente faible au début de la programmation d'élution.



**Fig. 2.19.** Chromatogramme du PNS et profil d'éluion de CLHP par formation de paires d'ions; allongement exceptionnel du premier plateau (65% B) et omission du second plateau (75% B).



**Fig. 2.20.** Chromatogramme du PNS et profil d'éluion optimal de CLHP par formation de paires d'ions.

Ces quelques observations nous permettent de tirer plusieurs conclusions sur le mode de séparation chromatographique. La séparation des trois groupes principaux de pics fait peu appel à un équilibre de partition des molécules entre la phase stationnaire et la phase mobile. Selon la polarité de cette dernière, les produits sont ou ne sont pas élués; il ne semble pas y avoir de demi-mesure. Par ailleurs, les pics centraux restent groupés, ils apparaissent tous dans les mêmes conditions d'élution et la différence entre leur temps de rétention peut être augmentée par des conditions d'élution plus "douces" (figure 2.18). Les PNS des pics centraux auraient des structures voisines et leur séparation semble dépendre d'un mécanisme faisant intervenir un certain équilibre d'adsorption ou de partage. La base apparemment continue du massif terminal serait constituée de la suite de cette série de molécules.

Les chromatogrammes des fractions obtenues par ultrafiltration peuvent, de façon indirecte, nous donner quelques renseignements supplémentaires sur la structure des polymères. Considérons que, mis à part le massif terminal, chaque pic correspond à un produit unique ou à des produits très voisins (p. ex. isomères de position). On note alors que la séparation par ultrafiltration n'est pas de même qualité pour toutes les fractions. La séparation à l'aide de la membrane YC05 provoque une coupure nette: les pics des produits qui passent la membrane ne se retrouvent pas dans le chromatogramme de la fraction retenue sur cette membrane et vice versa (figure 2.16). Seuls les monomères, et peut-être les

premiers oligomères passent les pores de cette membrane. La similarité du spectre d'absorbance ultraviolet de la fraction passant la membrane YC05 avec celui de l'acide naphthalènesulfonique, ainsi que sa faible solubilité dans l'eau, confirment cette supposition.

La membrane YM2 et les membranes de pores plus grands (YM5, PM10) provoquent une coupure beaucoup moins nette. Jusqu'à la fraction retenue sur YM5, la coupure des produits provoquant le massif terminal est nette, par contre les pics de la région centrale apparaissent plus ou moins intensément dans toutes les fractions recueillies. Il semble très difficile d'éliminer complètement ces molécules par ultrafiltration.

L'idée que les molécules du groupe central de pics fasse partie d'une série de molécules similaires - peut-être linéaires - est suffisamment attrayante pour que l'on s'y attarde davantage. Nous avons effectué une séparation chromatographique du PNS en mode isochrate (voir tableau 2.5), avec un éluant de polarité suffisamment faible pour permettre l'élution des pics centraux (figure 2.21). En portant en graphique l'ordre d'apparition des pics en fonction du logarithme de leur temps de rétention, nous obtenons une relation linéaire (figure 2.22). Cette relation est analogue à celle observée pour les alcanes linéaires en chromatographie en phase vapeur (CPV) (58), ainsi qu'à celle de séries de polymères linéaires, en CLHP (59). La moindre ramification des alcanes a une incidence sur

leur temps de rétention en CPV, les faisant ainsi dévier de la droite anticipée. Cette analogie apporte une importante information quantitative sur la masse molaire du polymère. En supposant que le numéro du pic corresponde effectivement à son degré de polymérisation, on peut alors affirmer que le massif central est constitué de polymères linéaires dont la majorité a un degré de polymérisation compris entre cinq et dix. Les figures 2.16 et 2.21 nous informent également qu'il y aurait une quantité importante de polymères linéaires dont le degré de polymérisation est supérieur à dix et que les plus grands polymères linéaires de cette fraction auraient un degré de polymérisation approchant vingt.

Tableau 2.5 Programmation de CLHP à deux paliers d'élution.

temps (min)	(eau + complexant) (ml/100 ml)	acétonitrile (ml/100 ml)
0	35	65
40	35	65
50	20	80
60	20	80

Il est possible de préciser l'attribution des pics de CLHP à des tailles ou à des structures particulières de PNS, en utilisant des produits dont certains paramètres clefs de la synthèse ont été modifiés. Nous avons eu accès à trois séries de ces PNS spéciaux. La série A a été synthétisée en faisant varier le temps de la réaction de

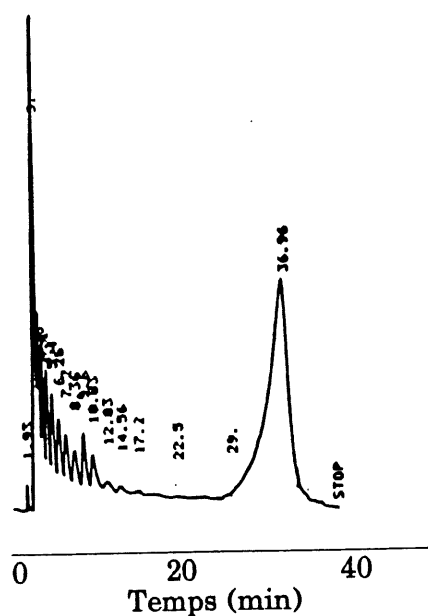
condensation. Pour cette série, le rapport molaire de l'acide sulfurique sur le naphthalène ( $H_2SO_4/NA$ ) lors de la sulfonation et le rapport molaire initial de formaldéhyde sur les groupements naphthyle (F/N) pour la condensation ont été gardés constants et supérieurs à 1. La série B étudie l'effet du rapport F/N; les conditions de sulfonation étaient les mêmes que dans la série A et les temps de condensation étaient supérieurs à six heures. La série C étudie l'effet de la quantité d'acide sulfurique introduite au moment de la sulfonation du naphthalène; la proportion F/N lors de la condensation était constante et supérieure à 1 et le temps de condensation était supérieur à six heures. Les figures 2.23 à 2.31 se rapportent à ces séries de PNS.

L'augmentation du temps de réaction, en élevant la masse molaire moyenne du PNS, fait d'abord gagner de l'importance au massif terminal, au détriment des pics centraux (figure 2.25). Ensuite, malgré une augmentation de la viscosité du polymère (résultats non montrés), la proportion du massif terminal plafonne après cinq heures de réaction. Après ces cinq heures, on se trouverait dans la situation où l'avancement de la réaction augmente lentement (paramètre "p" de la figure 2.13), alors que le degré de polymérisation (paramètre "DP" de la figure 2.13) continue d'augmenter rapidement. La similitude dans les chromatogrammes, lorsque le temps de condensation est supérieur à cinq heures, indiquerait que les molécules du massif terminal réagissent entre elles pour donner d'autres molécules également éluées dans le massif central. Ceci renforce l'attribution des pics

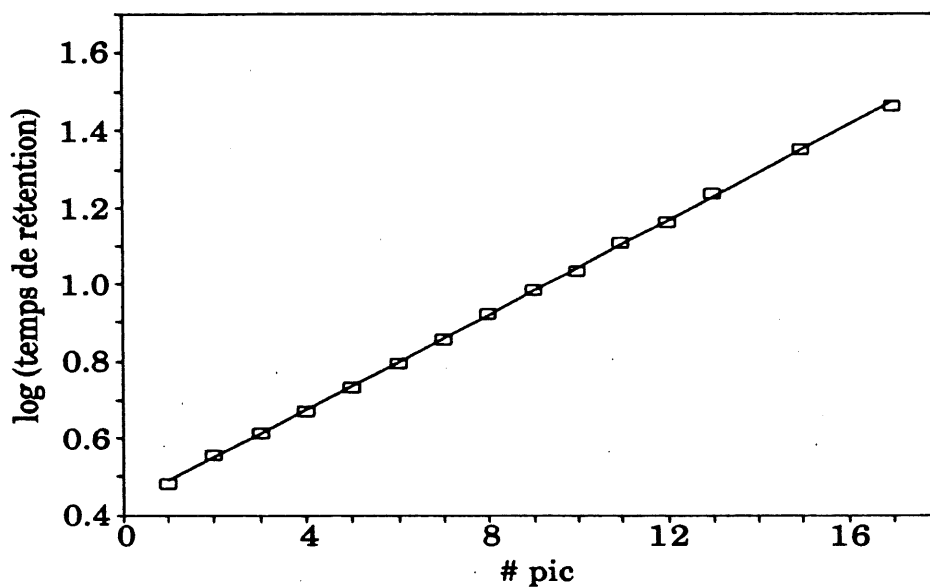


terminaux aux polymères de haute masse molaire et des pics centraux aux oligomères et aux polymères de masse molaire moyenne. De plus, l'attribution des pics centraux à des molécules linéaires est appuyée par les chromatogrammes de la figure 2.26. Il est en effet connu que le degré de branchement des polymères de co-condensation est très sensible à la proportion des réactifs (figure 2.12). L'observation d'une augmentation graduelle de l'aire du massif terminal, lorsque le rapport F/N tend vers un, apporte donc une raison supplémentaire de penser que les PNS ramifiés sont élués dans cette portion du chromatogramme.

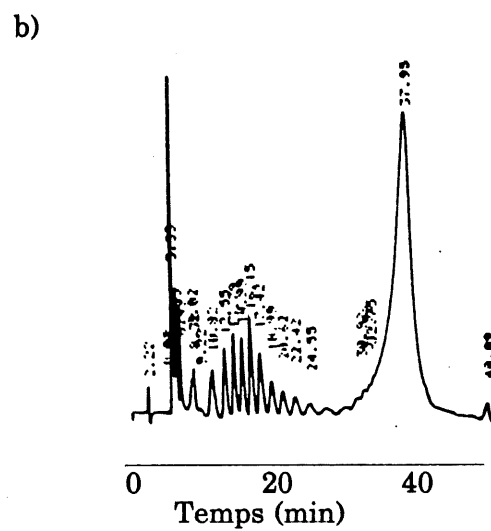
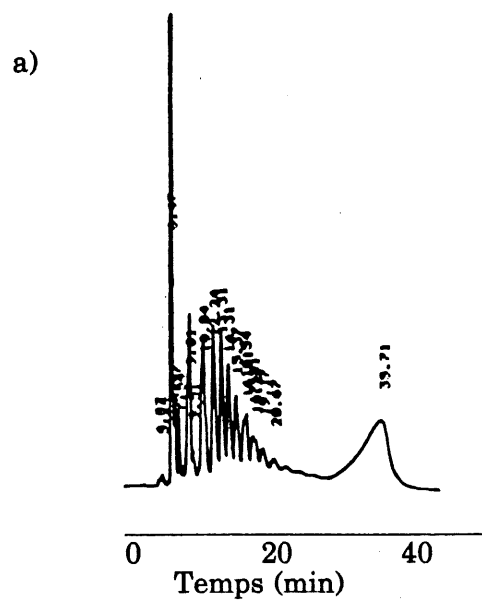
Sur les courbes des figures 2.24 et 2.27, la présence d'un minimum correspondant à l'aire des pics attribués aux dimères et trimères concorde avec les données de réactivité relative de l'acide méthylnaphtalènesulfonique et de l'acide naphtalènesulfonique (53). En particulier, la courbe de distribution de la figure 2.27 a une allure identique à celles trouvées pour des synthèses de polymères linéaires dans lesquelles le monomère possède une réactivité inférieure à celle des oligomères (60). Notons que ce minimum est absent de toutes les autres distributions de PNS trouvées dans la littérature (25, 42, 43, 44). Ces publications traitent cependant de PNS synthétisés en présence de plus fortes quantités d'acide sulfurique (25, 43), avec un rapport F/N de 2.5 (25), ou encore dans des conditions inconnues (43, 44). Une plus grande quantité d'acide peut, par exemple, augmenter les aires du deuxième (ou troisième) et du premier pic par rapport à l'aire totale (figure 2.30).



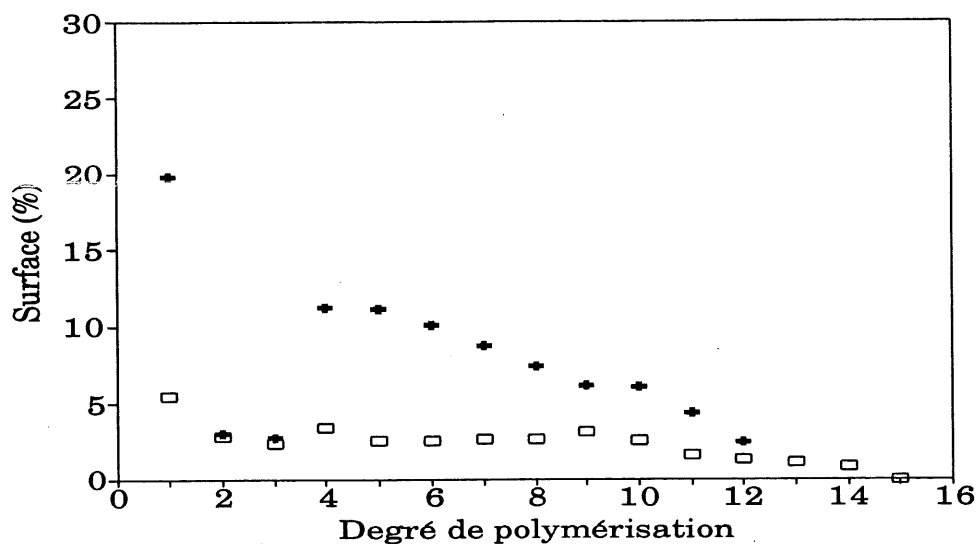
**Fig. 2.21.** Chromatogramme du PNS obtenu en CLHP par formation de paires d'ions; mode isochratique (65% acétonitrile) de 0 min à 40 min.



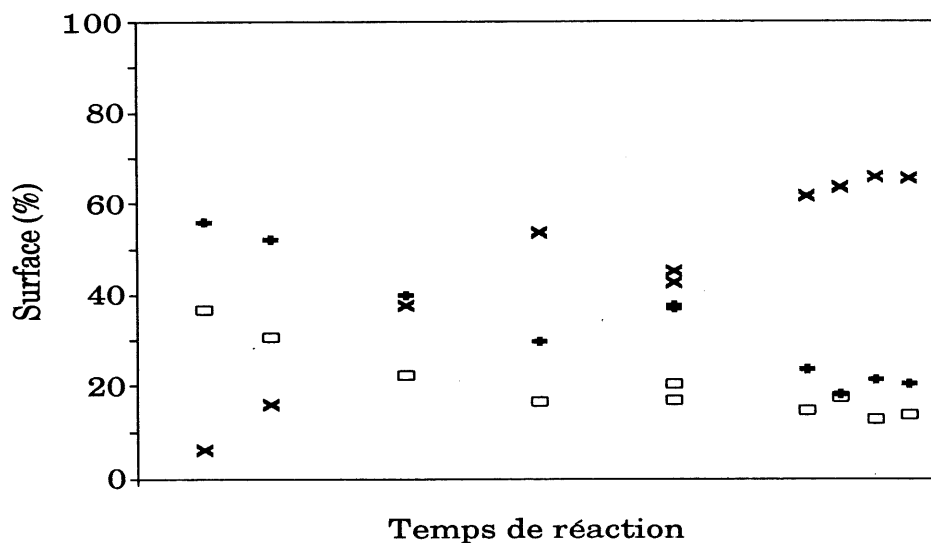
**Fig. 2.22.** Logarithme du temps de rétention porté en fonction de l'ordre d'apparition des pics de CLHP obtenus par élution isochratique;  $\square$  points expérimentaux. La droite est issue d'une régression linéaire des points correspondant aux pics #2 à #13.



**Fig. 2.23.** CLHP par formation de paires d'ions de PNS obtenus après différents temps de réaction (série A); a) temps court (0.5 h); b) temps long.

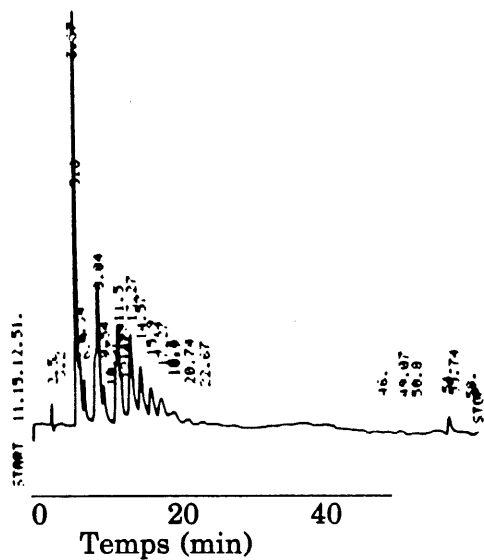


**Fig. 2.24.** Évolution de la surface occupée par les pics de CLHP, selon le degré de polymérisation, pour différents temps de réaction. +, temps court (0.5h); □, temps long.

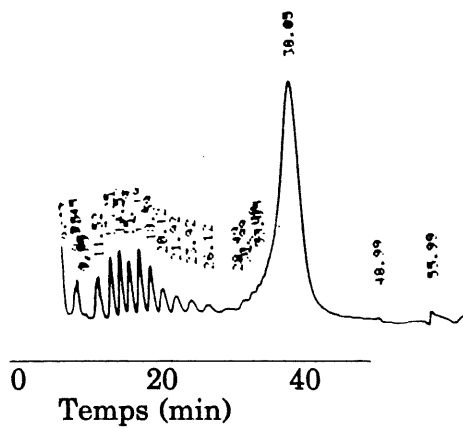


**Fig. 2.25.** Proportion de la surface occupée par les trois groupes de pics, en fonction du temps de réaction: □ premiers pics; + pics du milieu; X massif terminal.

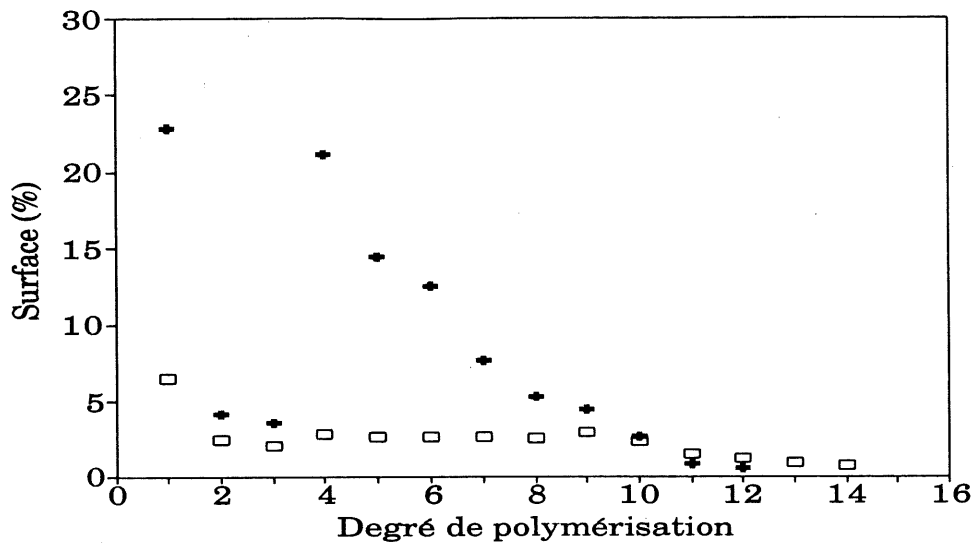
a)



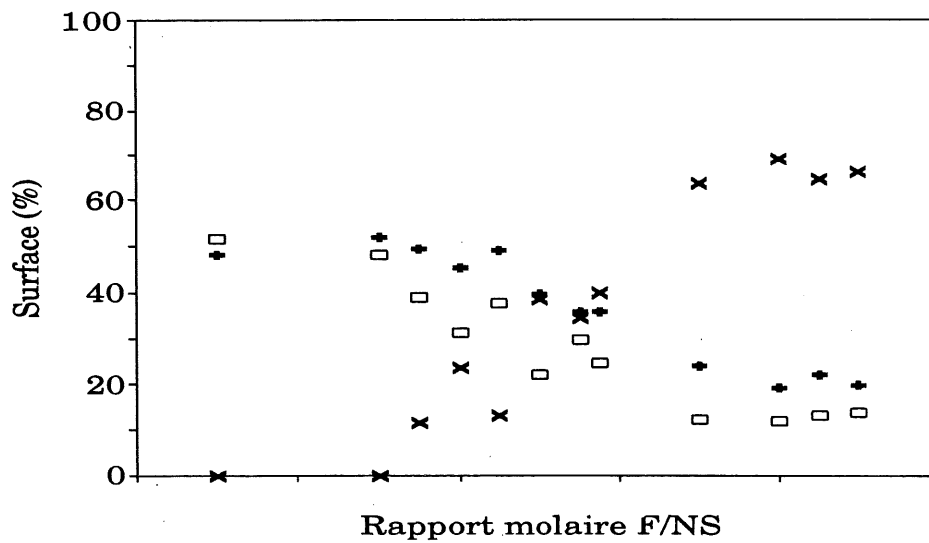
b)



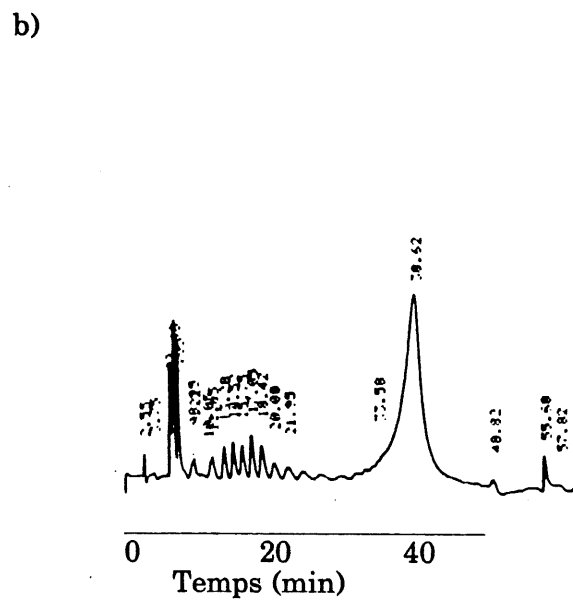
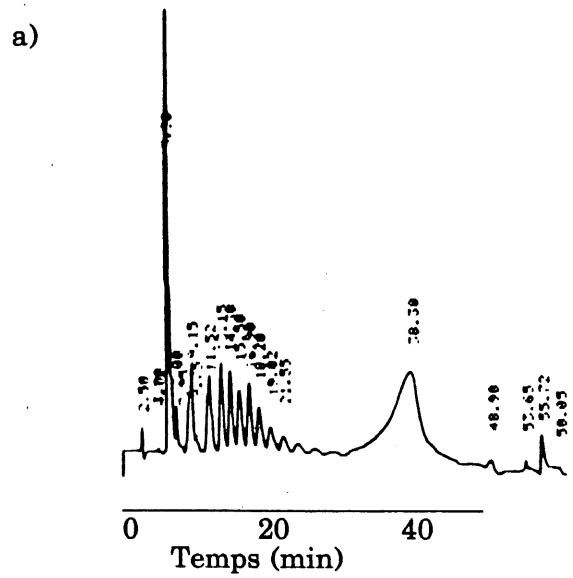
**Fig. 2.26.** CLHP par formation de paires d'ions de PNS obtenus avec différents rapports F/N (série B); a) 0.5; b) 1.3.



**Fig. 2.27.** Proportion de la surface occupée par les pics de CLHP, pour différents rapports molaires F/NS. + 0.5; □ 1.3.



**Fig. 2.28.** Proportion de la surface occupée par les trois groupes de pics, en fonction du rapport F/N. □ premiers pics; + pics du milieu; X massif terminal



**Fig. 2.29.** CLHP par formation de paires d'ions de PNS obtenus avec différents rapports  $H_2SO_4/NA$  (série C); a) 0.8; b) 1.3.

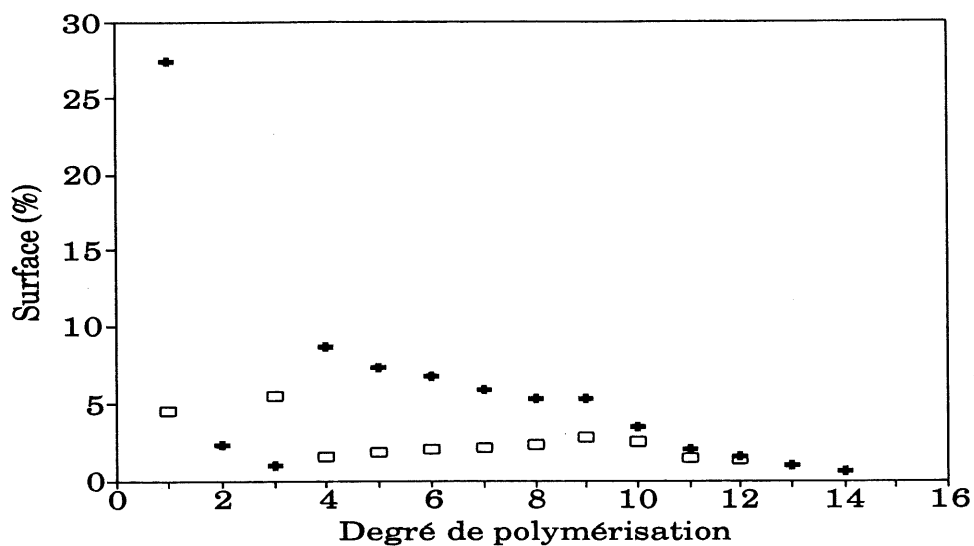


Fig. 2.30. Proportion de la surface occupée par les pics de CLHP, pour différents rapports molaires initiaux  $H_2SO_4/NA$ . + 0.8; □ 1.3.

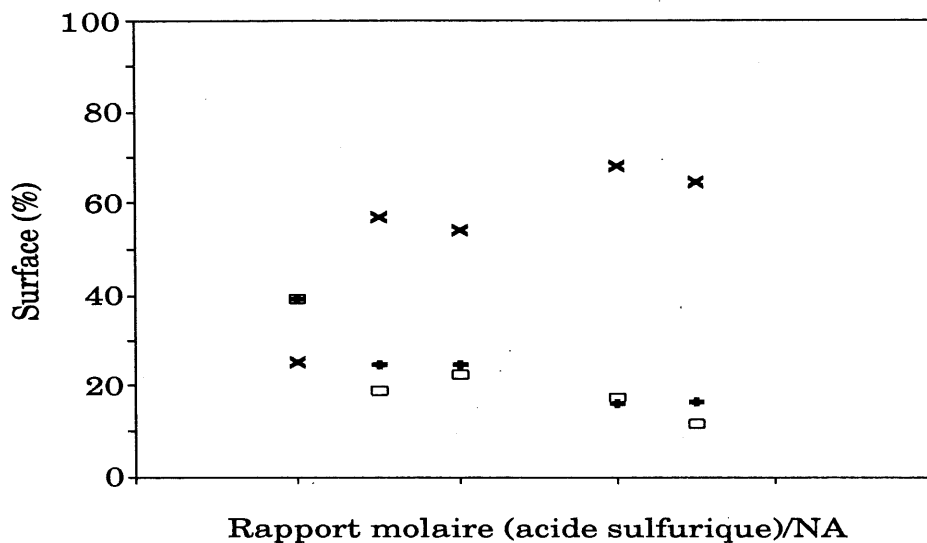


Fig. 2.31. Proportion de la surface occupée par les trois groupes de pics, en fonction du rapport  $H_2SO_4/NA$ . □ premiers pics; + pics du milieu; X massif terminal.



### 2.2.5 Précipitation sélective

Alors que la solubilité dans l'eau de l'acide naphthalènesulfonique et de son sel de sodium est de quelques pourcents (37), celle du mélange polymérique peut atteindre plus de 40 %. Le rapport des surfaces hydrophiles:hydrophobes exposées au solvant est donc probablement nettement supérieur pour le polymère que pour le monomère. La manipulation d'un modèle moléculaire permet en effet de constater que les noyaux aromatiques d'un polymère dont le degré de polymérisation est suffisamment élevé ( $n > 4$ ) peuvent se regrouper et interagir. Dans ce type de conformation, les groupements sulfonate peuvent sans difficulté être placés de façon à pointer vers l'extérieur. Par contre, des contraintes dans la liberté de mouvement empêchent la formation de macro-cycles intramoléculaires comportant moins de trois unités monomériques. Par analogie avec ce qui est déjà connu sur les possibilités de cyclisation intramoléculaire, on peut prévoir que, pour des raisons entropiques, la possibilité de former des cycles de 8 à 12 unités soit faible (56).

En plus d'être favorisé par des interactions de type hydrophobe, le regroupement des cycles peut être facilité par des interactions  $\pi$ - $\pi$  ou  $\pi$ - $\sigma$ . Ces interactions, principalement d'origine électrostatiques, impliquent les dipôles des orbitales  $\pi$  des noyaux aromatiques et peuvent être d'une importance enthalpique comparable à

celle des liaisons hydrogène; leur contribution non-négligeable à l'énergie de stabilisation conformationnelle des protéines est connue (61, 62).

Des différences de solubilité de certains composés du mélange ont été observées dans plusieurs solvants de polarité différente. Pour une série d'alcools, la solubilité du mélange diminue rapidement avec la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool. En utilisant cette propriété, il est possible d'éliminer, par précipitation sélective, une bonne partie des oligomères de faible masse en ajoutant de l'isopropanol à une solution de PNS 40%. Si on redissout dans l'eau la fraction insoluble précédente, et qu'on répète la précipitation sélective en utilisant successivement l'éthanol puis le méthanol comme co-solvant, on obtient alors une séparation grossière du PNS selon sa masse molaire. Les chromatogrammes de la figure 2.32 montrent la distribution des masses molaires des fractions obtenues de cette façon. Le tableau 2.6 montre le résultat de la séparation du PNS-A selon cette méthode dont la description détaillée est donnée au chapitre 1. Ces fractions ont été utilisées pour des essais avec le ciment. Une autre fraction, préparée selon le même principe, mais en ne faisant précipiter le PNS brut que dans le mélange eau-éthanol, a été utilisée pour les expériences de viscosité des polymères.

Tableau 2.6. Bilan de masse et analyse des fractions provenant des précipitations successives du PNS dans des mélanges eau-alcool, du co-solvant le moins polaire à celui le plus polaire.

Solvant		Code	Fraction massique cumul.  (%)	Analyse CLHP			Couleur du solide
				% P	% M	% T	
iso- propanol	soluble	F1	7	80.4	19.6	0.0	blanc
	insoluble	P1	93	--	--	--	brun
éthanol	soluble	F2	8	47.1	52.3	--	beige
	insoluble	P2	85	6.4	17.3	74.4	brun
méthanol	soluble	F3	79	5.0	22.2	72.8	brun
	insoluble	P3	6	18.6	25.0	56.7	brun

Note: % P, % M et % T désignent la fraction de l'aire totale occupée par les premiers pics, les pics du milieu et le massif terminal, respectivement. Le code est celui utilisé au chapitre trois.

### 2.2.6 Spectrophotométrie ultraviolet

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons fait mention des différences et similitudes qui existent entre les spectres d'absorbance ultraviolet (UV) de l'acide naphthalènesulfonique et du polymère. A priori, les différences dans la position de leurs maxima et dans leur intensité peuvent avoir deux origines: il peut s'agir d'un effet de solvant ou d'un effet de substituant. Par exemple, les spectres UV du nitrobenzène, ainsi que ceux du nitronaphtalène, dans l'eau, dans le méthanol et

dans le *n*-heptane affichent le même genre de différences que celles observées pour les différentes fractions du PNS (63, 64).

Dans le cas du PNS, pour expliquer les transformations des spectres UV par un effet de solvant, nous pourrions invoquer la formation de microphases apolaires dont la possibilité a été envisagée dans la section précédente. Un examen approfondi des polarités relatives des états fondamental et excité associés aux transitions serait nécessaire pour savoir lequel de ces états est mieux solvato par l'eau, et ainsi prédire les changements que la polarité du solvant ferait subir aux spectres d'absorbance.

La présence de substituants sur le noyau aromatique est une autre source de perturbation de l'énergie et de la probabilité des transitions électroniques, et par conséquent du spectre UV. Par exemple, lors de la substitution des atomes d'hydrogène des groupements naphthyle par des groupements méthyle, le déplacement des pics est généralement associé à un effet inducteur. Cet effet modifie différemment les niveaux énergétiques fondamentaux et les niveaux énergétiques excités (38, 65). L'augmentation de l'intensité associée à la transition interdite (bande "p") peut aussi être attribuée à des effets de symétrie, des effets stériques peuvent également influencer cette transition via la perturbation des modes vibrationnels, ce qui augmente la probabilité de telles transitions (65).

