

# Application de la microspectroscopie infrarouge à l'étude du vieillissement de bitumes-polymères

**Jérôme LAMONTAGNE (\*)**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées  
UMR 6171 CNRS-Université d'Aix-Marseille III

**Virginie MOUILLET**

Laboratoire régional des Ponts et Chaussées  
d'Aix-en-Provence

**Françoise DURRIEU**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**Jean-Pascal PLANCHE**

TotalFinaElf

**Jacky KISTER**

UMR 6171 CNRS-Université d'Aix-Marseille III

## RÉSUMÉ

Ce travail expose une méthode microanalytique directe pour étudier l'oxydation des produits pétroliers lourds, en continu, par microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Plus particulièrement, une cellule spécialement adaptée au microscope IRTF a été développée pour simuler et étudier simultanément leur vieillissement dans des conditions bien contrôlées, notamment en fonction du temps et de la température. Cette méthode est appliquée ici à l'étude de l'évolution de la micromorphologie de mélanges hétérogènes tels que les bitumes-polymères lors de leur vieillissement. Pour différents types de bitumes-polymères, elle permet de visualiser par cartographie infrarouge l'évolution de la microstructure et, en même temps, d'étudier l'évolution chimique propre à chaque phase.

DOMAINE : Routes.

## ABSTRACT

### APPLICATION OF INFRARED MICROSCOPY IN THE STUDY OF BITUMEN-POLYMER AGING

*The work presented focuses on a direct microanalytical method for evaluating the oxidation of heavy petroleum products over a continuous period by means of infrared Fourier transform (IRFT) microscopy. A cell specifically adapted to the IRFT microscope was developed herein for the purpose of simultaneously simulating and studying the aging of such products under highly-controlled conditions, particularly with respect to time and temperature. This method is then applied to examining the micromorphological evolution of heterogeneous mixes such as bitumen-polymers during aging. For various types of bitumen-polymers, the method makes it possible, through infrared mapping, to visualize microstructural evolution while assessing the chemical evolution inherent in each phase.*

FIELD: Roads.

*Sous le titre « New investigations on aging of Polymer modified Asphalts by infrared microscopy imaging » la majeure partie de ce travail a fait l'objet d'une présentation orale, par J. Lamontagne, à la 52<sup>ème</sup> Pittsburgh Conference (Pittcon 2001) en mars 2001 à la Nouvelle-Orléans (États-Unis) dans le cadre du symposium « Improvements in Analysis Methods for Petrochemical Applications ».*

## Introduction

Le vieillissement des bitumes routiers, que ce soit au cours de l'enrobage en centrale ou en service pendant la vie des couches de chaussées, est essentiellement dû à des phénomènes d'oxydation ; ils sont relativement bien connus [1-3] et ont été intégrés dans la plupart des systèmes de spécifications [4] de ces produits. La spectrométrie infrarouge est une méthode particulièrement appropriée à l'étude des transformations chimiques induites par l'oxydation [5, 6] et une cellule de vieillissement adaptée au spectromètre permet de les étudier, de façon accélérée et en continu, sans perturber les équilibres internes de ces produits complexes [6, 7].

Dans le cas des bitumes-polymères (BmP), d'usage plus récent, les mécanismes du vieillissement sont moins bien connus et certainement plus complexes que pour les bitumes purs [9] ; il s'agit le

(\*) Actuellement au CEA-Cadarache.

plus souvent de composés biphasiques [8-11], dont il convient de suivre non seulement l'évolution des espèces chimiques qui les constituent, mais aussi celle de la répartition morphologique des différentes phases [8]. L'utilisation de la microscopie associée à la spectrométrie infrarouge est alors d'un très grand intérêt, mais elle demande la conception et la réalisation d'une cellule de vieillissement spécifiquement adaptée à ce type de produit [12].

Cette nouvelle cellule permet de simuler le vieillissement des BmP *in situ* sous l'objectif du microscope et d'étudier simultanément la cinétique de leurs évolutions structurale et chimique. Les objectifs visés par une telle étude sont :

- de décrire, du point de vue physico-chimique, les évolutions des BmP lors d'une oxydation contrôlée ;
- de valider ou non l'application aux BmP des simulations conventionnelles du vieillissement à l'enrobage et en place qui ont été normalisées dans le cas des bitumes spécifiés pour un usage routier [13] ;
- de proposer une simulation rapide, à but analytique, du vieillissement des BmP afin d'apporter des informations indispensables à des études de performance ou de durabilité.

## Échantillons

Tous les BmP étudiés ont été préparés à partir de la même base (bitume routier classique de classe 70/100) ; ils ont été modifiés soit par ajout de copolymère SBS et EVA (malaxage respectivement à 180 et 160 °C, pendant 2 h à environ 1 000 tr/min), soit par réticulation de SB *in situ* (Styrelf®).

## Appareillage et méthodes d'analyse

### Microscope et spectromètre

Les analyses par microscopie IRTF ont été réalisées avec un spectromètre Nicolet Protégé 460 couplé avec un microscope Nicolet Nic-Plan (fig. 1). Celui-ci est équipé d'un détecteur MCT (« Mercury-Cadmium Telluride ») refroidi par de l'azote liquide. Une caméra CCD (« Charge Cou-



Fig. 1- Vue globale du microscope infrarouge.

pled Device ») adaptée au microscope permet de visualiser l'échantillon sur l'écran d'un micro-ordinateur et d'enregistrer les images. Les conditions analytiques standard sont : objectif infrarouge  $\times 15$ , diamètre de faisceau  $40 \mu\text{m}$ . Les spectres sont enregistrés avec 64 balayages et une résolution spectrale de  $8 \text{ cm}^{-1}$  ; ils sont rapportés au bruit de fond collecté sur une fenêtre propre de NaCl dans les mêmes conditions analytiques. Du fait de leur forte absorbance, les BmP ne peuvent être analysés que sous forme de film mince en mode transmission. Les échantillons sont préparés par fluage à chaud d'une goutte de BmP sur une fenêtre de NaCl ( $13 \text{ m}$  de diamètre,  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur) : on obtient ainsi un film d'environ  $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur [14, 18].

