

Analyse thermique de bitumes routiers modifiés par des polymères

RÉSUMÉ

Les propriétés mécaniques des bitumes varient beaucoup en fonction de la température. Cette susceptibilité thermique est très influencée par leur composition chimique et leur structure.

Dans des travaux antérieurs, l'analyse calorimétrique différentielle (ACD) a permis de caractériser leur comportement thermique, par l'évaluation de leur transition vitreuse (T_g) et leur taux de fractions cristallisées (FC). Les familles générées responsables ont été identifiées. Ultérieurement, la transition vitreuse et les fractions cristallisées ont été corrélées à la susceptibilité des propriétés rhéologiques des bitumes à la température et au temps. Les relations structure-propriétés des bitumes routiers ont donc pu être connues plus précisément grâce à ces travaux en analyse thermique.

Cet article présente une extension de l'étude aux bitumes polymères. Ces matériaux sont de plus en plus utilisés, mais la connaissance des relations entre leur composition, leur structure et leurs propriétés reste encore approximative. Dans ce travail, la modification d'un bitume par des polymères semi-cristallins (plastomères) ou amorphes (élastomères), et suivie le cas échéant d'une réticulation *in situ*, a été analysée par l'analyse calorimétrique différentielle en programmation linéaire de température. Selon l'état structural du polymère, amorphe ou semi-cristallin, les paramètres thermiques de la transition vitreuse et des fractions cristallisées du bitume modifié diffèrent. L'ajout de polymère amorphe de type styrène-butadiène conduit à une diminution de fractions cristallisées et, dans certains cas, à une augmentation de la transition vitreuse. La réticulation a un impact considérable puisqu'elle abaisse la transition vitreuse et modifie la dissolution des fractions cristallisées en fonction de la température. L'ajout de copolymères semi-cristallins ne modifie pas la transition vitreuse mais augmente les fractions cristallisées.

Ces effets ont pu être reliés aux caractéristiques thermiques des polymères.

MOTS CLÉS : 31 - Bitume - Polymère - Structure (physico-chim.) - Sensibilité - Température - Analyse thermique.

Jean-Marie LÉTOFFÉ

Chargé de recherche

Laboratoire de Thermodynamique appliquée

UPRES CNRS 5079

INSA de Lyon

Laurence CHAMPION-LAPALU

Docteur-ingénieur

Chef d'équipe Mesures physiques

Didier MARTIN

Ingénieur

Chef d'étude recherche Liants bitumineux

Jean-Pascal PLANCHE

Docteur-ingénieur

Chef de projet Liants bitumineux

Centre de recherche Elf-Solaize

Jean-François GÉRARD

Professeur

Laboratoire des Matériaux macromoléculaires

UMR CNRS 5627

INSA de Lyon

Pierre CLAUDY

Directeur de recherche

Laboratoire des Matériaux organiques à propriétés spécifiques

UPR 903

Introduction

La composition chimique et la structure des bitumes routiers sont extrêmement complexes et ont un impact considérable sur la dépendance de leurs propriétés mécaniques en fonction de la température. Dans des travaux antérieurs [1, 2], l'analyse calorimétrique différentielle a été utilisée pour la caractérisation du comportement thermique des bitumes routiers. En une seule expérience, deux paramètres importants peuvent être évalués :

- ① la transition vitreuse de la matrice à laquelle participent les aromatiques et une partie des saturés,
- ② le taux des fractions cristallisées dues aux saturés.

Ultérieurement, la transition vitreuse a été corrélée aux propriétés mécaniques des bitumes à basse température tel qu'indiquées par la mesure du point de fragilité Fraass (NF T 66-006) et à la température de transition mécanique T_α obtenue par des mesures rhéologiques [3, 4]. La teneur en fractions cristallisables a été reliée, quant à elle, avec la différence entre le point de ramollissement bille et anneau (NF T 66-008) et la température à laquelle la viscosité est de 1 300 Pa.s [5]. Depuis quelques années, l'analyse calorimétrique différentielle a été plus largement utilisée par différents auteurs pour l'étude des bitumes

purs et modifiés par l'ajout de polymères [6, 7, 8, 9, 10, 11].

La structure des bitumes routiers ayant pu être caractérisée plus précisément grâce à ces travaux basés sur l'analyse thermique, cet article présente une extension pour la caractérisation des bitumes modifiés par des polymères. Ces matériaux encore plus complexes que les bitumes purs sont de plus en plus employés, mais souffrent d'une connaissance encore approximative des relations entre leur composition, leur structure et leurs propriétés.

Dans ce travail, le volet de la relation composition-structure a été étudié pour des bitumes modifiés par des polymères amorphes élastomères (BmPa) et semi-cristallins (BmPsc) ou plastomères. Les modifications induites par la présence du polymère et, le cas échéant, par une réticulation *in situ* ont été analysées par l'analyse calorimétrique différentielle en programmation linéaire de température.

