

# Approche physico-chimique des interactions adhésif/ substrats cimentaires

**Karim BENZARTI \***

*Laboratoire central des ponts et chaussées*

**Mohamed M. CHEHIMI**

*Laboratoire ITODYS, UMR 7086*

*Université Paris 7-CNRS*

## ■ RÉSUMÉ

Deux techniques complémentaires d'analyse de surface, la spectroscopie ESCA et la chromatographie en phase gazeuse inverse, ont permis de caractériser les propriétés dispersives de surface et le comportement acido-basique de pâtes de ciment durcies et de produits d'hydratation modèles, en relation avec la composition chimique de surface. Ces techniques ont ensuite permis d'étudier, à l'échelle moléculaire, le mouillage des substrats cimentaires par les constituants d'un adhésif (résine époxyde et durcisseur aminé). Le recouvrement des substrats par les composés organiques se traduit par une diminution de la composante dispersive de leurs énergies de surface. L'influence du rapport eau/ciment sur le mécanisme d'adsorption des monomères a ensuite été étudiée ; le nombre de sites d'adsorption de surface augmente avec le rapport eau/ciment. Enfin, les analyses ESCA ont fourni des informations sur la nature des interactions physico-chimiques entre les substrats et les monomères organiques, révélant notamment l'existence de liaisons hydrogène entre le durcisseur aminé et la surface minérale.

## Physicochemical approach towards adhesive/cementitious substrates interactions

### ■ ABSTRACT

*Two complementary surface analysis techniques, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and inverse gas chromatography (IGC), were used to characterize the dispersive surface properties and the acid-base behaviour of hardened cement pastes and model hydration products, with respect to the surface chemical composition. The wettability of the cement pastes by the adhesive components (epoxy resin and amine hardener) was also investigated. The covering of the cementitious substrates by the organic coatings led to a drop in the dispersive component of their surface energies. The influence of the water to cement ratio on the adsorption mechanism of monomers was then determined; it was found that the number of surface adsorption sites increases with the W/C ratio. Moreover, ESCA analyses yielded information on the nature of the physicochemical interactions bonds between the substrates and the organic monomers, revealing among others, the existence of hydrogen bonds between the amine hardener and the mineral surface.*

\* AUTEUR À CONTACTER :

**Karim BENZARTI**

karim.benzarti@lpc.fr

## INTRODUCTION

En marge des matériaux hydrauliques traditionnels, comme les bétons ou les mortiers, les matériaux organiques sont de plus en plus utilisés en génie civil [1]. À l'heure actuelle, ils entrent par exemple dans la composition des adjuvants destinés à contrôler les propriétés rhéologiques du béton frais [2, 3], permettent de réaliser des revêtements de protection ou d'étanchéité pour ouvrages d'art [4], sont utilisés en tant qu'adhésifs pour la fixation de renforts composites sur des structures

endommagées [5, 6] ou comme résines de scellement pour les travaux de réparation et l'injection de fissures [5]. Il est même envisagé de réaliser des assemblages structuraux d'éléments de béton préfabriqués à l'aide d'adhésifs à hautes performances.

La plupart de ces applications requièrent un niveau d'adhérence élevé entre le substrat cimentaire et le polymère, ainsi qu'une bonne tenue des propriétés mécaniques interfaciales au cours du temps, ce qui nécessite en général une bonne mouillabilité du substrat cimentaire par le polymère ou l'adhésif, ainsi que la création de liaisons physico-chimiques durables entre les phases minérale et organique. Il est donc important de bien connaître les propriétés thermodynamiques de surface des matériaux cimentaires, en relation avec leur composition minérale et leur texture, ainsi que les mécanismes d'interaction entre ces substrats et les adhésifs du génie civil, et en particulier les systèmes époxydiques.

La littérature ne fournissant que très peu d'informations sur le sujet, il semblait nécessaire d'étudier les aspects physico-chimiques fondamentaux du collage à l'échelle moléculaire. Les travaux menés depuis 2001 au LCPC et à l'université Paris 7 (Laboratoire Itodys) se sont appuyés principalement sur des techniques d'analyse de surface, la chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI) et la spectroscopie de photo-électrons X (ou spectroscopie ESCA), qui n'avaient jamais été utilisées auparavant pour la caractérisation de matériaux cimentaires.

Les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude, qui ont déjà fait l'objet de publications [7-11] sont synthétisés ici. L'article est structuré en trois parties :

- la première présente les techniques de CPGI et de spectroscopie ESCA,
- la deuxième décrit les matériaux étudiés et leurs méthodes de préparation,
- la dernière regroupe les résultats et discussions concernant :
  - la caractérisation des propriétés thermodynamiques de surface des pâtes de ciment durcies (influence de la composition minérale, du rapport E/C),
  - la caractérisation de surface des principaux produits d'hydratation constitutifs d'une pâte de ciment (portlandite, C-S-H, ettringite),
  - l'étude des interactions physico-chimiques entre les pâtes de ciment durcies et les deux composants individuels d'un système époxydique, le prépolymère et le durcisseur aminé.

## TECHNIQUES D'ANALYSE DE SURFACE

### ■ Chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI)

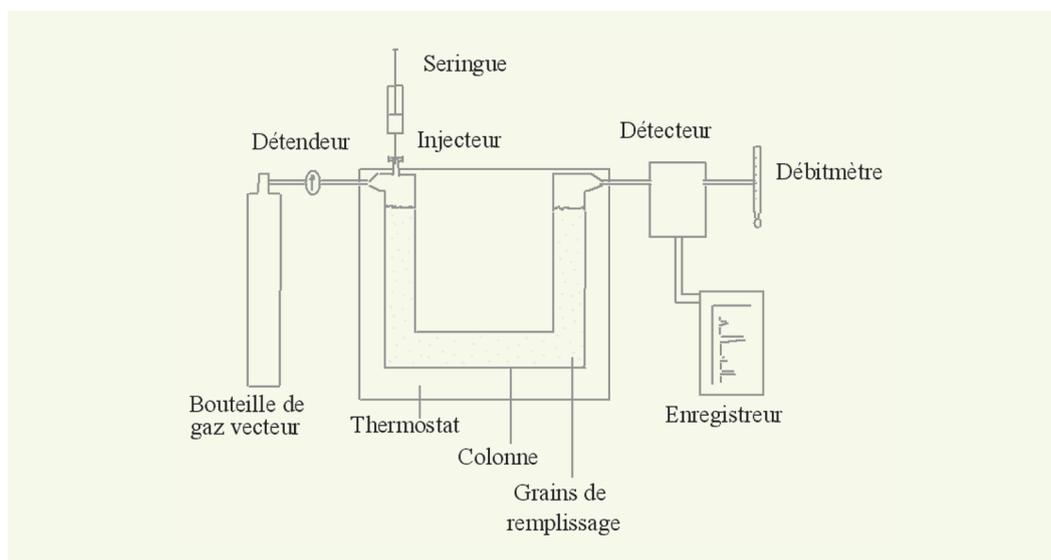
#### > Principe

La CPGI est une technique très utilisée, depuis les années 1980, pour déterminer des propriétés thermodynamiques de surface liées au travail réversible d'adhésion de polymères, fibres et additifs variés [12]. Ses fondements théoriques sont les mêmes que ceux de la chromatographie en phase gazeuse, et elle ne diffère de cette dernière que dans le sens où c'est la phase stationnaire qui est caractérisée par des sondes moléculaires de propriétés connues, d'où le terme « inverse ». La phase stationnaire est ainsi constituée de l'échantillon à analyser (polymère, particules minérales, fibres, etc.), qui est introduit dans une colonne chromatographique (figure 1). Les sondes moléculaires sont injectées une à une dans la colonne ; leurs temps de rétention sont caractéristiques de l'intensité des interactions entre ces sondes et la phase stationnaire. La technique de CPGI ne vise donc pas à séparer ou à identifier les constituants du mélange injecté dans la colonne, mais à déterminer les propriétés thermodynamiques de surface de la phase stationnaire.

#### *Analyses à dilution infinie (CPGI-DI)*

Les analyses CPGI s'effectuent à concentration finie ou à dilution infinie. C'est cette dernière approche qui est le plus souvent utilisée. On injecte alors des sondes à des concentrations extrême-

**figure 1**  
Représentation  
schématique d'un  
appareillage pour la  
CPGI.



ment faibles ( $10^{-3}$  ppm) afin de minimiser les interactions sonde-sonde et de ne favoriser que les interactions sonde-phase stationnaire. Le temps de rétention mesuré est corrigé afin de tenir compte du temps mort de la colonne (mesuré avec un gaz qui n'interagit pas avec la phase stationnaire), et on obtient alors un temps de rétention net ( $t_N$ ). Ce dernier est directement lié aux interactions moléculaires entre la sonde injectée et la phase stationnaire et permet de déterminer de nombreuses grandeurs thermodynamiques.

Le volume de rétention ( $V_N$ ) est le volume de gaz vecteur inerte (hélium ou azote) nécessaire à la désorption d'une sonde injectée. En désignant par  $F$  le débit du gaz vecteur,  $V_N$  est alors donné par la relation :

$$V_N = j \cdot F \cdot t_N \quad (1)$$

où  $j$  est le facteur de compressibilité des gaz, qui dépend des pressions d'entrée et de sortie de la colonne.

À dilution infinie, l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_a$ ) de la sonde sur la phase stationnaire est liée à  $V_N$  par la relation :

$$-\Delta G_a = RT \ln(V_N) + C \quad (2)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $C$  est une constante qui dépend de la masse et de la surface spécifique de la phase stationnaire, ainsi que des états standards de la sonde dans la phase mobile et la phase adsorbée.

Des valeurs de  $\Delta G_a$ , ou plus simplement de  $RT \ln(V_N)$ , vont alors découler des constantes physico-chimiques qui permettent de caractériser les propriétés dispersives, polaires et acido-basiques du matériau analysé.