## Cellule de vieillissement

Afin de suivre en continu *in situ* le vieillissement dans le spectromètre, il a été nécessaire de concevoir une cellule, adaptable à la platine motorisée du microscope, permettant de travailler sur un film horizontal et d'assurer un chauffage régulier et homogène. Cette cellule est représentée schématiquement sur la figure 2 : elle est constituée d'un corps métallique chauffé par deux cartouches connectées à un régulateur relié à une sonde fixée au centre de la cellule ; la cellule est balayée par un gaz chauffé, le bloc de chauffage du gaz étant connecté à un second régulateur. Le système est équipé d'un by-pass (non représenté) permettant de sélectionner le gaz ; on peut ainsi choisir de travailler en atmosphère neutre ou oxydante.

Dans une étude plus détaillée [18], les possibilités de la cellule, l'étalonnage de la température et la répétabilité des analyses ont été exposés. On a montré que, pour des études cinétiques, il convenait de réduire l'illumination de l'échantillon par le faisceau de lumière visible au temps strictement nécessaire à l'acquisition des images vidéos, afin d'éviter un échauffement parasite pouvant induire des artefacts au niveau de l'observation.

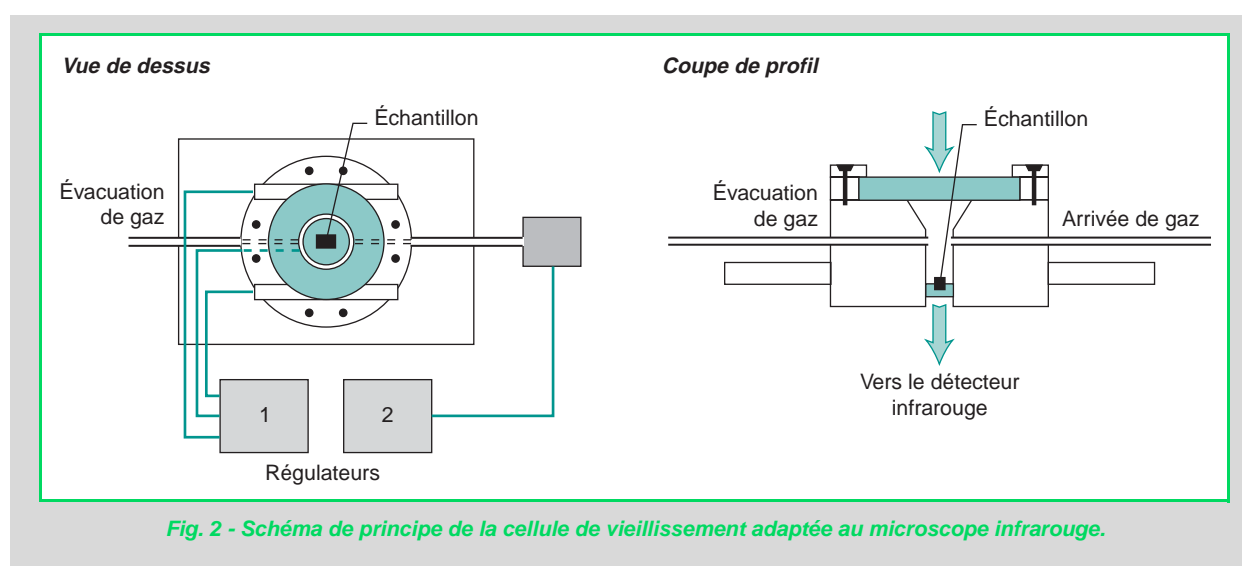


Fig. 2 - Schéma de principe de la cellule de vieillissement adaptée au microscope infrarouge.

## Analyse spectroscopique globale et analyse microspectroscopique ponctuelle

La figure 3 met en évidence l'avantage qu'il y a à pratiquer une analyse spectroscopique ponctuelle dans le cas des bitumes-polymères.

L'analyse spectroscopique classique enregistre un spectre global correspondant à la surface intérieure du cercle matérialisé en vert : elle permet ici de détecter la présence d'un polymère de type SBS et d'en faire le dosage moyen sur cette surface avec la bande d'absorption à  $965 \text{ cm}^{-1}$ .

Le microscope adapté au spectrophotomètre permet d'enregistrer un spectre correspondant à un faisceau de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre centré sur des points repérables sur l'image visualisée sur l'écran ; sur cet exemple, on obtient deux spectres nettement différents : absence de polymère dans la zone pointée en rouge et présence de polymère dans la zone pointée en bleu. On peut donc déterminer le taux de polymère dans chaque phase et aborder ainsi une étude des évolutions différenciées de ces zones en localisant les espèces chimiques qui disparaissent ou apparaissent.

## Analyse cartographique

La platine motorisée du microscope permet de réaliser un balayage de l'échantillon suivant deux axes et d'enregistrer toute une série de spectres. À partir de ces spectres, on peut calculer des indices reliés à certaines fonctions d'intérêt particulier ; en affectant à chaque point balayé la valeur de l'indice calculée à partir du spectre enregistré en ce point, on obtient une cartographie de la fonction considérée.

Sur la figure 4 sont présentées deux cartographies réalisées pour des mélanges bitume-SBS et bitume-EVA. Les différentes couleurs correspondent à des valeurs conventionnelles des indices