Conditions expérimentales

Cette étude a été limitée à la modification d'un seul bitume de base, de classe de pénétrabilité 70/100, fourni par le centre de recherche Elf Antar France de Solaize. Le bitume utilisé présentait les caractéristiques données dans le tableau I.

TABLEAU I
Caractéristiques du bitume utilisé

Caractéristiques	Méthode d'essai	Bitume 70/100
Pénétration 25 °C, 100 g, 50 (1/10 mm)	NFT 66-004	91
Température de bille anneau (°C)	NFT 66-008	46
Point de Fraass (°C)	NFT 66-006	- 12

Des polymères commerciaux de différents fournisseurs ont été employés. Il s'agit :

- d'une part, de copolymères ou de terpolymères semi-cristallins à base d'éthylène (polyoléfines) avec des comonomères de natures et teneurs variées et différents indices de fluidité :
 - éthylène-acétate de vinyle EVA, à deux teneurs massiques en comonomère, respectivement 18 % (EVA 18) et 28 % (EVA 28),
 - éthylène-acrylate de butyle, à 35 % de comonomère (EBA 35),
 - éthylène-acrylate de méthyle, à 28 % de comonomère (EMA 28),
 - éthylène-acrylate de méthyle (25 % en masse) – méthacrylate de glycidyle (8 % en masse) EMAGMA 25/8,
- d'autre part, de copolymères amorphes à blocs du styrène et butadiène (SB et SBS), linéaires ou étoilés,

ayant des teneurs en masse de styrène variant de 14 à 30 % (SBS 1 à 5).

Les bitumes modifiés par ajout de polymère (BmP où P désigne le polymère utilisé, par exemple BmSBS ou BmEVA pour respectivement SBS et EVA) ont été élaborés comme suit :

- chauffage du bitume initial à 180 °C et introduction dans le réacteur,
- introduction du polymère à 4 ou 6 % en masse,
- agitation du mélange pendant plusieurs heures à 180 °C, selon la teneur en polymère,
- transfert du mélange, puis refroidissement et maintien à température ambiante pendant 24 heures avant manipulation.

Ce protocole permet d'obtenir des mélanges dits physiques, c'est-à-dire sans réaction chimique avec le polymère introduit. Certains mélanges très instables peuvent démixer rapidement au stockage à haute température (160/180 °C). Afin de stabiliser les BmP, Elf Antar France a développé un procédé qui consiste en une réticulation *in situ* du mélange physique par introduction d'un agent réticulant, sous agitation [12]. Ce type de modification chimique est également utilisé dans le domaine des élastomères thermoplastiques et connu sous le nom de vulcanisation dynamique [13].

Les mesures de l'analyse calorimétrique différentielle sont réalisées à l'aide d'un appareillage Mettler TA 8000 muni d'une cellule 821 E basse température et sous contrôle d'une station STAR équipée d'un logiciel d'exploitation version 5.12. L'étalonnage en température et enthalpie est effectué en utilisant la fusion de métaux ou de composés de haute pureté selon le protocole décrit par le constructeur. La cellule de mesure est placée sous atmosphère d'argon. Chaque échantillon (35-40 mg) est placé à température ambiante dans un creuset en aluminium qui est pesé et serti. Les déterminations sont réalisées au réchauffage depuis - 100 °C jusqu'à + 120 °C à 5 °C/min, le refroidissement qui précède étant effectué à 10 °C/min depuis 25 °C jusqu'à - 100 °C.

- Dans le cas des liants purs ou modifiés, l'exploitation des courbes obtenues s'effectue comme matérialisé sur la figure 1, pour les déterminations de transition vitreuse et les fractions cristallisées (intégration des parties hachurées).
 - Ainsi, il existe un certain arbitraire dans la détermination de la température de transition vitreuse (point d'inflexion, onset, endset, température fictive, etc.). Dans ce travail, la transition vitreuse est prise comme la température relative à la mi-hauteur de la variation de la capacité calorifique.
 - Les fractions cristallisées sont obtenues par intégration de l'effet endothermique de dissolution observé après la transition vitreuse. La ligne d'intégration est une droite reliant les points où le signal rejoint la ligne de base après la fin de la transition vitreuse (point 1), et après le massif endothermique (point 2). L'intégration prend soin d'exclure le « petit » pic exothermique (nommé Exo) qui suit immédiatement la transition

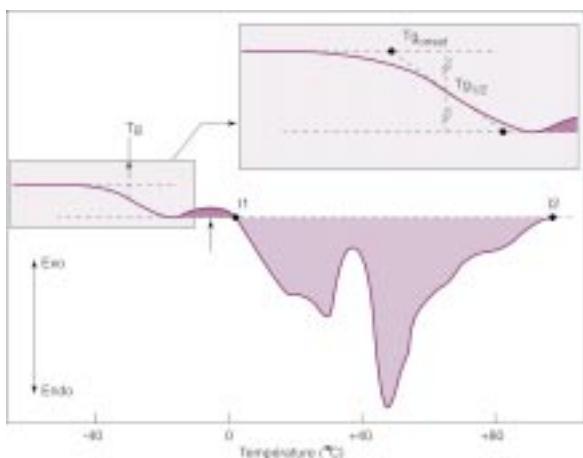


Fig. 1 - Détermination de la transition vitreuse et des fractions cristallisées sur les courbes de l'analyse calorimétrique différentielle.