#### **Détermination des propriétés dispersives**

Les propriétés dispersives dues aux forces de dispersion de London correspondent à des interactions non spécifiques de type « dipôle instantané/dipôle instantané ». Ces interactions sont omniprésentes et se rencontrent dans tous les matériaux. Ces propriétés dispersives sont caractérisées par la composante dispersive de l'énergie de surface, notée  $\gamma_s^d$ . Dorris et Gray [13] ont développé une méthode permettant de déterminer les valeurs de  $\gamma_s^d$  à partir des données obtenues par CPGI, en utilisant la série homologue des  $n$ -alcanes en tant que sondes moléculaires apolaires. Cette méthode consiste à tracer les valeurs de  $RT \ln(V_N)$  en fonction du nombre d'atomes de carbone des sondes  $n$ -alcanes (figure 2a). On obtient en général une corrélation linéaire et la pente de la droite correspond à l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ( $\Delta G_a^{CH_2}$ ), ce groupe étant l'incrément

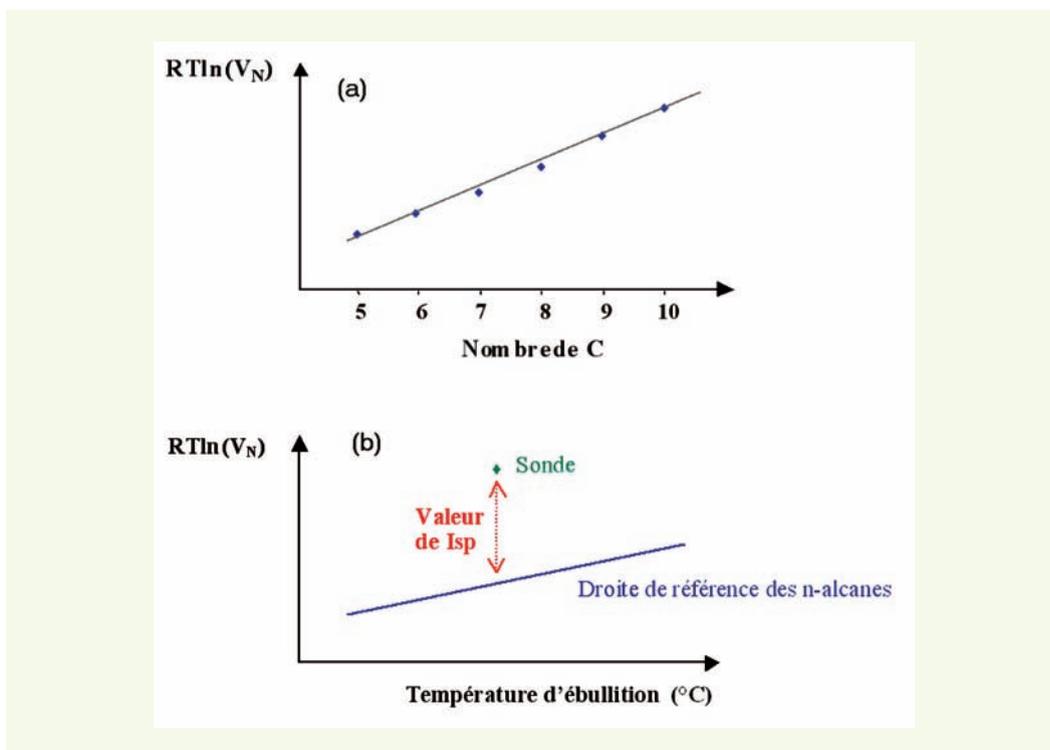
**figure 2**

Méthode d'exploitation des données expérimentales de CPGI-DI.

(a) Représentation de  $RT\ln(V_N)$  en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes.

La pente de la droite de régression donne la valeur de  $(\Delta G_a^{CH_2})$  et permet de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  (méthode de Dorris et Gray).

(b) Détermination du paramètre  $I_{sp}$  à partir de la valeur  $RT\ln(V_N)$  de la sonde spécifique et de la droite de référence des n-alcanes (approche de Brookman et Sawyer).



dans la série homologue des n-alcanes. Selon Dorris et Gray, la composante dispersive de l'énergie de surface est alors liée à  $\Delta G_a^{CH_2}$  par la relation :

$$\gamma_s^d = \left( \frac{1}{4 \cdot \gamma_{CH_2}} \right) \cdot \left( \frac{-\Delta G_a^{CH_2}}{N \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (3)$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $a_{CH_2}$  est la section d'un groupement méthylène ( $6 \text{ \AA}^2$ ),  $\gamma_{CH_2}$  est l'énergie libre de surface d'un solide constitué exclusivement de groupements  $CH_2$  comme le polyéthylène [ $\gamma_{CH_2} = 36,8 - 0,058 (T)$  ( $T$  est la température de travail en °C)].

#### Détermination des interactions acide-base

Lorsqu'une sonde polaire interagit avec la phase stationnaire par des interactions acido-basiques ou des liaisons hydrogène, l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_a$  devient la somme d'une composante dispersive (d) et d'une composante acido-basique (AB), de telle sorte que :

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{AB} \quad (4)$$

$\Delta G_a^{AB}$  peut alors être déterminée par la relation :

$$-\Delta G_a^{AB} = -(\Delta G_a - \Delta G_a^d) = RT\ln(V_N/V_{N,\text{réf}}) \quad (5)$$

où  $V_N$  et  $V_{N,\text{réf}}$  sont, respectivement, le volume de rétention de la sonde spécifique et celui d'un n-alcane hypothétique ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que la sonde (même température d'ébullition, pression de vapeur, etc.).

L'approche proposée par Brookman et Sawyer [14] permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption acide-base  $\Delta G_a^{AB}$  (aussi appelée paramètre spécifique d'interaction et noté  $I_{sp}$ ). Cette méthode consiste à tracer les valeurs de  $RT\ln(V_N)$  en fonction de la température d'ébullition des sondes. Les sondes apolaires n-alcanes conduisent de nouveau à une corrélation linéaire qui constitue la ligne de référence pour les interactions dispersives de London (figure 2b). Pour les sondes spécifiques, qui interagissent avec la phase stationnaire à la fois par des forces de London et des forces acido-basiques, les valeurs de  $RT\ln(V_N)$  se situent nettement au-dessus de la droite de référence des alcanes. L'écart par rapport à cette droite constitue une mesure quantitative de  $\Delta G_a^{AB}$ , ou paramètre d'interaction

spécifique  $I_{sp}$ . Ce paramètre est obtenu en faisant la différence entre la valeur de  $RT\ln(V_N)$  obtenue pour la sonde spécifique considérée et la valeur déterminée pour un alcane hypothétique qui aurait la même température d'ébullition que cette sonde spécifique (figure 2b).

### › Conditions expérimentales

Les caractérisations ont été réalisées au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard (HP 6890) muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- température de l'injecteur : 50 °C,
- température du détecteur : 150 °C,
- température de la colonne : 35 °C,
- débit du gaz vecteur (hélium) : 20 ml/min,
- colonnes : les colonnes chromatographiques utilisées sont en acier inoxydable et présentent une longueur totale de 50 cm et des diamètres intérieur et extérieur de 2,1 et 3,2 mm, respectivement. Elles sont remplies avec le matériau à analyser en appliquant de légères vibrations pour faciliter le tassage des grains. Les colonnes sont conditionnées dans un four à 35 °C sous courant d'azote pendant la nuit qui précède les analyses,
- sondes moléculaires : les principales sondes moléculaires sont indiquées dans le tableau 1. Il s'agit de n-alcane, de 1-alcènes, d'acides et bases de Lewis. Le chloroforme est considéré comme un acide de Lewis de référence, tandis que le benzène est une base de référence.

Les vapeurs de sonde sont injectées manuellement grâce à une seringue étanche aux gaz. Le méthane (C1) est utilisé comme sonde de référence pour déterminer le temps mort de la colonne et par conséquent les temps nets de rétention des autres sondes.

**tableau 1**  
Références et propriétés  
des sondes utilisées.

Sondes moléculaires	Abréviation ou formule chimique	Températures d'ébullition (°C)
n-pentane	C5	36,1
n-hexane	C6	68,7
n-heptane	C7	98,4
n-octane	C8	125,7
n-nonane	C9	150,8
1-pentène	Pi5	30,0
1-hexène	Pi6	63,3
1-heptène	Pi7	94,0
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,0
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	61,2
Tétrachlorure de carbone	CCl <sub>4</sub>	77,0
Diéthyléther	éther	34,6
Tétrahydrofurane	THF	66,0
Benzène	Bz	80,0

## ■ Spectroscopie de photoélectrons ESCA (XPS)

### › Principe

La spectroscopie ESCA permet de caractériser la composition chimique de surface d'un matériau avec une profondeur d'analyse de l'ordre de 2 à 10 nm (extrême surface).

Lorsqu'un échantillon est irradié par des rayons X mous (Al K $\alpha$ , Mg K $\alpha$ ) sous ultra-vide, il émet des électrons de cœur dont l'énergie de liaison est caractéristique des éléments présents à la surface.

Tous les éléments (sauf l'hydrogène) peuvent être détectés par ESCA. Les énergies de liaisons peuvent subir de légers décalages liés à l'environnement chimique de l'élément considéré. Ce phénomène est appelé déplacement chimique par analogie avec la RMN (résonance magnétique nucléaire). Il est donc possible de détecter un élément particulier (carbone par exemple), mais aussi d'identifier son environnement local (carbone de type aliphatique ou carboxylique).

Au-delà de la détection qualitative des éléments et groupements fonctionnels, la spectroscopie ESCA permet également de déterminer des compositions de surface (en pourcentage atomique). En effet, la concentration d'un élément peut être déterminée en intégrant l'aire du pic correspondant sur le spectre ESCA et en considérant le facteur de sensibilité de l'élément. Le pourcentage atomique d'un élément A peut ainsi être calculé à partir de la formule suivante :

$$\% A = \frac{I_A/s_A}{\sum(I_n/s_n)} \times 100 \% \quad (6)$$

où  $I_A$  et  $s_A$  sont respectivement l'aire du pic et le facteur de sensibilité de l'élément A.

Il s'agit donc d'une technique semi-quantitative d'analyse élémentaire et chimique de surface.

Étant donné que l'analyse ESCA s'opère sous ultravide ( $10^{-11}$  à  $10^{-8}$  hPa), seuls les matériaux solides peuvent être caractérisés par cette technique (ils peuvent être plans, en poudre ou sous forme de fibres).

La spectroscopie ESCA est une technique parfaitement complémentaire de la CPGI, car elle permet d'interpréter les données thermodynamiques en fonction de la composition de surface effective du matériau.