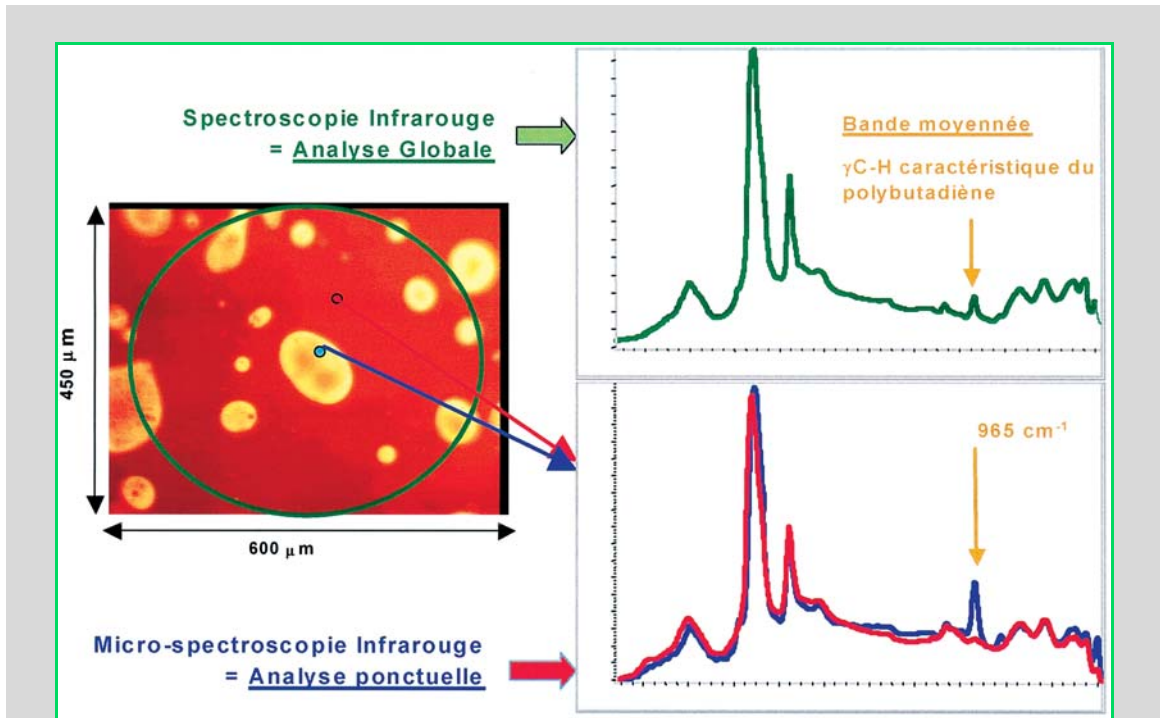


Fig. 3 - Intérêt de l'analyse d'un bitume-polymère par microspectrométrie IRTF.

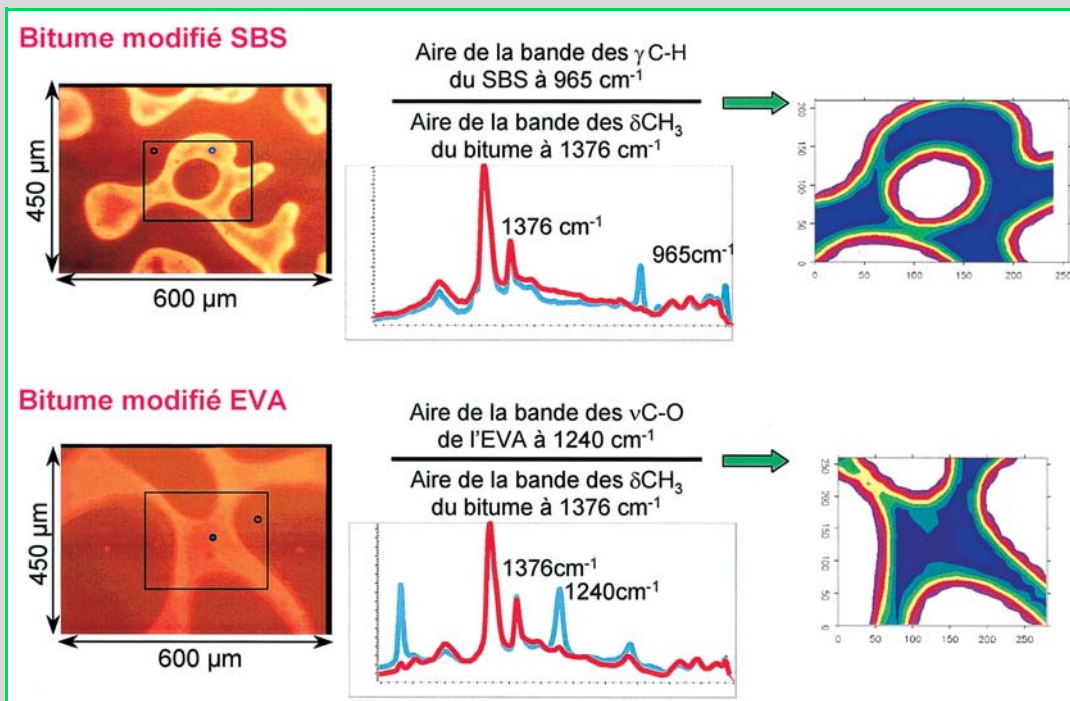


Fig. 4 - Choix de l'indice pour la caractérisation de la dispersion du polymère dans un bitume-polymère par microspectrométrie IRTF.

choisis pour suivre la teneur en polymère ; ces indices pourront être reliés à un dosage réel par un étalonnage qui a été présenté dans un travail complémentaire [18].

- Pour le **SBS**, l'indice choisi est le rapport : aire de la bande des  $\gamma_{CH}$  à  $965\text{ cm}^{-1}$  (SBS)/aire de la bande des  $\delta_{CH_3}$  à  $1\,376\text{ cm}^{-1}$  (bitume) ;
- pour l'**EVA**, l'indice choisi est : aire de la bande des  $\nu_{C-O}$  à  $1\,240\text{ cm}^{-1}$  (EVA)/aire de la bande des  $\delta_{CH_3}$  à  $1\,376\text{ cm}^{-1}$  (bitume).

## Simulations conventionnelles du vieillissement

Les simulations du vieillissement du bitume pur et des bitumes-polymères ont été pratiquées conformément aux normes [4, 13] destinées à simuler le vieillissement à l'enrobage (RTFOT) et le vieillissement ultérieur sur route (PAV). Pour la simplification de cet exposé, nous avons choisi de ne considérer qu'un seul point extrême résultant du test PAV pratiqué à la suite du RTFOT.

