

Modélisation du comportement rhéologique des bitumes polymères*

Le modèle autocohérent

Frédéric HADRZYNSKI

Ingénieur EUDIL

Docteur en mécanique de l'université de Paris-Nord
Laboratoire central de Cochery Bourdin Chaussé

Christian SUCH

Docteur ès-Sciences

Chef de la section des Liants et matériaux routiers
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

Le formulateur de bitumes polymères aimerait prévoir les caractéristiques des mélanges à partir des constituants purs. Si des tentatives de prévision ont déjà été menées, elles se sont révélées trop peu adaptées pour interpréter les propriétés macroscopiques de ces liants. Par ailleurs, des modèles d'homogénéisation développés dans le cadre de la mécanique des matériaux composites permettent de décrire les propriétés des mélanges à partir des caractéristiques et des proportions de chaque constituant. Il a semblé intéressant d'appliquer aux mélanges bitumes polymères une des méthodes d'homogénéisation mécanique : le modèle autocohérent.

L'étude décrite concerne un bitume 70/100 modifié par l'addition d'un copolymère Styène-Butadiène-Styène aux teneurs comprises entre 2 et 10 %. Les modules complexes des constituants et de leurs mélanges sont obtenus expérimentalement. Le modèle autocohérent est appliqué aux mélanges à partir des phases pures. Puis par fractionnement physique à chaud, on cherchera à isoler d'autres systèmes indépendants. La validité du modèle autocohérent sera testée. Une bonne approximation est obtenue à partir des seules phases centrifugées. Le gel polymère, microscopiquement hétérogène, peut être considéré comme mécaniquement homogène même avec peu d'asphaltènes. On montre également que la distribution des tailles des particules joue un rôle au second ordre sur le comportement mécanique des phases séparées.

MOTS CLÉS : 31 - Comportement - Rhéologie - Modèle numérique - Bitume - Polymère - Mélange - Homogène - Méthode - Mécanique.

Introduction

L'incorporation des polymères aux bitumes n'est plus une idée neuve puisqu'elle a été mise à l'épreuve dès les années 1970. Malgré l'expérience acquise depuis maintenant plus de vingt ans, la formulation de liants polymères bien adaptés aux exigences routières reste une entreprise délicate. Les tâtonnements proviennent entre autres de la difficulté de faire le bon choix des constituants du mélange compte tenu de la diversité des bitumes et de l'éventail des polymères utilisables. De plus, dans un souci d'optimisation de la formulation du liant modifié en vue du meilleur rapport comportement-coût pour l'emploi visé, le pourcentage des constituants (souvent entre 2 % et 10 % en masse de polymère) ajoute un autre degré de liberté dont il n'est pas toujours facile de profiter.

Face à ces choix, le formulateur de bitumes polymères souhaiterait prévoir les caractéristiques de ses mélanges à partir des caractéristiques et des quantités des constituants bitume et polymère. Des tentatives de prévision [1] et [2] ont bien sûr déjà été menées en essayant d'estimer le comportement des liants modifiés à partir des caractéristiques chimiques des constituants (composition générique des bitumes, masse moléculaire des polymères, compatibilité des mélanges, etc.). Cependant, ces descriptions chimiques et physiques se sont révélées trop peu adaptées pour pouvoir interpréter et modéliser simplement les propriétés macroscopiques des bitumes polymères.

* Extrait de la thèse de doctorat de F. Hadrzynski.

Par ailleurs, des modèles d'homogénéisation développés dans le cadre de la mécanique des matériaux composites permettent de décrire les propriétés des mélanges à partir des caractéristiques et des proportions de chacun de leurs constituants. Il a semblé intéressant d'appliquer aux mélanges hétérogènes de bitume et de polymère une de ces méthodes d'homogénéisation mécanique, le modèle autocohérent [3].