#### > Conditions expérimentales

Les analyses ESCA ont été effectuées au moyen d'un spectromètre VG Scientific ESCALAB 250, équipé d'une source monochromatique de rayons X Al  $K\alpha$  (1 486,6 eV) et d'une lentille magnétique permettant d'augmenter la sensibilité de l'appareil. La compensation de charge est assurée par un canon à électrons combiné avec un canon à ions d'argon. Les analyses sont réalisées avec un faisceau de rayons X d'un diamètre de 650  $\mu\text{m}$ , avec des énergies passantes de 150 et 40 eV, respectivement, pour l'acquisition des spectres à large balayage et des raies spécifiques. Dans le cas des raies du carbone C1s et de l'azote N1s, une très haute résolution spectrale a été obtenue en utilisant une énergie passante de 15 eV.

## MATÉRIAUX ET MÉTHODES DE PRÉPARATION

### ■ Pâtes de ciment durcies

Des pâtes de ciment ont été préparées à partir de deux ciments commerciaux :

- **un ciment Portland artificiel CEM I 52,5 PMES** (Lafarge, Le Havre), qui sera noté OPC par la suite (Ordinary Portland Cement),
- **un ciment gris CEM II B 32,5 R** (Lafarge, Frangey) comportant 71 % de clinker et 23 % d'ajouts calcaires, noté BC par la suite (Blended Cement).

Lors du gâchage, deux rapports eau sur ciment (E/C) ont été utilisés pour la réalisation des pâtes de ciment OPC, de manière à faire varier la structure poreuse et la texture des matériaux durcis : E/C = 0,5 et E/C = 0,3. En revanche, un seul rapport E/C de 0,5 a été utilisé pour la fabrication des pâtes de ciment BC.

Après gâchage, les différentes pâtes de ciment fraîches ont été versées dans des moules cylindriques en PVC. Une fois démoulées, les pâtes de ciment durcies (Pcd) ont été stockées pendant un mois à température ambiante afin d'achever le processus d'hydratation.

Ces échantillons ont été réduits en poudres fines à l'aide d'une broyeuse automatique. Les particules obtenues étant très friables, un protocole a été mis au point pour obtenir des grains plus compacts, mieux adaptés au remplissage des colonnes de CPGI :

- pastillage de la poudre pour obtenir une pastille compacte (épaisseur  $\approx$  1 mm),
- broyage des pastilles au mortier en agate pour obtenir des particules très solides mécaniquement,
- tamisage de ces particules pour obtenir des granulométries comprises entre 250 et 400  $\mu\text{m}$  adaptées aux analyses par CPGI.

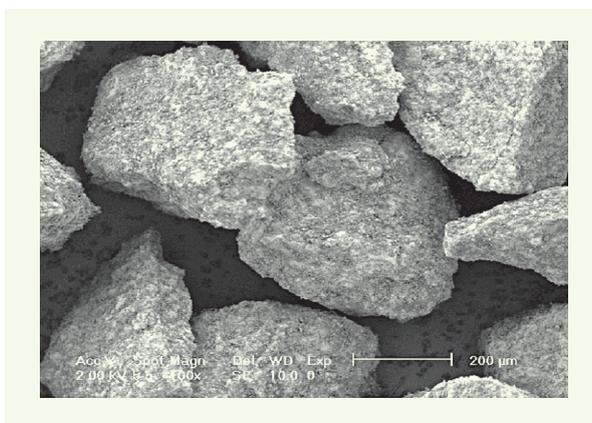
Ces poudres compactes permettent de remplir plus facilement les colonnes chromatographiques et sont aussi adaptées aux analyses par spectroscopie ESCA. La micrographie sur la **figure 3** montre l'aspect des poudres de Pcd après préparation.

Les échantillons de pâtes de ciment OPC seront notés OPC x, où x représente le rapport E/C avec des valeurs de 0,3 ou 0,5. Les échantillons BC seront notés BC 0,5 en raison du rapport E/C unique de 0,5 utilisé pour cette formulation.

Le **tableau 2** indique certaines propriétés concernant la texture des Pcd étudiées, à savoir :

- les aires massiques déterminées par la méthode BET (adsorption d'azote gaz) à l'aide d'un analyseur Micromeritics ASAP 2010,
- la porosité totale déterminée avec un porosimètre à mercure Micromeritics Autopore 9220.

**figure 3**  
Aspect des poudres de pâtes de ciment durcies après préparation (image MEB).



**tableau 2**  
Aires massiques et porosités des Pcd étudiées.

Composés	Aires massiques ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Porosité totale (%)
OPC 0,3	24	16
OPC 0,5	70	28
BC 0,5	77	31

## ■ Produits d'hydratation modèles

Les pâtes de ciment durcies (Pcd) sont, entre autres, constituées de trois composés qui sont formés au cours des réactions d'hydratation :

- **le silicate de calcium hydraté** ( $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$ , en abrégé C-S-H), qui représente en général entre 50 et 70 % en masse de la Pcd,
- **la portlandite** ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) qui représente de 25 à 27 % en masse de la Pcd,
- **l'ettringite** ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$ ), à hauteur de quelques pour-cent.

Des composés modèles représentatifs de ces trois produits d'hydratation ont été synthétisés individuellement sous forme de poudres fines [11, 15].

Le protocole de tamisage et de pastillage décrit précédemment a ensuite permis d'obtenir des poudres constituées de particules compactes et solides, avec une granulométrie comprise entre 250 et 400 microns.

Le **tableau 3** indique également les valeurs des aires massiques de ces composés, déterminées par la méthode BET.

**tableau 3**  
Aires massiques des  
composés modèles étudiés.

Composés	Aires massiques (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
C-S-H	180,7
portlandite	7,9
ettringite	20,8

### ■ Pâtes de ciment enduites par une résine époxyde ou un durcisseur aminé

Afin de caractériser des interactions entre les pâtes de ciment durcies et un adhésif époxydique, un système époxy bi-composant a été choisi. Il est constitué :

- d'un prépolymère à base de diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA), noté R,
- d'un agent durcisseur à base de triéthylène tétramine, noté H.

Certains échantillons de poudre de Pcd ont été enduits par un dépôt contrôlé de résine R ou de durcisseur H, avec des pourcentages massiques de 1 %, 5 % ou 10 %.

La méthode d'imprégnation utilisée est celle préconisée par Al-Saïgh et Munk [16] ; il s'agit d'une procédure simple et précise (erreur associée inférieure à 1 %) qui permet de déposer une quantité fixée de matière organique sur un substrat quelconque, par l'intermédiaire d'un solvant. Pour cette étude, les étapes de préparation ont été les suivantes :

- la quantité exacte de résine (ou du durcisseur) correspondant à la masse de dépôt souhaitée est dissoute dans 50 ml d'acétone,
- la poudre de Pcd à enduire (compactée et tamisée) est placée sur une lentille de verre de manière à former un monticule. Le dessus du monticule est lentement imbibé par des gouttes de la solution acétone/résine (ou acétone/durcisseur). Le liquide ne doit pas toucher la paroi de la lentille en verre, pour éviter les pertes de résine (ou de durcisseur),
- après évaporation du solvant, la poudre est mélangée soigneusement,
- le processus est répété (dépôt de goutte + évaporation + mélange de la poudre) jusqu'à ce que toute la solution ait été utilisée.

Des échantillons témoins ont également été préparés, en imprégnant des poudres de pâte de ciment OPC et BC par un volume de 50 ml d'acétone pure (imprégnation goutte à goutte), sans adjonction de résine ou de durcisseur. L'acétone s'évapore rapidement et ce traitement revient finalement à un simple rinçage de surface des Pcd. Ces échantillons de contrôle seront notés OPC x – AC, et BC x – AC (où x représente la valeur du rapport E/C).

Par ailleurs, des supports chromatographiques (poudres Chromosorb de granulométrie 80-100 microns) ont également été enduits de résine ou de durcisseur par le procédé de Al-Saïgh et Munk, avec des pourcentages massiques de dépôt de 5 %. La surface du Chromosorb étant inerte vis-à-vis des sondes moléculaires utilisées en CPGI, ces échantillons permettent d'évaluer les propriétés de surface intrinsèques de la résine R et du durcisseur H.

Le **tableau 4** récapitule les différents échantillons préparés pour cette partie de l'étude.

**tableau 4**  
Abréviations et description  
des échantillons imprégnés  
par R ou H.

Abréviations	Description des matériaux
OPC 0,3 R1 %	OPC 0,3 revêtue de 1 % de résine (R) en masse
OPC 0,3 R5 %	OPC 0,3 revêtue de 5 % de résine (R) en masse
OPC 0,3 R10 %	OPC 0,3 revêtue de 10 % de résine (R) en masse
OPC 0,3 H1 %	OPC 0,3 revêtue de 1 % de durcisseur (H) en masse
OPC 0,3 H10 %	OPC 0,3 revêtue de 10 % de durcisseur (H) en masse
OPC 0,5 R1 %	OPC 0,5 revêtue de 1 % de résine (R) en masse
OPC 0,5 R5 %	OPC 0,5 revêtue de 5 % de résine (R) en masse
OPC 0,5 R10 %	OPC 0,5 revêtue de 10 % de résine (R) en masse
OPC 0,5 H1 %	OPC 0,5 revêtue de 1 % de durcisseur (H) en masse
OPC 0,5 H10 %	OPC 0,5 revêtue de 10 % de durcisseur (H) en masse
BC 0,5 R1 %	BC 0,5 revêtue de 1 % de résine (R) en masse
BC 0,5 R5 %	BC 0,5 revêtue de 5 % de résine (R) en masse
BC 0,5H1 %	BC 0,5 revêtue de 1 % de durcisseur (H) en masse
OPC 0,5-AC	Echantillon de contrôle OPC 0,5 rincé à l'acétone
OPC 0,3-AC	Echantillon de contrôle OPC 0,3 rincé à l'acétone
BC 0,5-AC	Echantillon de contrôle BC 0,5 rincé à l'acétone
R5 %	Chromosorb revêtu de 5 % de résine (R) en masse
H5 %	Chromosorb revêtu de 5 % de durcisseur (H) en masse

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### ■ Propriétés thermodynamiques de surface des Pcd

#### › Caractérisation par spectroscopie ESCA

Les différentes pâtes de ciment OPC et BC ont été analysées par spectroscopie ESCA.