## Conditions de vieillissement dans la cellule adaptée au microspectromètre

Le vieillissement des enrobés bitumineux résulte de mécanismes d'oxydation se déroule en deux phases distinctes : lors de la mise en œuvre à température supérieure à  $100\text{ °C}$  et ultérieurement *in situ* à température inférieure à  $100\text{ °C}$ . C'est pourquoi les tests de simulations utilisés distinguent généralement ces deux gammes de températures. Cependant, Petersen et *al.* [19] ont montré que l'oxydation du bitume suivait les mêmes mécanismes dans la gamme des températures comprises entre  $60$  et  $130\text{ °C}$  et des études plus récentes ont validé des simulations d'oxydation de matières organiques effectuées à  $130\text{ °C}$  par comparaison avec des échantillons oxydés naturellement [20, 21]. Nous avons donc opté pour un vieillissement à  $130\text{ °C}$  pendant 2 h sous un balayage d'air synthétique ( $80\%$   $N_2$ ,  $20\%$   $O_2$ ) ; la mise en température de la cellule s'effectue sous atmosphère inerte (argon) à raison de  $11\text{ °C/min}$  à partir de  $25\text{ °C}$  ; l'enregistrement des évolutions de l'échantillon commence quand la température de  $130\text{ °C}$  est atteinte et que la cellule est balayée par le gaz choisi. Cette simulation ne vise pas à reproduire strictement le phénomène du vieillissement des BmP routiers, mais à atteindre rapidement un stade de vieillissement dépassant l'ensemble RTFOT + PAV.

## Résultats et discussion

### Évolution des BmP lors du vieillissement en cellule

#### *Cinétique de vieillissement, analyse ponctuelle*

La figure 5 présente l'analyse cinétique du vieillissement d'un mélange de bitume avec 3 % de SBS et la figure 6 un mélange de ce même bitume avec 6 % de SBS. À partir de 15 min, ce vieillissement en cellule entraîne une diminution de l'indice donnant la teneur en SBS ; après 30 min, cet indice a diminué de moitié, mais la microscopie montre que la micromorphologie n'est pas encore modifiée. Par la suite, celle-ci évolue jusqu'à dispersion complète de la phase polymère. L'indice utilisé pour suivre la teneur en SBS est fondé sur la réponse des doubles liaisons 1-4 du butadiène ; dans le même temps, l'indice correspondant aux motifs styrène n'évolue pas. L'oxydation n'affecte donc que les doubles liaisons des motifs butadiène, et il est probable que ce soit par des coupures de chaînes au niveau de quelques doubles liaisons qu'il en résulte une homogénéisation de la phase polymère au sein de la matrice bitume.

La figure 7 présente l'analyse cinétique du vieillissement d'un mélange à 3 % d'EVA ; l'indice donnant la teneur en EVA n'évolue pratiquement pas pendant les 120 min considérées et la morphologie reste stable ; on observe cependant après 120 min une augmentation de la taille des particules de la phase riche en polymère. La figure 8 présente l'analyse cinétique du vieillissement d'un mélange de ce même bitume avec 6 % d'EVA. On note une différence de comportement par rapport au mélange à 3 % ; après 60 min, l'indice mesuré au point choisi dans la phase riche en polymère augmente très nettement, ce qui signifie qu'en ce point il y a une diminution du gonflement du polymère par les fractions du bitume impliquées à l'origine dans le gonflement. La modification de la morphologie qui est observée par microscopie correspond à une modification chimique des deux phases [18].

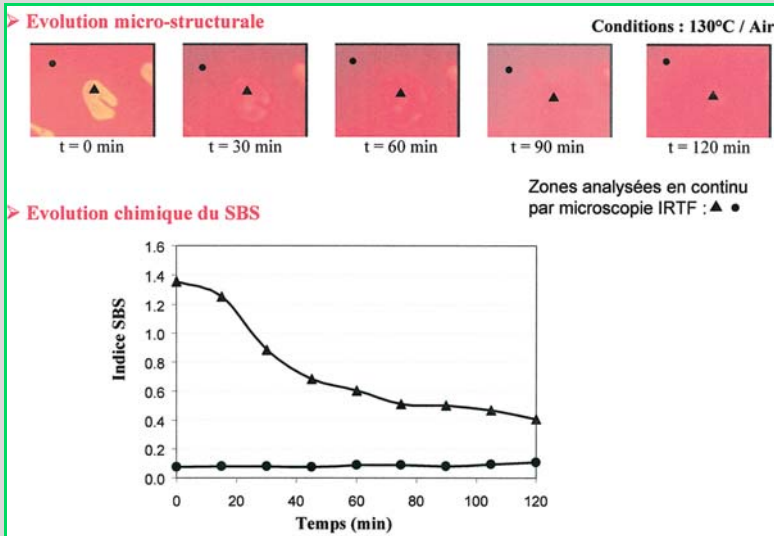


Fig. 5 - Cinétique de vieillissement d'un bitume-polymère à 3 % de SBS (analyse ponctuelle).

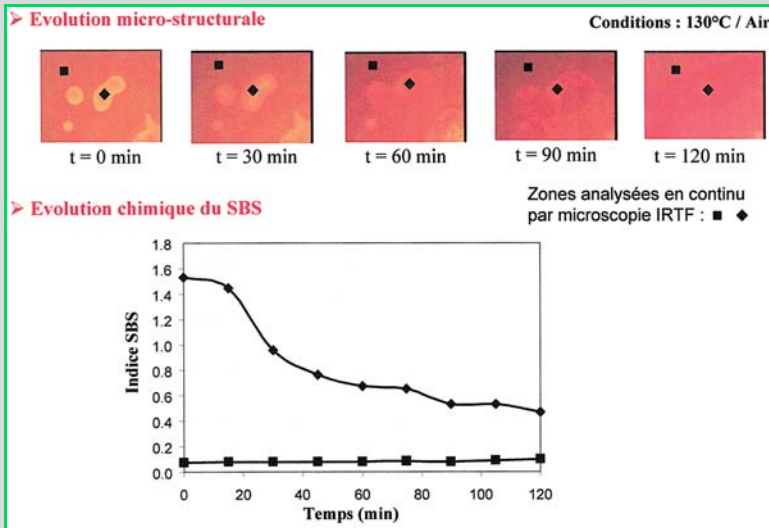


Fig. 6 - Cinétique de vieillissement d'un bitume-polymère à 6 % de SBS (analyse ponctuelle).