vitreuse pour certains bitumes, car il correspond à la recristallisation au réchauffage d'espèces qui n'avaient pu cristalliser au refroidissement et qui sont aussi comptées dans le massif de dissolution. L'enthalpie moyenne de dissolution a été prise égale à 200 J/g [1, 2].

Dans le cas des polymères semi-cristallins, la détermination du taux de cristallinité peut être effectuée en utilisant une droite pour ligne de base, calculée à partir du signal calorimétrique obtenu après la fin de la dissolution. L'intersection de cette droite avec le signal à basse température définit le massif de dissolution des fractions cristallisées. Le taux de cristallinité est calculé par comparaison avec l'enthalpie de fusion du polyéthylène 100 % cristallin habituellement prise égale à 290 J/g [10]. Il faut également rappeler que le taux de cristallinité des polymères étudiés dépend de leur histoire thermique (fusion-cristallisation subies lors de leur élaboration) et, que pour cette étude, ils ont été utilisés sans traitement thermique préalable.

Résultats et discussions

Analyse calorimétrique différentielle

Polymères

Les polymères semi-cristallins ont été étudiés sur le même domaine de température (-100°C , $+100^{\circ}\text{C}$) et selon les mêmes conditions expérimentales que les bitumes. Pour les polymères amorphes, le domaine de température a été de -130°C à $+100^{\circ}\text{C}$ en raison de la valeur de la transition vitreuse à basse température.

Polymères amorphes

Les courbes de l'analyse calorimétrique différentielle obtenues sont représentées sur la figure 2. La transition vitreuse située à très basse température correspond aux séquences polybutadiène. À haute température, les segments polystyrène devraient présenter également une transition vitreuse, mais elle est probablement très éta-

lée en température, leur mobilité étant influencée par celle alors très grande des segments butadiène. En fait, un effet thermique réversible est observé entre 40 et 80°C , sans qu'une détermination précise de transition vitreuse soit possible. Pour expliquer ce phénomène, il faut, d'une part, noter que la concentration en polystyrène est bien moindre que celle en polybutadiène et, d'autre part, évoquer la possibilité d'association en micro-domaines des segments de polystyrène dans le cas des copolymères styrène butadiène à bloc [14]. La présence des segments polybutadiène perturbe ces micro-domaines, diminuant leur transition vitreuse par rapport à celle du polystyrène (proche de 100°C) ; la transition devient elle-même moins franche. Ainsi, pour un SBR statistique, cas extrême sans bloc polystyrène, les accidents thermiques (cf. fig. 2) disparaissent, démontrant l'absence d'association.

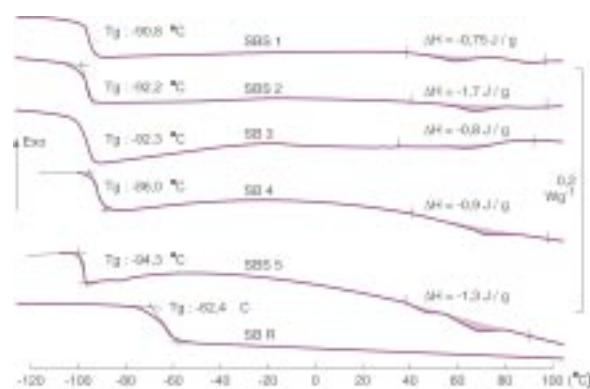


Fig. 2 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle comparées des polymères amorphes SB et SBS.

Les paramètres thermiques mesurés pour les SB et SBS sont rassemblés dans le tableau II. Malgré des structures différentes (étoilée ou linéaire) et des taux de styrène variables, les valeurs de transition vitreuse à basse température varient peu, ce qui était attendu compte tenu des masses molaires élevées des blocs polybutadiène. La zone de transition vitreuse des blocs polystyrène est toujours située entre 40 et 80°C et l'effet enthalpique superposé reste de faible amplitude.