La **figure 4a** montre un exemple de spectre ESCA obtenu pour le matériau OPC 0,5. Des spectres similaires ont été obtenus pour les autres Pcd. Les principaux éléments de surface détectés sont le calcium, le silicium, l'oxygène et le carbone. Leurs photo-pics correspondants Ca2p, Si2p, O1s et C1s, sont centrés respectivement à 347, 103, 531 et 285 eV.

La **figure 4b** présente les compositions élémentaires de surface de ces Pcd (restreintes aux pourcentages atomiques des principaux éléments). La composition est similaire pour les différentes Pcd, et semble peu sensible aux variations du rapport E/C ou de la composition cimentaire (OPC ou BC).

Par ailleurs, on peut noter une importante teneur en carbone à la surface des Pcd (entre 14 et 26 % atomique), qui n'était *a priori* pas attendue. Pour identifier son origine, le signal haute résolution du carbone C1s a été enregistré pour chacun des échantillons. La **figure 5** montre le signal C1s obtenu pour le matériau OPC 0,5. Des signaux comparables ont été obtenus pour les autres Pcd.

Le signal C1s présente une structure complexe avec deux pics apparents centrés à 285 et 290 eV. Le premier est attribué à des atomes de carbone provenant de groupements organiques aliphatiques ou aromatiques, tandis que le second est attribué à des groupes carbonatés présents sur la surface minérale. Ceci implique :

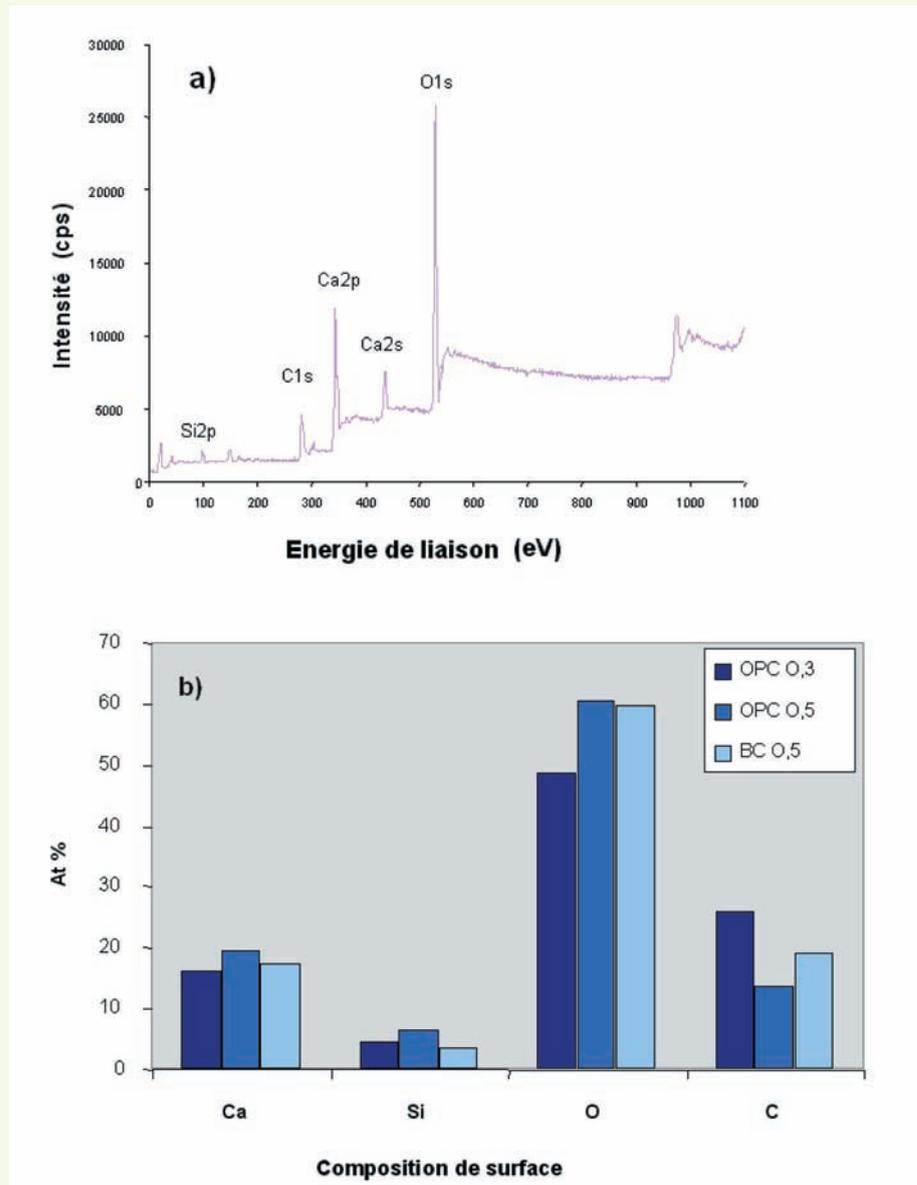
- une contamination organique de la surface de tous les échantillons. Il ne s'agit pas d'un phénomène particulier car ce type de contamination est observé en spectroscopie ESCA sur la plupart des

**figure 4**

Caractérisation par spectroscopie ESCA des pâtes de ciment durcies.

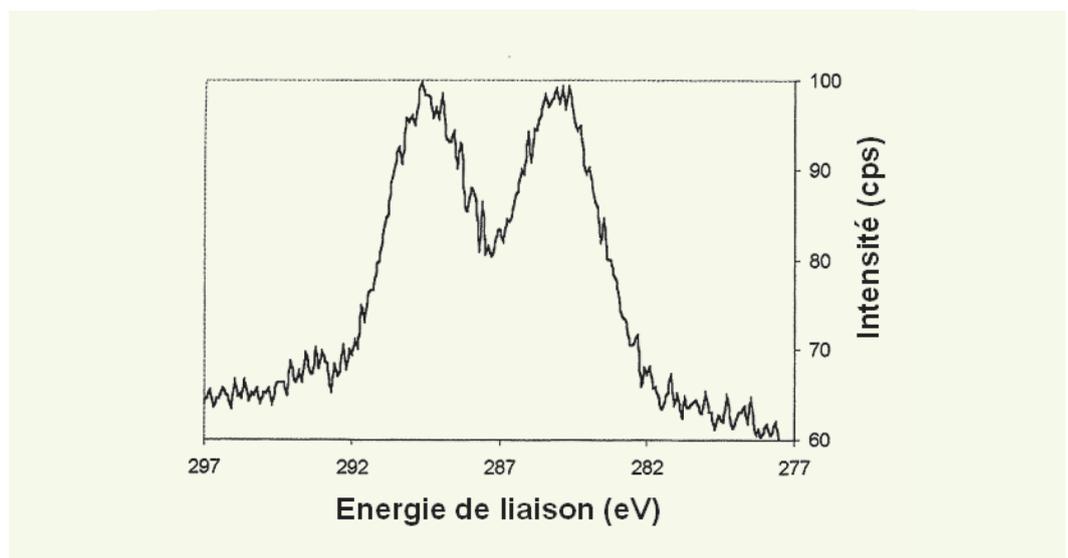
(a) Spectre ESCA du matériau OPC 0,5 (cps : coups par seconde).

(b) Compositions élémentaires de surface des différentes Pcd.



**figure 5**

Signal ESCA haute résolution du carbone C1s pour le matériau OPC 0,5.



substrats minéraux ou métalliques [17, 18]. Il provient en général de vapeurs organiques (acides gras) ou de poussières présentes dans le milieu environnant ;

– une légère carbonatation de surface sur l'ensemble des échantillons (l'analyse thermo-gravimétrique confirme une carbonatation de l'ordre de 2 % en masse).

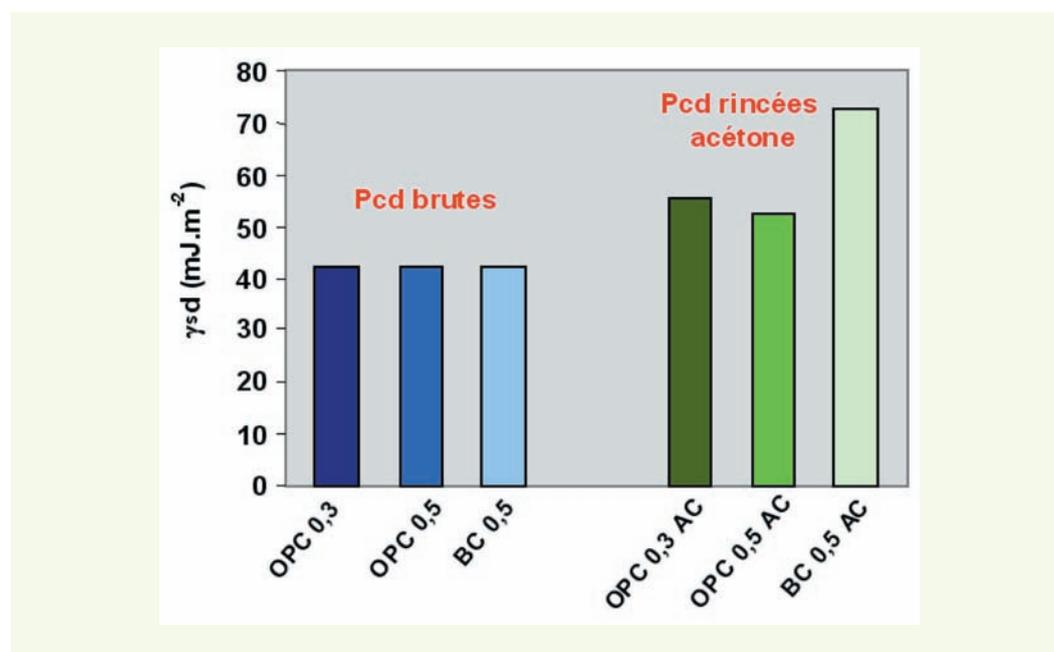
#### › Détermination des propriétés dispersives par CPGI

Les composantes dispersives de l'énergie de surface ( $\gamma_s^d$ ) des Pcd ont été déterminées par CPGI, selon la méthode de Dorris et Gray. Les analyses ont été réalisées sur les pâtes de ciment brutes (OPC 0,3 ; OPC 0,5 et BC 0,5), mais aussi sur les échantillons de contrôle rincés à l'acétone (OPC 0,3-AC ; OPC 0,5-AC et BC 0,5-AC).