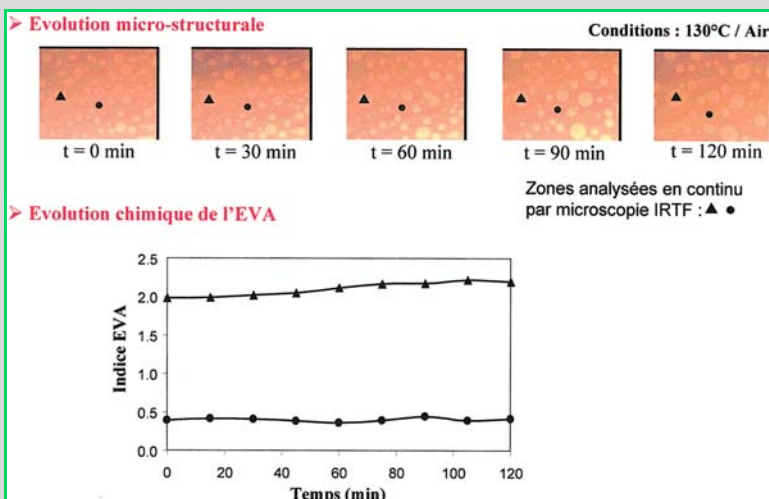
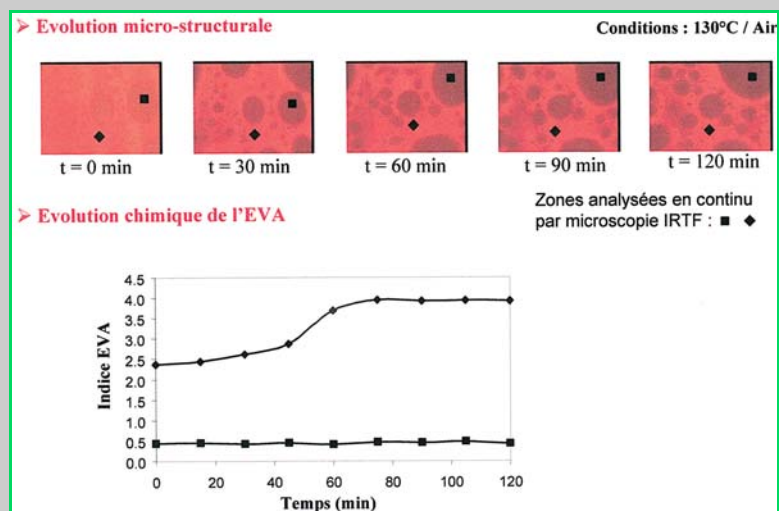


Fig. 7 - Cinétique de vieillissement d'un bitume-polymère à 3 % d'EVA (analyse ponctuelle).

Fig. 8 - Cinétique de vieillissement d'un bitume-polymère à 6 % d'EVA (analyse ponctuelle).



### Cinétique de vieillissement : cartographie

La figure 9 présente le suivi cartographique d'une cinétique de vieillissement d'un mélange à 6 % de SBS ; elle permet de préciser les évolutions analysées ponctuellement plus haut : on note bien que la teneur en polymère dans la phase riche en polymère n'évolue pas dans un premier temps (indice de 1,07 à l'origine passant à 1,04 après 60 min) pour diminuer ensuite (jusqu'à 0,62 au bout de 120 min). Simultanément, la morphologie de la répartition des deux phases se maintient pendant la première heure pour évoluer ensuite vers une homogénéisation de la phase polymère au sein du BmP.

La figure 10 présente le suivi cartographique d'une cinétique de vieillissement d'un mélange à 6 % d'EVA ; elle confirme également et précise les évolutions précédemment observées ponctuellement. Il y a une augmentation de la concentration en polymère dans la phase riche en polymère (indice de 2,40 à l'origine passant à 3,93 au bout de 120 min) qui prouve une diminution du gonflement du copolymère EVA, alors que la différenciation entre les deux phases reste nette (rapport des indices de polymère de 2,40/0,38 à l'origine pour 3,93/0,42 après 120 min) ; on peut cependant noter une évolution de la répartition des deux phases aboutissant à une micromorphologie plus grossière. La diminution du gonflement du copolymère résultant de l'oxydation conduit à une modification de la micromorphologie.

Nous ne présentons pas ici le suivi cartographique de la cinétique de vieillissement d'un mélange bitume-SB réticulé préparé à base du même bitume car, dans les conditions expérimentales de la cellule, on n'a pas noté de modification de la micromorphologie de la répartition des phases : ces mélanges restent homogènes tout au long du vieillissement, de même que lors du vieillissement conventionnel étudié ci-après.

## Évolution des BmP lors du vieillissement conventionnel

### Mélanges bitume-SBS à 3 et 6 %

La figure 11 permet de comparer les vieillissements conventionnels des mélanges de bitume et de SBS à deux teneurs différentes en polymère :

- pour le mélange à 3 %, il n'y a pratiquement aucune évolution, le phénomène de coupure des chaînes du polymère et d'homogénéisation de sa répartition est à peine amorcé,
- alors que, pour le mélange à 6 %, le même phénomène de coupure du polymère s'accompagne d'une nette modification de la morphologie de la répartition des deux phases.

Par ailleurs, la variation des indices suivis permet de formuler l'hypothèse que le vieillissement conventionnel RTFOT + PAV correspond à environ 60 min de vieillissement dans la cellule adaptée au microscope pour les bitumes-SBS.