TABLEAU II
Caractéristiques thermiques des polymères amorphes

	Tg (°C)	ΔCp (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH (J.g ⁻¹)
SBS 1	-90,8	0,38	-0,75
SBS 2	-92,2	0,34	-1,75
SB 3	-92,3	0,47	-0,80
SB 4	-86	0,41	-1,45
SBS 5	-94,3	0,33	-1,30

Polymères semi-cristallins

Leur comportement thermique est plus complexe, comme le montrent les courbes de l'analyse calorimétrique différentielle de la figure 3. En effet, la transition

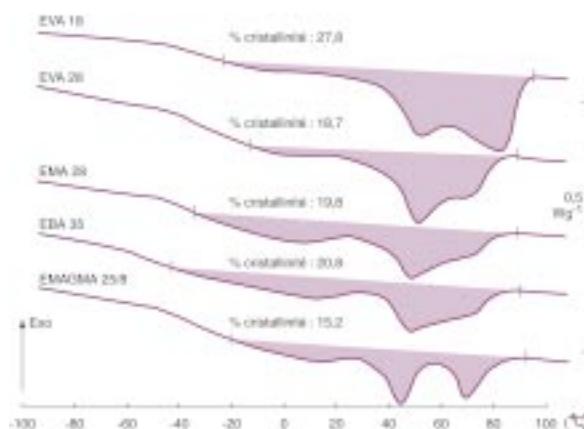


Fig. 3 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle comparées des polymères semi-cristallins.

vitreuse de la matrice et la dissolution des cristaux dans le liquide débutent quasiment à la même température. Cette superposition d'effets thermiques rend la détermination de transition vitreuse très difficile.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III. On peut remarquer qu'il s'agit de polymères peu cristallisés puisque tous ont des taux de cristallinité inférieurs à 30 %.

TABLEAU III
Taux de cristallinité des polymères semi-cristallins

	ΔH (J.g ⁻¹)	(% cristallinité)
EVA 18	- 88,6	23,8
EVA 28	- 54,4	14,9
EMAGMA 25/8	- 44,0	16,4
EBA 35	- 57,3	17,2
EMA 28	- 60,4	17,8

Plus généralement, pour tous les matériaux semi-cristallins, l'utilisation d'une programmation linéaire de température conduira aux mêmes difficultés pour déterminer la transition vitreuse et la cristallinité.

L'emploi d'une programmation comportant une variation périodique de la température (aussi appelée analyse calorimétrique différentielle modulée) génère une modulation de la vitesse de chauffe, et dans des conditions expérimentales convenables un flux réversible de chaleur. Ce flux représente la capacité calorique $C_p \bar{\dot{T}}$ (notations de Prigogine) vierge de toute composante enthalpique, permettant ainsi la mesure de la « transition vitreuse vraie ». La vitesse de chauffe moyenne génère, comme en analyse calorimétrique différentielle classique, le flux total de chaleur. Par soustraction du flux réversible du flux total, est obtenu le flux de chaleur non réversible appelé également composante cinétique. Les processus induits par la température comme les réactions chimiques ou comme ici la dissolution des fractions cristallisées sont alors mis en évidence. Cette technique fera l'objet d'un article ultérieurement.

Bitumes modifiés

Bitumes modifiés par des polymères amorphes (BmPa)

Les courbes de l'analyse calorimétrique différentielle obtenues pour des ajouts de 4 % de polymère sont représentées sur la figure 4. Les valeurs de transition vitreuse, ΔC_p , et de fractions cristallisées obtenues selon le protocole décrit plus haut sont rassemblées dans le tableau IV. Plusieurs remarques sont à faire par comparaison avec le bitume initial :

- la transition vitreuse ne varie pas de façon significative pour BmSB3, SB4 et SBS5, mais augmente de 2 à 3 °C pour BmSBS1 et SBS2 ;
- l'amplitude du changement de capacité thermique ΔC_p , lors de la transition vitreuse, est la même pour les BmPa étudiés ;
- le taux de fraction cristallisées a tendance à diminuer pour tous les BmPa, mais de façon plus marquée dans le cas des SBS étoilés, où elle décroît de 4,4 % pour le bitume initial jusqu'à 2 % pour BmSBS1.

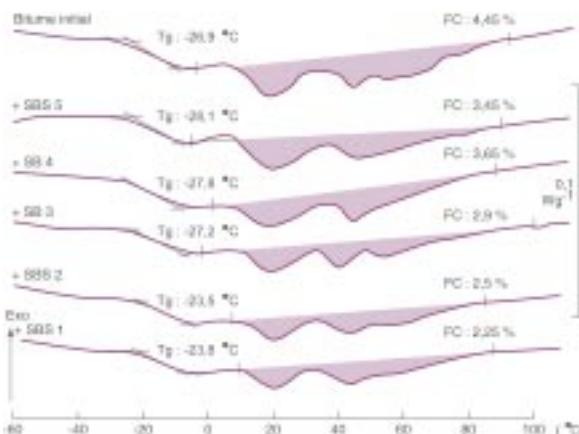


Fig. 4 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle comparées des bitumes modifiés par des polymères amorphes (4 %).