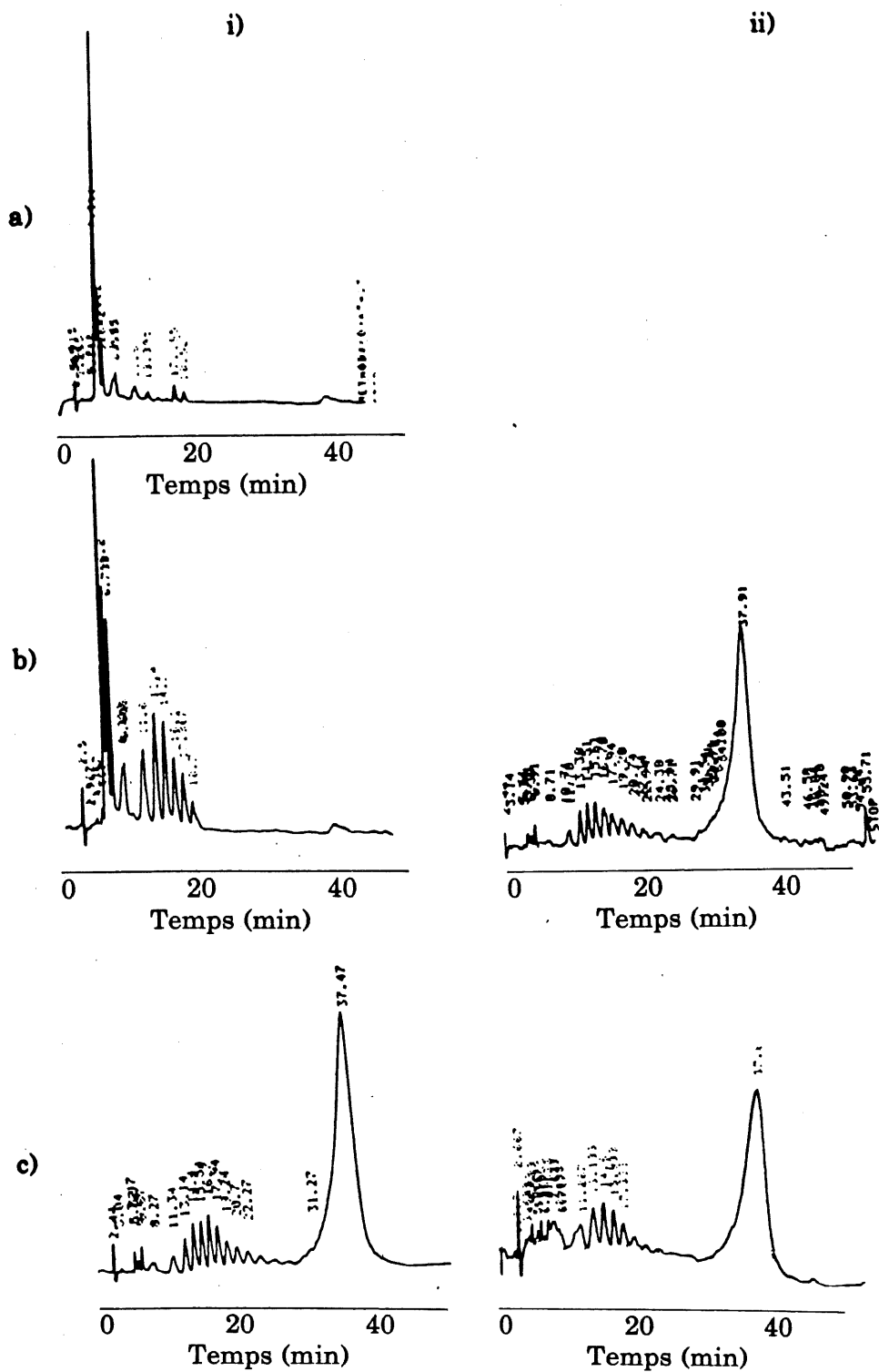
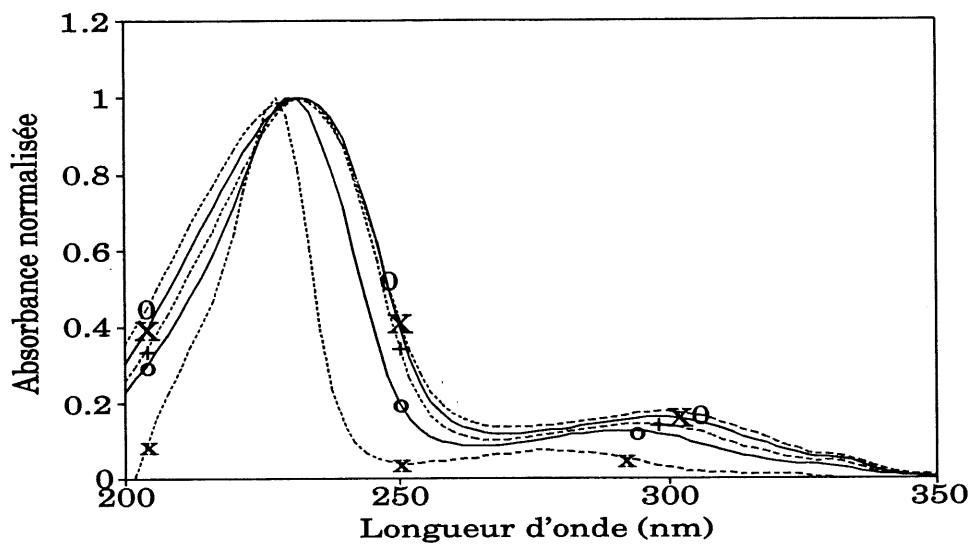


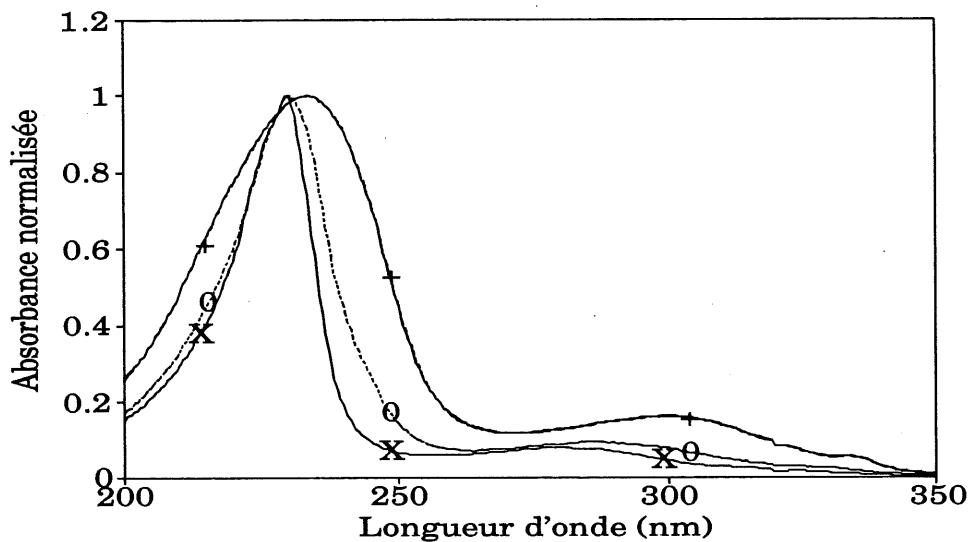
Fig. 2.32. CLHP par formation de paires d'ions de fractions de PNS obtenues par précipitations sélectives successives. i) fraction soluble ii) fraction insoluble; co-solvant= a) isopropanol b) éthanol c) méthanol.

Les figures 2.33 et 2.34 montrent l'évolution de la forme des spectres d'absorbance en fonction de la masse molaire du polymère pour les fractions obtenues par ultrafiltration et celles obtenues par précipitation sélective respectivement. Nous avons choisi de normaliser les spectres de façon à toujours obtenir une absorbance maximale de 1.00. La raison qui motive cette normalisation est l'élimination de l'incertitude dans le coefficient d'absorption molaire provoquée par la détermination exacte des concentrations de PNS. La présence d'impuretés ioniques et d'eau de cristallisation pourrait affecter suffisamment les résultats pour embrouiller les tendances potentielles.

La figure 2.35 montre l'évolution du rapport de l'intensité de la bande "β" (environ 220 nm) et de l'intensité de la bande "p" (environ 290 nm) en fonction de la masse molaire. Si la perturbation du spectre était due à la présence de microphases, on se serait attendu à un plafonnement plus rapide de la forme du spectre, puisque ces microphases peuvent vraisemblablement être formées à partir de  $n = 4-5$ . De plus, les différences de possibilités conformationelles entre les polymères de grande taille sont probablement minimales. Afin d'obtenir plus d'information sur l'effet de solvant dans le spectre du PNS, nous avons comparé les courbes d'absorption UV d'une fraction de faible masse molaire (celle retenue sur la membrane d'ultrafiltration YM2 et passant la YM5) dans l'eau pure, dans un mélange 25:75 eau:éthanol et dans un mélange 25:75 eau: acétonitrile. La variation du rapport des absorbances aux maxima a été imperceptible. Un effet de solvant n'est donc pas

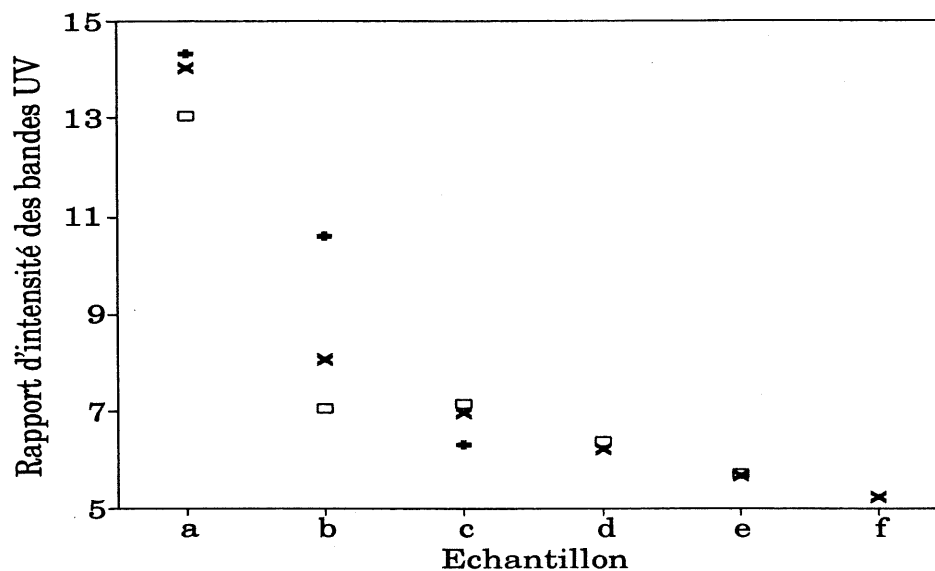


**Fig. 2.33.** Spectres UV des fractions de PNS obtenues par ultrafiltration. x, passé YC05; o, passé YM2; +, passé YM5; X, passé YM10; 0, retenu PM10.



**Fig. 2.34.** Spectres UV des fractions de PNS obtenues par précipitation sélective. X, F1; 0, F2; +, F3 et P3.

la cause des différences observées entre le spectre UV du monomère et celui du polymère.



**Fig. 2.35.** Rapport d'intensité des bandes UV "β"/"p" en fonction de la masse molaire. □, UF successives PNS-A; X, UF successives PNS-B; +, précipitations successives PNS-A. a) <0.5 kD ou F1; b) <1kD ou F2; c) <5 kD ou F3; d) <10 kD; e) <30 kD; f) >30kD.

Il semble donc que le rapport des intensités β/p soit en relation avec l'alkylation moyenne du cycle aromatique (potentiellement combinée avec des effets stériques). Il pourrait donc possiblement être utilisé comme indice de la masse molaire moyenne du polymère. D'ailleurs, pour les PNS fractionnés, cette mesure semble plus sensible que la chromatographie liquide. Nous pouvons par exemple



distinguer entre les différentes fractions retenues sur PM10 en ultrafiltration, alors que, sur la figure 2.16, les chromatogrammes de la fraction retenue et passant cette membrane sont extrêmement semblables.

Tableau 2.7. Rapport de l'intensité des bandes d'absorption UV "β" et "p" des PNS des séries de synthèse A, B et C.

Série A		Série B		Série C	
Temps de réaction (h)	rapport "β"/"p"	rapport CH <sub>2</sub> O/N	rapport "β"/"p"	rapport H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NA	rapport "β"/"p"
4	8.1	0.5	10.1	0.8	7.3
5.75	7.1	1.3	7.2	1.3	7.1

Nous avons mesuré le rapport des bandes d'absorption "β" et "p" sur les PNS issus des séries de synthèses A, B et C dont il est fait mention dans la section 2.2.4. En ce qui a trait à la masse molaire, les résultats présentés dans le tableau 2.7 confirment les tendances observées dans la figure 2.35. À partir de ce tableau, on perçoit très bien que cette technique ne pourra toutefois pas être utilisée à des fins analytiques sur des mélanges de PNS dont la distribution est trop large. Avec de tels mélanges, le domaine des rapports d'intensité est plus étroit (7-10 dans le tableau 2.7, comparativement à 5-15 sur la figure 2.35). La contribution des monomères et des oligomères provoque un plafonnement plus rapide du rapport

d'intensité des bandes. Ainsi, comme en chromatographie liquide, nous perdons toute résolution dans le domaine des hautes masses molaires.

Pour compléter la description du comportement du PNS en spectrophotométrie UV, le tableau 2.7A montre les coefficients d'absorption molaires de différentes fractions du PNS. Malgré l'incertitude due à la détermination exacte des concentrations (séchage, ...), les variations observées permettent de souligner que l'utilisation de l'absorbance UV pour la détermination de concentration de PNS doit d'abord être précédée d'un étalonnage avec la fraction à étudier.

Tableau 2.7A. Coefficient d'extinction molaire de quelques fractions du PNS

	$\epsilon(232 \text{ nm})$ (l/mole/cm)	$\epsilon(298 \text{ nm})$ (l/mole/cm)	$\epsilon("β")$ (l/mole/cm)	$\epsilon("p")$ (l/mole/cm)
passee YC05	400	16	490	35
passee YM2	800	98	800	103
passee YM5	700	93	700	94
passee PM10	670	108	670	108
retenu PM10	680	120	680	120
PNS brut	630	90	640	91

### 2.2.7 Pression osmotique

Nous avons comparé la pression osmotique d'une fraction de PNS retenue sur la membrane d'ultrafiltration PM30 avec celle obtenue avec deux étalons, presque

monodisperses, de PSSS ayant respectivement une masse molaire de 8000 daltons et 16500 daltons. La faible valeur des masses molaires étudiées nous a obligés à travailler avec des membranes d'ultrafiltration qui ne sont pas destinées à ce genre d'application. Le support de papier sur lequel reposait la membrane semi-perméable a pu causer des distorsions dans nos lectures. Malgré ceci, les résultats présentés au tableau 2.8 et à la figure 2.36 suivent étonnamment bien le comportement linéaire dicté par l'équation 1.1.

Tableau 2.8. Résultats des expériences d'osmométrie.

échantillon	c (g/100ml)	$\pi^*$ ( $10^{-2}$ atm)	$\pi(1 \text{ min})$ ( $10^{-2}$ atm)	$\pi(5 \text{ min})$ ( $10^{-2}$ atm)
Étalon	0.3772	0.97	0.97	0.96
PSSS	0.3772	1.01	1.00	0.99
16500 D	0.7544	2.02	1.94	1.84
	1.886	5.92	5.75	5.23
Étalon	0.1870	1.53	1.47	--
PSSS	0.1870	1.47	1.47	1.45
8000 D	0.3545	2.84	--	2.94
	0.9040	7.09	7.04	7.52
PNS	0.1120	1.75	1.70	1.67
retenu	0.2240	3.24	3.07	3.08
sur PM30	0.4480	6.46	6.21	6.09
	1.112	14.04	12.91	12.54

$\pi^*$  : pression utilisée dans les calculs.

Page 108 manquante dans notre exemplaire.

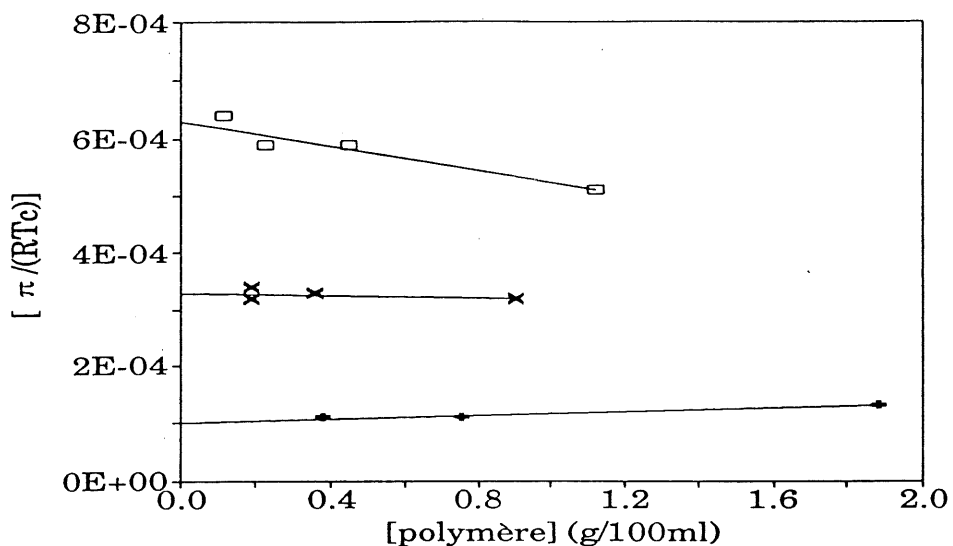


Fig. 2.36. Résultats d'osmométrie présentés selon l'équation 1.1. □, PNS retenu sur PM30; X, étalon PSSS8; + étalon PSSS16.5.

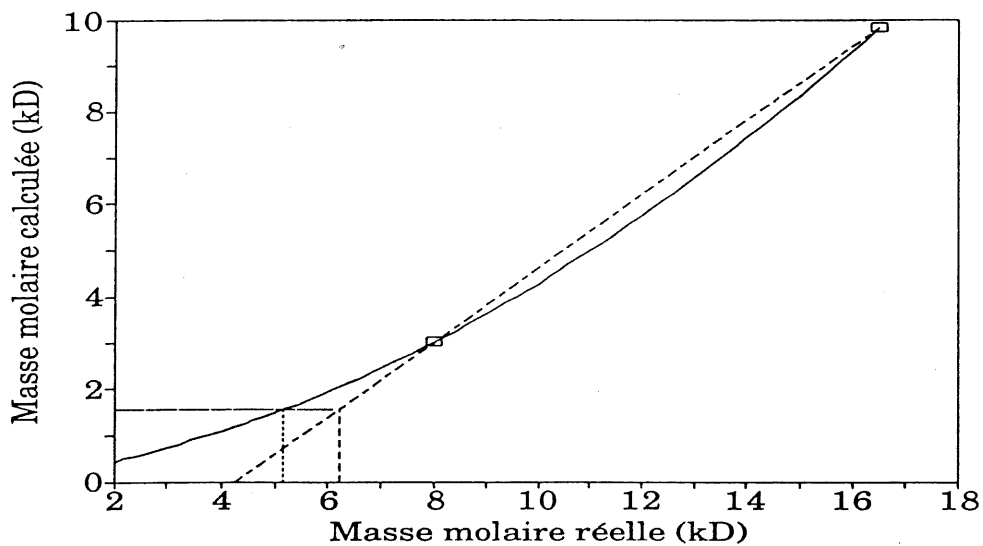


Fig. 2.37. Estimations de  $\bar{M}_n$ , par osmométrie, pour la fraction de PNS retenue sur PM30: □ étalons de PSSS. La droite relie les valeurs des étalons de PSSS. La courbe est une fonction polynomiale de second degré passant par l'origine.

Pour les étalons de PSSS, la masse molaire, obtenue par l'extrapolation à dilution infinie, s'écarte de la valeur attendue, mais demeure dans le bon ordre de grandeur (figure 2.37). La déviation observée ne peut être justifiée par la polydispersité des masses molaires, ni par la participation du contre-ion à la pression osmotique. Devant l'impossibilité de fournir une explication rigoureuse à cet écart, nous avons choisi d'utiliser l'étalonnage de deux façons. La première estimation de la masse molaire du PNS étudié provient d'une extrapolation linéaire des masses molaires trouvées pour les étalons; la deuxième provient d'une équation polynomiale de second degré incluant les valeurs trouvées pour les deux étalons et l'origine des axes. Le résultat de ces estimations est présenté au tableau 2.9.

Tableau 2.9. Masses molaires moyennes du PNS retenu sur la membrane d'ultrafiltration PM30, telles qu'estimées par osmométrie (voir figure 2.37).

	extrapolation linéaire	extrapolation polynomiale de second degré
Masse molaire (D)	6200	5100
Degré de polymérisation	24.5	20

Note: Masse molaire d'une unité = 242.3 g/mol.

Ce traitement relativement prudent nous permet d'avoir une idée assez précise de l'ordre de grandeur de la masse molaire moyenne de la fraction de PNS étudiée et de l'incertitude qui y est reliée. Sans connaître la distribution des masses molaires dans cet échantillon, on s'attend à ce que la moyenne trouvée, qui est une moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ), accorde plus d'importance aux polymères les plus petits. Comme il est difficile d'éliminer complètement les molécules qui peuvent traverser les pores de la membrane lors de l'ultrafiltration, il est raisonnable de conclure que les PNS plus petits, parmi ceux qui sont en majorité retenus sur la membrane PM30, ont un degré de polymérisation d'au moins vingt unités.

#### 2.2.8 Viscosité

Nous avons étudié la dépendance de la viscosité de trois produits, en fonction de leur concentration, en absence et en présence d'électrolyte ajouté. Les polymères en question sont le PSSS70, le PNS-A retenu sur une membrane d'ultrafiltration XM100 (PNS100) et la fraction du PNS-A insoluble dans un mélange eau-éthanol puis retenue sur une membrane d'ultrafiltration YM2 (PNS-EtOH). Les valeurs de viscosité spécifique sont présentées au tableau 2.10. Les viscosités réduites ( $\eta_{sp}/c$ ) sont portées en graphique aux figures 2.38 et 2.39. Notons que, pour assurer une comparaison plus facile des deux graphiques, les données du PNS100 en présence de NaCl sont présentées sur les deux figures.

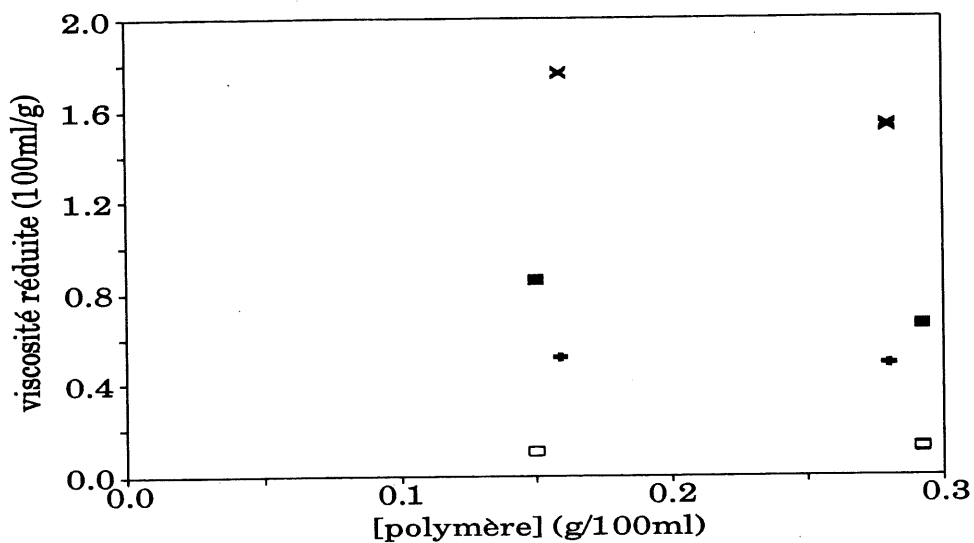


Fig. 2.38. Viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) du PSSS70 et du PNS100.  
 X PSSS70 dans l'eau; + PSSS70 dans NaCl 0.1 M; ■ PNS100 dans l'eau;  
 □ PNS100 dans NaCl 0.1 M.

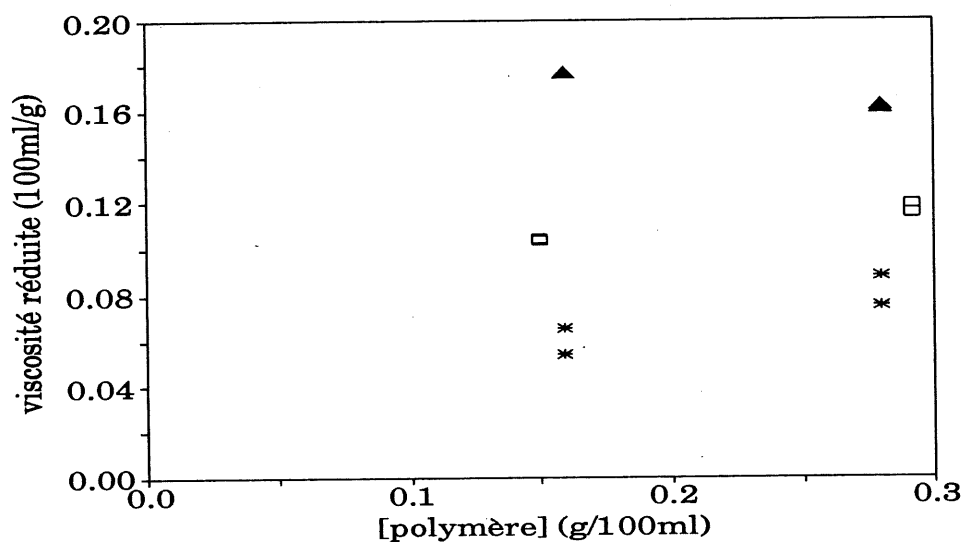


Fig. 2.39. Viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) du PNS100 et du PNS-EtOH.  
 □ PNS100 dans NaCl 0.1 M; ▲ PNS-EtOH dans l'eau; \* PNS-EtOH  
 dans NaCl 0.1 M.



Il ressort de ces graphiques que les polymères étudiés ont tous le comportement attendu de la part de polyélectrolytes (66). Pour le PSSS en présence de NaCl 0.1M, Takahashi *et al.* (67) ont trouvé les coefficients de l'équation de Mark-Houwink :  $[\eta] = KM^a$ ,  $\eta$  est la viscosité intrinsèque (viscosité réduite extrapolée à dilution infinie),  $M$  est la masse molaire moyenne,  $K=1.78E-4$ ,  $a=0.68$ . En utilisant la même équation, avec les coefficients trouvés par Takahashi *et al.* et une valeur de 0.4 (100ml/g) pour la viscosité intrinsèque, on trouve une masse molaire de 84 kD pour le PSS70. La masse molaire trouvée grimpe cependant à 150 kD si on utilise une valeur de 0.6 (100 ml/g). Les pentes presque nulles des courbes suggèrent la présence de sel dans les solutions dites "sans sel ajouté". Soulignons toutefois que des concentrations de NaCl aussi faibles que  $10^{-4}M$  peuvent produire cet effet, particulièrement lorsque les mesures sont prises dans le domaine de taux de cisaillement des viscosimètres Ubbelohde (68).

Les mesures de viscosité avaient été conduites dans le but de comparer l'influence de la force ionique sur le PSSS, que l'on sait être linéaire, et sur le PNS. En cas de ramification extrême, la mobilité des chaînes aurait été réduite, ce qui aurait limité les possibilités de conformation du polymère. Dans une telle situation, nous aurions pu prévoir une faible influence de la force ionique sur le volume hydrodynamique du PNS. On peut constater sur les figures 2.38 et 2.39 que ce n'est pas le cas. Par conséquent, nous pouvons conclure que le degré de ramification du PNS ne semble pas gêner outre mesure son expansion provoquée

par les répulsions électrostatiques des groupements sulfonate, ni sa contraction lorsque la force ionique est suffisamment élevée pour faire écran à ces forces.

Tableau 2.10. Viscosité spécifique des polymères PSSS70, PNS100 et PNS-EtOH.

	[polymère] (g/100ml)	$\eta_{sp}$	
		sans sel	NaCl 0.1M
PSSS70	0.160	0.282	0.083
		0.282	0.083
	0.282	0.429	0.136
		0.430	0.135
PNS100	0.150	0.129	0.0157
		0.129	0.0156
	0.292	0.193	0.034
		0.194	0.035
PNS-EtOH	0.160	0.028	0.0105
		0.034	0.0087
	0.280	0.045	0.021
		0.046	0.025

### 2.2.9 Diffusion de la lumière

Finalement, nous avons amorcé une étude sur la possibilité d'utiliser la diffusion de la lumière à des fins de caractérisation du PNS. Pour cette étude préliminaire, nous avons cherché à savoir si, en travaillant aux concentrations habituellement utilisées pour la détermination des masses molaires, l'intensité de la lumière diffusée était suffisamment importante pour être détectée par l'appareillage disponible. Les résultats obtenus sont présentés au tableaux 2.11 et 2.12. Un calcul de la propagation de l'incertitude à partir de l'écart-type sur les valeurs d'intensité ( $G_{\ominus}$  et  $G_0$ ) suggère que ce facteur est responsable d'une incertitude de l'ordre de 2% sur les valeurs de  $Kc/R_{\ominus}$ . Cette erreur "probable" ne reflète cependant pas l'incertitude réelle sur les valeurs de masse molaire. Nous avons observé une grande instabilité du signal au moment des lectures, particulièrement lors des essais avec le PNS dans l'eau. Cette instabilité nous ayant obligé à systématiser la méthode de lecture, les écarts-types sur  $G_{\ominus}$  et sur  $G_0$  ne sont pas nécessairement représentatifs.

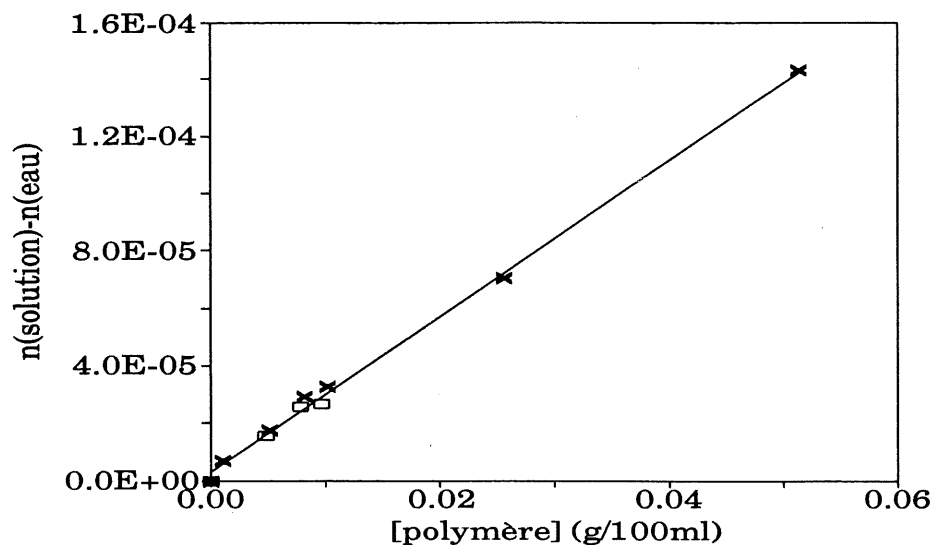
Tableau 2.11. Intensité de la lumière diffusée par des solutions d'une fraction de PNS retenue sur la membrane XM50 dans l'eau.