La **figure 6** regroupe les valeurs de  $\gamma_s^d$  obtenues pour ces différents matériaux. Pour les Pcd brutes, on peut constater que la valeur de  $\gamma_s^d$  reste comprise entre 42 et 43  $\text{mJ/m}^2$  et ne semble pas dépendre du rapport E/C ou de la nature du ciment utilisé. Par contre, pour les Pcd rincées à l'acétone, on observe une augmentation globale de  $\gamma_s^d$  par rapport aux Pcd brutes, et l'apparition de différences significatives en fonction de la formulation (rapport E/C et nature du ciment).

**figure 6**

Valeurs de  $\gamma_s^d$  pour les Pcd « brutes » et pour les Pcd rincées à l'acétone.



La valeur relativement faible de  $\gamma_s^d$  obtenue pour les Pcd brutes semble cohérente avec la contamination organique de surface mise en évidence par ESCA. En effet, cette dernière minimiserait l'énergie de surface du substrat et bornerait la valeur de  $\gamma_s^d$ .

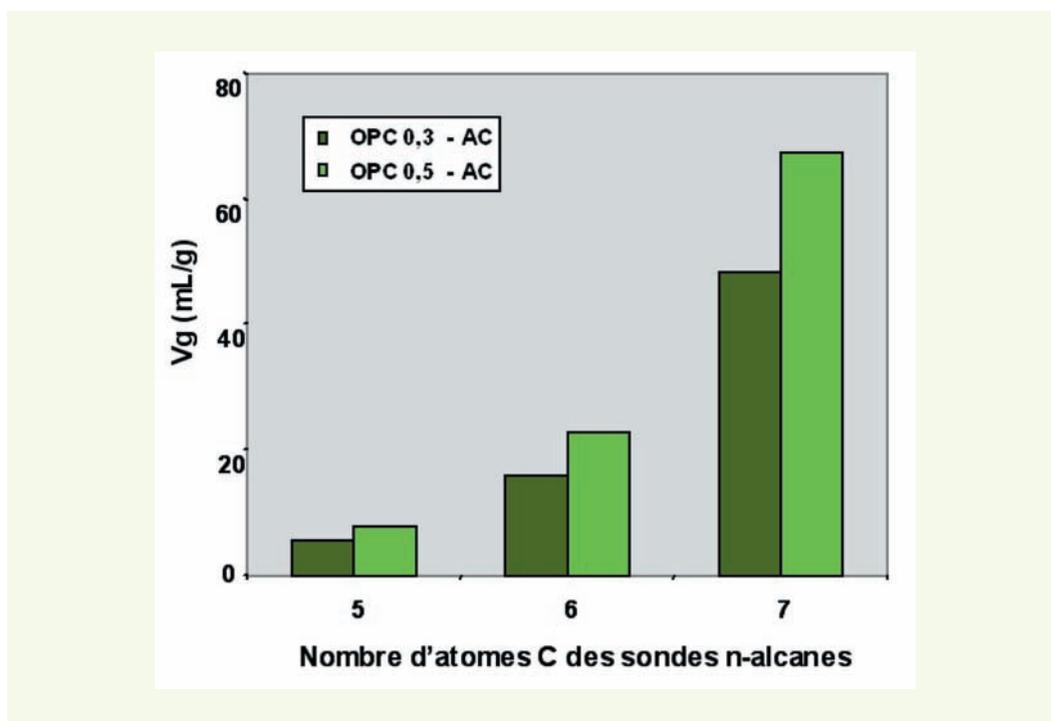
Le traitement de rinçage des Pcd par l'acétone permettrait, quant à lui, d'éliminer tout ou partie de cette contamination organique. Les valeurs de  $\gamma_s^d$  mesurées pour les échantillons rincés à l'acétone seraient alors vraiment caractéristiques des propriétés de surface du substrat minéral, d'où les différences observées en fonction du rapport E/C ou de la nature du ciment.

Afin de mieux apprécier l'influence du rapport E/C sur les propriétés de surface des Pcd, les volumes spécifiques de rétention  $V_g$  (volume net de rétention par gramme de matériau de la phase stationnaire) d'une série de n-alcanes adsorbés sur les matériaux OPC 0,5-AC et OPC 0,3-AC ont été déterminés. La **figure 7** montre les valeurs de  $V_g$  obtenues pour des sondes n-alcanes  $C_5$  à  $C_7$  adsorbées sur ces deux matériaux.

Il apparaît clairement que les valeurs de  $V_g$  sont plus élevées pour le matériau ayant le rapport E/C le plus grand (et donc la surface spécifique et la porosité les plus grandes). Cela signifie que le nombre de sites superficiels capables d'interagir avec les sondes moléculaires dépend fortement de la texture de la pâte de ciment durcie.

figure 7

Volumes spécifiques de rétention  $V_g$  des sondes n-alcanes adsorbées sur les matériaux OPC 0,3-AC et OPC 0,5-AC.



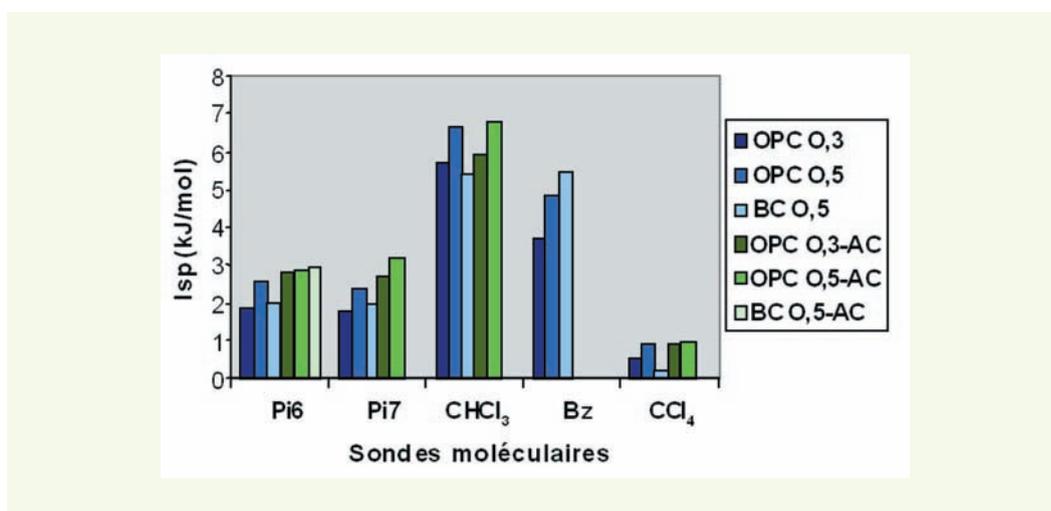
### > Évaluation des propriétés acide-base par CPGI

Le comportement acido-basique des Pcd a ensuite été caractérisé par CPGI-DI, en étudiant l'adsorption de sondes moléculaires spécifiques sur la surface des différents matériaux. Les paramètres d'interaction spécifiques  $I_{sp}$ , caractérisant les interactions entre ces sondes spécifiques et la phase stationnaire, ont été déterminés par la méthode de Brookman et Sawyer.

La figure 8 permet de comparer les valeurs des  $I_{sp}$  relatives à l'adsorption des sondes sur les pâtes de ciment brutes ou rincées à l'acétone.

figure 8

Comparaison des paramètres  $I_{sp}$  obtenus pour les sondes spécifiques adsorbées sur les différentes pâtes de ciment brutes ou rincées à l'acétone.



Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

– les valeurs des  $I_{sp}$  sont élevées dans l'ensemble, aussi bien avec la sonde acide de Lewis ( $CHCl_3$ ), qu'avec la base de Lewis (Bz) ou les sondes aromatiques (Pi6 et Pi7, qui sont des bases faibles). Ceci montre clairement que les pâtes de ciment peuvent interagir fortement avec des acides et des bases de Lewis, et présentent donc un caractère amphotère marqué. Néanmoins, les valeurs d' $I_{sp}$  les plus élevées sont obtenues avec le chloroforme ( $CHCl_3$ ), ce qui indiquerait une basicité dominante de ces matériaux (au sens de Lewis) ;

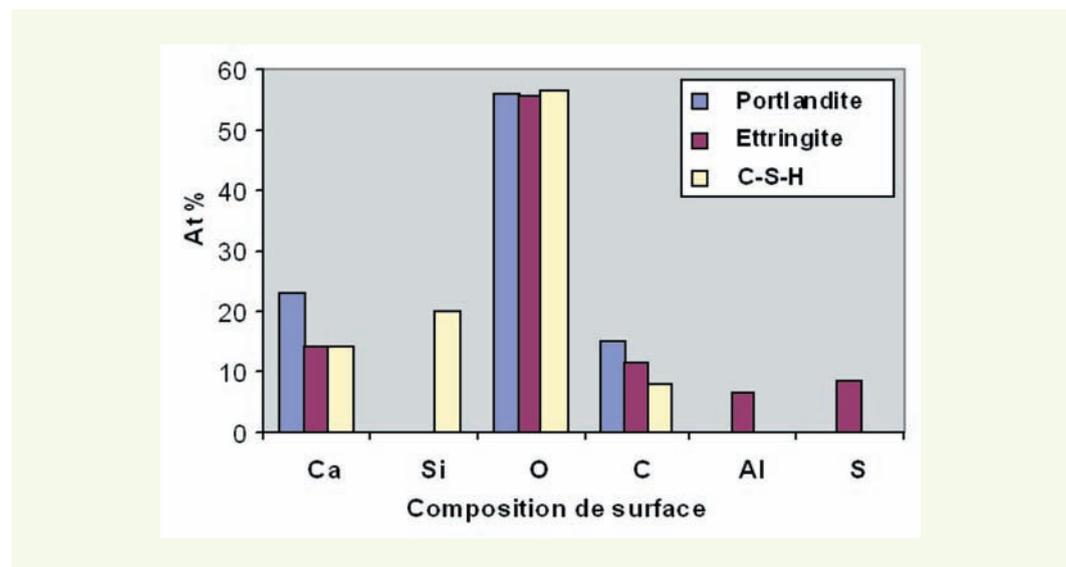
- en comparant les paramètres  $I_{sp}$  obtenus pour les échantillons bruts avec ceux des échantillons rincés à l'acétone, on note une influence significative du rinçage sur le comportement acido-basique des Pcd. En effet, le rinçage conduit à une augmentation globale et souvent importante des valeurs d' $I_{sp}$  pour l'ensemble des sondes moléculaires, ce qui correspond à une accentuation du caractère acide et du caractère basique (au sens de Lewis) de la surface des Pcd. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle le rinçage à l'acétone élimine en partie la pollution d'origine organique et active ainsi la surface minérale ;
- l'influence du rapport E/C sur les propriétés acido-basiques de la surface des Pcd est également notable. En effet, les valeurs d' $I_{sp}$  sont globalement plus élevées pour les matériaux OPC 0,5 que pour les OPC 0,3, ce qui traduit des caractéristiques acide et basique plus marquées. Par son impact sur la texture du matériau, le rapport E/C affecterait donc bien le nombre de sites de surface capables d'interagir avec les sondes moléculaires.