L'étude décrite dans cet article porte sur l'étude d'un bitume 70/100 modifié par un copolymère Styrène-Butadiène-Styrène (SBS) aux teneurs comprises entre 2 et 10 %. Les modules complexes du bitume, du polymère pur et de leurs mélanges sont obtenus à l'aide du viscoanalyseur Métravib [4] et [5]. Le modèle autocohérent est appliqué aux mélanges bitume-SBS à partir des caractéristiques des constituants purs. D'autres phases indépendantes pourront être obtenues par fractionnement physique à l'aide de la centrifugation à chaud. La validité du modèle autocohérent sera testée avec un mélange à 5 % de SBS pour lequel on précisera tout particulièrement la nature des phases centrifugées avant de l'appliquer aux autres concentrations qui fait l'objet de la partie II présentée dans un prochain article.

Caractérisation rhéologique des constituants et des produits

Caractérisation des constituants purs

Le bitume est un bitume de distillation directe de pénétration de 79 dixièmes de millimètre et de 47 °C de température de ramollissement ; sa teneur en asphaltènes - nC7 est de 9,5 %. Le polymère est un SBS étoilé sans additif se présentant sous forme de grains de 0,5 mm. Ces deux matériaux sont d'usage courant en technique routière.

Le bitume 70/100 et le polymère SBS purs sont caractérisés en viscoanalyse entre 7,8 et 250 Hz pour des températures comprises entre - 20 et 60 °C. Les éprouvettes cylindriques de polymère ont été thermoformées à 180 °C à l'Institut français du caoutchouc.

La figure 1 représente l'isochrone de l'angle de déphasage du bitume pur et du polymère pur. Pour le bitume pur, on constate qu'il varie rapidement avec la température jusqu'à la limite de 90° correspondant au liquide visqueux newtonien. Dans le même intervalle de température, l'angle de phase du polymère reste toujours très faible, en dessous de 10° même à 60 °C. On vérifie bien que le polymère a un comportement plus élastique que le bitume surtout à haute température.

De même, l'examen des isochrones des modules G (fig. 2) permet de constater que le module du bitume diminue fortement avec l'élévation de la température, alors que le module du polymère reste pratiquement constant dans tout l'intervalle d'expérimentation. Le polymère est quasi insensible à la température alors que le bitume, a une forte susceptibilité thermique.

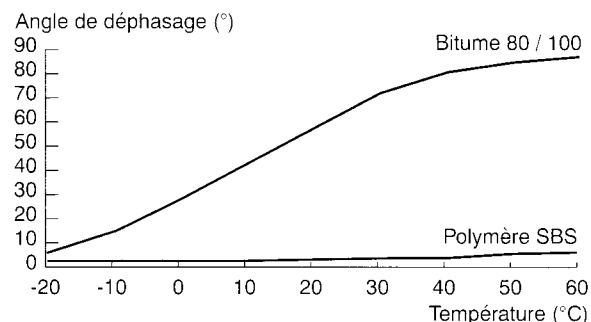


Fig. 1 - Isochrone à 7,8 Hz de l'angle de déphasage du bitume 70/100 et du polymère SBS purs.

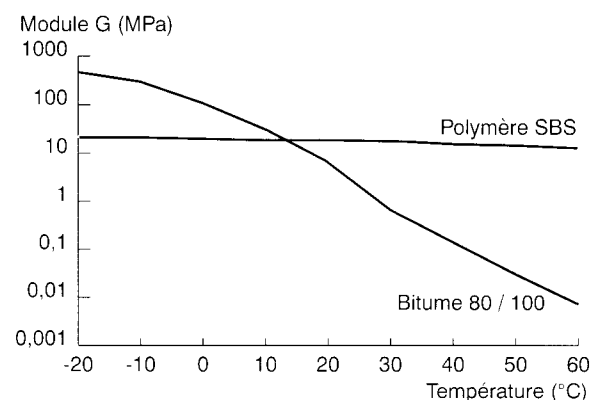


Fig. 2 - Isochrone à 7,8 Hz des modules G du bitume 70/100 et du polymère SBS purs.

Ainsi, en dessous de 13 °C, le module du polymère est inférieur à celui du bitume (à - 20 °C le module du bitume est vingt fois supérieur à celui du polymère). Par contre, au-dessus de 13 °C, le module du polymère devient vite supérieur à celui du bitume (à 60 °C, le rapport des modules est de l'ordre d'un facteur 1 000).