[polymère] g/100ml	$G_{\Theta}$ ( $\sigma$ )	$G_0$ ( $\sigma$ )	$\rho$
$9.680 \times 10^{-4}$	850 (3)	250.2 (0.4)	$9.31241 \times 10^{-10}$
$1.936 \times 10^{-3}$	936 (3)	252.0 (0.7)	$9.31241 \times 10^{-10}$
$4.840 \times 10^{-3}$	820 (4)	678.8 (1.3)	$3.67808 \times 10^{-9}$
$7.744 \times 10^{-3}$	942 (6)	663 (3)	$3.67808 \times 10^{-9}$
$9.680 \times 10^{-3}$	854 (10)	478.6 (4)	$3.67808 \times 10^{-9}$
$2.480 \times 10^{-2}$	852 (6)	294.6 (1.2)	$3.67808 \times 10^{-9}$

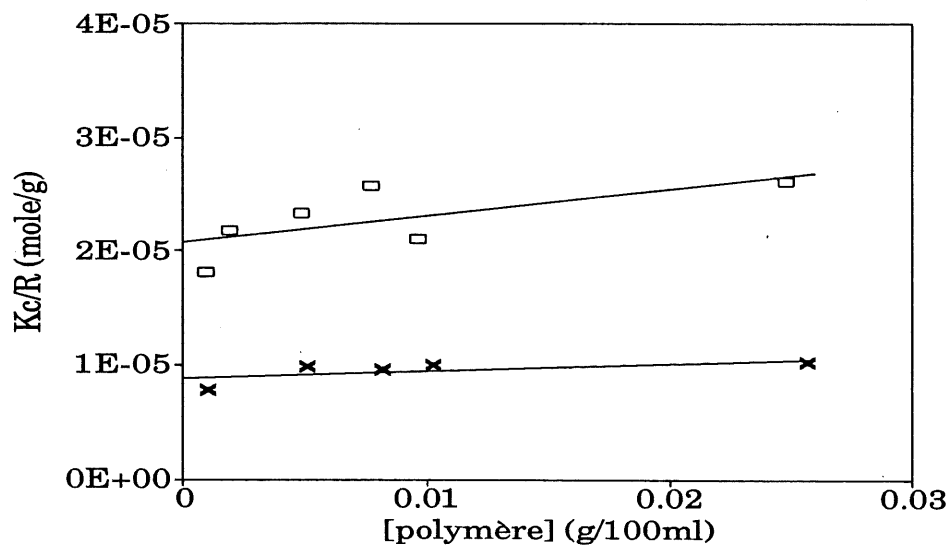
Tableau 2.12 Intensité de la lumière diffusée par des solutions d'une fraction de PNS retenue sur la membrane XM50 dans 0.1M NaCl.

[polymère] g/100ml	$G_{\Theta}$ ( $\sigma$ )	$G_0$ ( $\sigma$ )	$\rho$
$1.028 \times 10^{-3}$	750 (4)	250.4 (1.5)	$9.31241 \times 10^{-10}$
$5.14 \times 10^{-3}$	880 (5)	850 (6)	$3.67808 \times 10^{-9}$
$8.22 \times 10^{-3}$	871 (4)	403.8 (0.8)	$3.67808 \times 10^{-9}$
$1.028 \times 10^{-2}$	793 (5)	257.6 (0.9)	$3.67808 \times 10^{-9}$
$2.57 \times 10^{-2}$	786 (8)	470.8 (0.8)	$1.4267 \times 10^{-8}$

La plus grande partie de l'erreur expérimentale vient toutefois de la détermination de la variation de l'indice de réfraction des solutions avec la concentration en polymère ( $dn/dc$ ). L'incertitude sur les points de la figure 2.40 et leur dispersion autour de la droite nous permet d'estimer une incertitude de près de 20% sur la pente calculée. Ceci se traduit par une incertitude de 40% sur la valeur de  $Kc/R_{\Theta}$  extrapolée à dilution infinie. Viennent ensuite s'ajouter les erreurs découlant des hypothèses nécessaires au développement des équations. Par exemple, pour être directement utilisables, les valeurs de  $G_{\Theta}/G_0$  et de  $dn/dc$  devraient avoir été mesurées sur des solutions pour lesquelles le potentiel chimique des petits



**Fig. 2.40.** Variations de l'indice de réfraction de solutions de PNS retenu sur XM50, en fonction de la concentration ( $dn/dc$ ). □, dans l'eau; X dans 0.1M NaCl.



**Fig. 2.41.** Résultats de diffusion de la lumière par des solutions de PNS retenu sur XM50. La réciproque des ordonnées à l'origine représente  $1/\bar{M}_m$  (équation 1.4). □, dans l'eau; X, dans 0.1 M NaCl.

électrolytes est le même (69). Nos expériences ont, quant à elles, été réalisées à concentration fixe de NaCl ajouté.

Comme c'est le cas pour le PSSS (67), les valeurs de  $Kc/R_{\Theta}$  (figure 2.41) obtenues pour le PNS100, sans addition de sel, sont toutes supérieures à celles obtenues en présence de sel. L'absence de convergence vers une valeur unique nous a obligé à calculer deux valeurs de masse moyenne. Les difficultés inhérentes à la mesure des propriétés de polyélectrolytes à faible force ionique nous font accorder une plus grande confiance à la valeur calculée pour les solutions en présence de sel. Les masses molaires trouvées à partir de la figure 2.41 et rapportées au tableau 2.13 sont révélatrices de l'extrême largeur de la distribution des masses molaires. En effet si on utilise l'estimation la plus fiable de la masse molaire moyenne en masse ( $\bar{M}_m$ ) (tableau 2.13) et la plus haute estimation de la masse moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ) (tableau 2.9), l'indice de polydispersité ( $\bar{M}_m/\bar{M}_n$ ) est voisin de 15 ! Une valeur aussi élevée est caractéristique des polymères branchés (28).

Tableau 2.13 Masses molaires moyennes en masse du PNS retenu sur la membrane XM50, telles que trouvées par diffusion de la lumière.

	Masse molaire (D)
Dans l'eau	50000
Dans 0.1 M NaCl	100000

## CHAPITRE 3

### INTERACTION PNS-CIMENT

Dans ce chapitre, nous examinerons plusieurs propriétés fonctionnelles du PNS, afin de mieux comprendre les mécanismes qui donnent au polymère son action superplastifiante. Comme nous l'avons déjà mentionné, la rhéologie et la calorimétrie sont les principaux outils qui ont servi à caractériser les interactions entre le PNS et les suspensions de ciment. D'autres types de mesures, comme celles du pouvoir dispersant et du pouvoir complexant du PNS, nous ont aidé à préciser certains aspects des mécanismes d'action.

Outre les paramètres usuels tels la finesse ou la composition chimique du ciment, plusieurs autres paramètres peuvent influencer les résultats de calorimétrie et de rhéologie. Par exemple, l'âge ou la méthode de conservation du ciment ou du superplastifiant, la méthode de mélange... La compréhension de l'influence de ces paramètres sur les résultats est certes indispensable à l'élucidation de tous les comportements observés, mais un tel exercice nous aurait probablement fait dévier de nos objectifs véritables. Nous avons donc opté pour la réalisation de séries d'expériences, concentrées sur un laps de temps aussi court que possible. Les variations dans les conditions de réalisation des manipulations (même les plus anodines) étaient minimisées. Ce type d'approche, quoiqu'il puisse nuire à la



comparaison des valeurs obtenues d'une série à l'autre, permet tout de même la comparaison des tendances observées. À la limite, les séries peuvent être comparées (en prenant certaines précautions) à travers les résultats d'une expérience "témoin".

### 3.1 Effet du contre-ion du PNS

#### 3.1.1 Calorimétrie isopéribole, (eau + PNS) + ciment

L'effet du PNS sur les courbes de calorimétrie isopéribole est évident; presque tous les PNS étudiés ont provoqué à peu près le même type de modification caractéristique. La figure 3.1 montre l'évolution de la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2, en fonction de la concentration de Na-PNS (PNS-A avec  $\text{Na}^+$  comme contre-ion); le thermogramme d'hydratation du ciment 2, sans superplastifiant, y est aussi présenté. La figure 3.1, les figures 3.2, 3.3 (sur lesquelles sont présentées les courbes d'hydratation du ciment 2 en présence de Ca-PNS et de H-PNS respectivement), et la figure 3.4 (ciment 1 + Na-PNS) sont toutes représentatives de l'effet du PNS (peu importe son contre-ion) sur ce type de ciment. Le polymère modifie considérablement la cinétique d'hydratation du ciment: non seulement le début des réactions qui suivent la période de latence (de dormance) est-il retardé, mais la séquence et l'amplitude des dégagements de chaleurs sont aussi affectées.

Notons par ailleurs que, dans cette étude, aucune attention n'a été apportée à l'attribution des pics à des réactions spécifiques. Comme l'ont montré Simard et al. (17), l'allure des courbes est très dépendante de la combinaison ciment-PNS. Ces auteurs ont souligné comment l'attribution des pics de calorimétrie isopéribole à partir de données de calorimétrie semi-adiabatique ou isotherme est hasardeuse.

Si on ne considère que la forme des courbes, seuls le DEA-PNS et le TEA-PNS se sont vraiment démarqués de la série principale de PNS testée sur les ciments 1 et 2. Des courbes calorimétriques du ciment 1 + DEA-PNS et du ciment 2 + DEA-PNS sont illustrées aux figures 3.5 et 3.6. Avec le TEA-PNS, l'effet observé est typique du triéthanolamine (2): nous avons observé une brusque augmentation de la chaleur dans les premières minutes, suivie d'un durcissement de la pâte et d'un blocage des réactions subséquentes. Par conséquent, aucune courbe calorimétrique valable n'a pu être obtenue pour le TEA-PNS.

Pour les autres M-PNS (M = contre-ion), la différence majeure entre l'effet des différents contre-ions se situe au niveau d'une translation des courbes sur l'axe du temps. La figure 3.7 (ciment 1 + Na-PNS, ciment + MEA-PNS) et la figure 3.8 (ciment 2 + Na-PNS, ciment + Ca-PNS) ne sont que des exemples de la similarité des courbes après translation sur l'abscisse. Ces exemples témoignent de l'importance prédominante de l'effet du polymère - plutôt que de celui du contre-ion - sur les réactions d'hydratation.

La durée de la période latente semble, par contre, être très affectée par la nature du contre-ion. La grande similarité des courbes nous a permis d'utiliser la valeur de temps au flux maximal de chaleur comme indication du retard des réactions. Sur les figures 3.9 et 3.10, différentes combinaisons ciment + M-PNS sont comparées à travers cette variable. Nous avons également construit, à partir des courbes calorimétriques, des graphiques à colonnes permettant de comparer les valeurs du flux maximal enregistré (figures 3.11 et 3.12) et les élévations de température après environ vingt heures d'hydratation (figures 3.13 et 3.14).

Les fractions solubles et insolubles dans l'eau du Ba-PNS ont été ajoutées au ciment 3 dans deux expériences différentes et comparées au Na-PNS (0.3g éq. Na-PNS/100g ciment). Ces valeurs n'ont pas été incluses dans les graphiques à colonnes puisque le ciment et les conditions expérimentales ont été modifiés pour ces expériences. Les paramètres tirés des courbes calorimétriques sont rapportés au tableau 3.1. Les changements apportés aux courbes par le Ba-PNS (soluble ou insoluble) sont voisins de ceux observés pour le Mg-PNS: la période de latence est plus grande qu'en présence de Na-PNS et le pic calorimétrique est moins intense. Notons qu'un chromatogramme de la fraction soluble du Ba-PNS (non-illustré) a montré qu'elle contenait en majorité des oligomères. Notons également que la fraction insoluble du Ba-PNS est soluble en milieu basique.

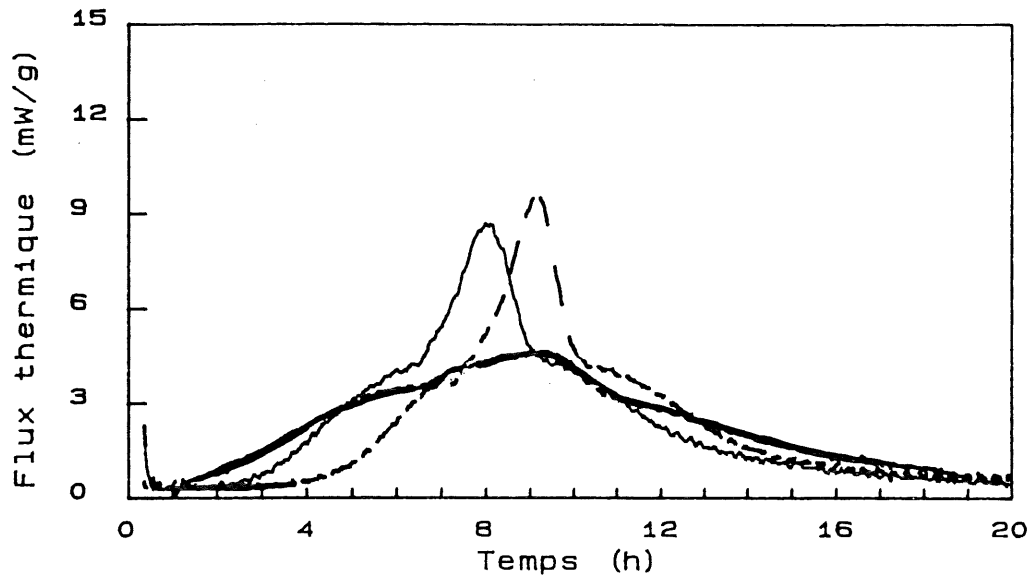


Fig. 3.1 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A.  
 - 0.50 % Na-PNS; -- 0.75 % Na-PNS; — 0 % PNS.

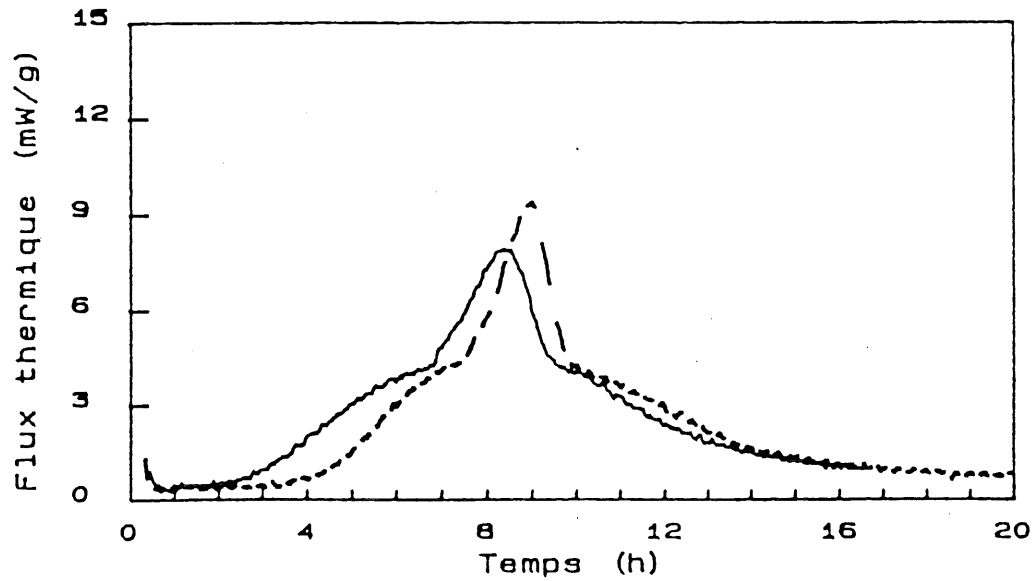


Fig. 3.2 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A.  
 - 0.50 % Ca-PNS (éq. Na-PNS/ciment); -- 0.75 % Ca-PNS (éq. Na-PNS/ciment).

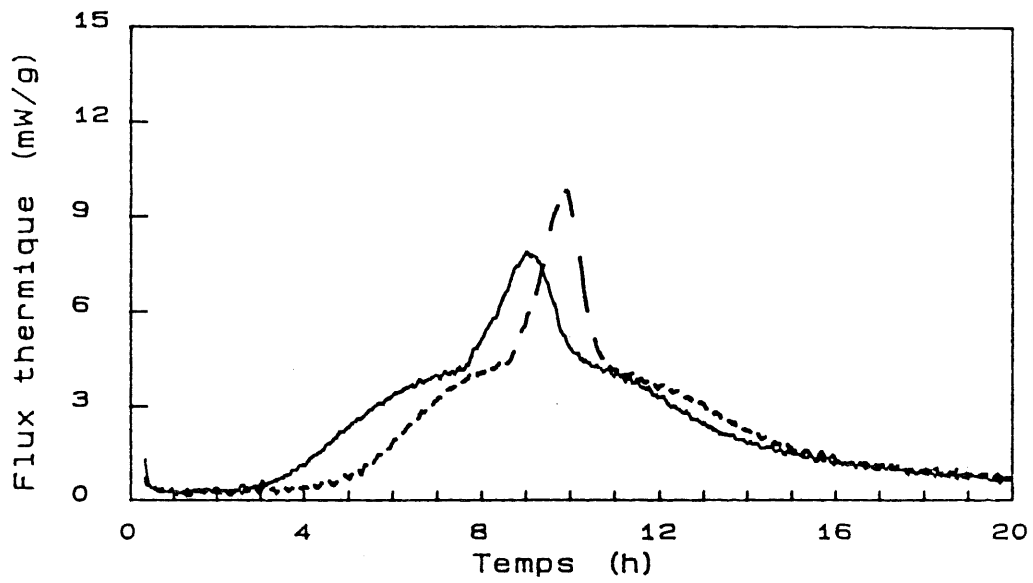


Fig. 3.3 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A.  
 - 0.50 % H-PNS (éq. Na-PNS/ciment); -- 0.75 % H-PNS (éq. Na-PNS/ciment).

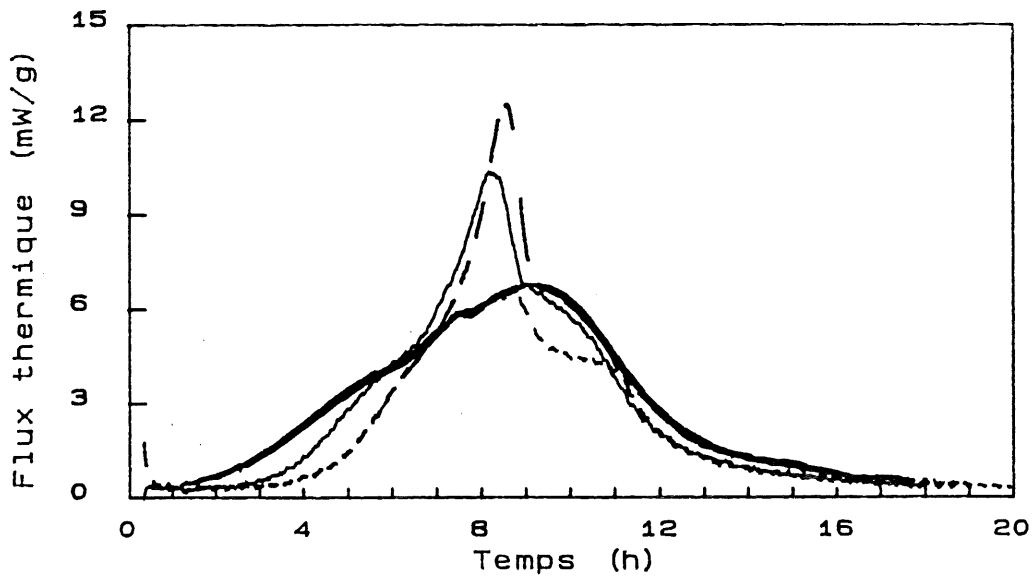


Fig. 3.4 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 1 + PNS-A.  
 - 0.50 % Na-PNS; -- 0.75 % Na-PNS; — 0 % PNS.

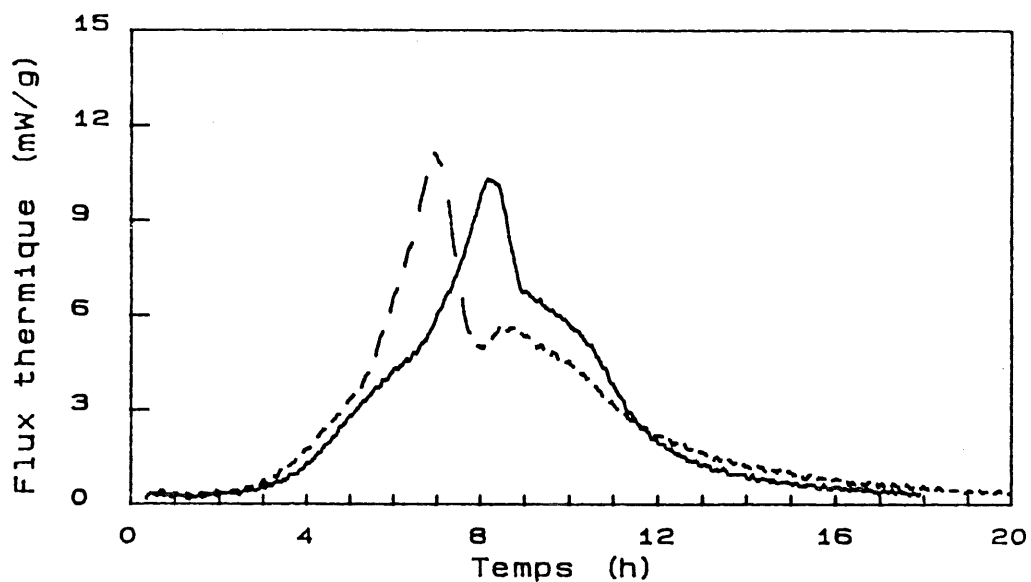


Fig. 3.5 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 1 + PNS-A.  
 - 0.50 % Na-PNS; -- 0.50 % DEA-PNS (éq. Na-PNS/ciment).

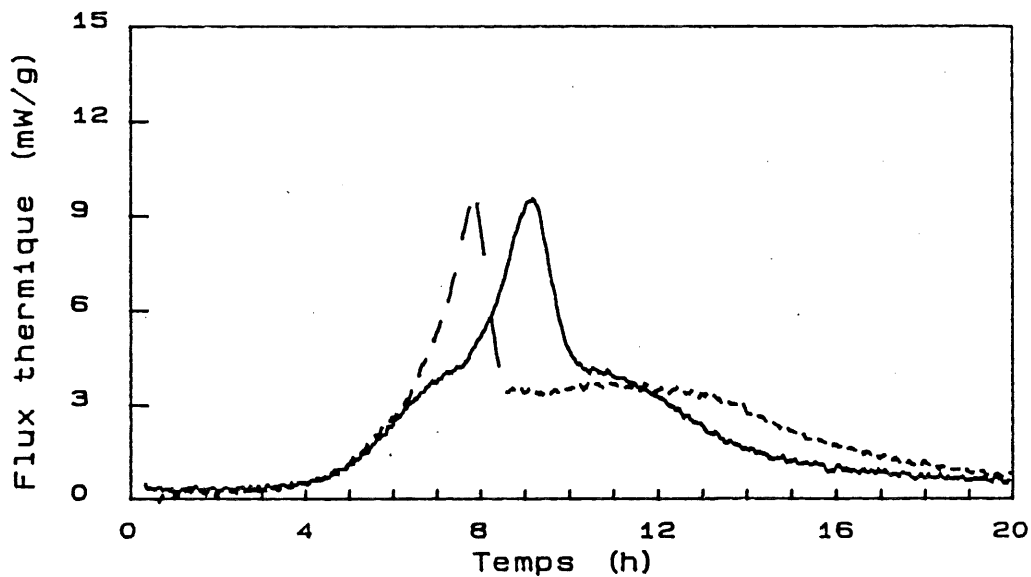


Fig. 3.6 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A.  
 - 0.75 % Na-PNS; -- 0.75 % DEA-PNS (éq. Na-PNS/ciment).

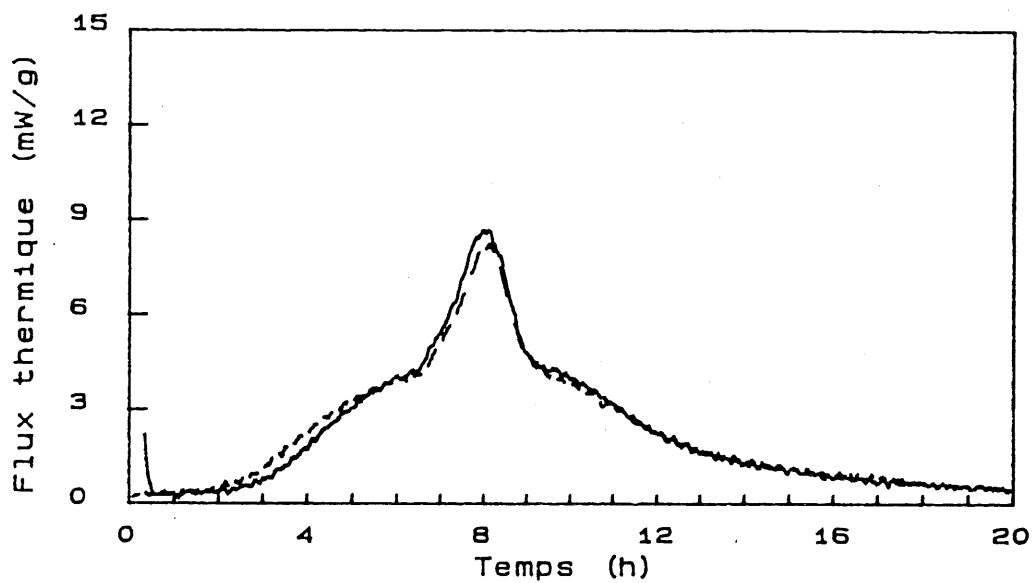


Fig. 3.7 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. — 0.50 % Na-PNS; -- 0.50 % MEA-PNS (éq. Na-PNS/ciment) (1.2 h soustraites de l'axe des x).

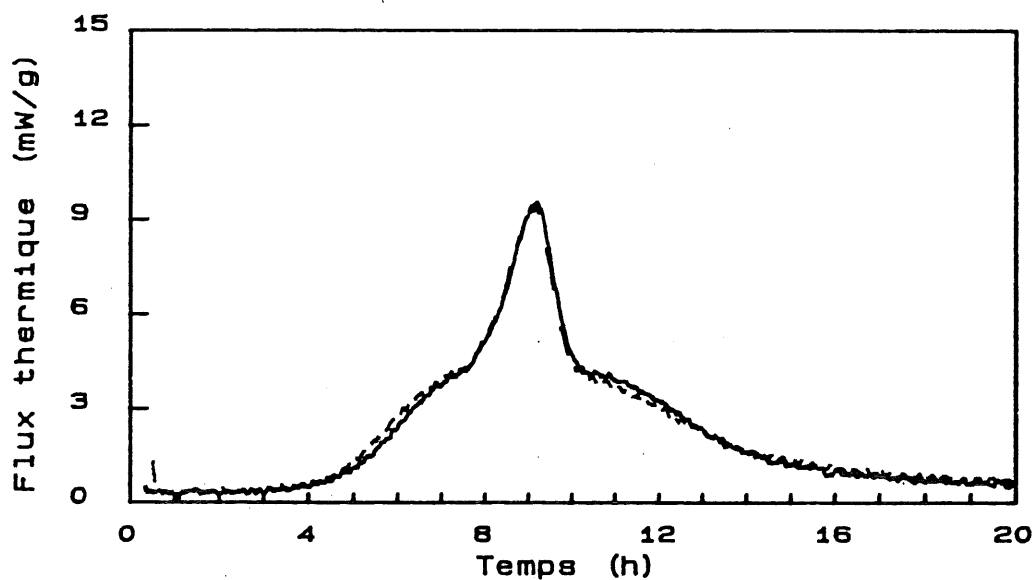
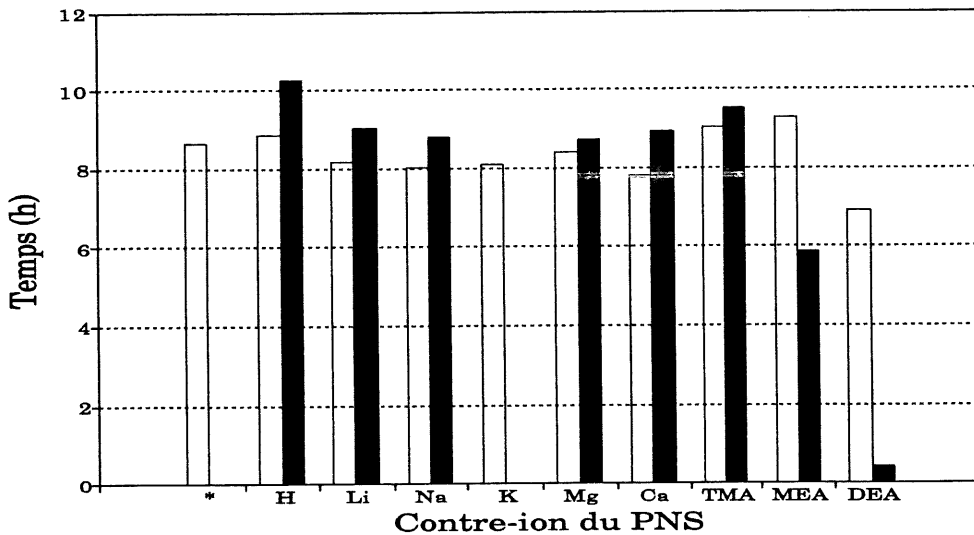
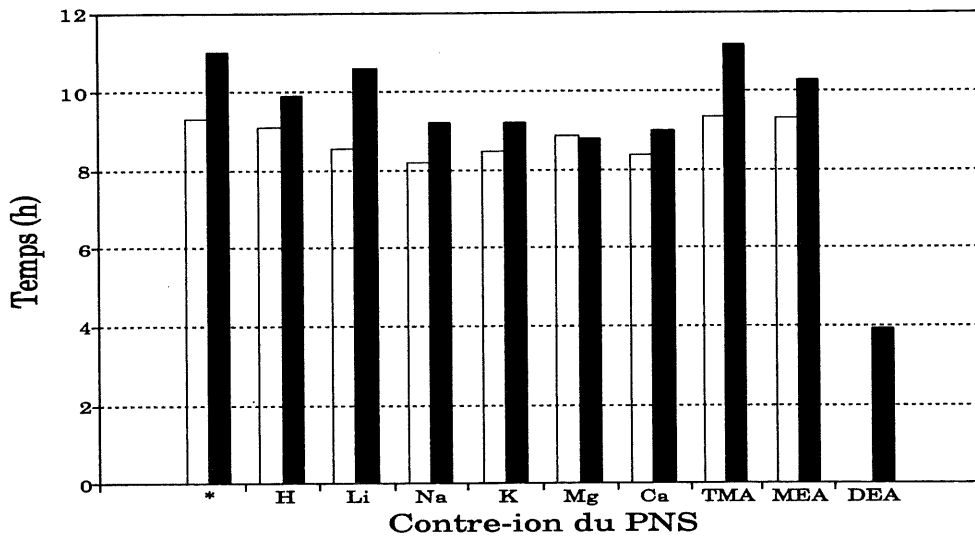


Fig. 3.8 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + PNS-A. — 0.75 % Na-PNS; -- 0.75 % Ca-PNS (éq. Na-PNS/ciment) (0.17 h additionnée sur l'axe des x).

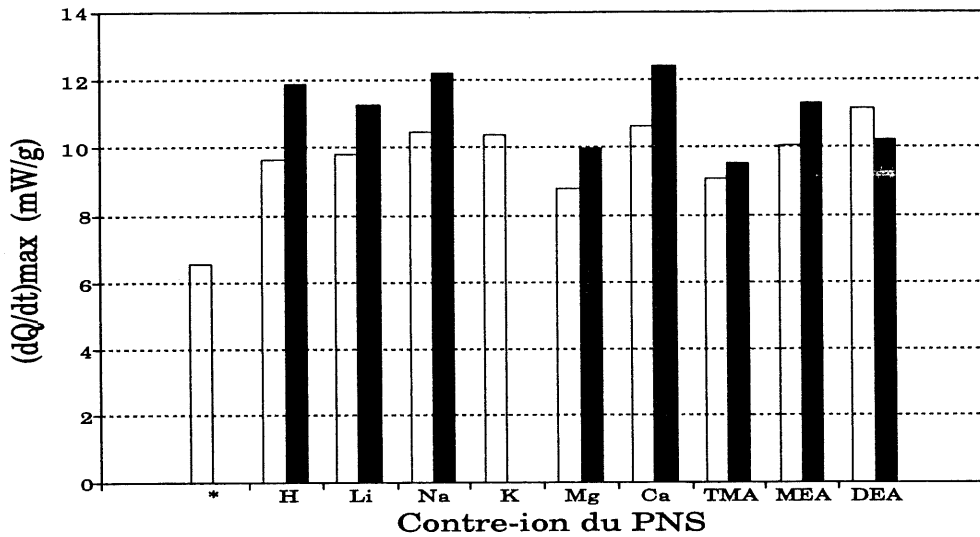


**Fig. 3.9** Temps au flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 1 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (éq. Na-PNS/ciment). \* Sans PNS.