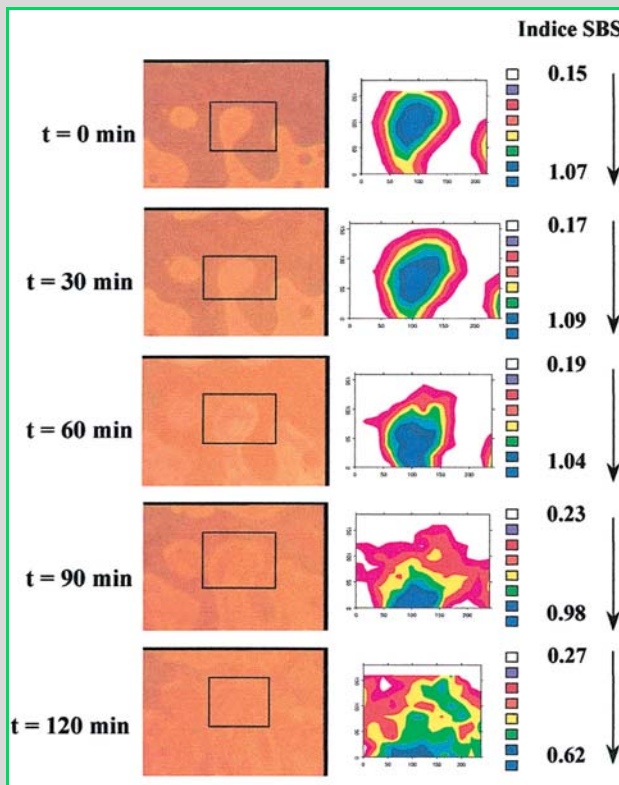


Fig. 9 - Cartographie de la cinétique de vieillissement d'un bitume modifié par 6 % de SBS.

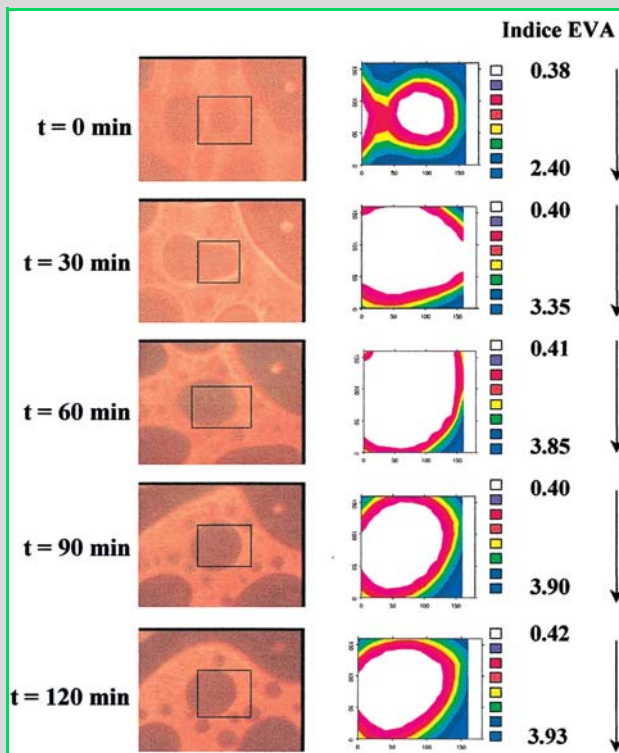


Fig. 10 - Cartographie de la cinétique de vieillissement d'un bitume modifié par 6 % d'EVA.

### Mélanges bitume-EVA à 3 et 6 %

La figure 12 permet de comparer les vieillissements conventionnels des mélanges de bitume et d'EVA à deux teneurs différentes. À l'origine, le rapport de l'indice du polymère dans les deux phases est peu différent et on obtient pourtant deux morphologies radicalement différentes. Pour le mélange à 3 %, l'indice de polymère dans la phase riche en polymère, discontinue, évolue peu : le phénomène de concentration décrit lors de l'observation ponctuelle est peu marqué et la morphologie de la répartition des deux phases est peu touchée. Pour le mélange à 6 %, le phénomène de con-



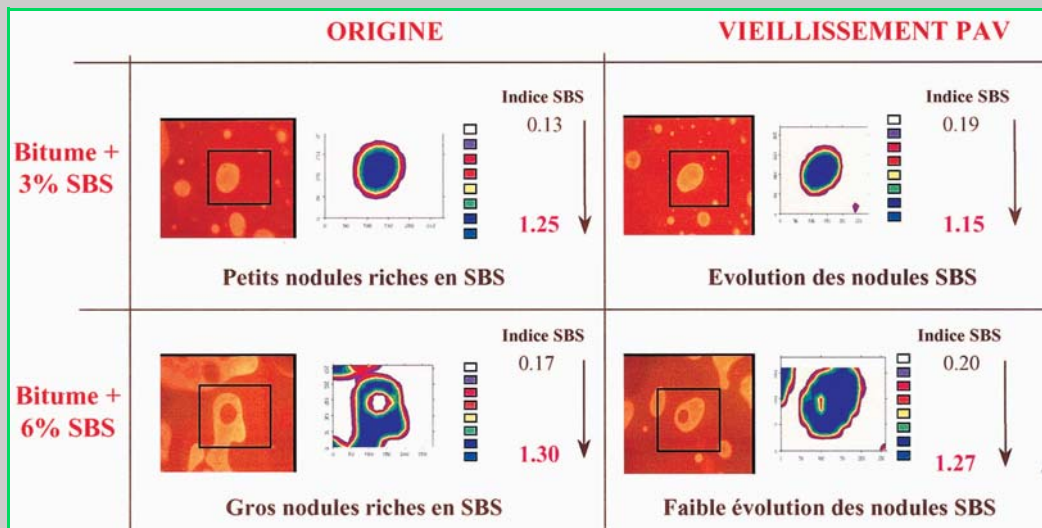


Fig. 11 - Vieillissement simulé des bitumes modifiés par 3 et 6 % de SBS.