A priori, le polymère devrait donc modifier de façon importante la rhéologie du bitume aussi bien à haute qu'à basse température : il devrait augmenter la résistance au fluage (comportement plus élastique et module plus élevé à haute température) et diminuer la fragilité du bitume (diminution du module aux basses températures). Confirmons ces modifications par l'étude des mélanges bitumes polymères.

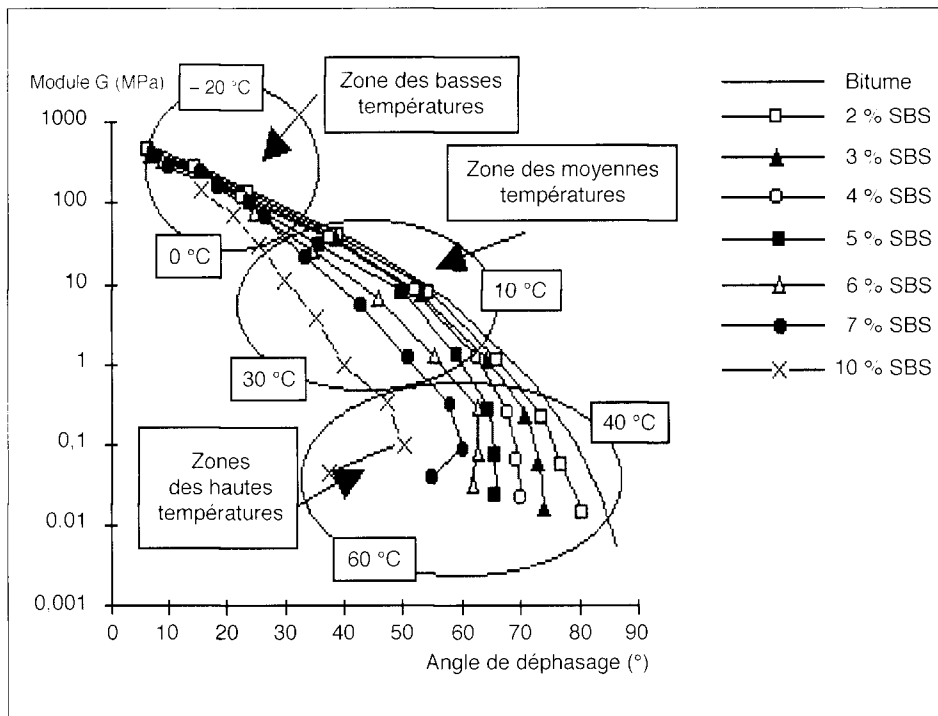


Fig. 3 -
Comparaison des
espaces de Black
du bitume 70/100 et
des liants à 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 % et 10 % de SBS.

Caractérisation des mélanges

Les mélanges de bitume modifié par 2 à 10 % de SBS sont fabriqués dans les mêmes conditions, en particulier à la même température de 195 °C, pendant le même temps (4 h) et à la même vitesse d'agitation de 900 tours par minute.

Les espaces de Black du bitume pur et de ses mélanges sont représentés sur la figure 3. Les domaines délimités des basses, moyennes et hautes températures représentent les domaines de température dans lesquels des comportements particuliers sont observés comme la fissuration de retrait thermique, la rupture par fatigue mécanique et l'orniérage.

On constate que les courbes des liants SBS diffèrent de la courbe du bitume, sur tout le domaine expérimental de fréquence et de température. Même aux plus faibles pourcentages de polymère ajouté, le SBS modifie le comportement du bitume 70/100 dans les trois domaines des basses, moyennes et hautes températures.