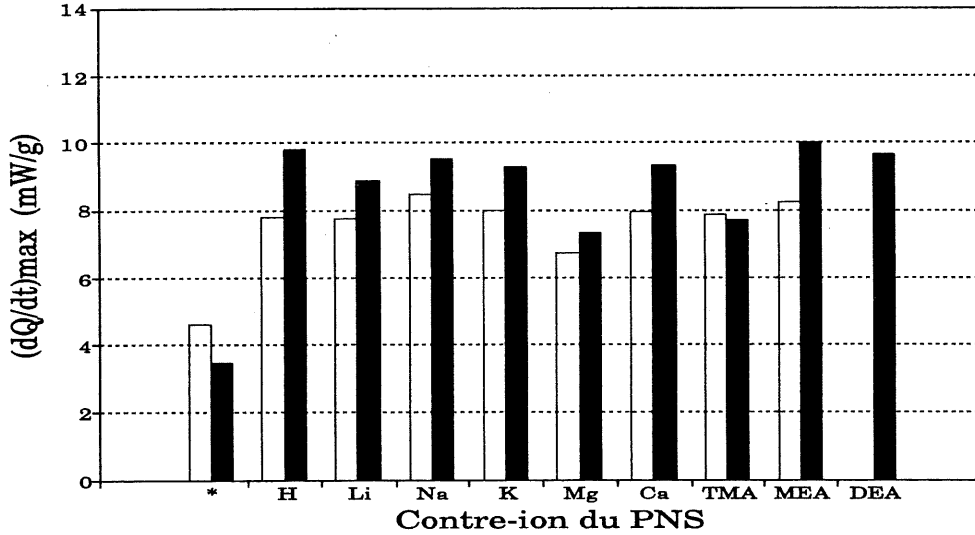


**Fig. 3.10** Temps au flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 2 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ (0.75 % éq. Na-PNS/ciment). \* Sans PNS: □ E/C = 0.35; ■ E/C = 0.50.

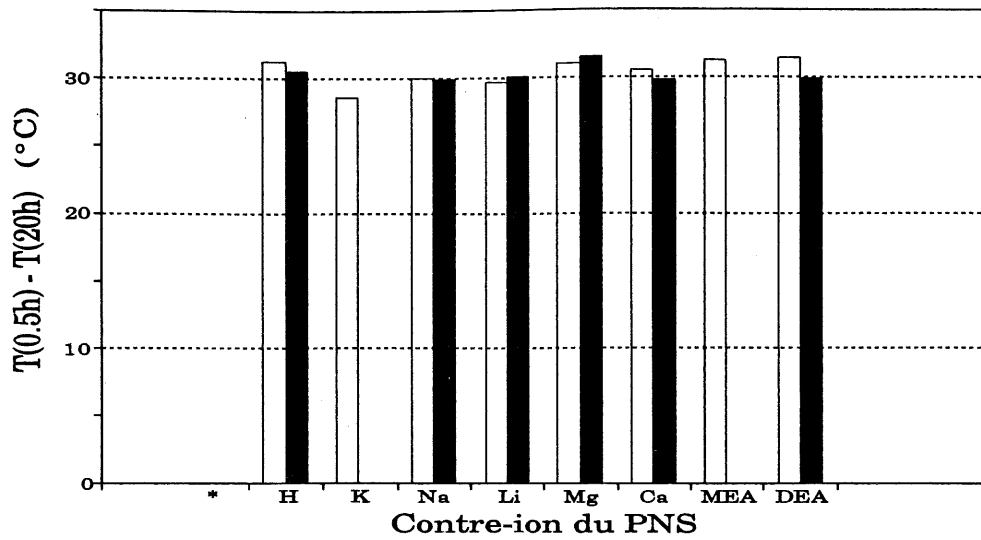




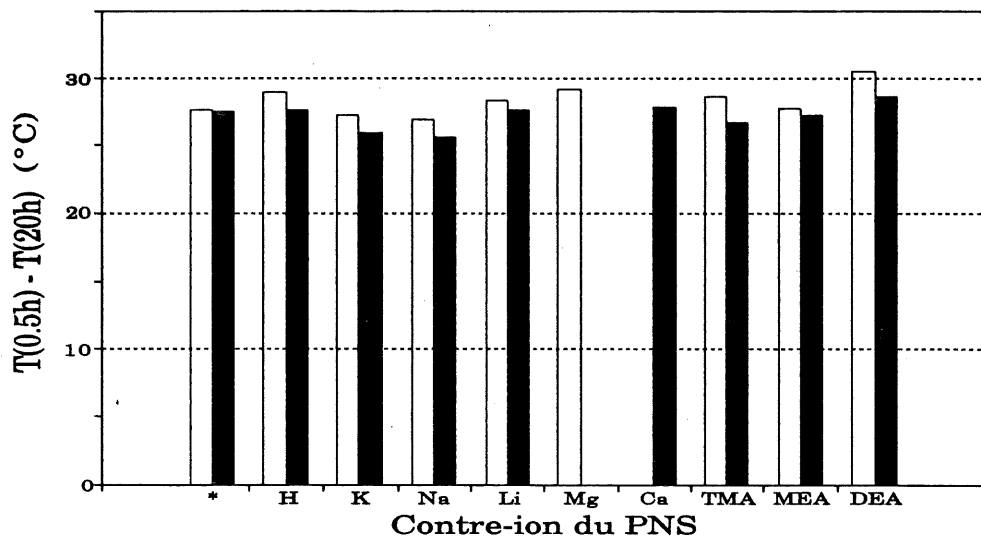
**Fig. 3.11** Flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 1 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (ég. Na-PNS/ciment); ■ (0.75 % ég. Na-PNS/ciment). \* Sans PNS.



**Fig. 3.12** Flux maximum de chaleur lors de l'hydratation du ciment 2 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (ég. Na-PNS/ciment); ■ (0.75 % ég. Na-PNS/ciment). \* Sans PNS: □ E/C = 0.35; ■ E/C = 0.50.



**Fig. 3.13** Élévation de température lors de l'hydratation du ciment 1 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (ég. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (ég. Na-PNS/ciment).



**Fig. 3.14** Élévation de température lors de l'hydratation du ciment 2 + M-PNS (M = contre-ion), E/C = 0.35. □ 0.5 % (ég. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (ég. Na-PNS/ciment). \* Sans PNS: □ E/C = 0.35; ■ E/C = 0.50.

### 3.1.2 Rhéologie, (eau + PNS) + ciment

L'étude de l'effet des contre-ions sur la rhéologie des pâtes de ciment a été faite en utilisant différentes méthodes de mesure des propriétés rhéologiques du mélange. Nous avons comparé les résultats obtenus avec l'appareil Brookfield, à deux vitesses de rotation de la sonde viscosimétrique (0.3 rpm et 6 rpm), aux résultats obtenus en écoulement libre et à ceux obtenus par étalement de la pâte. Chacune des quatre sources de résultats étant censée refléter le comportement rhéologique de la pâte dans un domaine de taux de cisaillement particulier.

Tableau 3.1 Valeurs caractéristiques tirées des courbes de chaleur d'hydratation du ciment 3 + Na-PNS, Ba-PNS insoluble, Ba-PNS soluble (0.3g éq. Na-PNS).

M-PNS	Flux maximal (mW/g)	Temps au flux maximal (h:min)	$\Delta T$ (0.5h à 20h) (°C)
nil	6.89	8:50	29.8
Na-PNS	10.45	7:51	25.2
Ba-PNS insoluble	9.15	8:34	?
Ba-PNS soluble	7.86	8:45	?

Note: [PNS]= 0.3 g éq. Na-PNS/100 g ciment; 300g ciment par essai.

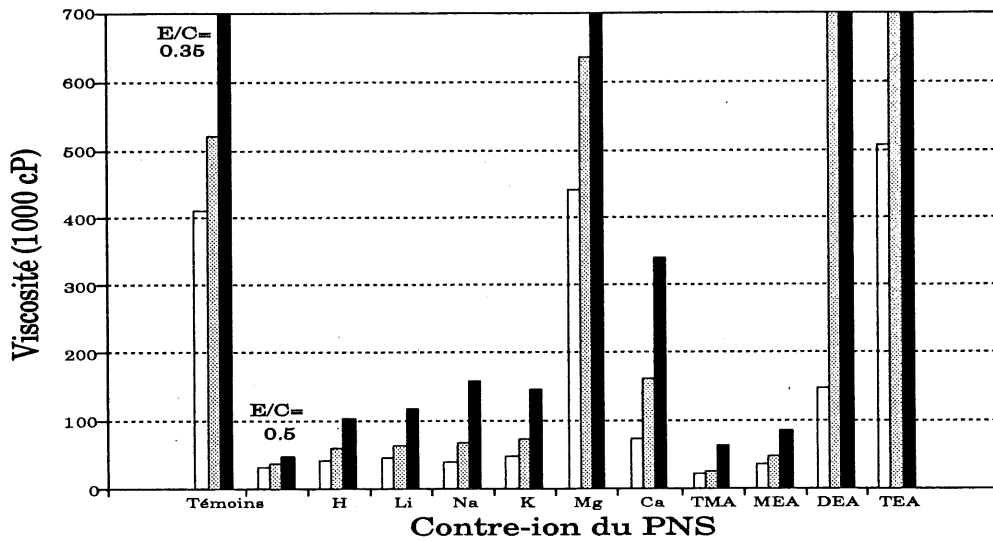


Fig. 3.15. Viscosité (0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 10 min; ▨ 60 min; ■ 110 min.

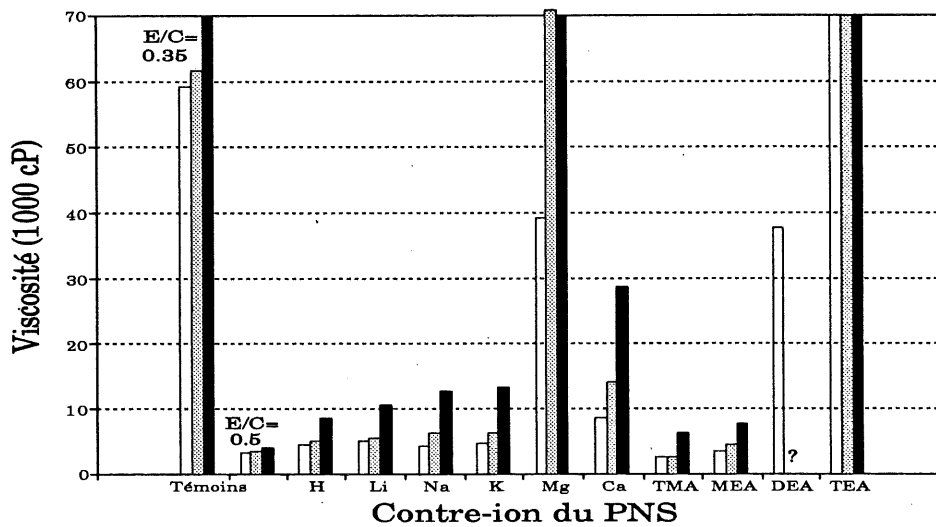
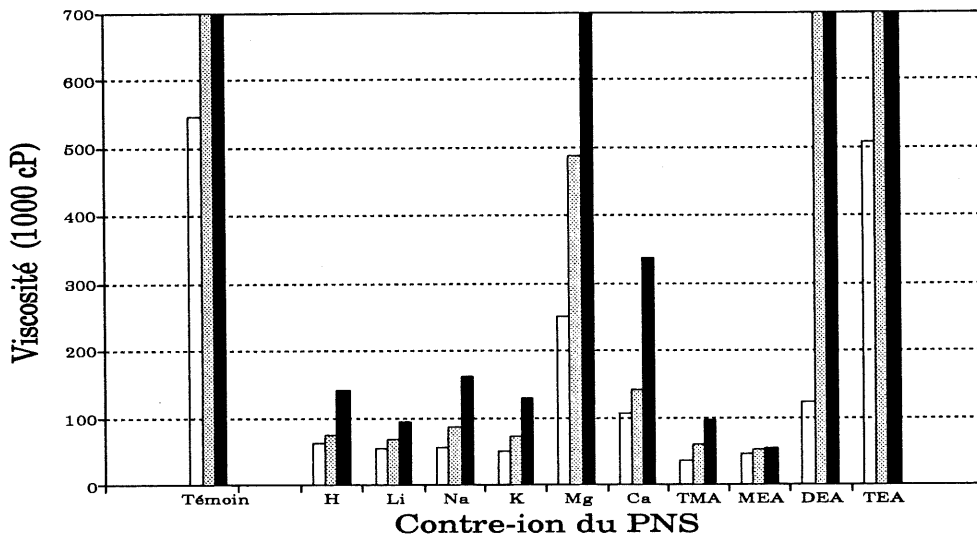


Fig. 3.16. Viscosité (6.0 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 20 min; ▨ 60 min; ■ 110 min.



**Fig. 3.17.** Viscosité (0.3 RPM) de suspensions de ciment 1 ( $E/C = 0.35$ ). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Le témoin ne contient pas de PNS. □ 10 min; ▨ 60 min; ■ 110 min.

Les figures 3.15 et 3.16 illustrent très bien le comportement viscoplastique "fluidifiant" des pâtes de ciment, avec ou sans superplastifiant. La viscosité apparente chute d'un facteur dix lorsque la vitesse de rotation de la sonde passe de 0.3 rpm à 6 rpm. Ce comportement est celui attendu pour les suspensions concentrées (73). Papo (74) donne une description détaillée du comportement rhéologique des suspensions de ciment.

L'ampleur du comportement viscoplastique n'a pas varié en fonction du contre-ion: les tendances observées avec le viscosimètre Brookfield à 6 rpm sont les mêmes que celles observées à 0.3 rpm. Mis à part quelques détails, ces tendances sont les mêmes pour le ciment 1 (figure 3.17) que pour le ciment 2 (figure 3.15).

La viscosité des suspensions de  $E/C = 0.35$  contenant 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment) est du même ordre de grandeur que celle d'une suspension témoin préparée avec un rapport  $E/C$  de 0.5 sans PNS. En général, les M-PNS dont le contre-ion (M) est un alcalin (monovalents inorganiques) ont tous un effet semblable sur la viscosité des suspensions étudiées. Les contre-ions alcalino-terreux (divalents inorganiques) et les contre-ions organiques ont tous un effet particulier sur l'efficacité du PNS; soit sur la fluidité initiale, soit sur la perte de fluidité en fonction du temps.

Le Ca-PNS se démarque très bien des M-PNS pour lesquels M est un alcalin: la viscosité initiale de la pâte préparée avec le Ca-PNS est légèrement plus élevée et, surtout, la perte de fluidité en fonction du temps est plus importante. Toutes les lectures de viscosité de la pâte de ciment + Mg-PNS ont été particulièrement élevées. Pourtant, au début de la préparation du mélange, le Mg-PNS ne s'est que très peu démarqué des autres M-PNS mais, comme le montrent nos résultats, la fluidification de la pâte s'est montrée très éphémère. La fluidification par la fraction soluble du Ba-PNS a été presque nulle alors que la fluidification par la fraction insoluble a été supérieure à celle du Na-PNS. Puisque les oligomères sont

en plus faible proportion dans la fraction soluble du Ba-PNS, ces derniers résultats pourraient davantage refléter un effet de masse molaire qu'un effet de contre-ion (voir section 3.2). Avec les résultats du Ca-PNS, ils permettent néanmoins de vérifier que les comportements observés avec le Mg-PNS ne sont pas l'attribut des PNS à contre-ion divalents.

Le TMA-PNS et le MEA-PNS donnent des mélanges toujours plus fluides que les autres. Dans le cas du ciment 1, le MEA-PNS permet d'ailleurs un meilleur maintien de la fluidité de la suspension. Le DEA-PNS et le TEA-PNS continuent de se démarquer, comme nous l'avions remarqué en calorimétrie isopéribole. L'effet de ces contre-ions semble dominer sur l'effet du PNS lui-même.

Tableau 3.2 Aire d'étalement de suspensions de ciment 3 + Na-PNS, Ba-PNS insoluble et Ba-PNS soluble (0.3g éq. Na-PNS/100g ciment).

	10 min	30 min	40 min	60 min
Na-PNS	43 cm <sup>2</sup>	21 cm <sup>2</sup>	12 cm <sup>2</sup>	5.9 cm <sup>2</sup>
Ba-PNS insoluble	61 cm <sup>2</sup>	34 cm <sup>2</sup>	22 cm <sup>2</sup>	9.8 cm <sup>2</sup>
Ba-PNS soluble	15 cm <sup>2</sup>	9.0 cm <sup>2</sup>	7.4 cm <sup>2</sup>	5.2 cm <sup>2</sup>

En présence de PNS, la viscosité des suspensions de ciment 1 est toujours supérieure à celle des suspension de ciment 2. Cela est visible sur les les figures 3.15 et 3.17, mais est plus apparent sur les graphiques de temps d'écoulement des figures 3.18 et 3.19. Ces deux graphiques à colonnes n'apportent cependant pas de nouvelles informations, si ce n'est qu'avec le ciment 1, l'effet du TMA-PNS se démarque de celui du MEA-PNS. L'avantage de la mesure du temps d'écoulement pourrait résider dans le fait que, pour un domaine de viscosité défini, la mesure est très sensible à l'évolution de la viscosité sur de très petites périodes ( $\approx 2$  min). Le domaine de viscosité accessible est cependant trop étroit pour rendre attrayante cette version à échelle réduite de la méthode ASTM C939-81.

Les démarcations entre les contre-ions sont peu évidentes à partir des résultats d'étalement (figure 3.20 et figure 3.21). Il faut remarquer, par contre, que ces graphiques représentent mal l'évolution temporelle de la viscosité. Des différences plus évidentes auraient probablement pu être décelées si des mesures supplémentaires avaient été prises entre 5.5 min et 120 min. Le DEA-PNS et le TEA-PNS se démarquent tout de même très bien; le Ca-PNS et le Mg-PNS également. Par contre, ces deux derniers M-PNS ne se démarquent pas aussi bien, l'un par rapport à l'autre, que nous l'avions observé à l'aide des autres méthodes. Il est difficile de dire, à partir de ces simples résultats, s'il s'agit d'une question de sensibilité ou si les différences observées à plus haut taux de cisaillement (viscosité et écoulement) ne se manifestent plus à très faible taux de cisaillement (étalement).



La comparaison du graphique de la figure 3.22 à celui de la figure 3.15 permet de constater l'effet de la concentration de PNS sur la viscosité des suspensions. Les figures 3.23 et 3.24 mettent plus en évidence les effets de concentration du PNS sur la viscosité des suspensions pour les divers contre-ions étudiés. À plus haute concentration, on observe en général une atténuation des différences entre les contre-ions. Le Mg, le DEA et le TEA font exception à cette règle, ceci confirme donc la particularité de ces contre-ions. Le TEA-PNS se démarque d'autant plus qu'une augmentation de sa concentration a provoqué une augmentation de la viscosité de la suspension. Ceci confirme la prédominance de l'effet accélérateur du TEA sur l'effet fluidifiant du PNS. Cela permet également de noter que l'action fluidifiante du PNS peut être entravée par différents mécanismes. Il devient par exemple évident que le  $Mg^{2+}$  et le TEA ne nuisent pas à l'action superplastifiante du PNS à travers le même mécanisme.

Sur les graphiques d'étalement initial et final (figures 3.25 et 3.26), on observe que, alors que le Ca-PNS ne se démarque initialement que très peu du Na-PNS, la différence entre l'effet de ces M-PNS est très marquée après 120 min, particulièrement à 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). C'est ce type d'observations, combiné à l'intérêt pratique que représente le maintien de la fluidité, qui nous a poussé à représenter ces données sous la forme de "perte de viscosité" (figure 3.27 et figure 3.28), de "gain de temps d'écoulement" (figure 3.29) et de "perte d'étalement" (figure 3.30). On remarque sur ces figures certains faits qui, même s'ils pouvaient

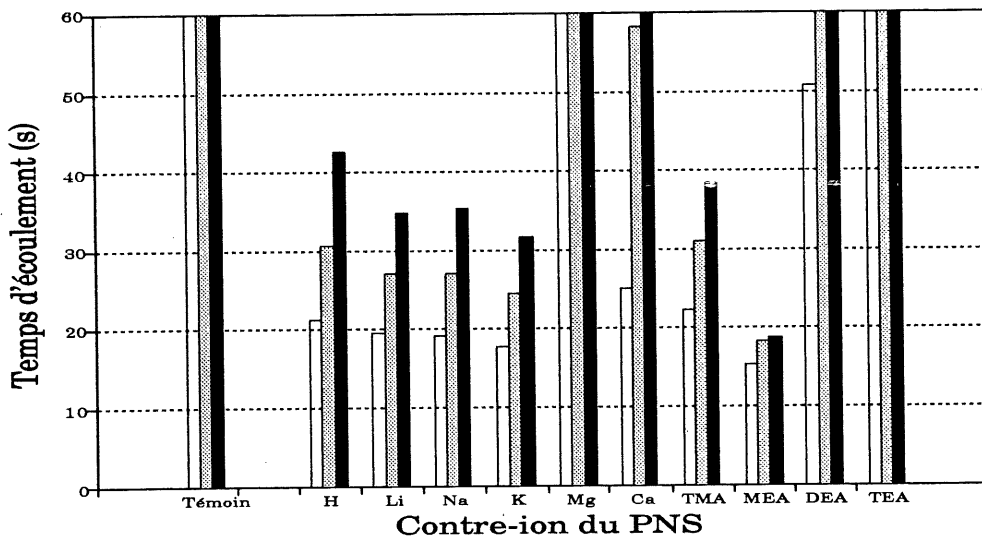


Fig. 3.18. Temps d'écoulement, dans un cône de Marsh modifié, de suspensions de ciment 1 (E/C= 0.35). 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 7 min; ▨ 30 min; ■ 50 min.

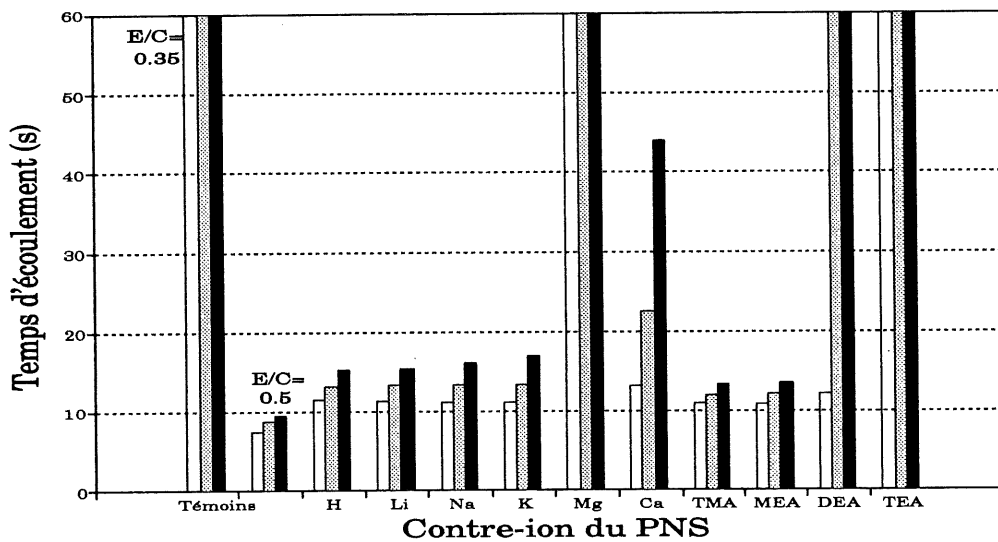
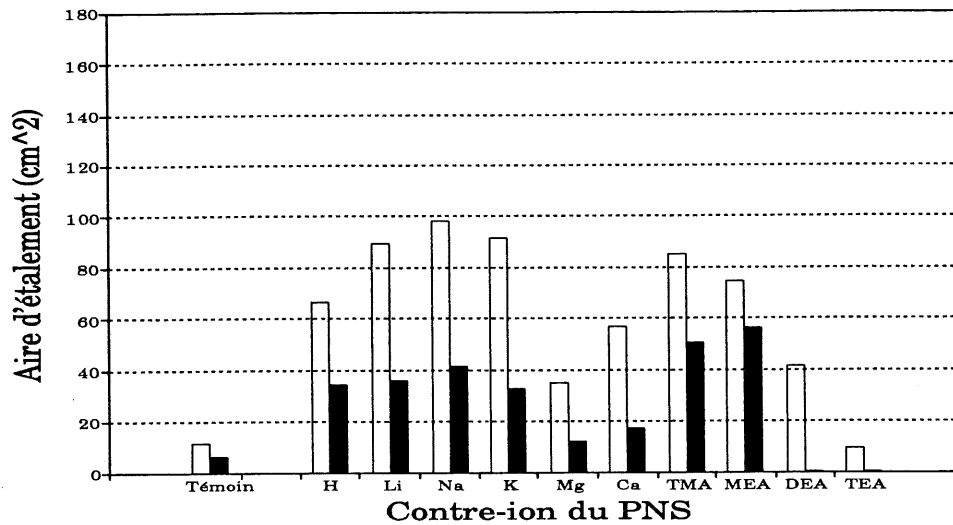
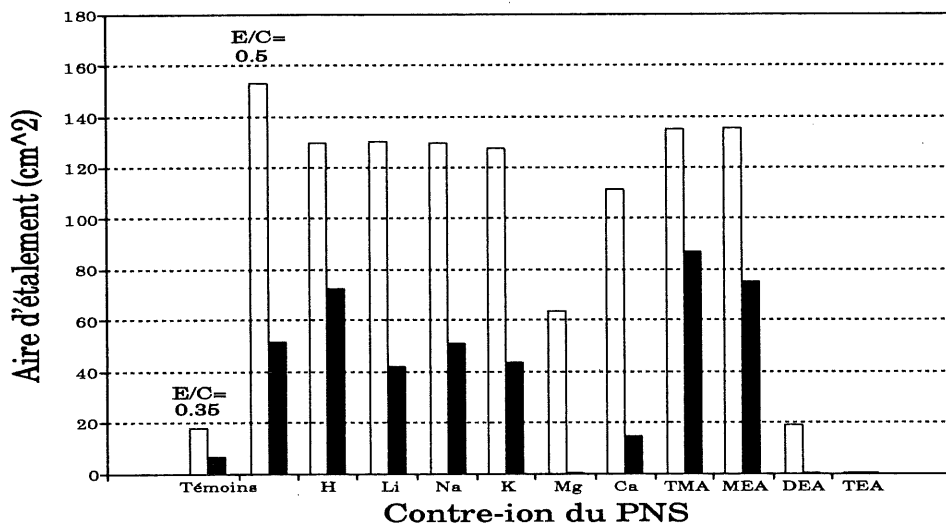


Fig. 3.19. Temps d'écoulement, dans un cône de Marsh modifié, de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 7 min; ▨ 30 min; ■ 50 min.

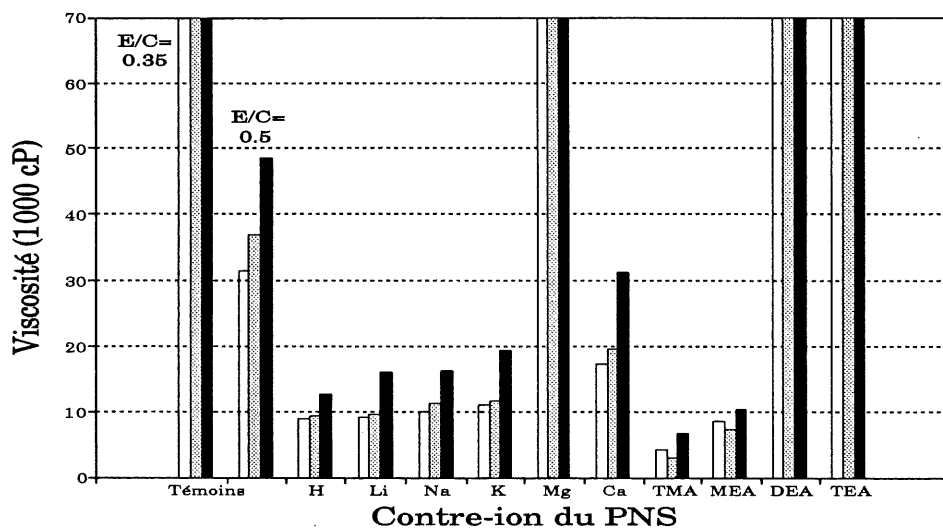


**Fig. 3.20.** Étalement de la pâte de ciment 1 ("mini-slump") (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Le témoin ne contient pas de PNS. □ 5.5 min; ■ 120 min.

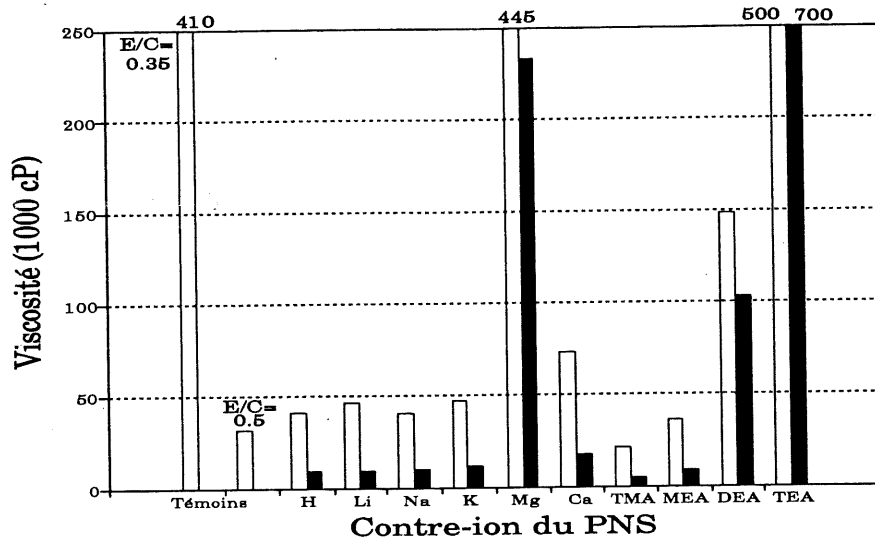


**Fig. 3.21.** Étalement de la pâte de ciment 2 ("mini-slump") (E/C= 0.35). 0.50 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 5.5 min; ■ 120 min.

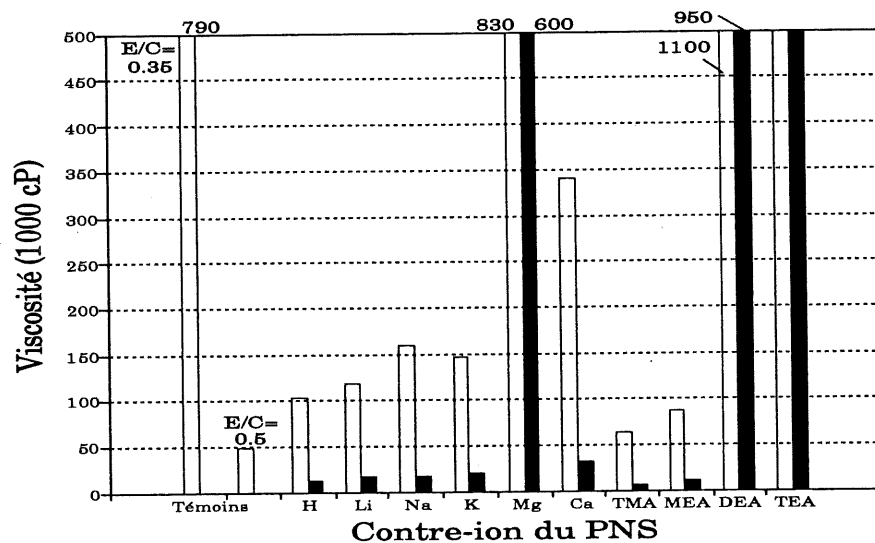
être prévisibles, n'étaient, jusqu'à maintenant, pas mis en évidence. Par exemple, il apparaît clairement que la maintien de la fluidité est extrêmement dépendant de la concentration. Sur la figure 3.27, on constate avec surprise que le Na-PNS (0.5%) se démarque des autres M-PNS avec contre-ions alcalins. Afin de vérifier cette observation, les résultats obtenus avec le ciment 1 ont également été présentés (figure 3.28). Avec ce ciment, l'effet est moins évident, il est de l'ordre de l'erreur expérimentale. Sur les graphiques d'écoulement et d'étalement cette démarcation du Na-PNS n'est pas observée.



**Fig. 3.22.** Viscosité (0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). 0.75 % (éq. Na-PNS/ciment). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 10 min; ▨ 60 min; ■ 110 min.