## ■ Caractérisation des propriétés thermodynamiques de surface des produits d'hydratation modèles

### > Caractérisation par spectroscopie ESCA

La **figure 9** présente les compositions chimiques de surface des trois composés modèles, telles qu'obtenues à partir des spectres ESCA. Les données sont volontairement limitées aux principaux éléments détectés. Ces éléments sont très comparables à ceux trouvés précédemment sur la surface des pâtes de ciment OPC et BC, ce qui n'est pas surprenant puisque la portlandite, l'ettringite et le C-S-H sont parmi les principaux produits formés au cours de l'hydratation des ciments. La nature des éléments trouvés en surface est également cohérente avec les formules théoriques des composés massiques. Comme pour les pâtes de ciment durcies, les signaux ESCA du carbone C1s ont révélé la présence de carbonates, suggérant une légère carbonatation de la surface des composés.

**figure 9**  
Composition de surface des produits d'hydratation modèles.



### > Évaluation des propriétés dispersives par CPGI

Les valeurs des composantes dispersives de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  des trois composés modèles ont été déterminées à partir des résultats de CPGI en utilisant l'approche de Dorris et Gray. Ces composés se présentent comme des matériaux à hautes énergies de surface, avec des valeurs de  $\gamma_s^d$  de 89,6 mJ/m<sup>2</sup> pour la portlandite, de 45,6 mJ/m<sup>2</sup> pour l'ettringite et de 96,3 mJ/m<sup>2</sup> pour les C-S-H. Ces différences montrent que la nature même des produits d'hydratation affecte les propriétés dispersives de surface.

Il est intéressant de constater que les valeurs de  $\gamma_s^d$  obtenues précédemment pour les pâtes de ciment durcies OPC et BC (brutes ou rincées à l'acétone), sont globalement inférieures à celles décrites

ici pour les deux composés individuels C-S-H et portlandite, mais sont plus proches de la valeur de l'ettringite. Ceci semble surprenant, sachant que le C-S-H et la portlandite sont les constituants majoritaires des Pcd (~ 70 et 20 % en masse, respectivement) alors que l'ettringite est minoritaire. L'explication la plus plausible est que les composés individuels synthétisés en laboratoire ne sont pas parfaitement représentatifs des produits d'hydratation naturels constituant les Pcd, bien que leurs compositions chimiques de surface soient conformes.

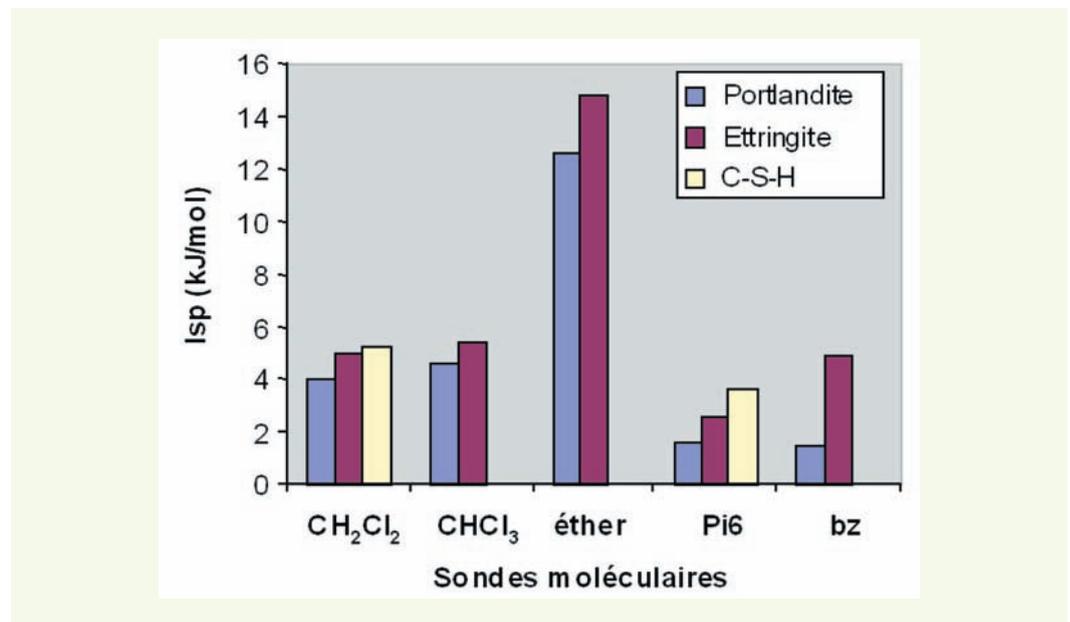
Les analyses complémentaires réalisées par la méthode BET semblent conforter cette hypothèse. En effet, la texture des composés synthétiques semble différente de celle des hydrates naturels dans les Pcd, car les valeurs des surfaces spécifiques sont assez éloignées de celles mesurées pour les pâtes de ciment durcies.

Ainsi, la composition chimique de surface ne serait pas le seul paramètre susceptible d'affecter les propriétés dispersives des produits d'hydratation, et par conséquent celles des Pcd. La texture du matériau, qui dépend fortement de la structure poreuse des amas de C-S-H à l'échelle nanométrique, semble également jouer un rôle non négligeable.

### > Évaluation du comportement acide-base par CPGI

Les valeurs des paramètres d'interaction spécifiques  $I_{sp}$ , caractérisant les interactions entre différentes sondes spécifiques et la phase stationnaire, ont ensuite été déterminées en utilisant la méthode de Brookman et Sawyer décrite précédemment. La **figure 10** permet de comparer les valeurs des  $I_{sp}$  correspondant à l'adsorption des sondes spécifiques sur les trois composés modèles.

**figure 10**  
Valeurs des  $I_{sp}$   
correspondant à  
l'adsorption des sondes  
spécifiques sur les produits  
d'hydratation modèles.



Toutes les sondes moléculaires spécifiques (les acides comme les bases de Lewis) interagissent fortement avec les phases stationnaires, comme le montrent les valeurs élevées des  $I_{sp}$ . Ceci révèle à nouveau le caractère amphotère des composés modèles, comme c'était déjà le cas précédemment pour les pâtes de ciment durcies.

Les sondes acides, comme le dichlorométhane, ont permis de déterminer des valeurs d' $I_{sp}$  pour chacun des trois composés. En revanche, cela n'a pas été possible avec les bases de Lewis, à l'exception du diéthyléther. En effet, ces sondes s'adsorbent de manière irréversible sur les phases stationnaires et les temps de rétention ne sont pas mesurables. L'utilisation de sondes moléculaires aromatiques (qui sont des bases faibles) a néanmoins permis de déterminer des valeurs d' $I_{sp}$  et de caractériser le comportement acide des composés modèles.

Pour les sondes acides de Lewis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CHCl<sub>3</sub>), les valeurs des  $I_{sp}$  décroissent dans l'ordre suivant : CSH > Ettringite > Portlandite.

En ce qui concerne les sondes aromatiques (bases faibles 1-alcènes), les valeurs des  $I_{sp}$  décroissent également selon cet ordre : CSH > Ettringite > Portlandite.

Il est intéressant de constater que les produits hydratés (c'est-à-dire comportant des molécules d'eau dans leur structure) sont ceux qui présentent les valeurs d' $I_{sp}$  les plus élevées, aussi bien avec les sondes acides qu'avec les sondes aromatiques. Il semble donc que la teneur en eau (liée ou non liée) joue un rôle important sur le comportement acide-base des constituants, ce qui peut être attribué au caractère fortement amphotère de l'eau.

## ■ Études des interactions entre les Pcd et les composants R et H de l'adhésif

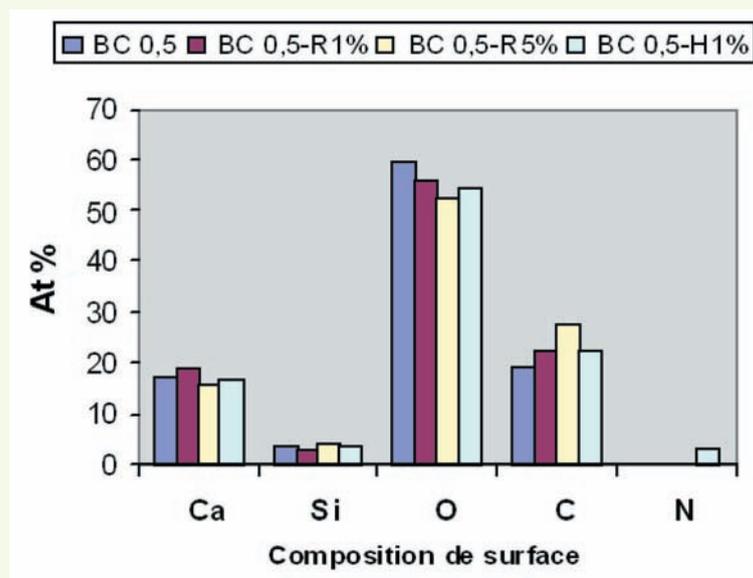
Cette étude vise à caractériser le processus de mouillage à l'échelle moléculaire entre les substrats cimentaires et les constituants de l'adhésif époxyde.