TABLEAU IV
Caractéristiques thermiques du bitume modifié par des polymères amorphes BmPa

	Tg (°C)	ΔC_p (J.g ^{-1.K⁻¹)}	FC (% massique)
Bitume 1	- 26,9	0,14	4,45
+ SBS1 (4 %)	- 25,0	0,12	2,00
+ SBS2 (4 %)	- 23,8	0,13	2,50
+ SB3 (4 %)	- 26,2	0,13	2,90
+ SB4 (4 %)	- 27,2	0,14	3,65
+ SBS 5 (4 %)	- 28,1	0,14	3,45

Afin de mieux visualiser les modifications induites par l'ajout de polymère dans le bitume initial, la courbe de l'analyse calorimétrique différentielle du bitume de départ a été soustraite de celles des bitumes modifiés. Les courbes correspondant aux différences obtenues sont rassemblées sur la figure 5 où il apparaît que :

- > la totalité du massif endothermique de dissolution est affectée, conduisant à une diminution du taux des fractions cristallisées,
- > l'augmentation de la transition vitreuse est bien marquée pour BmSBS1 et BmSBS2 qui ont un comportement identique.

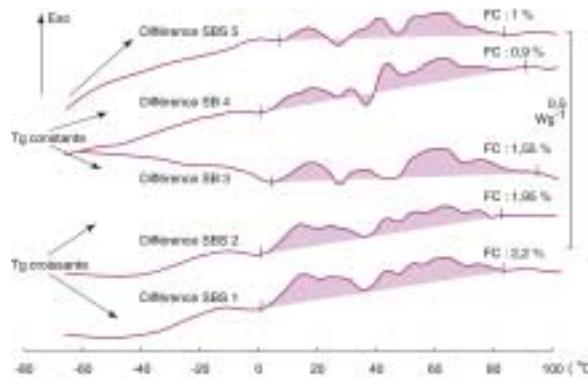


Fig. 5 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle : différences entre bitumes modifiés (4 %) par des polymères amorphes et bitume initial.

Ces changements simultanés (augmentation de transition vitreuse et diminution de fractions cristallisées) peuvent s'expliquer par l'interaction de molécules aromatiques de faibles masses moléculaires avec la phase polymère. Ainsi, pour la phase bitume appauvrie en fractions de bas poids moléculaire, la transition vitreuse intervient à température plus élevée. La diminution plus ou moins marquée de fractions cristallisées peut s'expliquer par la difficulté pour certaines molécules de cristalliser :

- > soit par leur participation au gonflement du polymère,
- > soit par l'encombrement stérique du polymère.

Par ailleurs, il faut noter encore que les SBS étoilés sont ceux qui modifient le plus le comportement thermique du bitume. Les SB et SBS linéaires apparaissent relativement « neutres » de ce point de vue.

Bitumes modifiés par des polymères semi-cristallins (BmPsc)

Les courbes de l'analyse calorimétrique différentielle obtenues pour des ajouts de polymères de 4 % sont représentées sur la figure 6. Les paramètres thermiques sont rassemblés dans le tableau V pour les deux concentrations en polymère (4 et 6 %).

À la différence des copolymères amorphes SB et SBS, il n'apparaît pas de modification significative des valeurs de la température de transition vitreuse, ni de son amplitude. Ce comportement à basse température n'est pas surprenant puisque les polymères utilisés ont tous des transitions vitreuses voisines de celle du bitume utilisé.

Plus généralement, les interactions sont différentes puisque les copolymères d'éthylène sont de nature chimique voisine des fractions saturées (cristallisables ou

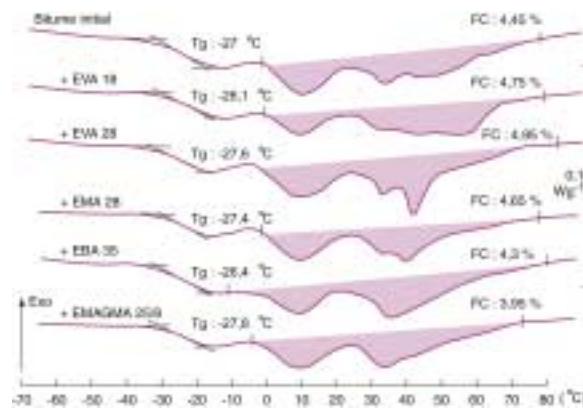


Fig. 6 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle comparées des bitumes modifiés par des polymères semi-cristallins (4 %).

TABLEAU V
Caractéristiques thermiques du bitume modifié par des polymères semi-cristallins BmPsc

	Tg (°C)	$\Delta Cp (J.g^{-1}.K^{-1})$	FC (% massique)
Bitume 1	-27,0	0,14	4,45
+ 4 %			
EVA 18	-26,1	0,13	4,10
EVA 28	-27,6	0,13	4,95
EMAGMA	-27,8	0,11	3,70
EMA 28	-27,4	0,11	3,65
EBA 35	-26,4	0,12	4,30
+ 6 %			
EVA 18	-26,8	0,16	6,45
EVA 28	-28,4	0,16	5,30
EMA 28	-28,4	0,18	5,20
EBA 35	-28,6	0,27	5,30

non), et donc sont susceptibles d'interagir avec elles. Ainsi, le taux de fractions cristallisées diminue pour BmEMA28 et EMAGMA tandis qu'il augmente pour EVA18 qui est le polymère le plus cristallin.