**Fig. 3.23.** Viscosité initiale (10 min, 0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C=0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (ég. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 %



**Fig. 3.24.** Viscosité finale (110 min, 0.3 RPM) de suspensions de ciment 2 (E/C=0.35). 0.50 % . Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (ég. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 %

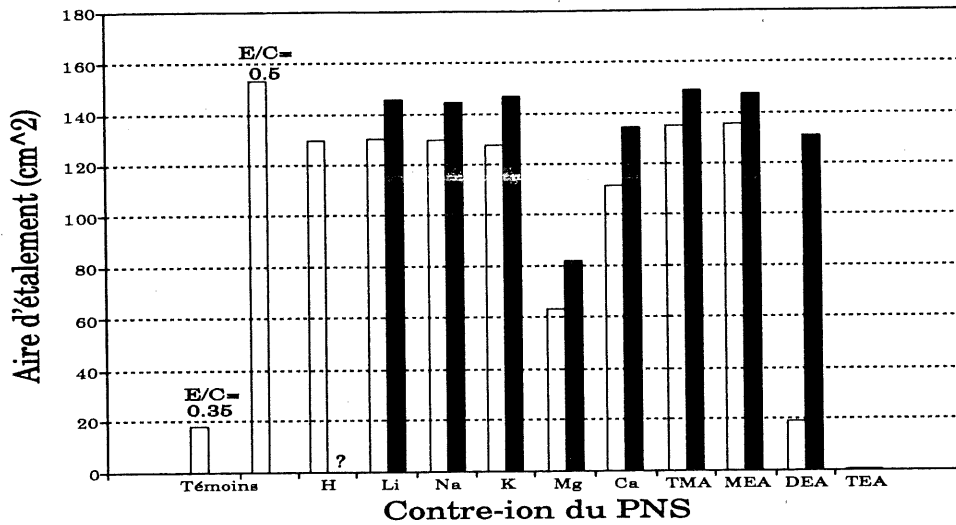


Fig. 3.25. Étalement initial (5.5 min) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 %

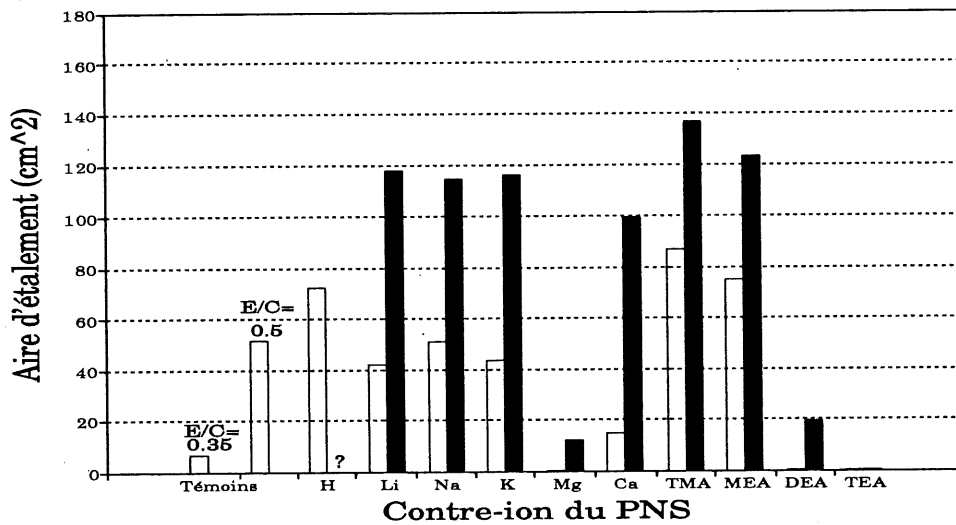
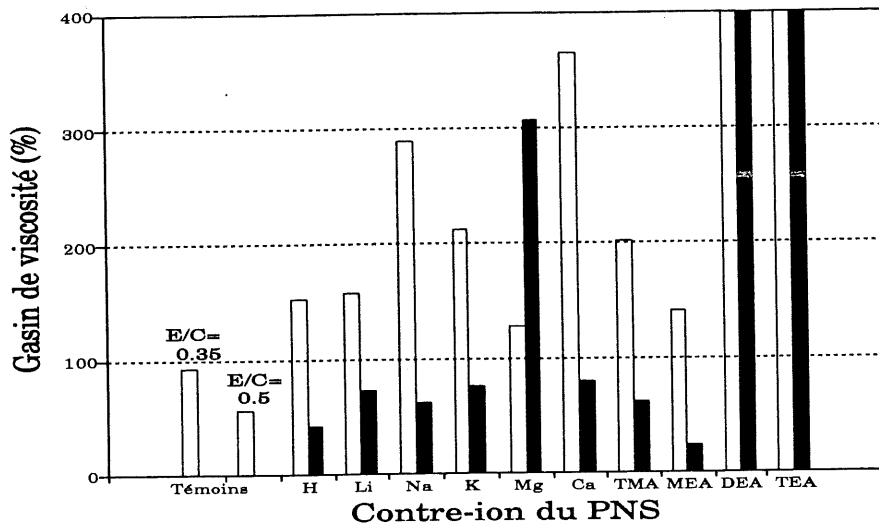
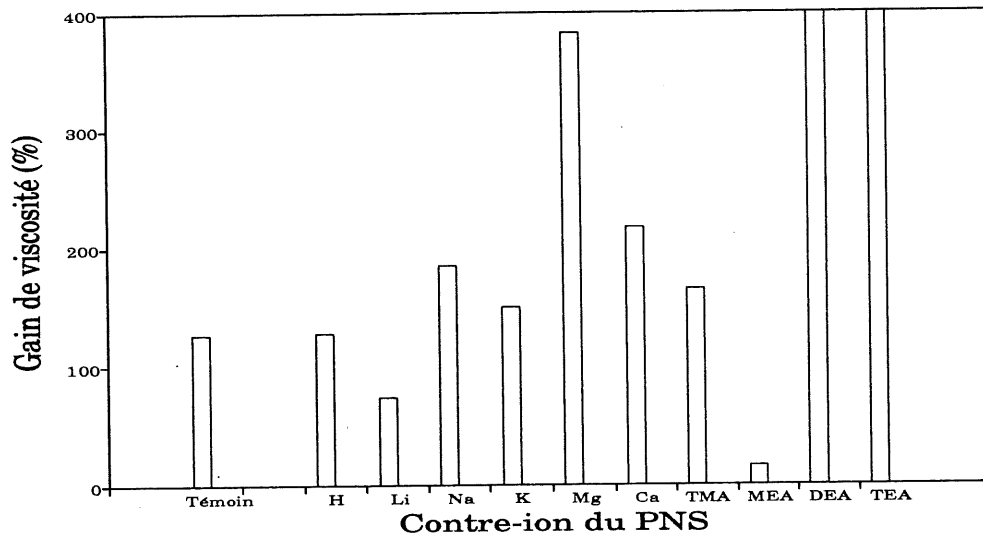


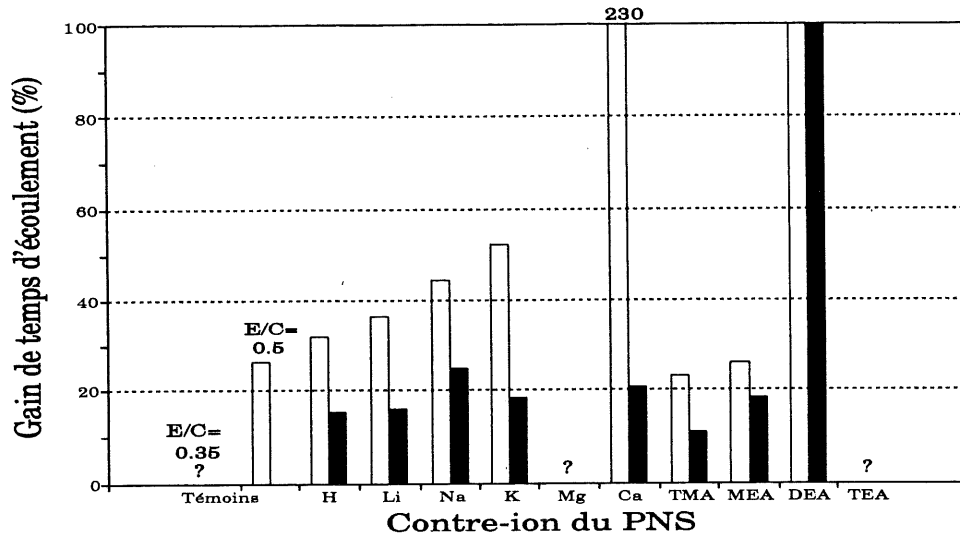
Fig. 3.26. Étalement final (120 min) de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 %



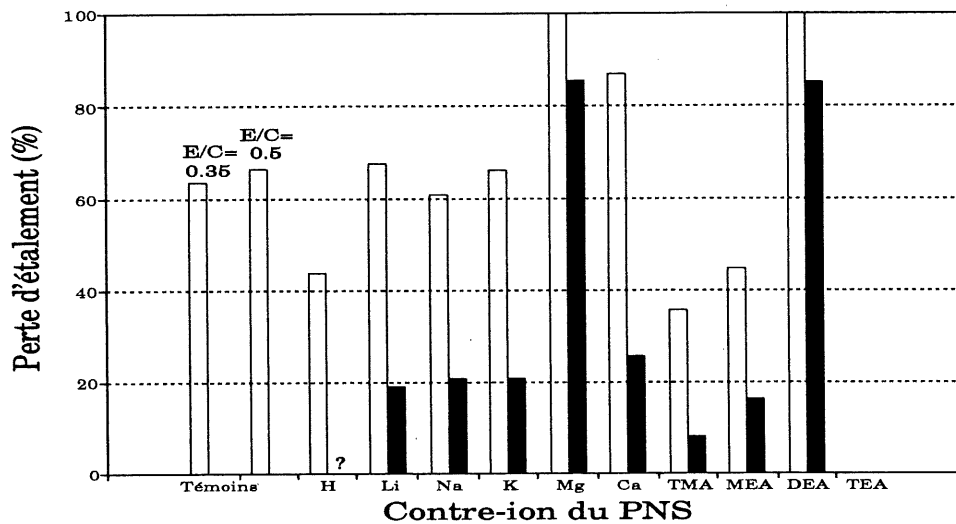
**Fig. 3.27.** Gain de viscosité de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35) entre 10 et 110 min. Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 %



**Fig. 3.28.** Gain de viscosité de suspensions de ciment 1 (E/C= 0.35) entre 10 et 110 min. Le témoin ne contient pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment).



**Fig. 3.29.** Augmentation du temps d'écoulement (mesuré à 7 et 50 min), dans un cône de Marsh modifié, de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35). Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (? = valeur inconnue).



**Fig. 3.30.** Perte d'étalement de suspensions de ciment 2 (E/C= 0.35) entre 5.5 min et 120 min. Les témoins ne contiennent pas de PNS. □ 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment); ■ 0.75 % (? = valeur inconnue).



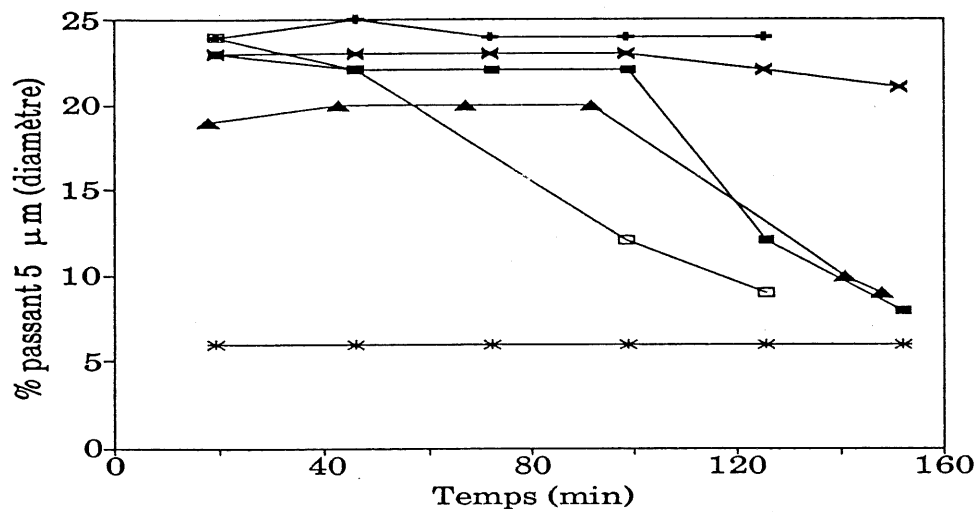
### 3.1.3 Sédimentométrie , (eau + PNS) + ciment

Les expériences de sédimentométrie ont été exécutées afin d'évaluer le pouvoir dispersant des M-PNS. La capacité d'un superplastifiant à disperser un ciment pourrait être reliée à sa capacité à fluidifier une suspension concentrée. Dans une première série de mesures, nous avons comparé l'efficacité dispersante du Na-PNS, du Ca-PNS et du Mg-PNS. Les résultats sont présentés à la figure 3.31. Ce graphique montre clairement que le Mg-PNS n'est pas du tout dispersant. La courbe obtenue dans ce cas est la même que celle obtenue sans ajout de dispersant (résultat non-montré). Nous avons observé la formation rapide d'une colonne d'eau presque claire, reposant sur un lit de ciment. Il est à noter que la couleur de cette suspension était beaucoup plus voisine de celle d'une solution témoin de ciment sans PNS, que de celle d'une solution avec PNS, avec ou sans ciment.

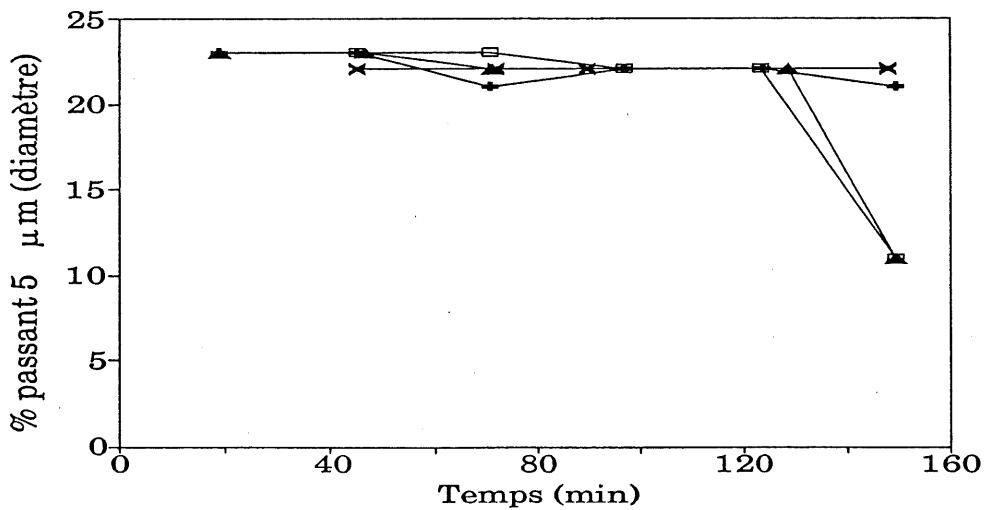
La figure 3.31 semble montrer une différence de comportement entre le Na-PNS et le Ca-PNS. Ce dernier serait légèrement moins efficace comme dispersant que le Na-PNS. Ceci concorde avec les données rhéologiques mais cette différence s'est toutefois montrée ponctuelle. La faible reproductibilité des résultats montre d'ailleurs à quel point la méthode, telle qu'utilisée, est sensible aux conditions de préparation des échantillons. L'intérêt d'une telle mesure de pouvoir dispersant a tout de même justifié la réalisation d'une deuxième série de mesures, cette fois sur l'ensemble des M-PNS étudiés en rhéologie jusqu'à maintenant (sauf le Ba-PNS).

La figure 3.32 présente les courbes présentant un intérêt particulier. Les résultats des expériences réalisées avec le H-PNS, le Na-PNS, le K-PNS, le TMA-PNS, le MEA-PNS sont les mêmes que ceux montrés pour le DEA-PNS et le TEA-PNS. Il est particulièrement intéressant de noter que le comportement du DEA-PNS et celui du TEA-PNS sont identiques à ceux des autres contre-ions monovalents (organiques ou inorganiques). Nonobstant l'effet drastique que ces contre-ions (DEA et TEA) ont sur les réactions d'hydratation du ciment, le PNS garde toujours ses propriétés dispersantes. Dans cette série d'expériences, les résultats obtenus avec le Ca-PNS ont été comparables à ceux obtenus avec le Li-PNS. La marge d'incertitude approximative tirée de la figure précédente (figure 3.31) nous empêche de conclure que le Ca-PNS est moins bon dispersant que les autres M-PNS. Seul le Mg-PNS se démarque vraiment.

Nous avons conduit une troisième série d'expériences, qui, cette fois-ci, montre la l'effet de la concentration de PNS sur sa capacité à disperser le ciment. Ces expériences ont été réalisées avec le ciment 2 (les précédentes avaient été réalisées avec le ciment 1). Les résultats du Li-PNS et du Ca-PNS sont présentés aux figures 3.33 et 3.34 respectivement. Fait à noter, les concentrations nécessaires à l'obtention d'une dispersion stable pendant près de deux heures sont considérablement inférieures à celles utilisées pour les expériences avec le ciment 1. Rappelons qu'une année sépare l'utilisation du ciment 1 de celle du ciment 2.



**Fig. 3.31.** Effet du contre-ion du PNS sur sa capacité à disperser le ciment 1. Série 1: 7.31 % (éq. Na-PNS/ciment). ▲, +, × : Na-PNS; □, ■ : Ca-PNS; \* Mg-PNS.



**Fig. 3.32.** Effet du contre-ion du PNS sur sa capacité à disperser le ciment 1. Série 2: 7.31 % (éq. Na-PNS/ciment). ▲ Li-PNS; □ Ca-PNS; + DEA-PNS; × TEA-PNS.

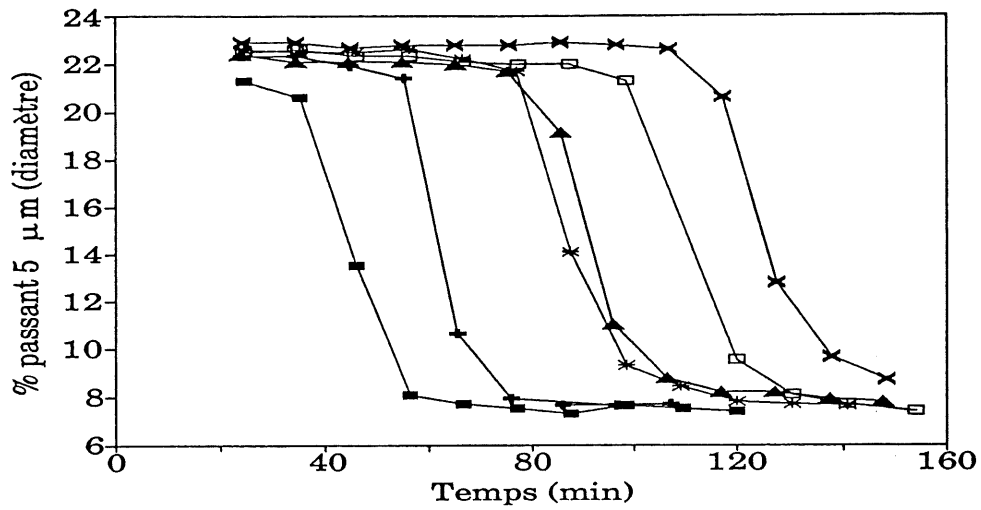


Fig. 3.33. Dispersion du ciment 2 par le Li-PNS pour différentes concentrations de Li-PNS: ■ 0.330 % (éq. Na-PNS/ciment); + 3.74 %; \* 3.96 %; ▲ 4.40 %; □ 4.84 %; × 5.28 %

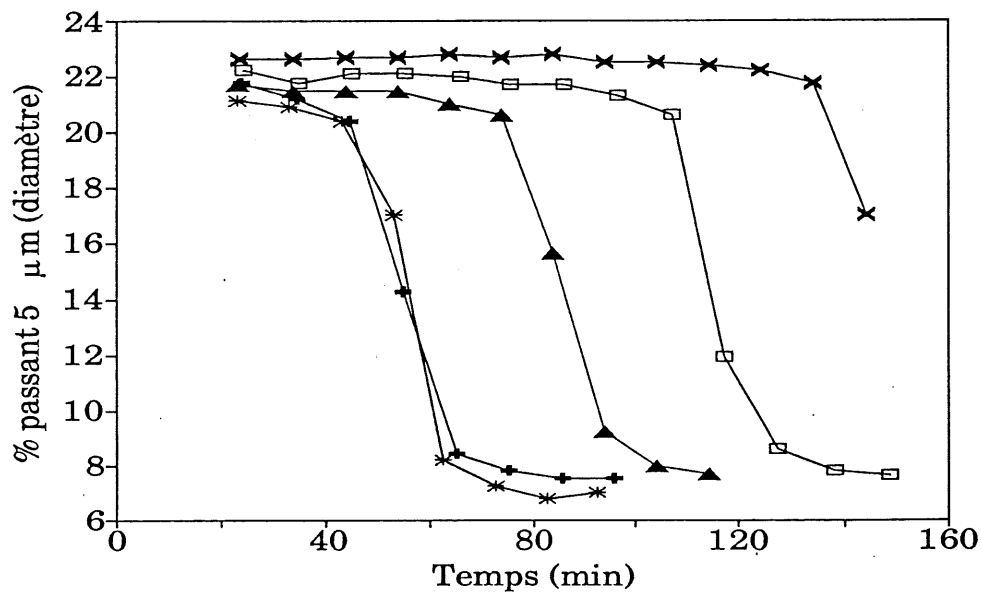


Fig. 3.34. Dispersion du ciment 2 par le Ca-PNS pour différentes concentrations de Ca-PNS: + 0.374 % (éq. Na-PNS/ciment); \* 3.96 %; ▲ 4.18 %; □ 4.84 %; × 5.50 %

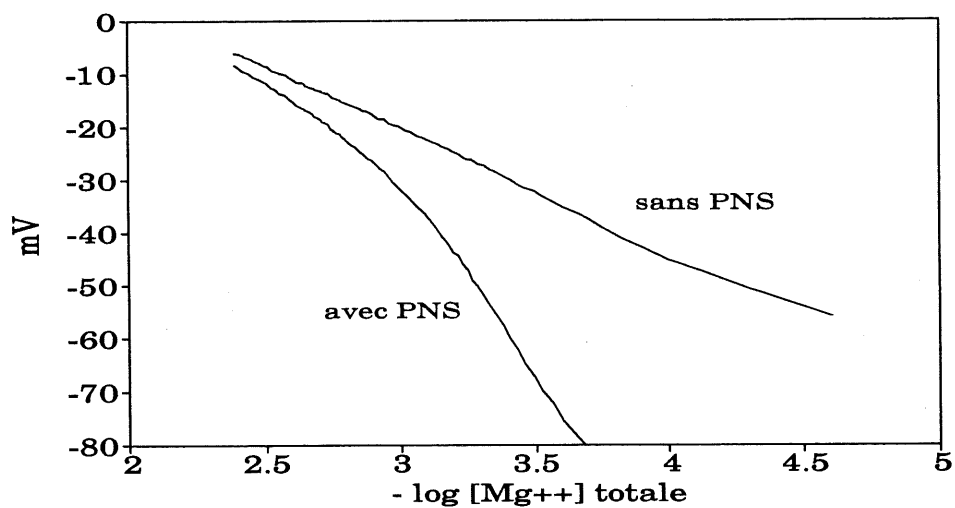
Ces graphiques montrent clairement que la méthode utilisée peut être adéquate pour la mesure de l'effet dispersant. Ils permettent par exemple de vérifier que, tel qu'attendu, la stabilité de la dispersion augmente avec la concentration de PNS. Malheureusement, cette série de mesures ne réussit toujours pas à distinguer si le Ca-PNS se comporte de façon particulière. Les courbes des figures 3.33 et 3.34 ne sont pas identiques mais aucune tendance nette ne peut être décelée. La présence de courbes superposées (3.90 % et 4.40 % de Li-PNS, 0.374 % et 3.96 % de Ca-PNS) indique que dans certains domaines de concentration, la qualité de la dispersion ne s'améliore pas avec l'addition de davantage de PNS. Cette observation demeure difficile à interpréter. En fait, la méthode comporte certaines limitations intrinsèques. Le fait d'être obligé de choisir une zone de dispersion instable amplifie les incertitudes reliées, par exemple, à la préparation des échantillons. De plus, la longueur des expériences ne permet pas leur réalisation de façon routinière. Par contre, l'intérêt des résultats obtenus justifie sans aucun doute la recherche d'une méthode de mesure alternative, pouvant donner le même genre d'information.

#### 3.1.4 Complexation des cations divalents par le PNS

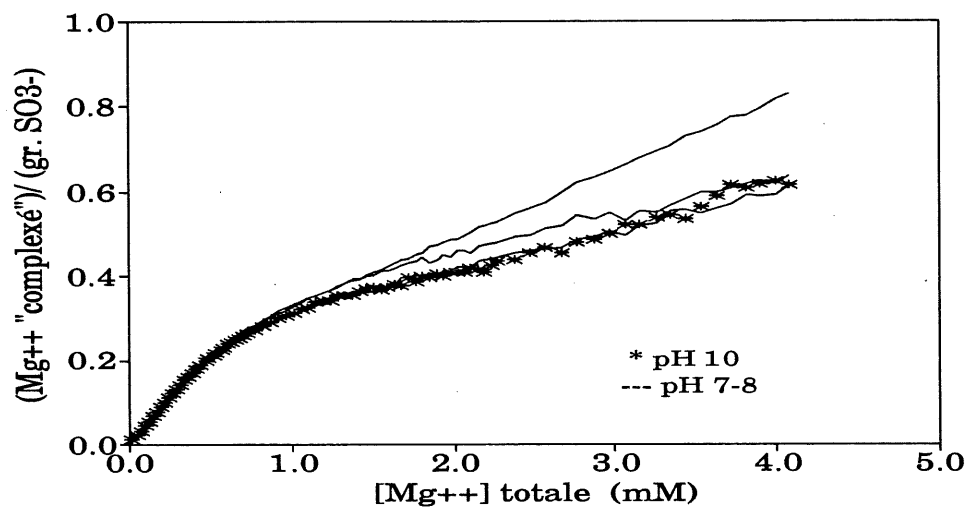
Il est connu que l'affinité des polyélectrolytes est plus grande pour les contre-ions divalents que pour les contre-ions monovalents (75). Les interactions plus

nombreuses avec les contre-ions divalents réduisent la densité de charge sur le polymère, ce qui peut avoir des conséquences sur sa conformation et ses propriétés physico-chimiques en solution. Nous avons mesuré l'ampleur de ce phénomène avec le PNS et, par la même occasion, nous avons vérifié si le PNS ne possédait pas une affinité particulière pour le  $Mg^{2+}$ . Ceci, évidemment, afin d'apporter des éléments d'information pouvant expliquer le comportement particulier du Mg-PNS

La figure 3.35 montre un exemple des données brutes obtenues à l'aide d'électrodes sélectives. On y voit varier le potentiel à l'électrode en fonction de la concentration totale de  $Mg^{2+}$  en solution, en absence et en présence de Li-PNS. Les figures 3.36, 3.37 et 3.38 montrent les résultats, présentés sous forme d'isothermes de "complexation" (nombre de  $M^{2+}$  "complexé" par groupement sulfonate) pour le  $Mg^{2+}$  et le  $Ca^{2+}$ , à deux pH: neutre et basique. La superposition de ces courbes indique qu'à pH neutre, le PNS ne montre aucune préférence pour le  $Mg^{2+}$  par rapport au  $Ca^{2+}$ . À pH basique, on note une légère réduction de la complexation du  $Ca^{2+}$ , alors que pour le  $Mg^{2+}$ , on observe le même comportement qu'à pH neutre. Il peut donc sembler qu'à pH basique, le PNS ait une préférence pour le  $Mg^{2+}$ . Il est possible cependant que la différence observée ait été provoquée par une précipitation de l'hydroxyde de magnésium (le  $Mg(OH)_2$  étant nettement moins soluble que le  $Ca(OH)_2$ ).



**Fig. 3.35.** Exemple de résultats de titrage complexométrique du  $Mg^{2+}$  à pH 7. Sans PNS:  $[LiCl] = 2.2 \text{ mM}$ ; avec de PNS:  $[LiCl]=0$ ,  $[Li-PNS]=2.2 \text{ mM}$ .



**Fig. 3.36.** Isothermes de "complexation" du  $Mg^{2+}$  par le Li-PNS. --- pH = 7-8; \* pH = 10.

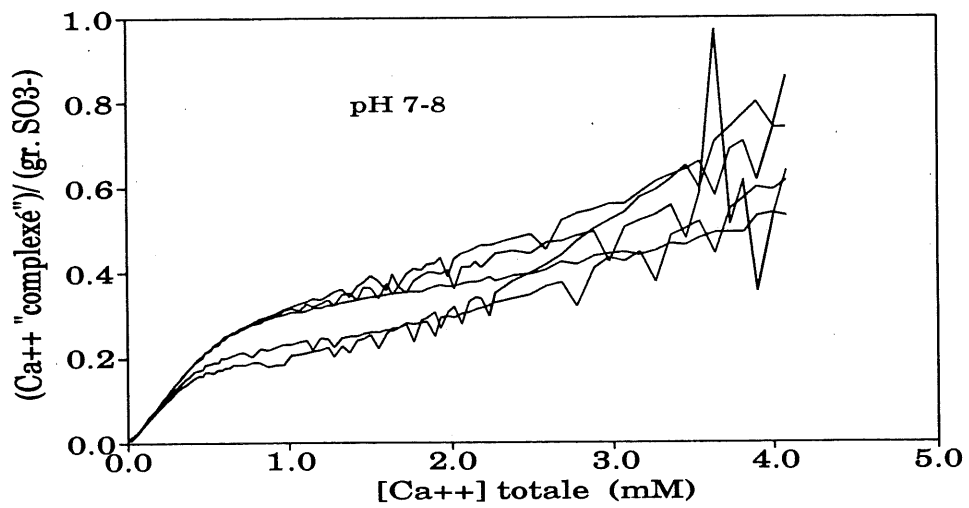


Fig. 3.37. Isothermes de "complexation" du  $Ca^{2+}$  par le Li-PNS, pH = 7-8.

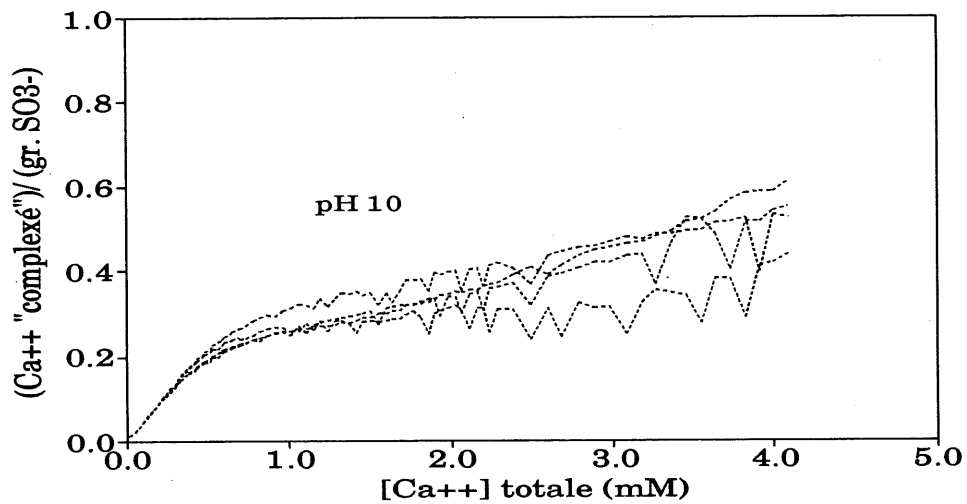


Fig. 3.38. Isothermes de "complexation" du  $Ca^{2+}$  par le Li-PNS, pH = 10.



### 3.1.5 Calorimétrie d'immersion

Il avait été déjà été vérifié par Gagné (36) que le Na-PNS réduisait de façon significative la chaleur d'hydratation initiale du ciment. Les données du tableau 3.3 montrent que les effets du Na-PNS et du Ca-PNS sont très voisins. La valeur élevée obtenue en présence du TEA-PNS était prévisible. Il a d'ailleurs fallu réduire sa concentration pour demeurer dans le domaine d'élévation de température acceptable. Le TEA, un puissant accélérateur, perturbe les réactions initiales de telle façon que toute réaction subséquente peut être bloquée.

L'élévation de température en présence de Mg-PNS, plus importante que celle dégagée en présence de Na-PNS ou même en absence de polymère, est très révélatrice. Premièrement, elle confirme le fait qu'une simple inhibition de l'effet superplastifiant du PNS par complexation du  $Mg^{2+}$  ne peut être tenue seule responsable des phénomènes observés en rhéologie. La précipitation de  $Mg(OH)_2$  est endothermique (76), ainsi la précipitation de cet hydroxyde sous forme de gel ne peut non plus être tenue pour seule responsable des résultats de rhéologie et de sédimentométrie. On pourrait à la rigueur avancer que l'appauvrissement de la solution en ions hydroxyde qu'entraînerait une telle précipitation aurait un effet accélérateur sur la formation des premiers hydrates. Il a été vérifié, par ailleurs, que le  $CaSO_4$  et le  $CaSO_4 \cdot H_2O$  étaient plus solubles en présence de  $MgCl_2$  ou de  $Mg(NO_3)$  (37). Cette hypothèse serait vérifiable par une étude cinétique du

passage en solution des ions calcium. Un modèle basé sur cette hypothèse pourrait peut-être expliquer la perte rapide de fluidité, l'adsorption du PNS sur le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  naissant expliquerait son incapacité à disperser les suspensions diluées. La faible différence dans les résultats de calorimétrie obtenus avec le Ca-PNS et le Mg-PNS suppose toutefois que, dans les deux cas, le PNS joue un rôle semblable sur les réactions d'hydratation.