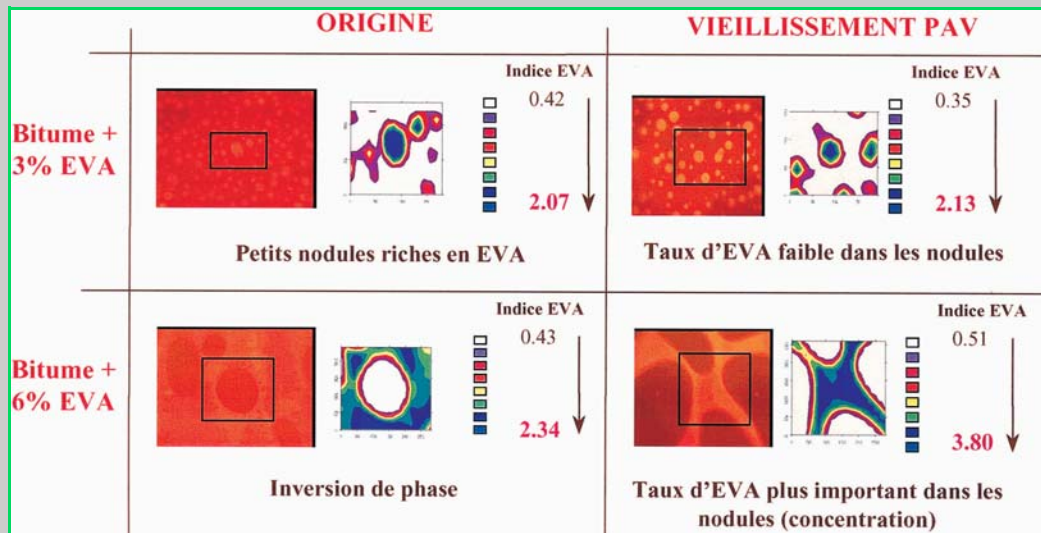


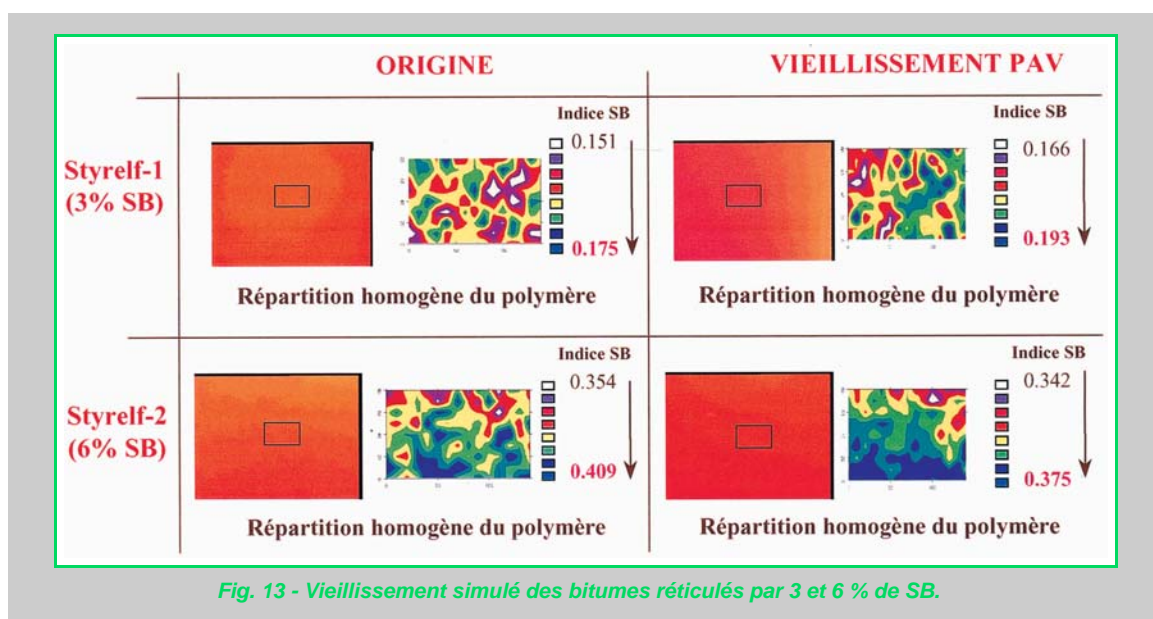
Fig. 12 - Vieillissement simulé des bitumes modifiés par 3 et 6 % d'EVA.

centration de la phase continue riche en polymère est très net et aboutit à une modification importante des paramètres de taille d'un réseau polymère toujours présent.

De même que pour les bitumes-SBS, l'évolution des indices suivis permet de situer pour les bitumes-EVA le vieillissement conventionnel vers 60 min de vieillissement en cellule.

### Bitumes-SB réticulés (Styrelf®)

Sur la figure 13, on observe que les BmP préparés par réticulation *in situ* de SB aux taux de 3 et 6 % sont stables dans les conditions du vieillissement simulé par RTFOT+PAV : à cette échelle d'observation, ils apparaissent homogènes avant vieillissement et le restent après. Ces BmP se différencient des mélanges physiques lors du vieillissement ; il n'y a pas de modification de la morphologie de la répartition du copolymère résultant d'une dégradation de certaines chaînes du copolymère, comme pour les mélanges bitumes-SBS, ni de diminution du taux de gonflement du copolymère aboutissant à une modification de la micromorphologie comme pour les mélanges bitumes-EVA.



## Conclusions et perspectives

La méthodologie présentée dans ce travail, fondée sur la microspectroscopie IRTF et sur l'adaptation au microscope d'une cellule de vieillissement, permet, d'une part l'analyse ponctuelle des phases des BmP à l'origine et après vieillissement simulé et, d'autre part, un suivi en continu du vieillissement simultané des phases de ces produits ; elle permet aussi d'établir des cartographies de la répartition du polymère et de suivre leur évolution en continu. Cette cellule de vieillissement permet en 120 min un vieillissement plus poussé que celui simulé par RTFOT suivi de PAV, 60 minutes de vieillissement dans la cellule équivalent à l'ensemble RTFOT + PAV. Ce travail montre que les évolutions chimiques induites par l'oxydation du bitume et du polymère lors du vieillissement peuvent aboutir à des modifications importantes des deux phases, ainsi que de la morphologie de leur répartition, telle qu'on peut l'observer par microscopie optique.

Pour des BmP fabriqués à partir d'un même bitume de base, les évolutions observées dépendent de la nature du polymère et de sa teneur dans le mélange, ainsi que du mode de fabrication. Le cas de mélanges du même bitume avec d'autres familles de polymères que les deux présentés ici et l'influence du bitume de base lui-même ont été étudiés plus en détail dans un travail ultérieur [18]. Les mélanges à 3 % de polymère sont peu sensibles au vieillissement dans les conditions de la cellule ; les effets sont plus marqués sur les mélanges à 6 %. Pour les mélanges avec le SBS, il y a une diminution de la teneur en doubles liaisons butadiène du copolymère et simultanément homogénéisation de sa répartition dans l'ensemble du mélange. Pour les mélanges avec l'EVA, on observe une stabilité de la teneur en polymère, mais une diminution du taux de gonflement et une modification des paramètres de la dispersion du polymère. Les mélanges avec SB réticulés restent stables aussi bien pour des teneurs de 3 % que de 6 %, démontrant l'importance de la microstructure initiale des BmP pour leur évolution au vieillissement induit par l'oxydation.