Comme précédemment, la courbe du bitume initial a été soustraite de celles des bitumes modifiés. À la concentration de 4 % (fig. 7), les différences restent peu marquées, avec seulement l'apparition d'un effet endothermique maximal vers 50 °C pour BmEVA28, EMA28 et EBA35, vers 70 °C pour BmEVA18, correspondant à quelques degrés près aux maxima des pics des polymères correspondants.

Ces modifications sont beaucoup plus nettes pour des ajouts de 6 % (fig. 8). Après soustraction, les courbes résultantes ressemblent à celles du polymère utilisé. Pour les bitumes modifiés par les EVA, le massif de dissolution est modifié entre 30 et 80 °C, correspondant à la plage de température de fusion des segments de polyéthylène des copolymères. Pour les BmEMA28 et EBA35, l'ensemble du massif est modifié de -10 à 80 °C.

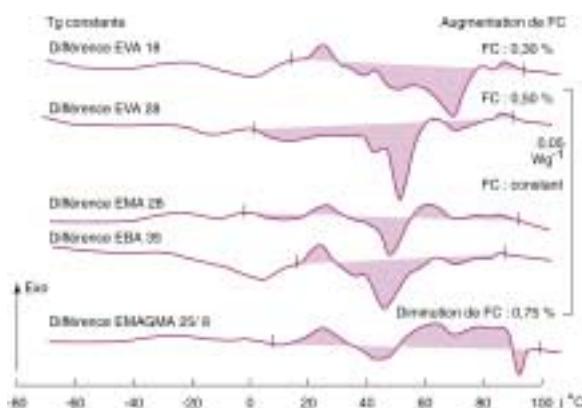


Fig. 7 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle : différences entre bitumes modifiés (4 %) par des polymères semi-cristallins et bitume initial.

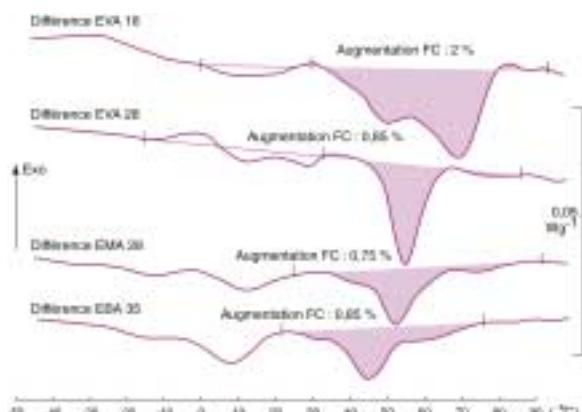


Fig. 8 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle : différences entre bitumes modifiés (6 %) par des polymères semi-cristallins et bitume initial.

Le comportement du BmEMAGMA est particulier (fig. 6 et 7). À 4 %, il s'apparente plus à celui observé sur les copolymères amorphes SB et SBS, peut-être parce qu'il possède le taux de cristallinité le plus faible. En outre, il se distingue par le fait qu'il conduit, à une teneur de 6 % dans le cas présent, à une gélification du système due aux fortes interactions (réactions chimiques) des groupements époxy avec certains groupes fonctionnels du bitume [15].

Bitumes modifiés par des polymères amorphes, réticulés in situ

Les courbes de l'analyse calorimétrique différentielle du bitume initial et modifié par l'ajout de copolymères SB ou SBS, avant puis après réticulation, sont représentées sur la figure 9. Les modifications induites par la réticulation affectent à la fois la transition vitreuse et les fractions cristallisées (tableau VI).

- La transition vitreuse est abaissée pour SB3 et SB4 de 7 °C environ pour le liant réticulé alors qu'elle ne l'était pas pour les mélanges physiques correspondants, présentés sur la figure 4. Simultanément, l'amplitude de la transition vitreuse diminue d'un facteur 2, alors qu'elle n'avait changé pour aucun des mélanges physiques. Pour SBS5, l'abaissement de la transition

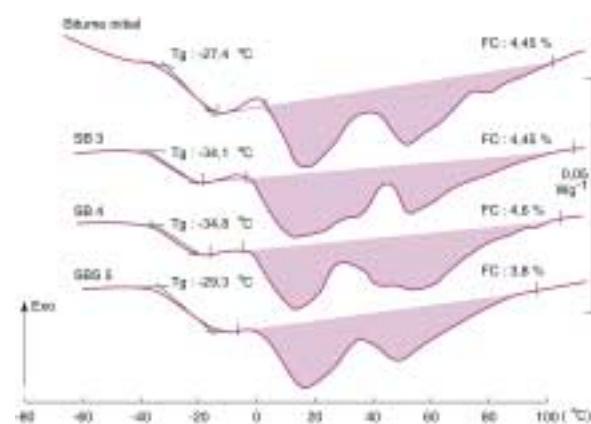


Fig. 9 - Courbes de l'analyse calorimétrique différentielle comparées des bitumes modifiés par des polymères amorphes (4 %) et réticulés in situ.