Tableau 3.3 Chaleur d'immersion du ciment 3, pour différents contre-ions du PNS.

PNS	concentration de PNS (g éq. Na-PNS/ 100g eau)	élévation de température (°C)
---	nil	0.152
	nil	0.152
Na-PNS	1.00	0.113
	1.00	0.116
Mg-PNS	1.04	0.279
	1.04	0.273
Ca-PNS	1.05	0.112
	1.01	0.109
TEA-PNS	0.665	0.349
	0.665	0.346

### 3.1.6 Pouvoir dispersant, rhéologie et calorimétrie: (eau + ciment) + ... PNS

En pratique, il est possible de réduire la quantité de superplastifiant nécessaire à l'obtention d'un béton d'une fluidité donnée, en retardant l'addition de polymère de quelques minutes (77, 78). Chiocchio et Paolini (77) ont montré que les études en addition différée apportaient de précieux renseignements sur les mécanismes d'action des superplastifiants.

Pour l'évaluation du pouvoir dispersant du Na-PNS, du Mg-PNS et du Ca-PNS, nous avons testé deux conditions d'attente avant l'addition du polymère. Dans la première, l'attente de 15 minutes s'est faite en suspension diluée (50 g de ciment dans environ 900 g d'eau) et dans la seconde, elle s'est faite en suspension concentrée (50 g de ciment dans environ 25 g d'eau). Le délai écoulé, nous avons ajouté 5.50 % (éq. Na-PNS/ciment) de PNS, puis nous avons complété le volume de la suspension à 1000 ml avec de l'eau. Pour toutes ces expériences, les résultats furent les mêmes que ceux déjà obtenus en addition normale.

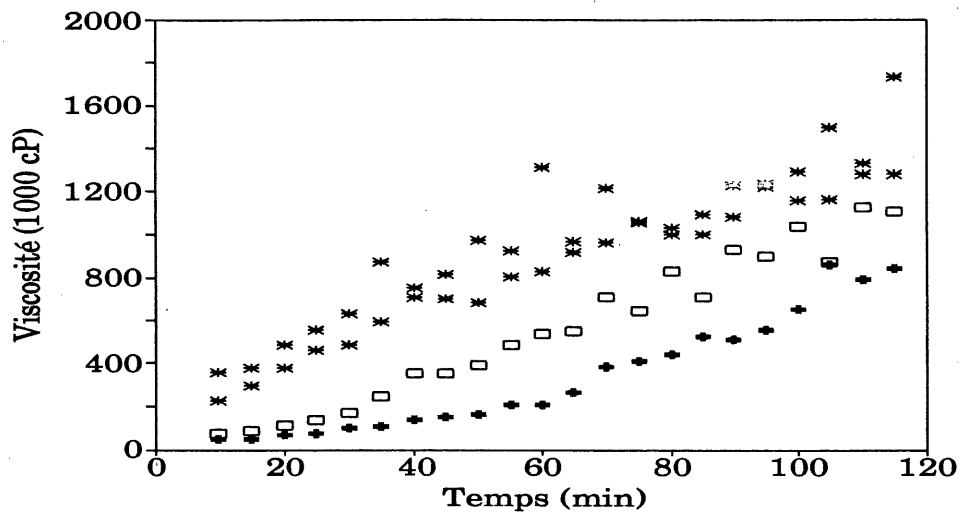
En rhéologie de suspensions concentrées ( $E/C=0.35$ ), des différences appréciables ont été observées. Les courbes de viscosité en fonction du temps sont illustrées aux figures 3.39 et 3.40. La viscosité de la suspension de ciment préparée sans ajout de superplastifiant n'est pas représentée sur ces figures parce qu'elle est trop

grande pour être mesurée par notre méthode. On peut noter sur la figure 3.39 que, bien que la viscosité de la suspension préparée avec le Mg-PNS en addition normale soit toujours de 2 à 3 fois supérieure à celle de la suspension préparée avec le Na-PNS, cette viscosité demeure mesurable (après deux heures d'hydratation nous nous trouvons à la limite du domaine d'application de la méthode). En comparant le comportement du Mg-PNS sur les figures 3.39 et 3.40, on note un net gain de fluidification lorsque l'addition du Mg-PNS est différée. La courbe de viscosité de la suspension de ciment + Mg-PNS présentée à la figure 3.40 (addition différée) devient comparable à celle de la suspension de ciment + Na-PNS présentée à la figure 3.39 (addition normale). Ce gain important de fluidification de la suspension par le Mg-PNS demeure toutefois relativement modeste lorsqu'il est comparé au gain de fluidification apporté par l'addition différée du Na-PNS et du Ca-PNS.

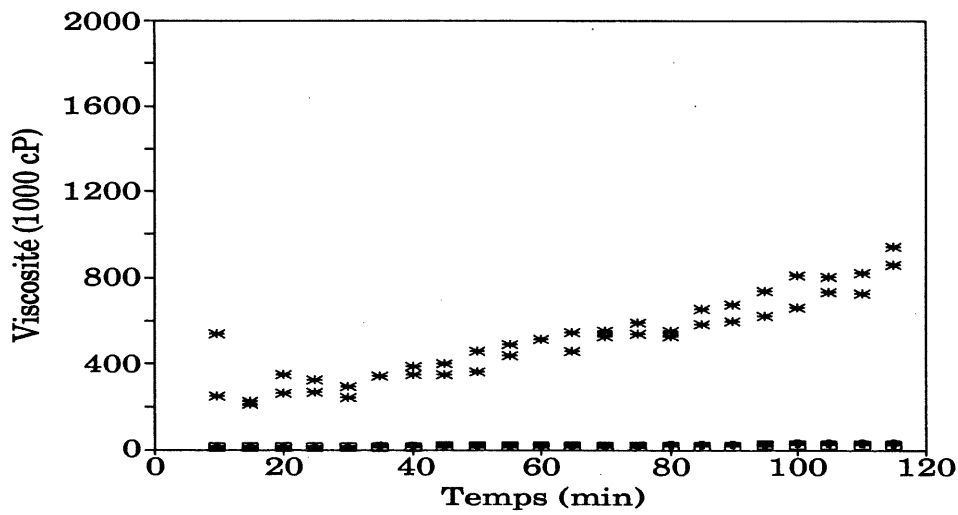
Une hypothèse qui explique les gains de fluidification par l'addition différée du PNS est l'adsorption rapide d'une fraction des polymères sur les surfaces fraîches du ciment (en particulier celle de  $C_3A$ ) et "l'emprisonnement" de ces molécules par les hydrates formés au cours des premières minutes. L'addition différée permettrait d'éviter cette "perte" de molécules.

Les thermogrammes, issus des expériences de calorimétrie isopéribole exécutées simultanément à celles de rhéologie, sont présentés sur la figure 3.41. Les valeurs

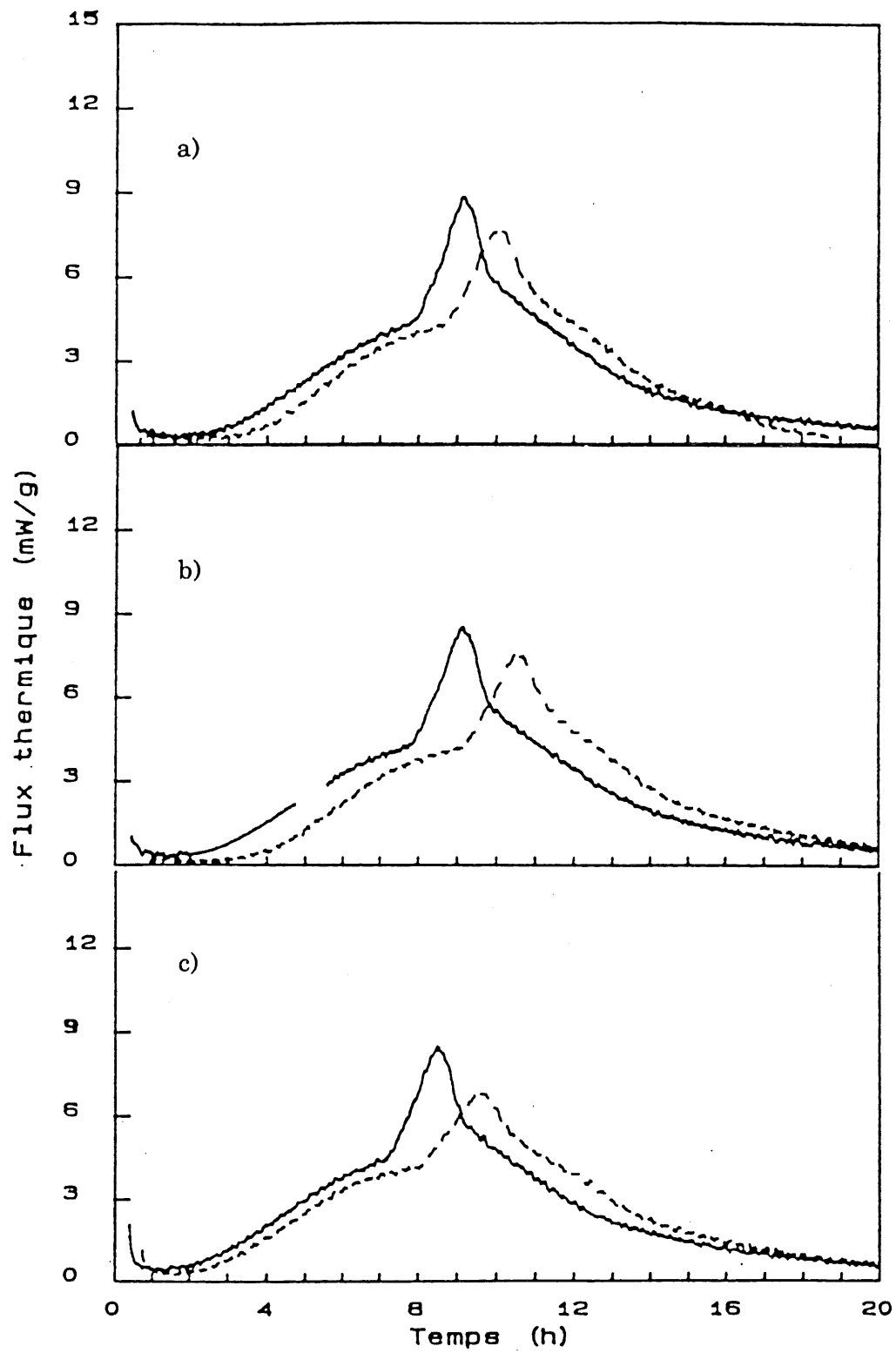
de flux maximal de chaleur, de temps au flux maximal et d'élévation de température sont rapportées au tableau 3.4. En addition normale, le Mg-PNS donne une réaction plus rapide que le Na-PNS et le Ca-PNS. En addition différée, toutes les réactions sont retardées par rapport à celles en addition normale. D'autre part, le flux maximal est toujours moins élevé lorsque l'addition de PNS est différée. Ce détail pourrait servir à mettre en doute l'explication selon laquelle la plus grande efficacité du PNS en addition différée soit simplement attribuable à une plus grande concentration effective du polymère en solution (les conséquences d'une addition différée seraient les mêmes que celles d'une addition plus importante de PNS). Or, nous avons observé jusqu'à maintenant que le flux maximum de chaleur augmentait avec la concentration de PNS, l'inverse a été observé en comparant l'addition normale à l'addition différée. Notons toutefois que dans un domaine de concentration supérieur au nôtre (PNS/ ciment > 1%) Simard *et al.* (17) ont observé que le flux maximal diminuait avec la concentration de PNS. Quoiqu'il en soit, deux choses sont à garder en mémoire pour l'interprétation des résultats d'addition différée d'un superplastifiant. La première est que la présence de PNS "emprisonnés" lors de la formation des premiers hydrates continue d'influencer les réactions subséquentes, même si leur effet sur les propriétés rhéologiques est restreint (77). La seconde est que la polydispersité du PNS et la disparité probable de l'affinité et de la vitesse d'adsorption des molécules engendrent des différences de distribution des masses molaires avant et après l'adsorption initiale du PNS.



**Fig. 3.39.** Viscosité de suspensions de ciment 2 + PNS (0.5% éq. Na-PNS/ciment), mélange normal (eau+PNS)+ciment. + Na-PNS; □ Ca-PNS; \* Mg-PNS. E/C=0.35.



**Fig. 3.40.** Viscosité de suspensions de ciment 2 + PNS (0.5% éq. Na-PNS/ciment), addition de PNS différée de 15 min. (eau+ciment) + PNS. + Na-PNS; □ Ca-PNS; \* Mg-PNS. E/C=0.35.



**Fig. 3.41** Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 2 + 0.5 % (éq. Na-PNS/ciment). a) Na-PNS; b) Ca-PNS; c) Mg-PNS. — addition de PNS normale; --- addition de PNS différée.

### 3.2 Effet de la masse molaire moyenne du PNS

Les expériences concernant l'influence de la masse molaire moyenne du PNS sur les suspensions de ciment ont été réalisées sur des fractions du PNS obtenues soit par précipitations sélectives (voir les chromatogrammes des fractions à la figure 2.32), soit par ultrafiltration tangentielle (chromatogrammes présentés à la figure 3.42). À défaut de caractérisation structurale précise, la masse molaire des PNS contenus dans chaque fraction permet une identification succincte de celles-ci. L'interprétation des comportements que nous avons observés avec chaque fraction pourrait cependant faire appel à des propriétés moléculaires des PNS plus ou moins directement reliées à la masse molaire (flexibilité, degré de branchement, conformation,...). Une description plus détaillée des fractions étudiées permettra de mieux discrétiser ces effets.

Pour les précipitations sélectives successives, les solvants étaient, dans l'ordre: l'isopropanol (1), l'éthanol (2) et le méthanol (3). Les fractions ont été codifiées P pour la fraction insoluble et F pour la fraction soluble. Nous avons obtenu six fractions différentes soit: P1, F1, P2, F2, P3 et F3. Par exemple, la fraction F3 est celle qui a précipité dans le mélange de co-solvants 1 (isopropanol-eau), puis précipité dans le mélange de co-solvants 2 (éthanol-eau) et qui est finalement demeurée soluble dans le mélange de co-solvants 3 (méthanol-eau). Autrement dit,

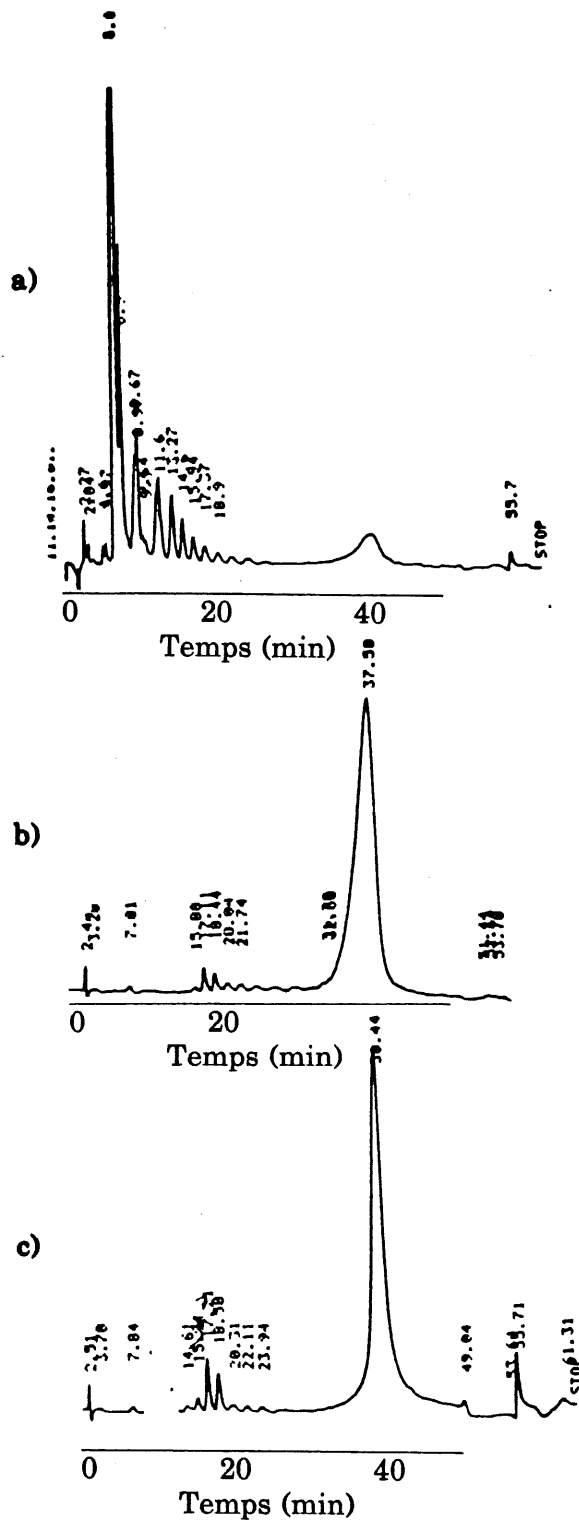


il s'agit de la fraction de P2 qui était soluble dans le mélange de co-solvants 3. D'après les chromatogrammes des figures 2.16 et 2.32, on s'attend à ce que la masse molaire moyenne des échantillons évolue comme suit:  $F1 < F2 < P1 < P2 < F3 < P3$ . La proportion que représente chacune de ces fractions par rapport au mélange total est présentée au tableau 2.6.

Tableau 3.4 Données des expériences de calorimétrie isopéribole réalisées avec le ciment 2 + PNS, en addition normale ou différée.

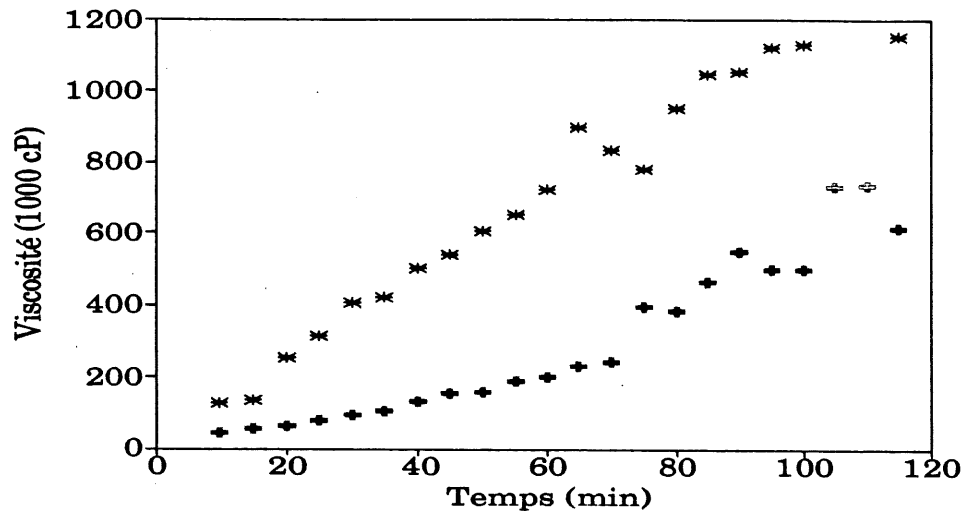
Essai	Flux maximum (mW/g)	Temps au flux maximum (h:min)	$\Delta T$ (0.75h à 20h) (°C)
Na-PNS			
addition normale	8.82	9:08	30.2
addition différée	7.59	10:06	29.8
Mg-PNS			
addition normale	8.42	8:29	30.6
addition différée	6.75	9:35	30.4
Ca-PNS			
addition normale	8.53	9:08	30.3
addition différée	7.55	10:33	30.0

note: pour les expériences en addition différée, le temps zéro correspond à l'addition du PNS, c'est-à-dire 15 min après le contact eau-ciment.

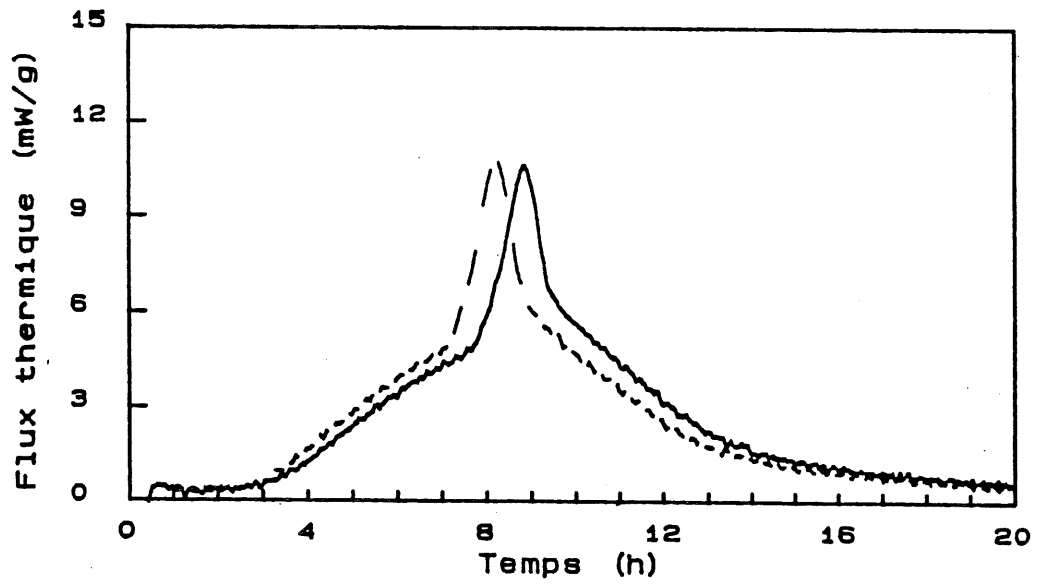


**Fig. 3.42**

CLHP par formation de paires d'ions des fractions du PNS obtenues par ultrafiltration tangentielle. a) fraction passant 3 kD (pas testée sur le ciment); b) fraction retenue sur 3 kD et passant 100 kD (3k); c) fraction retenue sur 100 kD (100k).



**Fig. 3.43.** Viscosité de suspensions de ciment 3 + Na-PNS (F3).  
 0.3 g Na-PNS/100g ciment. +, 600 g de ciment; \*, 300 g de ciment.



**Fig. 3.44** Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 + Na-PNS (F3).  
 0.3 g Na-PNS/ 100 g ciment. — 600 g ciment; --- 300 g ciment.

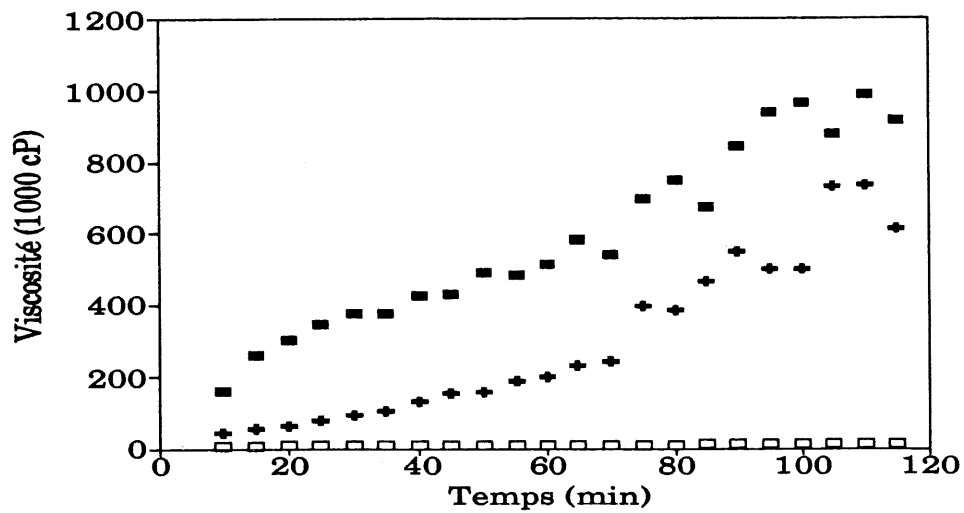


Fig. 3.45 Viscosité de suspensions de ciment 3 + Na-PNS (F3); 600 g de ciment: ■, 0.2 % Na-PNS; +, 0.3 % Na-PNS; □, 0.5 % Na-PNS.

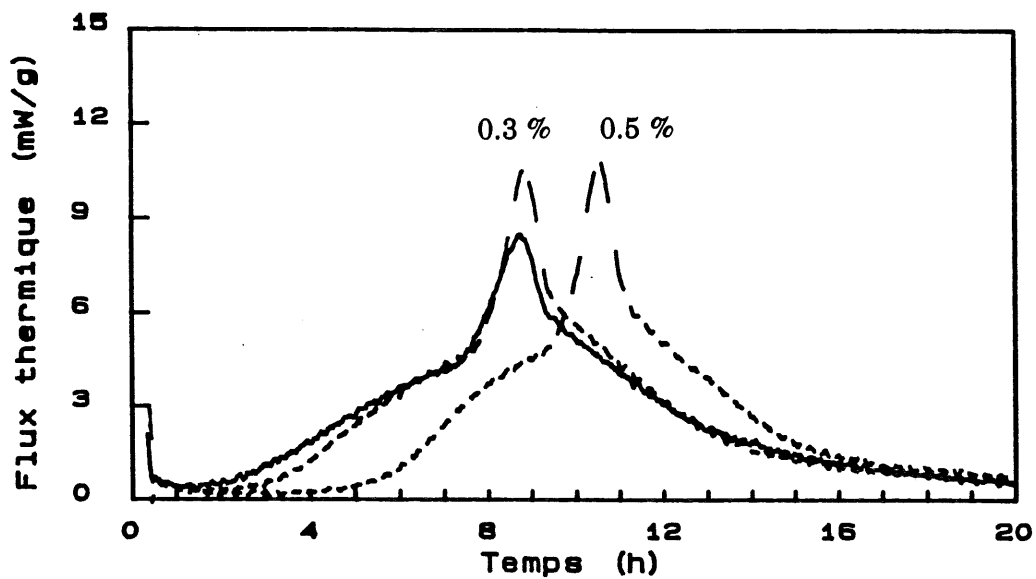
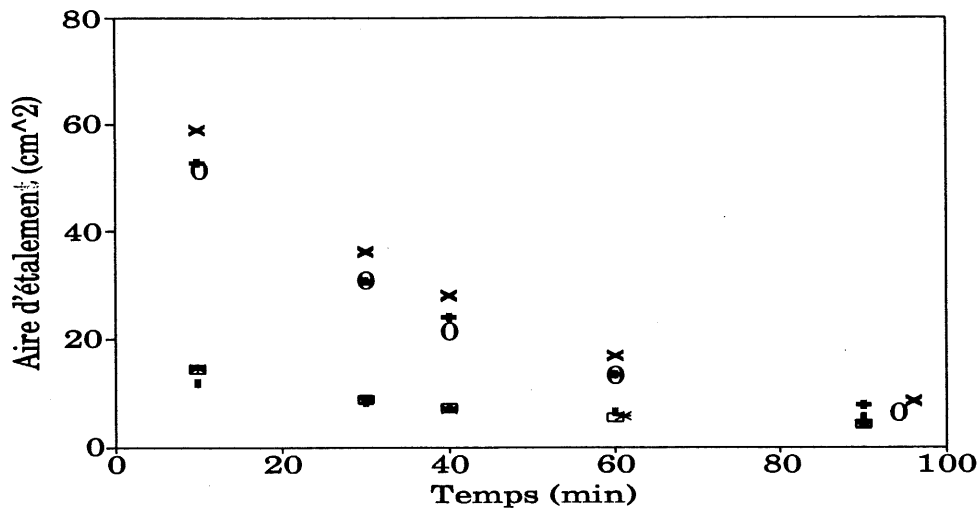
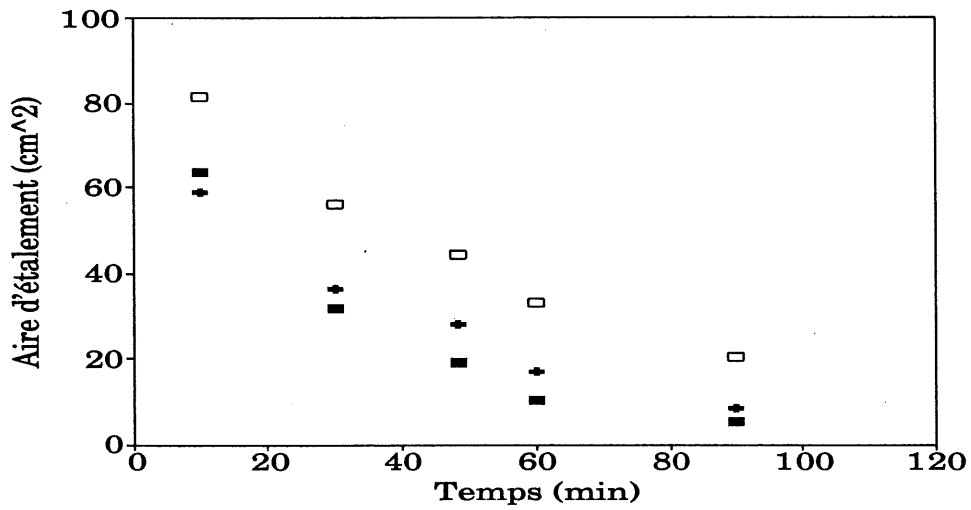


Fig. 3.46 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 + Na-PNS (F3); 600 g de ciment: — 0.2 % Na-PNS; --- 0.3 % Na-PNS; -.- 0.5 % Na-PNS.



**Fig. 3.47** Étalement de suspensions de ciment 3. 300 g de ciment, 0.3 % PNS. Fractions issues de précipitations sélectives: ■, F1; X, P1; □, F2; +, P2; ○, F3; \*, P3.



**Fig. 3.48** Étalement de suspensions de ciment 3. 300 g de ciment, 0.3 % PNS. Fractions issues de l'ultrafiltration: ■, 3k; □, 100k. (+, P1, pour fins de comparaison).

Par ultrafiltration tangentielle, nous avons obtenue deux fractions utilisables. Il s'agit premièrement de la fraction du PNS brut qui a été retenue sur la membrane S1Y100 de Amicon (voir tableau 1.6). Cette fraction a été appelée 100k. La seconde fraction est constituée de la portion du PNS qui a passé la membrane précédente mais qui a été retenue sur la membrane S1Y3 de Amicon. Cette fraction a été appelée 3k.

La faible quantité de polymère obtenue dans certaines fractions nous a obligé à réduire l'échelle des expériences. Les figures 3.43 et 3.44 ont été obtenues à partir des suspensions du ciment 3 + F3. Elles témoignent de l'importance du facteur d'échelle sur les résultats. Les différences observées confirment l'importance de la systématisation des protocoles expérimentaux. Il a tout de même été rassurant de constater que deux expériences identiques, réalisées avec 300 g de ciment 3, ont donné des courbes calorimétriques et rhéologiques superposables.

Il est à noter également que lors de ces expériences, le rapport PNS-A/ciment n'a été que de 0.3 %. La décision d'abaisser la concentration de polymère de 0.5 % à 0.3 % résulte de la valeur nettement plus faible de la viscosité des mélanges de ciment 3 + PNS par rapport à celle qui correspond aux mélanges de ciment 2 + PNS mesurée huit mois plus tôt. Les figures 3.45 et 4.46 présentent les résultats d'une étude sommaire de l'effet de la concentration de F3 sur les propriétés des suspensions de ciment 3 (600 g par essai).

La figure 3.47 présente les résultats d'étalement pour les différentes fractions obtenues par précipitation. Les fractions se divisent clairement en deux groupes. Les fractions de faible masse molaire moyenne (F1 et F2) sont de médiocres superplastifiants. La fraction P3 qui contient des polymères de masse molaire plus élevée, se situe également dans ce même groupe. Les trois autres fractions (P1, P2 et F3) procurent une grande fluidité à la suspension; elles forment le deuxième groupe. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de la littérature. Il était déjà connu que les polymères de faible masse molaire sont de moins bons fluidifiants, qu'il s'agisse de PNS (21), de PMS (79) ou de PSS (12). Basile *et al.* (21) mentionnent un plafonnement de l'efficacité fluidifiante pour de hautes masses molaires Cunningham *et al.* (79), eux, font état d'une masse molaire optimale. Nos résultats, quant à eux, semblent montrer que les très grandes masses molaires (P3) ne fluidifient pas les suspensions de ciment. Il est cependant difficile, uniquement à partir de ces résultats, de confirmer clairement le principe de la masse molaire optimale car il est probable que les molécules de P3 aient une structure différente de celles de F3.

En théorie, la présence de cet optimum est inévitable. La situation extrême, dans laquelle la quantité totale de PNS ajouté correspondrait à seulement quelques molécules de PNS, conduit à la conclusion, que dans un tel cas, le polymère aurait un effet floculant, plutôt que dispersant (80,81). Il a par ailleurs été démontré que les propriétés dispersantes du polymère étaient liées à son adsorption sur la

surface du solide (21,80). Or, il est à anticiper qu'un excès de branchements sur un polymère nuise à son adsorption. La question est donc de savoir si la masse molaire critique de polymère peut être atteinte avant que le polymère ne devienne trop branché (voire réticulé) pour être adsorbable. La caractérisation du degré de branchement prend donc ici une importance accentuée.