Aux basses températures (entre -20 et 0 °C)

Dans cette zone, on remarque que les liants ont un comportement proche du solide élastique, avec un module élevé voisin de la valeur limite de 1 000 MPa et un angle de déphasage faible (quelques degrés). Toutefois, on note que les courbes dans l'espace de Black associées aux liants modifiés sont toutes en dessous de celle

du bitume 70/100, d'autant plus bas que la teneur en polymère augmente. Pour ces basses températures, les angles de déphasage varient peu entre les différents produits, les modules des liants modifiés resteront toujours légèrement inférieurs à celui du bitume, comme on peut aussi le vérifier à partir de la représentation des isochrones à 7,8 Hz des modules des liants (fig. 4).

Ainsi, à -20 °C, on note une diminution de module de 15 à 73 % selon la concentration en polymère.

Par conséquent, on peut espérer une modification des propriétés rattachées aux caractéristiques à froid du liant : fragilité, résistances à la fissuration et à la fatigue thermique.

Aux températures moyennes (entre 10 et 30 °C)

Dans cette plage de température, les variations de module des liants SBS avec l'angle de déphasage sont moins importantes que pour le bitume pur (fig. 3 et 4). Pour un module donné, l'angle de déphasage est d'autant plus faible que la teneur en polymère est élevée. Par conséquent, les liants SBS sont d'autant moins sensibles aux variations de température et de fréquence que la teneur en polymère est élevée.

Le caractère visqueux du liant est d'autant moins accentué aux variations de température que la teneur en polymère est importante (fig. 5).

**Fig. 4 -
Comparaison des
isochrones à 7,8 Hz
des modules du
bitume 70/100 et
des mélanges à
2 %, 3 %, 4 %, 5 %,
6 %, 7 % et 10 % de
SBS.**