TABLEAU VI
Caractéristiques thermiques des bitumes modifiés réticulés

	Tg °C	$\Delta Cp (J.g^{-1}.K^{-1})$	FC (% massique)
Bitume 1	-27	0,14	4,45
	+ 4 %		
SB 4	-34,8	0,07	4,60
SB 3	-34	0,07	4,45
SBS 5	-29,3	0,23	3,80

vitreuse est plus faible mais son amplitude diminue dans les mêmes proportions.

• La teneur en fractions cristallisées qui avait diminué lors de l'addition du polymère (mélange physique) remonte au niveau du bitume initial. Si la différence de fractions cristallisées est négligeable au plan quantitatif, elle ne l'est pas qualitativement. En effet, l'examen des massifs endothermiques de dissolution montre, sur la figure 4, que la répartition de fractions cristallisées se modifie suivant le polymère utilisé, à passé thermique donné. Ainsi, le rapport entre les deux pics est évalué à 0,55 pour SB4, 1 pour SBS5, et 1,75 pour SB3. Pour le bitume initial, ce rapport est de 0,60. Si l'on suppose que ces pics correspondent à la dissolution de fractions de masses différentes, la modification induite par SB3 toucherait plutôt les fractions légères situées près de la transition vitreuse. Pour SBS5, il faudrait noter aussi la disparition du massif de dissolution des fractions lourdes.

Ces résultats montrent la bonne affinité entre les polymères SB ou SBS et les fractions cristallisées. Ils montrent aussi que la réticulation chimique influe à la fois sur la mobilité à basse température (la transition vitreuse plus basse), dont on peut penser qu'elle va améliorer la tenue au froid, sur le comportement à température élevée et sur la morphologie du produit final.

Conclusion

Dans ce travail, il a été montré que l'analyse calorimétrique différentielle apporte des enseignements sur le

comportement thermique d'un bitume modifié par l'ajout de polymères.

Ainsi, l'analyse calorimétrique différentielle permet de différencier clairement les bitumes élastomères des bitumes plastomères car les paramètres thermiques du liant, la transition vitreuse et les fractions cristallisées dépendent de l'état structural du polymère, amorphe ou semi-cristallin. Les effets suivants ont été enregistrés :

- l'ajout de polymère amorphe de type styrène-butadiène diminue la teneur en fraction cristallisée et, pour certains, augmente la température de transition vitreuse ;
- les copolymères semi-cristallins, dont la transition vitreuse est proche de celle du bitume, ne modifient pas la transition vitreuse, mais leur teneur en segments polyéthylène fait augmenter la cristallinité du liant.

Ces effets sont la conséquence directe d'un gonflement préférentiel du polymère introduit dans le bitume. Selon que c'est un copolymère d'éthylène ou de styrène et de butadiène, les espèces du bitume qui le gonflent sont différentes et, par conséquent, celles restant dans la matrice, comprises dans sa fraction cristallisable ou participant à sa transition vitreuse, le sont aussi.

De même, l'analyse calorimétrique différentielle permet de mettre en évidence l'effet d'une réticulation chimique car, contrairement aux mélanges physiques, les liants élastomères réticulés présentent une transition

vitreuse abaissée. Ce changement, dont l'amplitude dépend du polymère, est à mettre en relation avec l'amélioration de leurs caractéristiques mécaniques à basse et haute température [16].

Enfin, le bitume plastomère modifié avec le terpolymer d'éthylène se rapproche plus des liants amorphes réticulés, sans doute en raison d'interactions chimiques fortes entre bitume et polymère.

Toute une gamme de propriétés thermiques peut donc être obtenue en fonction du polymère sélectionné, pour un bitume de base donné. Moyennant la connaissance des relations entre les propriétés thermiques et mécaniques des liants, l'analyse calorimétrique différentielle apparaît comme une aide à la formulation des bitumes modifiés par ajout de polymère.