Les résultats de la figure 3.47, contrairement à ceux des travaux de Basile *et al.* (21), ne montrent aucune augmentation de l'efficacité du PNS (P1, P2, F3) lorsque ses fractions "non-efficaces" (F1, F2 et P3) lui sont soustraites (figure 3.47). Par contre, les résultats d'étalement obtenus à partir des fractions 3k et 100k (figure 3.48) montrent le contraire (afin de faciliter la comparaison avec la série précédente, les résultats obtenus à partir de la fraction P1 se trouvent également sur la figure 3.48). Cette fois-ci, la soustraction de certaines molécules du mélange de PNS a augmenté son efficacité fluidifiante. La plus grande fluidité de la suspension préparée avec la fraction 100k montre que la masse molaire moyenne optimale n'est peut-être pas atteinte.

Les figures 3.49 à 3.51 présentent les thermogrammes correspondant aux expériences de calorimétrie menées simultanément à celles de rhéologie. Les données numériques tirées de ces figures ont été rapportées dans le tableau 3.5. Les données qui concernent les fractions obtenues par précipitation sont présentées dans l'ordre croissant des masses molaires moyennes anticipées.



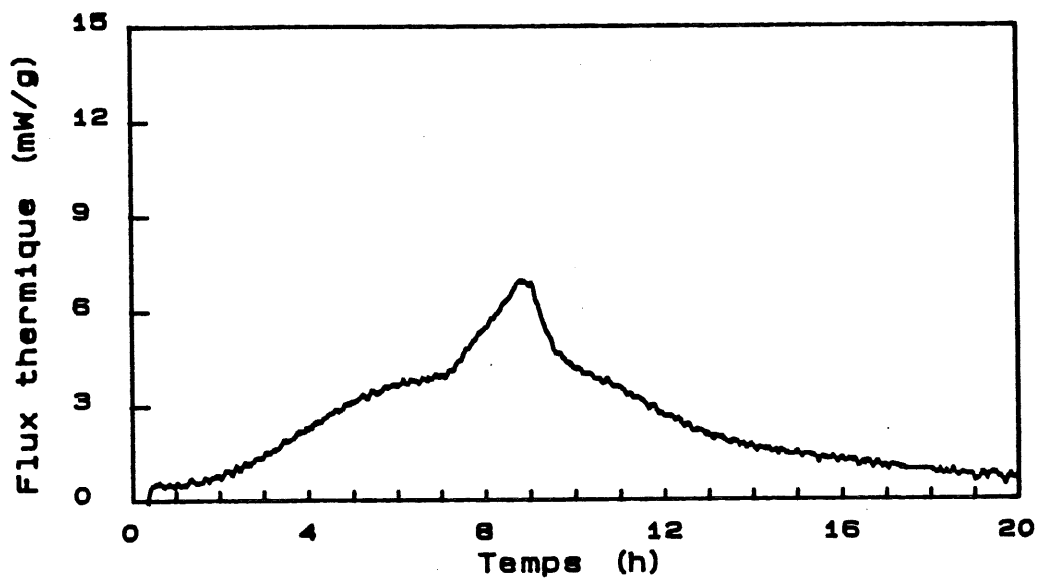


Fig. 3.49 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3.

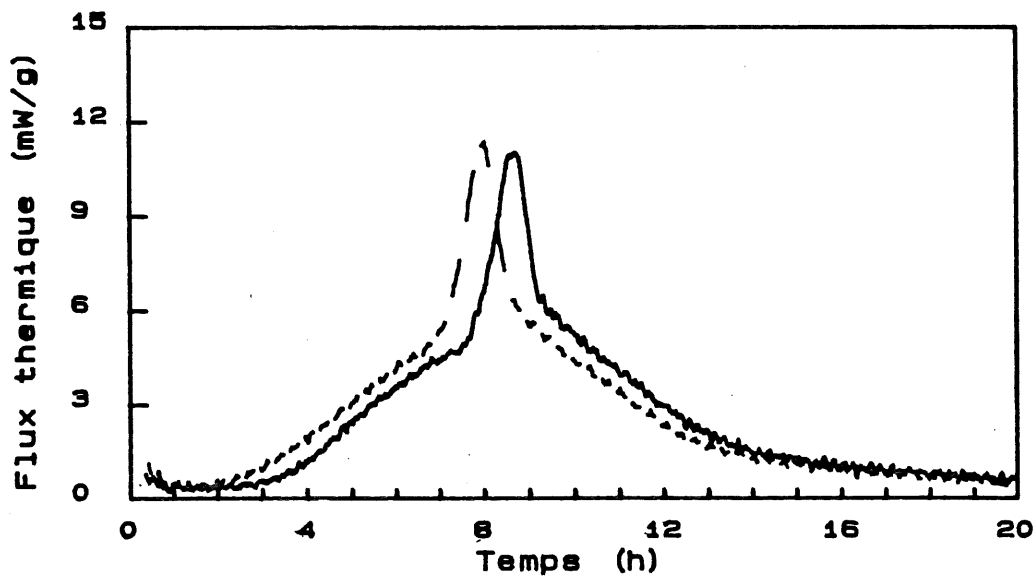
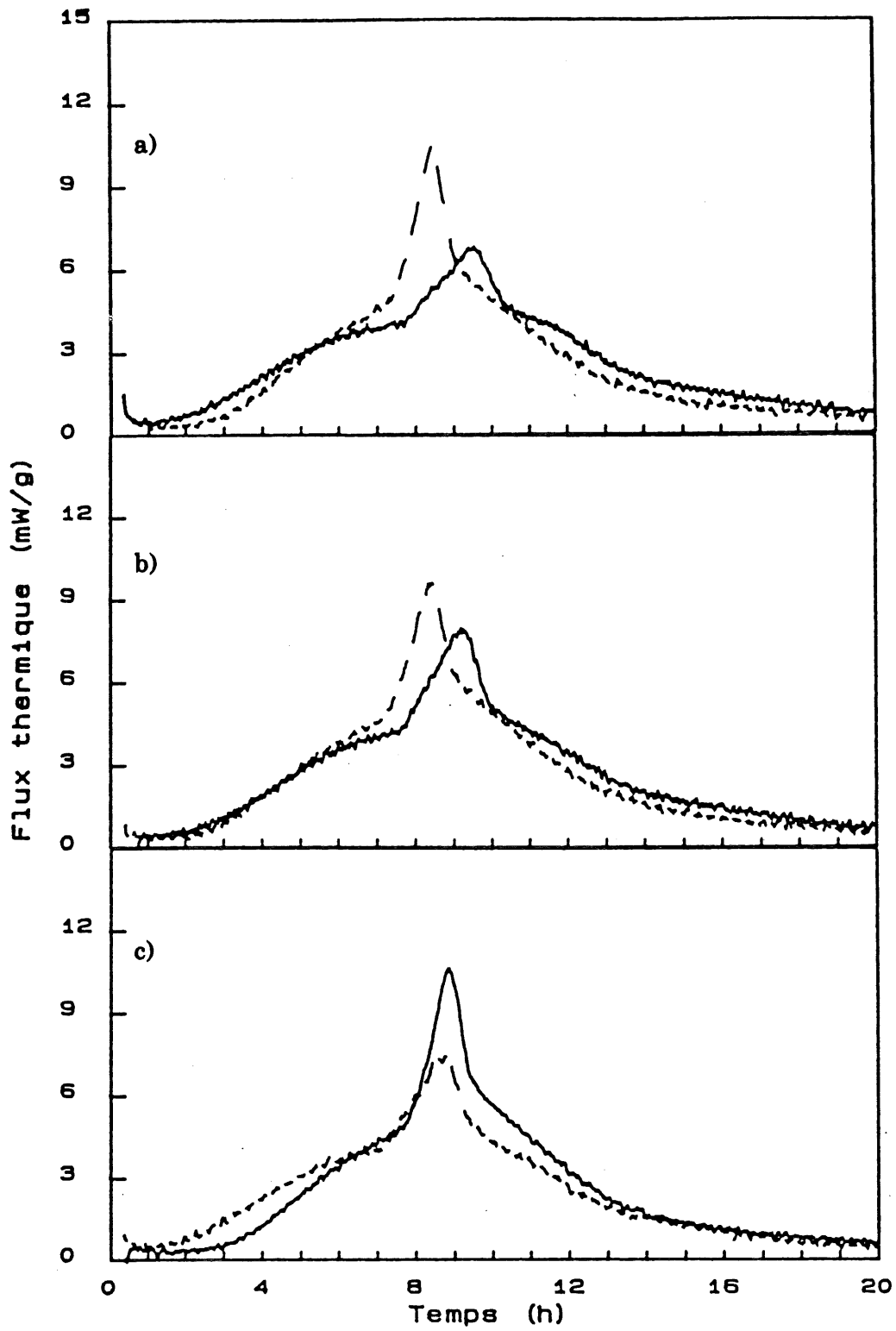


Fig. 3.50 Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 préparé avec des fractions du PNS-A séparées par ultrafiltration tangentielle.  
 — 3k (3kD < Na-PNS < 100 kD); --- 100k (Na-PNS > 100 kD).



**Fig. 3.51**

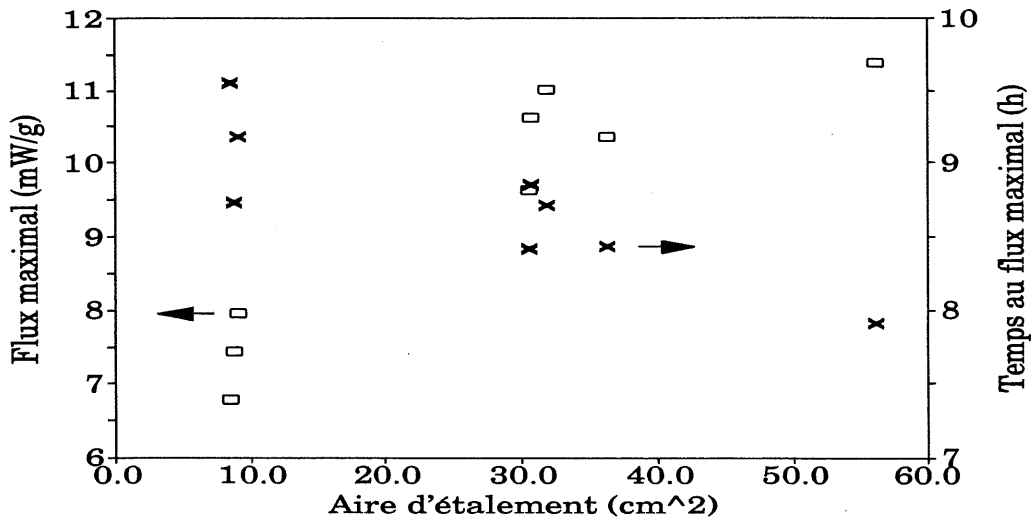
Chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment 3 préparé avec des fractions du PNS-A séparées par précipitations sélectives successives. a) — F1; --- P1. b) — F2; --- P2. c) — F3; --- P3.

Les fractions P1, P2, F3, 3k et 100k provoquent des changements importants dans la forme générale des thermogrammes comparativement au thermogramme du ciment sans addition de superplastifiant. À cet égard, le classement en deux groupes de fractions, précédemment établi à partir des données rhéologiques, reste le même. À partir des données du tableau 3.5, il est cependant possible de distinguer plusieurs différences entre les membres d'un même groupe.

Parmi le groupe de fractions qui ne se sont pas montrées fluidifiantes, seul F1 n'a pas provoqué d'augmentation du flux maximal. D'un autre côté, cette même fraction F1 possède l'effet retardateur le plus prononcé. Enfin, l'effet le plus marquant concernant ce groupe de fractions est celui de P3 sur l'élévation de température après 20h de réaction. P3 est en effet la seule fraction réduisant le  $\Delta T$  de façon si importante.

Le graphique de la figure 3.52 montre les relations qui existent entre les données rhéologiques et les données calorimétriques. On observe, comme tendance générale, que plus une fraction du PNS est fluidifiante, plus le flux maximal de chaleur d'hydratation du ciment en sa présence est élevé et se produit tôt. L'observation à propos du temps d'apparition du pic calorimétrique est particulièrement intéressante car, mis à part l'effet particulier de certains contre-ions, nous avons toujours observé qu'une augmentation de la fluidité de la suspension de ciment était accompagnée d'une augmentation du temps d'apparition du flux maximal

(voir par exemple l'effet de la concentration de PNS: fig. 3.46, et l'addition différée: fig. 3.41).



**Fig. 3.52** Relation entre l'étalement d'une suspension de ciment après 30 minutes d'hydratation et le pic calorimétrique.

La possibilité d'un retard de prise, sans fluidification de la suspension, ne peut être mise en doute (1,2). Par contre, il est beaucoup moins clair que l'on puisse augmenter la fluidité d'une suspension de ciment sans en retarder la prise. Nos résultats montrent que le PNS fluidifie les suspensions mais que toutes les molécules de PNS ne le font pas avec la même efficacité. Notons encore que le PNS dont la masse molaire est la plus haute n'est pas nécessairement le meilleur

fluidifiant. Parallèlement, le PNS retarde la prise du ciment, toutes les molécules de PNS n'ont cependant pas le même effet retardateur. Les molécules de PNS possédant les meilleures propriétés fluidifiantes ne sont pas les plus retardatrices, il semble plutôt que ce soit le contraire.

Tableau 3.5 Valeurs caractéristiques tirées des courbes de chaleur d'hydratation du ciment 3, pour différentes masses molaires de PNS.

Fraction du PNS	Flux maximal (mW/g)	Temps au flux maximal (h:min)	$\Delta T$ (0.5h à 20h) (°C)
---	6.89	8:50	29.8
F1	6.79	9:33	29.5
F2	7.96	9:11	29.6
P1*	10.37	8:26	30.2
P2*	9.63	8:25	30.6
F3*	10.63	8:51	30.8
P3	7.43	8:44	27.3
3k	11.01	8:43	30.1
100k	11.37	7:55	30.6

Note: [PNS]= 0.3 g/100 g ciment; 300g ciment par essai.

\* Fractions largement majoritaires.

## CHAPITRE 4

### DISCUSSION

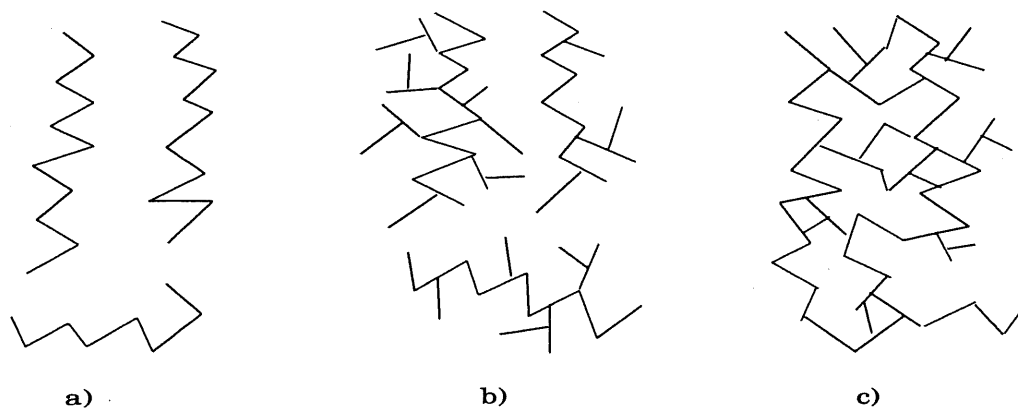
Les nombreuses techniques de caractérisation des polymères utilisées, combinées à l'étude du mécanisme de synthèse du PNS et au fractionnement du mélange par deux méthodes différentes ont permis de mieux connaître la composition du mélange de PNS; ce qui est prérequis à l'interprétation de l'interaction ciment-PNS. Étant donné la complexité du système étudié, les modèles proposés, même s'ils sont appuyés sur des résultats de plusieurs expériences indépendantes, comportent tout de même une part de spéculation. La combinaison des informations recueillies et leur extrapolation permettent de faire ressortir la contribution que nos travaux apportent à la compréhension de "l'action superplastifiante" et des paramètres qui la régissent.

#### 4.1 Caractérisation du PNS.

##### 4.1.1 Composition d'un PNS type

Il semblerait que l'évolution générale de la polymérisation menant au PNS soit très semblable à celle décrite sur la figure 2.13. Nos résultats ont montré que les

possibilités de réaction sont grandes et que la pondération de plusieurs facteurs, comme par exemple les effets inducteurs des méthylènes, les encombrements stériques et les conformations préférentielles change au cours de la polymérisation. Ainsi, la confusion mise en relief par Robbe (46) est en partie justifiable par la forte dépendance du produit final de la condensation sur les conditions de réaction. Malgré tout, nos résultats nous ont permis de mieux cerner les limites du possible et du probable en ce qui a trait à la structure et à la taille des polymères.



**Fig. 4.1** Structures possibles du PNS: a) linéaire b) ramifié c) réticulé.

Du point de vue structural, nous pouvons séparer les PNS en trois classes. Celles-ci sont illustrées à la figure 4.1. Il importe de remarquer que ces représentations simplifiées donnent l'impression d'une molécule plane. L'illustration plus réaliste

du tétramère de la figure 2.8 montre que le polymère peut facilement s'étendre dans les trois dimensions. La simple manipulation d'un modèle moléculaire permet de constater que la capacité, que possède le PNS, à adopter une configuration à peu près plane diminue avec son degré de branchement. La rigidité de la molécule augmente évidemment avec son degré de réticulation. Ces seules constatations témoignent de l'importance qu'il faut accorder à la détermination des degrés de branchement et de réticulation du PNS. Nous n'avons malheureusement toujours pas à notre disposition de méthode quantitative d'évaluation directe de ces paramètres. Néanmoins, la similitude du mécanisme de synthèse du PNS avec celui de la résine de phénol-formaldéhyde a permis l'utilisation des nombreuses études dont cette résine a fait l'objet. L'interprétation de nos résultats expérimentaux de caractérisation s'en est trouvée améliorée.

La fonctionnalité réelle du naphthalènesulfonate et de ses intermédiaires de condensation est inconnue, mais tout indique qu'elle est supérieure à deux et que, par conséquent, le PNS peut être ramifié. Les chromatogrammes du PNS montrent, tel qu'attendu, une forte dépendance de la composition du mélange de PNS en fonction de la proportion des réactifs (acide sulfurique, naphthalène, formaldéhyde). L'obtention, dans certaines conditions particulières, d'un gel insoluble confirme cette capacité de ramification. De plus, les différentes mesures de masse molaire moyenne que nous avons effectuées suggèrent la présence de polymères ramifiés de haute masse molaire. Ces polymères ramifiés seraient présents dans la plupart



des produits de synthèse étudiés. D'autre part, il semble indéniable, d'après nos expériences chromatographiques, que le mélange contienne une quantité non-négligeable de molécules linéaires. Par ailleurs, tous les mélanges de PNS bruts contiennent également une certaine quantité de monomères et d'oligomères.

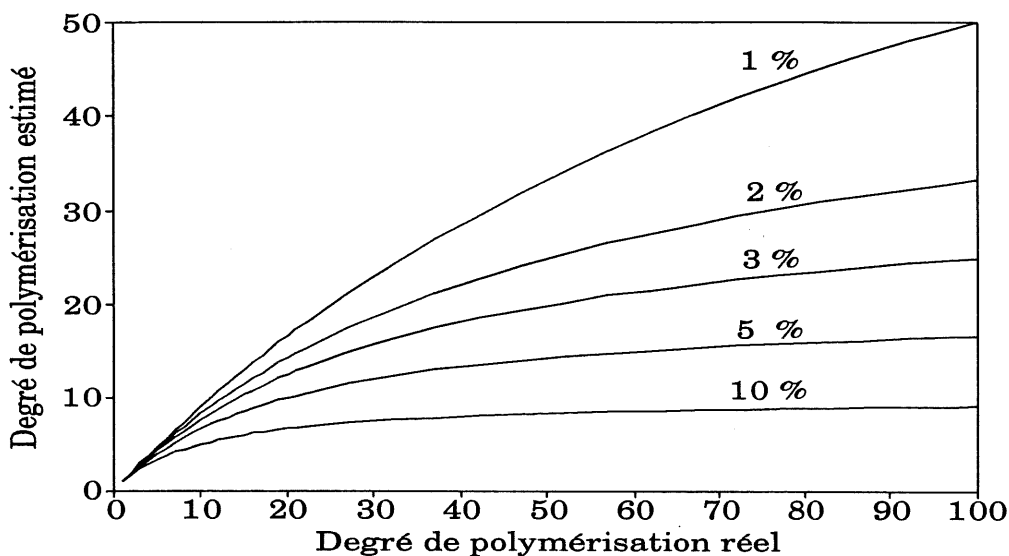
Dans le cas exceptionnel où de faibles quantités de formaldéhyde sont utilisées, il se pourrait que la grande majorité des polymères soit linéaires. Sur ce point, les données obtenues sur les polymères synthétisés en utilisant un rapport F/N de 0.5 vont dans le même sens que celles de Hattori et Tanino (42). Les données de ces auteurs ne peuvent cependant pas être généralisées à l'ensemble des PNS.

Les conclusions de Fudano et Konishi (43) et de Garvey et Tadros (44) semblent en contradiction avec les nôtres. Toutefois, plusieurs raisons nous portent à croire que la supposition injustifiée de ces auteurs à propos d'un degré maximal de polymérisation de neuf est en grande partie responsable de cette divergence apparente. Il paraît peu probable, par exemple, que le dernier pic chromatographique obtenu par Garvey et Tadros, et attribué par eux aux polymères ayant un degré de polymérisation de neuf, soit uniquement dû à de tels polymères. L'aire de ce pic est supérieure à l'aire de tous les autres pics pris séparément, et aucune des études statistiques que nous avons considérées ne prévoit une telle distribution de masses molaires. Ce pic correspondrait vraisemblablement aux polymères dont le degré de polymérisation est supérieur à une certaine valeur (plutôt qu'à un seul

type de molécule), comme c'est le cas pour le massif terminal que nous avons identifié en CLHP.

Spécifions ici que la détermination de la masse molaire par osmométrie à tension de vapeur dans le diméthylformamide (méthode utilisée par plusieurs pour évaluer la masse molaire moyenne du PNS (45)) est plus sensible à la présence de molécules de petite taille (p. ex. des impuretés de faible masse molaire) que l'osmométrie à membrane (42, 66). Le potentiel chimique des espèces pouvant traverser la membrane peut s'équilibrer, de part et d'autre de celle-ci, sans hausse de la pression osmotique. En osmométrie à tension de vapeur, la situation est différente. À titre d'exemple, la présence de 0.1% de monomère (0.25kD) dans un polymère de 100 kD donne une masse molaire moyenne en nombre de 70 kD. La présence de 0.5% de monomère donne une masse moyenne de 3kD et la présence de 1% de monomère donne une masse molaire moyenne de 2 kD. La dissociation des groupements ioniques des polymères peut également représenter une source d'erreur importante. En considérant la distance de séparation plus grande entre les groupements sulfonate du PNS, comparativement à ceux du PSSS, les données sur la dissociation du PSSS (70,71) indiquent que, même dans le diméthylformamide dont la constante diélectrique est environ la moitié de celle de l'eau (72), la dissociation du PNS peut être importante. À titre indicatif, le graphique de la figure 4.2 montre comment le degré de dissociation d'un polyélectrolyte comme le PSSS ou le PNS peuvent influencer la masse molaire obtenue par une

méthode comme l'osmométrie à tension de vapeur. Les courbes de ce graphique sont construites à partir de l'hypothèse d'une dissociation "idéale". Nous entendons par ceci que le coefficient d'activité des contre-ions non-dissociés est de zéro alors que celui des contre-ions dissociés est de un. Il a été toutefois démontré que la situation ne pouvait être simplifiée de la sorte (70, 71) et que, par conséquent, les courbes tracées sur ce graphique surestiment l'effet à anticiper. La valeur "universelle" de neuf comme degré de polymérisation maximal pourrait néanmoins tirer son origine de ce type de considérations.



**Fig. 4.2** Simulation des masses molaires moyennes trouvées par osmométrie à tension de vapeur pour différents degrés de dissociation du PNS.

Il ressort, de plusieurs analyses que nous avons faites, qu'une des caractéristiques principales du PNS est sa polydispersité. Pierre et al. (82) ont mis en évidence les problèmes d'interprétation que la polydispersité d'un polymère peut engendrer. Lors d'une étude de la réversibilité de l'adsorption du PNS sur le dioxyde de titane, il leur a été impossible de distinguer entre la réelle irréversibilité de l'adsorption et l'hystérèse provoquée par une adsorption préférentielle (et plus stable) des polymères de grande taille. D'autre part, l'étude de fractions trop étroites de polymère peut engendrer un problème de nature similaire. Par exemple, nous avons observé que la solubilité dans l'eau de la fraction F1 isolée est inférieure à ce qu'elle était lorsqu'intégrée au mélange initial. Certaines propriétés fonctionnelles du PNS pourraient donc être attribuables à la polydispersité du mélange alors que d'autres seraient attribuables à certains types de molécule en particulier.

#### 4.1.2 Composition des PNS obtenus par fractionnement

La chromatographie nous a informés que la précipitation du PNS dans des mélanges de solvants donnait des fractions de masse molaire différente. Puisque la solubilité d'un polymère dépend aussi de sa structure (83), il est probable que le fractionnement par précipitations sélectives successives concentre aussi les polymères par classes structurales. La CLHP, les spectres UV et la rhéologie des

suspensions ont permis de déduire que la fraction F1 contient les monomères et oligomères ne possédant pas les propriétés généralement attribuées aux polyélectrolytes, il s'agit de la fraction qualifiée de "non-adsorbable" par certains auteurs (14, 20, 84, 85). Par CLHP en conditions isochrates, nous avons déduit que la fraction F2 était composée en majorité de polymères linéaires. La fraction F3, qui est fortement majoritaire, contient encore un large éventail de masses molaires, les polymères ramifiés s'y trouveraient concentrés. La faible proportion de la fraction P3 et son faible pouvoir fluidifiant suggèrent que cette fraction contient les polymères les plus réticulés. La séparation par ultrafiltration, quant à elle, devrait séparer davantage les polymères selon leur taille que selon leurs caractéristiques structurales.

#### 4.2 Le triangle ciment, contre-ion et PNS

Lorsque l'on cherche à comprendre les phénomènes se produisant dans un système aussi complexe que celui du ciment s'hydratant en présence d'un additif, le premier réflexe consiste à vérifier s'il existe une certaine indépendance des variables. Peut-on, par exemple, considérer que les effets observés soient la résultante de trois couples d'interaction: le ciment avec le PNS, le ciment avec le contre-ion du PNS et le PNS avec son contre-ion? Si oui, jusqu'où peut-on pousser cette approximation? Examinons sous ce point de vue les résultats des expériences

portant sur l'effet du contre-ion du PNS. Les tendances observées ont permis de classer les contre-ions en trois grandes catégories: les contre-ions monovalents inorganiques, les contre-ions monovalents organiques et les contre-ions divalents.

Les PNS à contre-ions alcalins se sont tous comportés de façon à peu près semblable. Les modèles électrostatiques décrivant le comportement des polyélectrolytes prédisent qu'il ne devrait pas exister de différence particulière dans l'interaction des contre-ions monovalents avec le polymère (75). La littérature nous informe également que, dans les proportions où nous les avons utilisés, les cations alcalins ont peu d'influence sur l'hydratation du ciment (86). De plus, lors de l'addition de cations inorganiques, il a été observé que l'amplitude du pic calorimétrique suivant la période de latence était directement proportionnelle à la réciproque de son moment d'apparition (86). Nos thermogrammes ont révélé une hausse d'amplitude de ce pic accompagnée d'une période de latence plus grande que pour le ciment sans PNS. Nous concluons donc que les effets observés étaient dominés par l'interaction du PNS avec le ciment.

Dans les cas de contre-ions organiques, il pourrait y avoir une interaction particulière entre les régions hydrophobes du polymère et celles des contre-ions. A priori, les contre-ions avec lesquels nous avons travaillé ne devraient pas posséder d'affinité particulière pour le PNS. Pourtant, dans les suspensions concentrées de ciment, nous avons observé des comportements différents. Les contre-ions comme

le TEA et le DEA, déjà connus pour interagir fortement avec le ciment (2), se sont distingués des autres. Nous pouvons donc conclure que, dans ces situations, les effets observés étaient dominés par l'interaction entre le contre-ion du PNS et le ciment. Malgré la forte influence qu'ont ces cations sur l'hydratation du ciment, les expériences de sédimentométrie ont montré que le PNS conservait tout de même son pouvoir dispersant.

Nous avons confirmé, à l'aide des électrodes sélectives, que l'interaction du PNS avec les cations divalents est plus forte qu'avec les cations monovalents. Le Ca-PNS se démarque en effet des PNS à contre-ions monovalents et le Mg-PNS encore plus. L'interaction du PNS et de son contre-ion n'est certainement pas étrangère aux différences observées par exemple en rhéologie entre le Na-PNS et le Ca-PNS. Cependant, la théorie électrostatique du comportement des polyélectrolytes ne prévoit pas de différence entre le  $\text{Ca}^{2+}$  et le  $\text{Mg}^{2+}$  (70). Il faudrait alors attribuer les effets observés avec le Mg-PNS à une interaction particulière du contre-ion  $\text{Mg}^{2+}$  avec le ciment. La classification de Wilding *et al.* (86) est trompeuse à ce propos. Alors que dans la représentation graphique de celle-ci les chlorures de magnésium et de baryum sont côte à côte, le comportement du sel de baryum se rapprocherait de celui du sel de calcium et celui du sel de magnésium s'en éloignerait si les quantités de composés avaient été exprimées en nombre de moles plutôt qu'en masse.

La séparation des variables par couple d'intervenants est justifiée car elle améliore la compréhension des phénomènes observés. Une bonne connaissance du comportement des composants, pris deux à deux en milieu simplifié (p. ex. PNS et contre-ion seuls), permet de détecter rapidement l'origine d'observations qui pourraient paraître surprenantes. Par contre, cette façon de procéder ne peut mener qu'à une compréhension partielle des mécanismes. Il est donc préférable, une fois que les tendances ont été identifiées, d'abandonner cette simplification et de considérer le mélange ciment-eau-superplastifiant comme un tout.

#### 4.3 Le comportement du Mg-PNS en présence de ciment

Le résultat inattendu des expériences réalisées avec le Mg-PNS mérite une attention particulière. Le comportement rhéologique des suspensions concentrées de ciment + Mg-PNS est très différent de celui d'une suspension de ciment + Ca-PNS (figures 3.39 et 3.40); la différence est particulièrement frappante en addition différée. La fluidification par le Mg-PNS est tout de même indéniable, car dans les mêmes conditions, la viscosité d'une suspension de ciment sans PNS est trop élevée pour être mesurée. Le Mg-PNS possède donc des propriétés fluidifiantes mais celles-ci sont "anormalement" faibles. Les courbes calorimétriques ont montré que cette faible fluidification n'était pas due à un effet accélérateur comme c'est le cas pour TEA-PNS; le parallélisme des courbes rhéologiques de la figure 3.39



le confirme. L'effet accélérateur des sels de magnésium est, d'ailleurs, habituellement moins important que celui des sels de calcium (86). En suspension diluée, la chaleur d'immersion du ciment dans l'eau a plus que doublé en présence de Mg-PNS (environ 140 % supérieure) par rapport à ce qu'elle est en présence de Ca-PNS (tableau 3.1). Toujours en solution diluée, le Mg-PNS s'est révélé être absolument inefficace comme dispersant pour le ciment. Rappelons finalement que les expériences réalisées avec la fraction insoluble dans l'eau du Ba-PNS ont montré que son effet sur le ciment était très similaire à celui du Ca-PNS.

Ces différences de comportement du Mg-PNS pourraient trouver leur origine dans l'interaction des cations avec les différents anions en solution ou sites superficiels anioniques, ou encore dans l'interaction du couple cation-PNS avec ces mêmes espèces. Les principaux anions présents dans la solution qui est en contact avec le ciment sont les sulfates, les hydroxydes et les silicates; des aluminates, des ferrates et des carbonates sont également présents (87, 88, 89). Parmi les produits de solubilité de ces anions avec le  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et le  $Ba^{2+}$ , la série des hydroxydes (tableau 4.1) est particulièrement intéressante. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, la seule précipitation du  $Mg(OH)_2$  ne suffit pas à expliquer de façon satisfaisante les phénomènes observés. Notons toutefois qu'une adsorption de PNS sur le  $Mg(OH)_2$  qui précipite aurait comme conséquence de réduire la concentration effective de PNS en solution.