### > Caractérisation par spectroscopie ESCA

La **figure 11** présente les compositions élémentaires de surface (en pourcentage atomique) du matériau BC 0,5 nu et du même substrat revêtu par 1 % de R, 5 % de R ou 1 % de H. Les données sont limitées aux principaux éléments détectés. Comme on pouvait s'y attendre, la teneur en carbone augmente avec la quantité de matière organique déposée à la surface des échantillons. De plus, on observe une diminution de la teneur en calcium et en oxygène, qui est attribuée au masquage des éléments de la surface minérale par le dépôt organique. En revanche, les variations du taux de silicium ne sont pas bien définies. Des évolutions comparables ont été observées pour les autres pâtes de ciment OPC 0,5 et OPC 0,3, après dépôts de quantités contrôlées de R ou de H.

**figure 11**

Compositions de surface du matériau BC 0,5 nu ou recouvert par 1 et 5 % de résine R, ou par 1 % de durcisseur H.



Les **figures 12a** et **12b** présentent, respectivement, un signal ESCA haute résolution typique du carbone C1s pour un échantillon revêtu de résine, et un signal typique de l'azote N1s pour un substrat revêtu de durcisseur.

Le spectre C1s présente une structure complexe avec deux pics apparents, comme vu précédemment. Le pic C1s<sub>285</sub> centré à 285 eV correspond aux carbones provenant de composés organiques, tandis que le pic C1s<sub>290</sub> centré à 290 eV correspond aux carbonates. On observe une augmentation du rapport d'intensité des pics (C1s<sub>285</sub>/C1s<sub>290</sub>) lorsque la quantité de dépôt organique augmente sur les substrats Pcd.

**figure 12**

Caractérisation par spectroscopie ESCA des Pcd enrobées de résine ou de durcisseur.

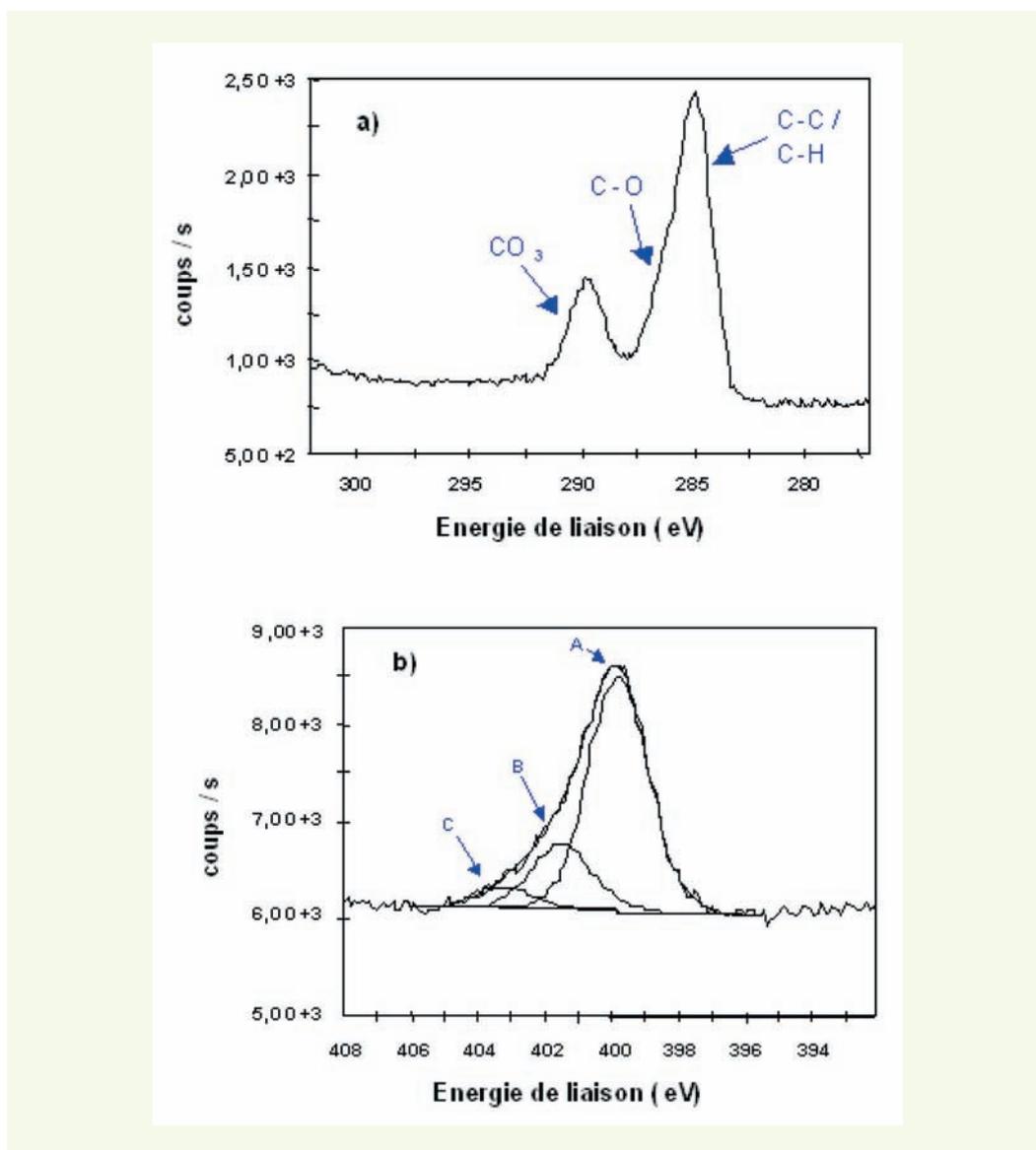
(a) Signal C1s haute résolution du matériau OPC 0,3-R1 %.

(b) Déconvolution du signal N1s pour le matériau OPC 0,3-H1 %

(A = amines libres,

B = liaisons hydrogène,

C = protonation).



Le spectre N1s présente une forme très asymétrique, qui suggère l'existence de différents types d'amines à la surface des échantillons. Une analyse par déconvolution du signal a ainsi révélé la présence de trois composantes (figure 12b) :

- une composante principale, centrée à 399,8 eV, attribuée aux groupements amines libres (pic A sur la figure),
- une contribution centrée à 401,5 eV, attribuée à des amines qui interagissent par liaison H avec la surface du substrat (pic B),
- une dernière composante (pic C), qui pourrait être liée à un phénomène de protonation encore mal identifié.

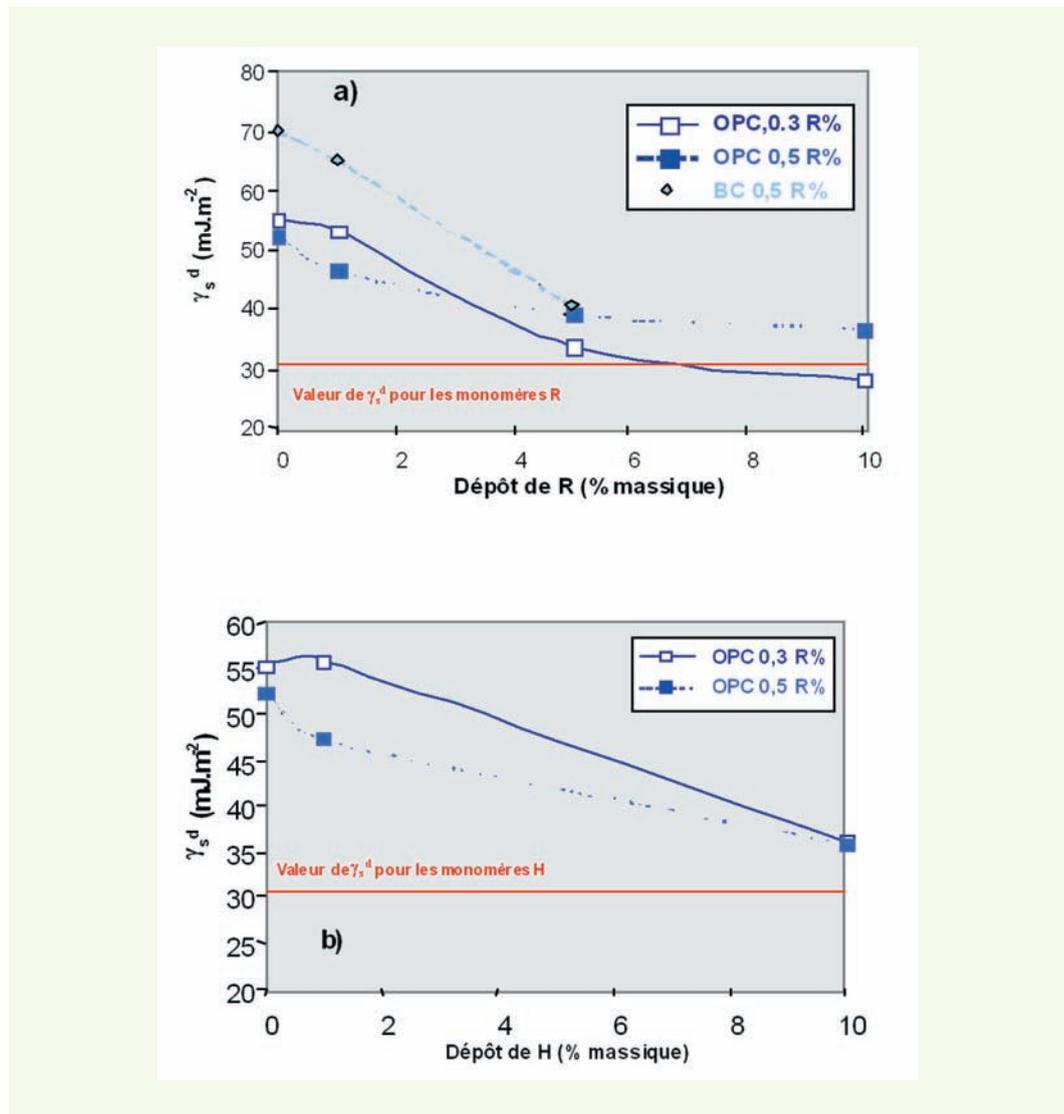
Il existe donc clairement des interactions spécifiques entre le durcisseur et la surface amphotère des pâtes de ciment.

#### › Évaluation des propriétés dispersives et acide-base par CPGI

Les propriétés dispersives des pâtes de ciment OPC et BC revêtues par R ou H ont été déterminées par CPGI-DI en utilisant la méthode de Dorris et Gray.