Par ailleurs, cette étude a montré les limites de résolution de l'analyse calorimétrique différentielle en programmation linéaire de température pour la caractérisation des polymères semi-cristallins et de certains matériaux bitumineux pour lesquels plusieurs phénomènes thermiques se superposent, comme transition vitreuse de la matrice et dissolution des cristaux dans le liquide formé. D'autres variantes de l'analyse calorimétrique différentielle en programmation non linéaire de la température sont en développement et devraient améliorer cette résolution.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.-M., KING G.N., PLAN-CHE J.-P., BRÛLÉ B. (1990), Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **165**, janvier-février, pp. 85-92.
- [2] CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.-M., KING G.-N., PLAN-CHE J.-P., BRÛLÉ B. (1991), Characterization of paving asphalts by differential scanning calorimetry, *Fuel science and technology international*, **9**, n° 1, pp. 71-92.
- [3] CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.-M., KING G.N., PLAN-CHE J.-P. (1992), Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle (ACD). Analyse thermo-optique. Corrélation entre propriétés physiques et résultats ACD, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **177**, janvier-février, pp. 45-51.
- [4] CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.M., KING G.N., PLAN-CHE J.-P. (1992), Characterization of asphalts cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimetry : correlation to classic physical properties, *Fuel science and technology international*, **10**, n° 4-6, pp. 735-765.
- [5] HEUKELOM W. (1973), An improved method of characterizing asphaltic bitumens with the aid of their mechanical properties, *J. assoc. asphalt paving technologists*, **42**, pp. 67-94.
- [6] HARRISON I.R., WANG G., HSU T.C. (1996), *A Feasibility study of the applicability of elongational viscosity FT-DSC, LALLS, and Hot stage optical microscopy to characterize the colloidal behavior of asphalts*, Contract n° SHRP-87-AIIR-05, Final Report.
- [7] SHUTT R., TURMEL C., TOUZARD B. (1993), *Differential scanning calorimetry analysis and rheological properties of bitumens modified by semi-crystalline polymers*, Eurobitume, Stockholm, June 16-18.
- [8] MATEOS J.M.J., QUINTERO L.C., RIAL C. (1996), Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, *Fuel*, **75**, n° 15, pp. 1691-1700.
- [9] CHAMBRION P., BERTAU R., EHRBURGER P. (1996), Characterization of bitumen by differential scanning calorimetry, *Fuel*, **75**, n° 2, pp. 144-149.
- [10] METTLER-TOLEDO GMBH (1998), *Analytical, in thermoplastics*, Collection d'applications, Analyse thermique.
- [11] GAZEAU S., BRÛLÉ B. (1997), *Caractérisation du comportement rhéologique et thermique de bitume – copolymère d'éthylène*, Mechanical tests for bituminous materials, Di Benedetto and Francken Eds., RILG.
- [12] KING G.N., MUNCY H.W., PRUDHOMME J.-B. (1986), Polymer modification : Binder's effect on mix properties, *J. assoc. asphalt paving technologists*, **55**, pp. 519-540.

- [13] CORAN A.Y. (1987), *Thermoplastic elastomers based on elastomer-thermoplastic blends dynamically vulcanized, in thermoplastic elastomers*, Legge, Holden and Schoeder Eds., Munich : Hanser Publishers, pp. 133-161.
- [14] LEIBLER L. (1980), Theory of microphase separation in block copolymers, *Macromolecules*, **13**, pp. 1602-1617.
- [15] HESP S.A., WOODHAMS R. (1992), *Polymer Modified Asphalt Binders*, ASTM STP 1108 (Eds. KR Wardlaw and S. Shuler), American society for testing and materials, Philadelphia.
- [16] PLANCHE J.-P., LESUEUR D., HINES M., KING G.N. (1996), *Evaluation of elastomer modified bitumens using SHRP binder specifications*, Eurobitume and Eurasphalt Congress, paper E&E.5.121, Strasbourg, may 7-10.

ABSTRACT

Thermal analysis of polymer-modified road bitumens

J.-M. LETOFFÉ, L. CHAMPION-LAPALU, D. MARTIN, J.-P. PLANCHE, J.-F. GÉRARD, P. CLAUDY

The mechanical properties of bitumen vary considerably with temperature. This temperature susceptibility is very much influenced by the bitumen's chemical composition and structure.

In previous studies Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been used to characterise the thermal behaviour of different types of bitumen by assessing their glass transition (T_g) and their crystal fraction content (CF). The responsible generic groups have been identified. The T_g and CF were then correlated with the temperature and time susceptibility of the rheological properties of the bitumens. Thermal analysis has thus provided a better understanding of the links between the structure and the properties of road bitumens.

This study describes an extension of this work to polymer-modified bitumens. These materials are increasingly used, but our understanding of the relationships between their composition, their structure and their properties remains imprecise. In this study the modification of a bitumen with semi-crystalline polymers (plastomers) or amorphous polymers (elastomers) followed, in some cases, by cross-linking in situ, has been analysed by linear temperature programming DSC. The amorphous or crystalline structure of the polymer affected the thermal parameters T_g and FC of the modified bitumen. Adding an amorphous styrene-butadiene polymer lowered the FC and, in some cases, increased the T_g . Cross-linking had a considerable impact, lowering the glass transition (T_g) and modifying the manner crystal fractions dissolve at different temperatures. The addition of semi-crystalline copolymers did not affect the T_g but increased the FC.

These effects have been related to the thermal characteristics of the polymers.