Tableau 4.1. Solubilité de différents hydroxydes dans l'eau à 20 °C (90).

	Solubilité (%)
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.00098
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.174
Ba(OH) <sub>2</sub>	3.74

On peut interpréter l'efficacité fluidifiante du Ba-PNS, insoluble en milieu neutre mais soluble en milieu basique, par la formation d'une espèce Ba(OH)<sup>+</sup> faiblement associée avec les groupements sulfonate du PNS (un site alcalin de la surface d'un solide pourrait remplacer le groupement hydroxyde). Par analogie, la stabilité supérieure d'une éventuelle espèce HO-Mg-O<sub>3</sub>S-R réduirait considérablement l'efficacité fluidifiante du Mg-PNS. En présence de Mg<sup>2+</sup>, le PNS s'adsorberait tout autant (sinon plus) à la surface du ciment, mais la charge résiduelle du polymère (due à ses groupements sulfonate "libres" en solution) serait plus faible. Au cours des expériences de sédimentométrie (pouvoir dispersant), il semble que le Mg-PNS se soit adsorbé, car le surnageant ne possédait pas la couleur caractéristique d'une solution, même diluée, de PNS. Le Mg-PNS étant soluble en milieu basique, un phénomène assimilable à une précipitation du polymère sur les surfaces disponibles pourrait s'être produit.

Cette interprétation des particularités du Mg-PNS s'appuie plus ou moins directement sur un modèle d'adsorption du PNS par l'intermédiaire de cations divalents. Il a été souvent observé qu'effectivement les cations divalents favorisaient l'adsorption de polyélectrolytes sur les surfaces portant des sites négatifs (14, 15, 84, 92). L'importance du pontage ionique (par rapport aux autres modes d'adsorption) n'est toutefois pas la même pour toutes les surfaces, ni dans tous les milieux. Par exemple, Gabrielli et al. (91) ont conclu que c'étaient les portions aromatiques du PNS qui s'adsorbaient sur le graphon. Sugama et al. (92) ont suggéré des mécanismes d'adsorption différents pour le PAA sur le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et sur le  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Dans les suspensions de ciment, les conditions favorisant une adsorption par pontage ionique (15, 82, 93, 94) sont toutes présentes: sites anioniques à la surface du ciment, cations divalents en solution et pH alcalin.

La confirmation de l'interprétation donnée au comportement des suspensions de ciment + Mg-PNS apporterait inévitablement des éclaircissements sur les mécanismes d'adsorption du polymère sur le ciment. Des études réalisées sur des suspensions de silice, de C-S-H ou d'autres suspensions pertinentes pourraient préciser le rôle des contre-ions divalents sur l'adsorption du PNS. La complexité des phénomènes impliqués dans les seules solutions de silicate de calcium témoigne toutefois de la difficulté de transposition des résultats d'un système à un autre (95). Par exemple, une étude réalisée à des pH variant entre 2 et 9 montre qu'en milieu basique, une partie des contre-ions divalents est adsorbée de façon

irréversible à la surface de la silice (4c20). La force des interactions augmente en fonction du cation selon la séquence suivante:  $Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$ . Certains faits observés issus de cette étude suggèrent cependant que l'ordre des cations dans cette séquence est très dépendant du pH et de la concentration du cation!

#### 4.4 Interaction du PNS avec le ciment

Il est difficile de faire une description adéquate de l'effet des PNS sur le ciment sans utiliser de modèle pour l'hydratation de ce dernier. Les principales hypothèses vont de la réaction topologique pure à la nucléation des hydrates en solution (2). Nous n'avons pas l'intention de faire la description détaillée des modèles existants, ni d'ailleurs d'ouvrir un débat sur la possibilité de préséance d'un mécanisme sur un autre. Dans la discussion qui suivra, nous considérerons que plusieurs mécanismes simultanés sont possibles. Il est probable par ailleurs que l'importance relative de chacun soit modifiée par la présence d'adjuvants.

#### 4.4.1 Considérations générales

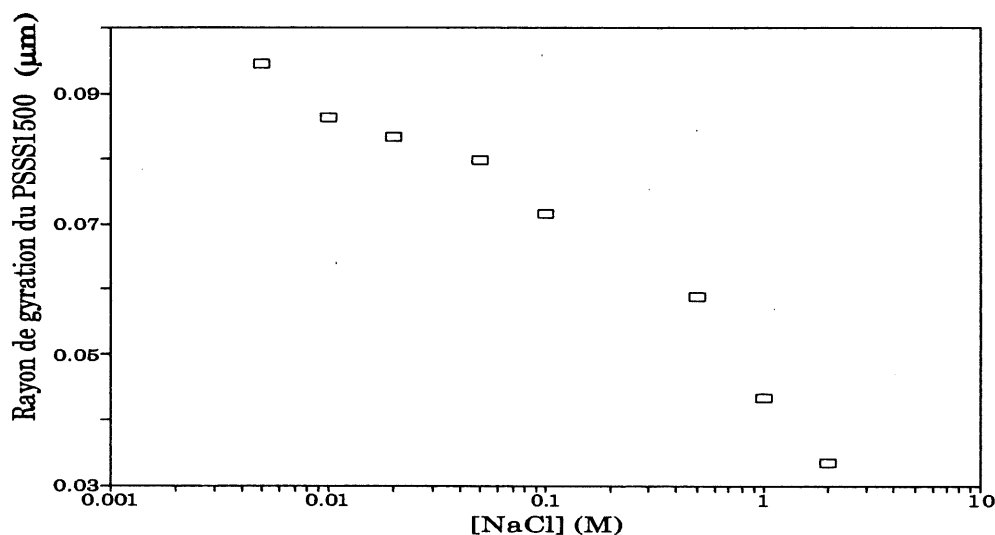
La rapidité des étapes initiales d'hydratation et les transformations que subit la surface des grains de ciment dès le premier contact avec l'eau indiquent que le système est loin de l'équilibre. La surface des grains de ciment est rapidement transformée. Par exemple, des changements rapides de potentiel zêta ont été observés (6). Une couche d'hydrate recouvre rapidement les grains de ciment (97, 98, 99, 100) Après dix minutes d'hydratation, Sebök (99) estime qu'une couche compacte d'ettringite d'une épaisseur de 0.3  $\mu\text{m}$  à 0.8  $\mu\text{m}$  recouvre les grains de ciment. La composition de la solution varie elle aussi très rapidement. Dans des conditions similaires aux nôtres (E/C = 0.35; 3.6% de PMS et 3 % d'un accélérateur non-chloré), Vernet et Gadoret (100) ont mesuré la conductivité de la suspension. Ils ont trouvé une valeur d'environ 15 mS après six minutes d'hydratation. Cette conductivité est la même que celle d'une solution aqueuse de NaCl d'environ 0.16M (101).

Au cours de cette période d'hydratation initiale, plusieurs auteurs ont observé une adsorption rapide du PNS (78, 102). L'emprisonnement de polymères de PNS par les produits d'hydratation est souvent évoqué pour expliquer cette adsorption rapide ainsi que l'adsorption continue subséquente. Nous avons nous même utilisé cette notion d'emprisonnement pour expliquer la meilleure fluidification des suspensions obtenue lors de l'addition différée de PNS. Il est intéressant de

comparer la dimension de la couche d'ettringite que mentionne Sebök à celle des polymères. Pour le faire, nous devons d'abord vérifier si le polymère se trouve sous forme étendue dans les suspensions de ciment. La configuration du PNS dépendra de la force ionique de la solution. En s'appuyant sur une étude réalisée sur le PSSS (53), nous pouvons conclure qu'à une force ionique semblable, il est probable que le PNS soit, tout comme le PSSS, dans une configuration à moitié étendue. Des résultats de rayon de giration provenant de cette étude sont illustrés à la figure 4.3. Si on se base sur l'ordre de grandeur des valeurs de rayon trouvées pour un PSSS de masse molaire de 1500 kD (PSSS1500) et que l'on tient compte de la faible viscosité réduite du PNS en comparaison de celle du PSSS70 (70 kD) (figure 2.38 et 2.39) on déduit que même les grands polymères sont au moins dix fois plus petits que la première couche d'hydrate. Notons que celle-ci représente environ un cinquième du rayon d'un petit grain de ciment (3  $\mu\text{m}$  de diamètre).

La conformation passablement étendue (ou plutôt pas complètement contractée) du PNS amène la possibilité d'une adsorption "à plat", c'est-à-dire sans boucle (103, 104). Si tel est le cas, son adsorption par pontage ionique provoquerait une simple neutralisation de la surface, plutôt que le potentiel nettement négatif mesuré par de nombreux chercheurs (12, 21, 84, 105, 106, 107). Certains polyélectrolytes peuvent toutefois changer de mode d'adsorption en fonction de la force ionique (108). Comme le soulignent cependant Pierre *et al.* (15), la très faible adsorption du naphthalènesulfonate suggère une faible affinité de la portion

aromatique de la molécule pour le ciment. La baisse d'adsorption du PSSS et du PNS à partir d'une certaine concentration (ou d'une certaine force ionique ?) (12, 107) confirmerait que les interactions électrostatiques sont les principales forces responsables de l'adsorption de ces polymères sur le ciment. Il existe une possibilité que le PNS (tout comme le PSSS sur une surface de mica entièrement recouverte de groupements ammonium (109)) s'adsorbe d'abord "à plat" en une monocouche, puis que l'addition de davantage de polymère déplace des chaînes et induise la présence de boucles. Avant la formation de la monocouche, le polymère neutraliserait effectivement la surface du ciment et serait flocculant.



**Fig. 4.3** Rayon de gyration du PSSS1500 (1500 kD) en fonction de la concentration de NaCl. (53)

La présence de contraintes stériques empêchant le PNS de s'adsorber "à plat", est une interprétation séduisante permettant de concilier la neutralisation des groupements sulfonate lors de l'adsorption et la configuration étendue du PNS due à sa nature de polyélectrolyte. Vu sous cet angle, les ramifications du PNS auraient un effet bénéfique sur ses propriétés fluidifiantes. Une certaine stabilisation stérique, tel qu'évoquée par Banfill (110), n'est pas incompatible avec l'idée d'une ramification du PNS bénéfique à l'effet dispersant (80).

#### 4.4.2 L'effet de la masse molaire du PNS

Nous avons montré que le PNS était constitué d'un mélange complexe de molécules dont la taille et la structure sont variées, toutes ces molécules n'ayant pas le même effet sur le ciment. Nous avons observé qu'une augmentation de la masse molaire moyenne du PNS avait généralement un effet bénéfique sur ses propriétés fluidifiantes. Ceci concorde avec les données de la littérature (20,21). Nous avons également montré qu'une fraction du polymère (P3) ne possède à peu près pas de propriétés fluidifiantes, malgré sa masse molaire élevée. Il est possible que ce comportement ait été causé par une réticulation des polymères contenus dans cette fraction. L'absence d'effet "intermédiaire" dans la perte des propriétés fluidifiantes en fonction de la masse molaire permet de penser que le polymère contenu dans la fraction P3 possède des propriétés particulières et qu'il ne s'agit pas d'un simple effet de masse molaire. Cette fraction ayant été séparée par



précipitation, nous pouvons soupçonner que la séparation est attribuable à des facteurs structuraux.

La relation qui existe entre les propriétés fluidifiantes des fractions et les changements apportés aux thermogrammes d'hydratation du ciment mérite une attention particulière. Nos résultats calorimétrique en fonction de la masse molaire du PNS vont à l'encontre de ceux de Basile *et al.* (21). La façon d'obtenir une masse molaire moyenne plus élevée pourrait expliquer ces différences. Basile *et al.* ont fait varier le temps de synthèse du PNS alors que nous avons utilisé différentes fractions d'un même mélange de PNS. La distribution des masses molaires s'en trouve fortement affectée. Par exemple, nos échantillons de hautes masse molaire ne contiennent que de petites quantité d'oligomères. En se fiant sur ce que nous avons vu sur l'évolution de la taille des PNS en fonction du temps de polycondensation, les échantillons utilisés par Basile *et al.* devraient vraisemblablement en contenir de bonnes quantités.

Young (111) a montré que les effets retardateurs étaient beaucoup plus reliés à la présence de certains groupes fonctionnels sur les molécules qu'à leur taille. Dans le cas d'un mélange polymérique, on pourrait parler du retard de prise du ciment comme d'un effet "non-spécifique", puisque toutes les molécules présentes dans le mélange possèdent les mêmes groupements fonctionnels. Le retard dépendrait alors davantage du nombre de molécules présentes en solution que des propriétés

particulières de celles-ci. L'effet fluidifiant, par contre, serait plus sensible aux propriétés des molécules et, en ce sens, plus spécifique. Par exemple, une augmentation de la masse molaire du PNS augmente son adsorption (12, 21, 105) et son aptitude à fluidifier les suspensions de ciment (20, 112).

En augmentant la concentration du polymère dans la suspension, on accentue les effets spécifiques et les effets non-spécifiques: les réactions d'hydratation sont davantage retardées et la fluidité de la suspension est augmentée. Vu sous cet angle, une augmentation de la fluidité de la suspension s'accompagne fatalement d'un retard de prise. L'étude des effets de masse molaire a permis de confirmer qu'il est possible qu'il n'en soit pas toujours ainsi. Les PNS qui se sont montrés être les meilleurs fluidifiants sont ceux qui se sont révélés être les moins retardateurs. Leur masse molaire élevée a causé une meilleure fluidification des suspensions et le nombre réduit de molécules contenues dans une masse donnée aurait limité les effets de retard des réactions.

À partir de ces seules données, il est difficile de mettre en évidence de quelconques effets de branchement. Les polymères provenant d'une même synthèse possèdent probablement des degrés de branchement voisins. De tels effets seraient plus facilement mis en évidence à partir de fractions de masse molaire semblable mais synthétisées selon différents protocoles, par exemple en faisant varier la proportion de formaldéhyde ou les concentrations de réactifs en début de réaction.

## CONCLUSION

Nous avons comme objectif prioritaire la compréhension de l'interaction entre le PNS et le ciment et nous avons développé les outils nécessaires à la production des résultats nous permettant de rencontrer cet objectif. Même si nos expériences ont été effectuées sur des systèmes simplifiés, la majorité des produits que nous avons utilisés était d'origine commerciale. Ces produits sont les mêmes que ceux disponibles pour la fabrication du béton. En plus de leur intérêt académique, certains de nos résultats ont par conséquent des implications technologiques plus directes.

Nous avons maintenant une meilleure idée de la composition type d'un mélange de PNS. Nous avons développé et comparé plusieurs méthodes permettant de caractériser le contenu de ces mélanges. Nous connaissons maintenant le potentiel de chacune d'entre elles. Certaines méritent d'être exploitées sur une base régulière (p.ex. la chromatographie, l'ultrafiltration et la précipitation sélective), d'autres méritent d'être étudiées et développées davantage (p.ex. la diffusion de la lumière, la RMN). Nous avons également comparé les résultats de plusieurs techniques d'évaluation de l'interaction entre le PNS et le ciment. Ceci a permis de cerner les avantages et les difficultés spécifiques à chacune d'elles.

Du côté des méthodes développées, les conclusions suivantes méritent d'être soulignées:

- La CLHP par formation de paires d'ions permet d'obtenir un profil détaillé de la composition d'un mélange de PNS.
- La forme du spectre UV du PNS permet de détecter si une quantité importante de polymère de faible degré de polymérisation est présente. Cette méthode peut, par exemple, être utilisée pour suivre l'évolution de la réaction de condensation.
- L'affinité du PNS avec l'eau augmente et son affinité avec les solvants moins polaires diminue avec sa masse molaire. La précipitation sélective du PNS dans le méthanol, l'éthanol ou le 2-propanol permet d'obtenir rapidement des fractions du PNS en quantité appréciable.
- La sédimentométrie peut donner une bonne mesure du pouvoir dispersant d'un superplastifiant.

Les PNS ayant été l'objet d'une caractérisation approfondie, nous avons maintenant une meilleure connaissance de leur structure et de leurs propriétés.

- Le contre-ion du PNS peut représenter une variable intéressante dans la formulation de superplastifiants "spéciaux".
- Certains contre-ions organiques comme le monoéthanolammonium ou le tétraméthylammonium peuvent favoriser le maintien de la fluidité de la pâte de ciment.
- Un mélange de PNS disponible commercialement peut facilement contenir:
  - 10% d'oligomères dont le degré de polymérisation est compris entre 1 et 4.
  - 20 à 30 % de polymères linéaires dont le degré de polymérisation peut aller jusqu'à 20 avec un maximum de population à  $n=10$ .
  - 60% à 70 % de polymères ramifiés dont la distribution de masse molaire est très large, le degré de polymérisation peut aller de 10 à plus de 200.
- Lorsqu'un mélange aqueux de 40 % de PNS est entreposé à température ambiante, en milieu neutre, la distribution des masses molaires peut changer avec le temps (sa viscosité augmente et son pouvoir fluidifiant est supérieur).

Finalement, les essais sur les suspensions de ciment ont apporté certaines clarifications sur le rôle de différents constituants d'un mélange de PNS.

- Les oligomères et les polymères de faible masse molaire sont de mauvais fluidifiants pour les suspensions de ciment.
- La présence de  $Mg^{2+}$  peut annuler complètement les qualités dispersantes du PNS.
- Les monomères et oligomères ont, à tout point de vue, un effet nuisible sur l'effet superplastifiant, ils fluidifient peu (ou pas) les suspensions et causent un retard des réactions d'hydratation du ciment.
- Certains PNS de haute masse molaire (probablement réticulés) sont de mauvais fluidifiants pour les suspensions de ciment.
- Toutes les fractions du PNS ont prolongé la période de latence de la réaction d'hydratation du ciment.
- Les PNS qui ont été les meilleurs fluidifiants sont ceux qui ont le moins prolongé la période de latence de la réaction d'hydratation du ciment.

Certains autres renseignements ont été particulièrement importants pour l'orientation de certains points de la discussion. Par exemple, le mécanisme probable de réaction et plusieurs aspects de la caractérisation se recourent et suggèrent fortement la présence d'un nombre important de polymères ramifiés de grande taille. Ceci n'empêche pas cependant le PNS de se comporter en solution comme la majorité des polyélectrolytes. À partir de l'ensemble de nos données et de celles de la littérature, nous sommes enclins à penser que la structure tridimensionnelle du polymère joue un rôle important dans le mécanisme de fluidification. Par conséquent, des efforts devront être orientés vers la recherche de méthodes de quantification des ramifications et de la flexibilité du polymère.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1) V.S. Ramachandran et R.F. Feldman. Dans Concrete Admixtures Handbook. Édité par V.S. Ramachandran. Noyes Publications, Park Ridge, New-Jersey, USA, 1984. Chap. 1.
- 2) F.M. Lea. The Chemistry of Cement and Concrete, Third Edition. Chemical Publishing Company Inc. New-York, N.-Y. 1971.
- 3) M. Collepardi Dans Concrete Admixtures Handbook. Édité par V.S. Ramachandran. Noyes Publications, Park Ridge, New-Jersey, USA, 1984. Chap. 4.
- 4) V.S. Ramachandran et V.M. Malhotra. Dans Concrete Admixtures Handbook. Édité par V.S. Ramachandran. Noyes Publications, Park Ridge, New-Jersey, USA, 1984. Chap. 4.
- 5) H. Uchikawa, S. Uchida, S. Hanehara. Il Cemento 84, 3 (1987).
- 6) E. Nagèle. Cem. Concr. Res. 15, 453 (1985).
- 7) E. Nagèle. Cem. Concr. Res. 17, 473 (1987).
- 8) J.F. Young, H.S. Tong et R.L. Berger. J. Am. Ceram. Soc. 60, 193 (1977).
- 9) P. Barret. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Cem. Chem. 3, 86 (1986).
- 10) J. Chappuis. Dans Rheology of Fresh Cement and Concrete. Édité par P.F.G. Banfill. Chapman and Hall, University Press, Cambridge, U.K. 1991. p.3.
- 11) W.-Y. Chui et T.-M. Don. J. Appl. Polym. Sci. 37, 2973 (1989)
- 12) P.J. Anderson, D.M. Roy et J.M. Gaidis. Cem. Concr. Res. 18, 980 (1988).
- 13) K. Asaga et D.M. Roy. Cem. Concr. 10, 287 (1980)
- 14) A. Pierre, J.M. Lamarche, R. Mercier, et A. Foissy. Cem. Concr. Res. 19, 692 (1989).



- 15) A. Pierre, C. Carquille, J.M. Lamarche, A. Foissy et R. Mercier. *Cem. Concr. Res.* 18, 18 (1988).
- 16) A. J. Hulshiler, J.J. Ucciferro et G.E. Gray. Dans Proceedings of Third CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa 1989. Edité par V.M. Malhotra, American Concrete Institute, Détroit, Michigan. 1989. p.41.
- 17) M.-A. Simard, P.-C. Nkinamubanzi, C. Jolicoeur, D. Perraton, P.-C. Aïtcin Dans Proceedings of Third CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Supplementary papers, Ottawa 1989. Edité par V.M. Malhotra, American Concrete Institute, Détroit, Michigan. 1989. p.161.
- 18) G. Girord, J. M. Lamarche et A. Foissy. *J. Coll. Interf. Sci.* 121, 265 (1988).
- 19) J. C. Cunningham, B.L. Dury et T. Gregory. *Cem. Concr. Res.* 19, 919 (1989).
- 20) F. Basile, S. Biagini, G. Ferrari, M. Collepari. *8<sup>th</sup> Int. Congr. Cem. Chem.* 6, 260 (1986).
- 21) F. Basile, S. Biagini, G. Ferrari, M. Collepari. *8<sup>th</sup> Int. Congr. Cem. Chem.* 6, 264 (1986).
- 22) J. Chappuis. *8<sup>th</sup> Int. Congr. Cem. Chem.* 6, 544 (1986).
- (23) G.C. Bye. "Portland Cement." Pergamon Press Willowdale (Ontario) Canada. 1983. Chap. 1.
- (24) P.-C. Aïtcin et C. Poulin. *J. Mat.* 7, 113 (1972).
- (25) T.G. Miller. *J. Chromatography.* 347, 249 (1985).
- (26) A.E. Derome. Dans Organic Chemistry Series. Vol.6: Modern NMR Techniques for Chemistry Research. Edité par J.E. Baldwin FRS. Pergamon Press 1986. Chap.2.
- (27) T.G. Fox, J.B. Kinsinger, H.F. Mason et E.M. Schuele. *Polymer* 3, 71 (1962).
- (28) C. Tanford. *Physical Chemistry of Macromolecules.* John Wiley & Sons inc. N.-Y. 1961. Chap.4.
- (29) Handbook of Chemistry and Physics, 61<sup>st</sup> Ed. CRC Press. Boca Raton, 1980 p.F51.

- (30) W. Kaye et A.J. Havlik. *Applied Optics*. 12, 541 (1973).
- (31) W. Kaye et J.B. Daniel. *Applied Optics*. 13, 1934 (1974).
- (32) E.J. McDonald. *J. Research of the National Bureau of Standard*. 46, 165 (1951).
- (33) A. Savitzky et M.J.E. Goley. *Analytical Chemistry* 36, 1627 (1964).
- (34) Centre d'études et de recherches de l'industrie des liants hydraulique (C.E.R.I.L.H.). Publication privée. 2.7 (1976).
- (35) D.L. Kantro. *Cem. Concr. Aggregates*. 2, 95 (1980).
- (36) P. Gagné. Mémoire de maîtrise. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada. 1992.
- (37) H. Stephen et T. Stephen. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Vol.1, Part 1. The MacMillan Company. N.-Y., 1963.
- (38) H.B. Klevens et J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17, 470 (1949).
- (39) V.E. Sahini et C.I. Ghirvu, *Revue Roumaine de Chimie*, 14, 275 (1969).
- (40) A. Arduini, A. Brillì, F. Pavan, A. Pochini, R. Ungaro et C. Corno. *Tetrahedron*. 46, 3607 (1990).
- (41) A. Arduini, F. Pavan, A. Pochini, R. Ungaro et C. Corno. *Tetrahedron*. 46, 3613 (1990).
- (42) K. Hattori et Y. Tanino. *Kogyo Kagaku Zasshi*. 66, 55 (1963) (Traduction anglaise); CA 59, 7743 d (1963?).
- (43) S. Fudano et K. Konishi, *J. Chromatography*. 56, 51 (1971).
- (44) M.J. Garvey et Th. F. Tadros. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*. 250, 967 (1972).
- (45) J.P. Robbe. Etude C. 4147: Condensats d'acides naphthalène-sulfoniques. Institut National de Recherche Scientifique. Vert-Le-Petit, France (1987).
- (46) P. de Wit et H. Cerfontains. *Can. J. Chem.* 61, 1453 (1963).
- (47) J. F. Walker. *Formaldehyde*, 3<sup>rd</sup>. Reinhold Pub. Corp. N.-Y. 1964, chap.12.

- (47B) S.I. Hawash, G. El-Diwani, S. Eissa, N. Kamal et S. El-Afifi. *Afinidad* 441, 302 (1992).
- (48) A. Schriesheim dans *Friedel-Craft and Related Reactions*. Édité par G.A. Olah. Interscience Pub. N.-Y. 1964. Vol.2: Alkylation and Related Reactions. Chap.18.
- (49) J.E. Hofmann et A. Schriesheim dans *Friedel-Craft and Related Reactions*. Édité par G.A. Olah. Interscience Pub. N.-Y. 1964. Vol.2: Alkylation and Related Reactions. Chap.19.
- (50) F.A. Drahowzal dans *Friedel-Craft and Related Reactions*. Édité par G.A. Olah. Interscience Pub. N.-Y. 1964. Vol.2: Alkylation and Related Reactions. Chap.20.
- (51) M.F. Drumm et J.R. LeBlanc. Dans *Kinetics and Mechanisms of Polymerisation* Édité par G.E. Hamm. Vol. 3: Step Growth Polymerization. Édité par D.H. Solomon. Marcel Dekker Inc. N.-Y. 1972.
- (52) S. Fudano, Y. Miyamata et K. Konishi. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51, 514 (1974).
- (53) M. Gordon et G.R. Scantlebury. *Trans. Farad. Soc.* 60, 604 (1964).
- (54) D.R. Miller et C.W. Macosko. *Macromolecules* 11, 656 (1978).
- (55) P.J. Flory. *Chem Rev.* 39, 137 (1946).
- (56) G. Odian. *Principles of Polymerization*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley Interscience. N.-Y. (1981). Chap.2.
- (57) S.H. Pinner. *J. Polym.Sci.* 21, 153 (1956).
- (58) A.W. Ladon et S. Sandler. *Analytical Chemistry* 45, 921 (1973).
- (59) P. Jandera. *J. Chromatography.* 449, 361 (1988).
- (60) S. Gupta, A. Kumar et A. Bhargava. *Polymere.* 20, p.305 (1979).
- (61) S.K. Burkley et G.A. Petsko. *Advances in Protein Chemistry.* 39, 125 (1988).
- (62) A. Hunter et J.K.M. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5525 (1990).
- (63) S. Nagakura, M. Kojima et Y. Maruyama. *J. Mol. Spectr.* 13, 174 (1964).

- (64) M. Kojima et S. Nakagura. Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 1262 (1966).
- (65) U.V. Atlas of Organic Compounds. Vol.5. Édité par Verlog Chemie GmbH et Weinheim Butterworth, London 1971, pp.E1-E21.
- (66) H. Morawetz. Macromolecules in Solution. John Wiley & Sons. N.-Y. 1975. Chap. 7.
- (67) N.C. Billingham. Molar Mass Measurements in Polymer Science. John Wiley & Sons inc. N.-Y. 1977. Chap. 3-4.
- (68) J. Yamanaka, H. Araie, H. Matsuoka, H. Kitano, N. Ise, T. Yamagushi, S. Saeki et M. Tsubokawa. Macromolecules. 24, 6156 (1991).
- (69) M. Nagasawa et A. Takahashi. Dans Light Scattering from Polymer Solutions. Édité par M.B. Huglin. Acad. Press, N.-Y. 1972. Chap. 16.
- (70) G.S. Manning. J. Phys. Chem. 85, 870 (1981).  
ou G.S. Manning. Biophys. 7, 95 (1977).
- (71) K. Iwasa, D.A. McQuarrie et J.T.C. Kwak. J. Phys. Chem. 82, 1979 (1978).
- (72) G. Gritzner. J. Phys. Chem. 90, 5478 (1986).
- (73) H.A. Barnes, J.-F. Hutton et K. Walter. An Introduction to Rheology. Elsevier Sci. Pub. Amsterdam (1989) Chap.7.
- (74) A. Papo. Ciment, Béton, Plâtre et Chaux. 781, 401 (1989).
- (75) G.S. Manning. J. Phys. Chem. 88, 6654 (1984).
- (76) H. Stephen et T. Stephen. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Vol.1, Part 1. The MacMillan Company. N.-Y., 1963.
- (77) G. Chiocchio et A.E. Paolini. Cement and Concr. Research. 15, 901 (1985).
- (78) S. Diamond et L.J. Struble. Mater. Res. Soc. Proc. 114, 117 (1988).
- (79) J.C. Cunningham, B.L. Dury et T. Gregory. Cement and Concrete Research. 19, 919 (1989).
- (80) D.H. Napper. Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions. Academic Press. London 1983. Chap. 5.

- (81) D.H. Everett. Basic Principles of Colloid Science. Royal Society of Chemistry. London 1988. Chap. 9.
- (82) A. Pierre, R. Mercier, A. Foissy, J.M. Lamarche. Adsorption Sci. Techn. 6, 219 (1989).
- (83) F.W. Harris et R.B. Seymour. Structure-Solubility Relationships in Polymers. Academic Press, 1977.
- (84) P.-C. Nkinamubanzi. Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke (1993).
- (85) A.A. Burk Jr, J.M. Gaidis et A.M. Rosenberg. Second International Conference on Superplasticizers in Concrete. Ottawa 1981
- (86) C.R. Wilding, A. Walter et D.D. Double. Cem. Concr. Res. 14, 185 (1984).
- (87) J.F. Young, H.S. Tong et R.L. Berger. J. Am. Ceram. Soc. 60, 193 (1977).
- (88) S. J. Way et A. Shayan. Cem. Concr. Res. 19, 759 (1989).
- (89) E.J. Reardon. Cem. Concr. Res. 20, 175 (1990).
- (90) H. Stephen et T. Stephen. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Vol.1, Part 1. The MacMillan Company. N.-Y., 1963.
- (91) G. Gabrielli, E. Ferroni, G. Gaminati et D. Ercolani. Colloids and Surfaces. 48, 231 (1990).
- (92) T. Sugama, L.E. Kukacka, N. Carciello et N.J. Hocker. Cem. Concr. Res. 19, 857 (1989).
- (93) A. Foissy, E. Attar et J.M. Lamarche. J. Coll. Interf. Sci. 96, 275 (1993)
- (94) Y. Fukaya et K. Kato. Int. Congr. Quim. Cimento, 8th. 3, 142 (1986).
- (95) R.K. Iler. The Chemistry of Silica. Wiley Interscience Pub. N.-Y. 1979. pp364-394.
- (96) F. Tadros et J. Lyklema. J. Electroanal. Chem. 22, 1 (1969).
- (97) H.F.W. Taylor. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Cem. Chem. 3, 82 (1986).
- (98) K. Sujata et H.M. Jennings. J. Am. Cera. Soc. 75, 1669 (1992).

- (99) T. Sebök. Cem. Concr. Res. 16, 461 (1986).
- (100) C. Vernet et G. Cadoret. Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performance pendant les premiers jours. Publication privée. Technodes, Paris (1991).
- (101) Handbook of Chemistry and Physics, 61<sup>st</sup> Ed. CRC Press. Boca Raton, 1980 p.D261.
- (102) V.S. Ramachandran. ACI Journal. May-June, 235 (1983).
- (103) C. Jolicoeur, M.-A. Simard, C. Camiré ...(1992).
- (104) F. Aguilera-Granja et R. Kikuchi. Physica A. 189, 108 (1992).
- (105) P.J. Anderson, D.M. Roy et J.M. Gaidis. Cem. Concr. Res. 17, 805 (1987).
- (106) F. Massaza, U. Costa, A. Barrila. J. Am. Ceram. Soc. 65, 203 (1982).
- (107) P.J. Andersen. Cem. Concr. Res. 16, 931 (1986).
- (108) H.G.M. van de Steeg, M.A.C. Stuart, A. de Keiser et B. H. Bijsterbosch. Langmuir 8, 2538 (1992).
- (109) P. Berndt, K. Kurihara et T. Kunitake. Langmuir 8, 2486 (1992).
- (110) P.F.G. Banfill. Cem. Concr. Res. 9, 795 (1979).
- (111) J.F. Young. cem. Concr. Res. 2, 415 (1972).
- (112) S. Pieh. Angew. Makromol. Chem. 154, 145 (1987).