La figure 13a représente les évolutions des composantes dispersives de l'énergie de surface ( $\gamma_s^d$ ) des échantillons avec le pourcentage massique de résine R. La figure 13b montre, quant à elle, l'évolution de  $\gamma_s^d$  en fonction du pourcentage massique de durcisseur H.

**figure 13**  
Évolution de  $\gamma_s^d$  en fonction  
du taux de résine (a)  
ou du taux de durcisseur (b)  
déposé sur les Pcd.



En ce qui concerne les Pcd revêtues de résine (**figure 13a**), les remarques suivantes peuvent être formulées :

- une diminution significative  $\gamma_s^d$  est observée en fonction de la teneur massique de R à la surface des échantillons, et ce, quel que soit le substrat cimentaire considéré (OPC ou BC). Ce résultat montre clairement que la résine mouille la surface des Pcd et que le recouvrement de la surface minérale augmente avec la quantité de dépôt organique ;
- la surface des pâtes de ciment OPC semble saturée à partir de 8 à 10 % en masse de résine, car on obtient alors un palier pour  $\gamma_s^d$ . À saturation, l'apport de matière organique supplémentaire n'améliore plus le recouvrement de la surface minérale ;
- il est intéressant de constater que les valeurs de  $\gamma_s^d$  des échantillons OPC 0,5 saturés restent supérieures au niveau de  $\gamma_s^d$  de la résine seule sur support Chromosorb (matérialisé par la droite rouge sur la **figure 13a**). Ce résultat montre qu'à saturation, la surface de ces Pcd n'est pas uniformément recouverte par la résine, et que les monomères sont adsorbés sur des sites préférentiels ;
- des différences peuvent être notées en fonction du rapport E/C pour les échantillons OPC. En effet, la diminution initiale de  $\gamma_s^d$  est plus prononcée pour les échantillons OPC 0,5 revêtus que pour les échantillons OPC 0,3 revêtus. Ceci suggère un meilleur mouillage du matériau ayant le plus grand rapport E/C, dans le domaine des faibles teneurs en résine, ce qui rejoint les observations concernant l'influence du rapport E/C sur le nombre de sites d'adsorption. En revanche, la valeur  $\gamma_s^d$  à saturation est plus faible pour le matériau OPC 0,3 que pour le matériau OPC 0,5, ce qui suggère

un meilleur recouvrement de surface du matériau ayant le plus faible rapport E/C, dans le domaine des fortes teneurs en résines. L'inversion de tendance lors du passage entre les faibles et les fortes teneurs en résine n'est pas encore clairement expliquée, mais pourrait être liée à une compétition entre les processus d'adsorption de surface et de remplissage des microporosités.

De la même façon, pour les échantillons revêtus par le durcisseur (figure 13b), il apparaît que :

- $\gamma_s^d$  diminue lorsque la quantité de durcisseur déposée sur la surface augmente, traduisant le mouillage et le recouvrement progressif de la surface minérale par H ;
- les valeurs de  $\gamma_s^d$  sont plus faibles pour les matériaux OPC 0,5 revêtus de H que pour les OPC 0,3 revêtus, et ceci quelle que soit la teneur en durcisseur. Ce résultat traduit un meilleur mouillage du matériau OPC 0,5 par le durcisseur et renvoie encore à l'influence du rapport E/C sur le nombre de sites d'adsorption ;
- les valeurs de  $\gamma_s^d$  des échantillons revêtus de H restent toujours plus élevées que le niveau de  $\gamma_s^d$  du durcisseur sur support Chromosorb. Ceci montre que le durcisseur ne mouille pas uniformément la surface des Pcd, et s'adsorbe également au niveau de sites spécifiques. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec l'existence de liaisons hydrogènes détectées précédemment par spectroscopie ESCA.

Enfin, les propriétés acide-base des Pcd revêtues par R ou H ont également été déterminées par CPGI-DI. Contrairement à ce qui a été observé pour les propriétés dispersives, aucune variation claire des  $I_{sp}$  en fonction de la teneur en matière organique (R ou H) n'a pu être dégagée.

## CONCLUSIONS

Une approche physico-chimique fondée sur l'utilisation de deux techniques d'analyses de surface complémentaires (la spectroscopie ESCA et la chromatographie en phase gazeuse inverse CPGI-DI) a permis d'étudier :

- les propriétés thermodynamiques de surface de pâtes de ciment durcies et de produits d'hydratation modèles,
- les interactions à l'échelle moléculaire entre les pâtes de ciment durcies et les constituants d'un adhésif (résine époxyde et durcisseur aminé).

En ce qui concerne les pâtes de ciment durcies, les analyses ESCA ont montré que la surface était légèrement carbonatée et contaminée par une pollution organique. Cette contamination semble minimiser la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  (évaluée à 42-43 mJ/m<sup>2</sup> par CPGI). Un rinçage des Pcd à l'acétone conduit à une augmentation importante des valeurs de  $\gamma_s^d$ , probablement liée à l'élimination partielle de la contamination organique. Les analyses par CPGI ont mis en évidence le caractère amphotère des Pcd.

Les produits d'hydratation modèles présentent des composantes dispersives  $\gamma_s^d$  comprises entre 45,6 et 96,3 mJ/m<sup>2</sup>, nettement plus élevées que celles des Pcd. Ce résultat semble indiquer que les produits d'hydratation synthétisés en laboratoire ne sont pas parfaitement représentatifs des produits d'hydratation constitutifs des Pcd (en termes de texture poreuse, notamment). Les analyses réalisées par la méthode BET semblent confirmer cette hypothèse, car les aires massiques des produits modèles sont très différentes de celles des Pcd.

La CPGI a également mis en évidence le caractère amphotère de ces matériaux et montré que les composés hydratés (C-S-H et ettringite) présentent les propriétés acide et basique les plus marquées (au sens de Lewis).

Les spectres ESCA ont révélé l'existence d'interactions spécifiques (liaisons hydrogène, protonation) entre le durcisseur aminé et les surfaces minérales. Ces interactions pourraient jouer un rôle important dans le mécanisme d'adhésion à l'interface.

L'analyse par CPGI a montré que le dépôt de résine ou de durcisseur sur les Pcd entraîne une diminution des valeurs de  $\gamma_s^d$ , traduisant un mouillage substantiel de la surface minérale. Les valeurs de  $\gamma_s^d$  des Pcd revêtues restent généralement supérieures au niveau de  $\gamma_s^d$  des monomères seuls, suggérant que le recouvrement du substrat n'est pas uniforme et que les monomères sont adsorbés sur des sites spécifiques. Un rapport E/C élevé permettrait d'augmenter le nombre de sites d'adsorption de surface, mais il serait alors plus difficile de saturer l'ensemble des sites.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 **FLAGA K.**, Advances in materials applied in civil engineering, *J. Mater. Process. Technol.*, **106**, **2000**, pp. 173-183.
- 2 **CHANDRA S., BJÖRNSTRÖM J.**, Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars – Part II, *Cem. Concr. Res.*, **32**, **2002**, pp. 1613-1619.
- 3 **FOWLER D.W.**, Polymers in concrete : a vision for the 21<sup>st</sup> century, *Cem. Concr. Comp.*, **21**, **1999**, pp. 449-452.
- 4 **BARBUCCI A., DELUCCHI M., CERISOLA G.**, Organic coatings for concrete protection : liquid water and water vapour permeabilities, *Prog. Org. Coat.*, vol. **30**, **4**, **1997**, pp. 293-297.
- 5 **MAYS G.C., HUTCHINSON A.R.**, *Adhesives in Civil Engineering*, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**.
- 6 **KARBHARI V.M., ZHAO L.**, Use of composites for 21st century civil infrastructure, *Computer Meth. Appl. Mech. Eng.*, **185** (2-4), **2000**, pp. 433-454.
- 7 **OLIVA V., MRABET B., BAETA NEVES M.I., CHEHIMI M.M., BENZARTI K.**, Characterisation of cement pastes by inverse gas chromatography, *J. Chroma. A*, **969**, **2002**, pp. 261-272.
- 8 **BAETA NEVES M.I., OLIVA V., MRABET B., CONNAN C., CHEHIMI M.M., DELAMAR M., HUTTON S., ROBERTS A., BENZARTI K.**, Surface chemistry of cement pastes : a study by XPS, *Surface and Interface Analysis*, **33**, **2002**, pp. 834-841.
- 9 **BAETA NEVES M.I., CHABUT M., PERRUCHOT C., CHEHIMI M.M., BENZARTI K.**, Interfacial interactions of structural adhesive components with cement pastes. Studies by inverse gas chromatography (IGC), *Appl. Surf. Sci.*, **238**, **2004**, pp. 523-529.
- 10 **PERRUCHOT C., CHEHIMI M.M., VAULAY M.-J., BENZARTI K.**, Characterisation of the surface thermodynamic properties of cement components by inverse gas chromatography at infinite dilution, *Cem. Concr. Res.*, vol. **36**, **2**, **2006**, pp. 305-319
- 11 **BENZARTI K., PERRUCHOT C., CHEHIMI M.M.**, Surface energetics of cementitious materials and their wettability by an epoxy adhesive, *Colloids and Surfaces A*, vol. **286**, **1-3**, **2006**, pp. 78-91.
- 12 **BELGACEM M.N., GANDINI A.**, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, E. Pefferkorn (Ed.), vol. **80**, Marcel Dekker Inc. (New York), **1999**.
- 13 **DORRIS G.M., GRAY D.G.**, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, **1980**, p. 353.
- 14 **BROOKMAN D.J., SAWYER D.T.**, *Anal. Chem.*, **40**, **1968**, p. 106.
- 15 **DIVET L.**, *Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite*, ERLPC OA **40**, **2001**, pp. 90-91.
- 16 **AL-SAIGH Z., MUNK P.**, *Macromolecules*, **17**, **1984**, p. 803.
- 17 **MOULDER J.F., STICKLE W.F., SOBOL P.E., BOMBEN K.D.**, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Chastain (Eds.), Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, **1992**, p. 22.
- 18 **BRIGGS D., SEAH M.P.** (Eds.), *Practical Surface Analysis*, 2nd edition, vol. 1, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley, Chichester, **1990**, pp. 543-544.