L'exemple donné ici dans le cadre d'une étude du vieillissement de BmP à usage routier [18] montre que cette même méthodologie pourra s'avérer fructueuse dans d'autres domaines, tels que l'agro-alimentaire ou la cosmétologie, pour lesquels la connaissance fine du vieillissement de systèmes chimiques complexes est indispensable.

**Remerciements.** Les auteurs remercient F. Migliori et Ph. Dumas (LRPC d'Aix-en-Provence), C. Such (LCPC-Nantes) et D. Martin (TotalFinaElf, CRES) de l'attention qu'ils ont portée à ce travail. Les auteurs remercient TotalFinaElf, Kraton Polymers et Atochem pour la fourniture gracieuse des échantillons nécessaires à cette étude. Sont également remerciés N. Barberis (LCPC-Paris) et C. Lacour (TotalFinaElf, CRES) pour la préparation des différents mélanges étudiés ainsi que J.-C. Molinengo (LRPC d'Aix-en-Provence) pour la réalisation des essais de vieillissements conventionnels.

- [1] BALLIÉ M. et groupe national « Qualité des bitumes », *Pouvoir prédictif de l'essai RTFOT – compte rendu de synthèse de l'expérimentation*, Études et recherches des LPC, série chaussées, CR16, Paris, 1<sup>er</sup> trimestre **1992**.
- [2] SUCH C. et groupe national « Qualité des bitumes », *Susceptibilité au vieillissement des bitumes routiers*, Études et recherches des LPC, série chaussées, **CR 19**, Paris, avril **1997**.
- [3] FARCAS F., *Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route*, thèse de doctorat de l'Université Pierre-et-Marie Curie (Paris VI), novembre 1996 ; publiée dans Études et recherches des LPC, série chaussées, **CR 21**, Paris, septembre **1998**.
- [4] SUCH C., RAMOND G., Les spécifications SHRP et la température de ramollissement bille-et-anneau, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **200**, **1995**, pp. 3-12.
- [5] PIERI N., PLANCHE J.-P., KISTER J., Caractérisation structurale des bitumes routiers par IRTF et fluorescence UV en mode excitation-émission synchrones, *Analisis*, **24**, **1996**, p. 113.
- [6] DOUMENQ P., GIULIANO M., MILLE G., KISTER J., Approche méthodologique directe et continue du processus d'oxydation des bitumes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, *Anal. Chim. Acta*, **242**, **1991**, p. 137.
- [7] LAMONTAGNE J., DUMAS P., MOUILLET V., KISTER J., Comparison by FTIR spectroscopy of different ageing techniques : application to road bitumens, *Fuel*, **80**, **2001**, pp. 483-488.
- [8] MOUILLET V., KISTER J., MARTIN D., PLANCHE J.-P., SCRAMONCIN C., SAURY C., Nouvelle approche de caractérisation chimique des liants modifiés par microscopie infrarouge, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **220**, **1999**, pp. 13-19.
- [9] LU X., ISACSSON U., Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS modified bitumens, *Fuel*, **77**, **1998**, p. 961.
- [10] BRION Y., BRÛLÉ B., *Étude des mélanges bitumes-polymères. Composition, structure et propriétés*, Rapport de recherche des LPC, **PC-6**, Paris, **1986**.
- [11] DONY A., *Liants bitumes-polymères - De la fabrication à la mise en œuvre des enrobés : influence de la nature du bitume sur leurs propriétés mécaniques, leur micromorphologie et leur stabilité thermique*, thèse de doctorat de l'Université Pierre-et-Marie Curie (Paris VI), novembre 1989, publiée en *Études et recherches des LPC, série chaussées*, **CR 15**, Paris, décembre **1991**.
- [12] LAMONTAGNE J., DURRIEU F., PLANCHE J.-P., MOUILLET V., KISTER J., Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometry imaging : application to polymer modified bitumen, *Analytica Chimica Acta*, **444**, **2001**, pp. 241-250.
- [13] NF EN 12591, *Spécifications des bitumes routiers*, décembre **1999**.
- [14] MOUILLET V., KISTER J., SAURY C., MARTIN D., PLANCHE J.-P., Towards a better understanding of polymer modified bitumens microstructure : use of FTIR microscopy, *Proceedings of Euraspphalt and Eurobitume Congress*, **2**, **2000**, p. 409.
- [15] REFFNER J.A., Uniting microscopy and spectroscopy, *International Laboratory*, **30**, **2000**, pp. 16-20.
- [16] SCHIERING D.W., TAGUE T.J., REFFNER J.A., VOGEL S.H., A dual confocal aperturing microscope for IR microscopy, *Analisis*, **28**, **2000**, pp. 46-52.
- [17] CHALMERS J.M., EVERALL N.J., FTIR-microscopy as a tool for the measurement of the morphology of industrial polymeric products, *Analisis*, **28**, **2000**, p. 53.
- [18] LAMONTAGNE J., *Vieillessement des bitumes-polymères à usage routier par simulations et techniques spectroscopiques*, thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III, 25 janvier **2002**.
- [19] PETERSEN J.C., BRANTHAVER J.F., ROBERTSON R.E., HARSBERGER P.M., DUVALL J.J., ENSLEY E.K., Effects of physicochemical factors on asphalt oxydation kinetics, *Transport. Res. Rec.*, **1391**, **1993**, pp. 1-10.
- [20] MICHELS R., LANDAIS P., GÉRARD L., KISTER J., Élimination des fonctions oxygénées lors de la maturation thermique d'un charbon oxydé artificiellement, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **316**, **1993**, pp. 1375-1381.
- [21] ELIE M., FAURE P., MICHELS R., LANDAIS P., GRIFFAULT L., Natural and laboratory oxidation of low-organic-content sediments : comparison of chemical changes in hydrocarbons, *Energy and Fuels*, **14**, **2000**, pp. 854-861.