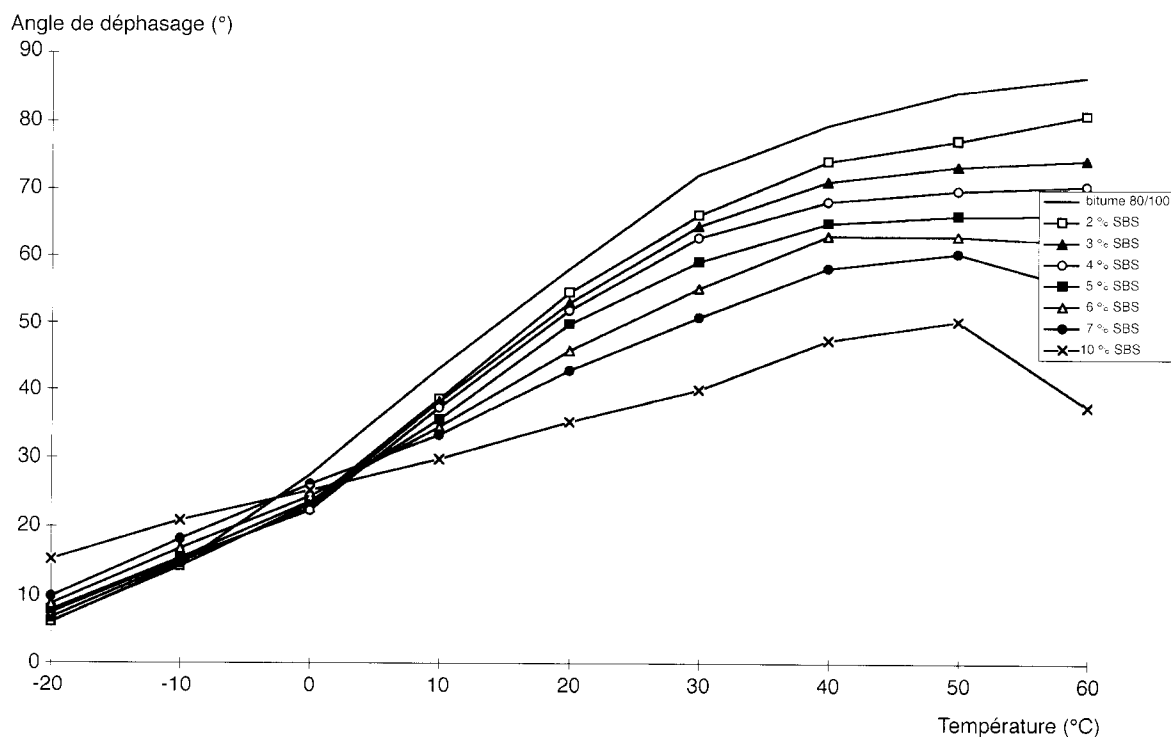
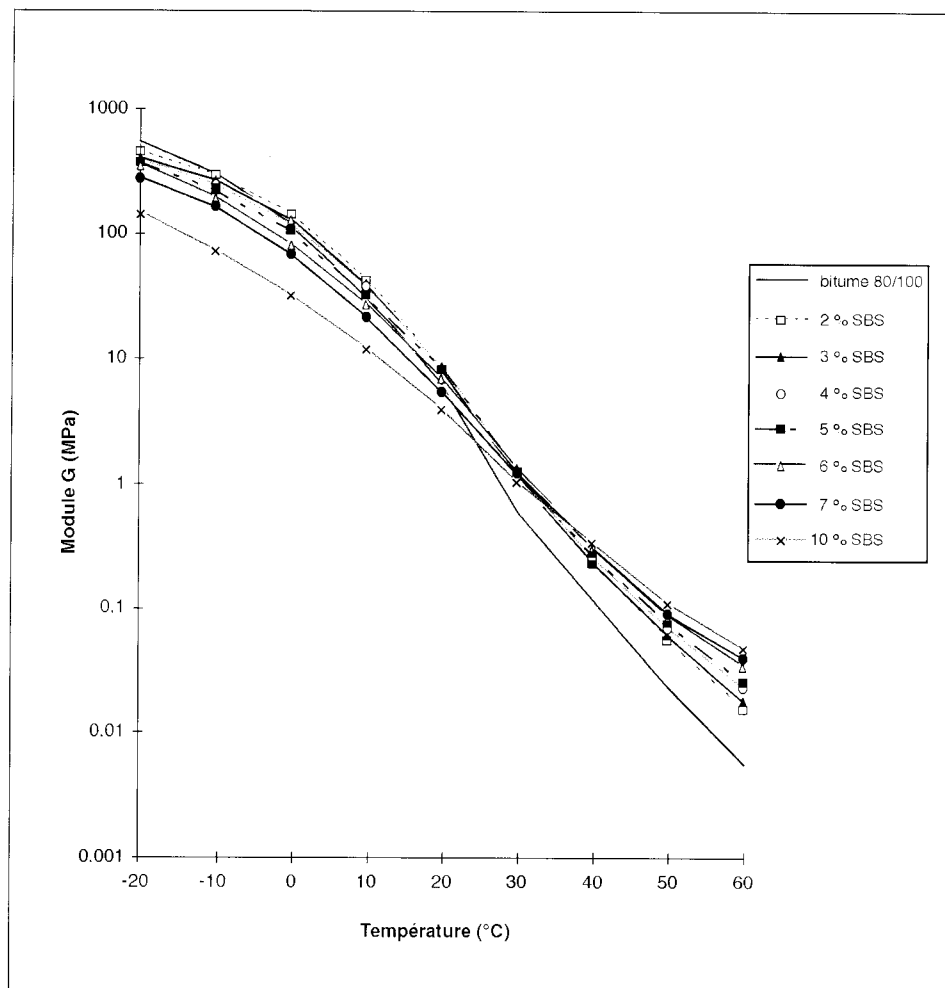


Fig. 5 - Comparaison des isochrones à 7,8 Hz de l'angle de déphasage du bitume 70/100 et des liants à 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 % et 10 % de SBS.

Aux températures élevées (entre 40 et 60 °C)

Dans ce cas, on voit là encore (fig. 5) que tous les liants SBS ont des angles de phase inférieurs à ceux du bitume 70/100, d'autant plus bas que le pourcentage de polymère augmente. Par contre, les modules pour une température donnée sont toujours supérieurs à celui du bitume de base.

Pour une température donnée, l'augmentation de la teneur en polymère s'accompagne d'une réduction de la valeur de l'angle de déphasage (fig. 5) et d'une augmentation corrélative de module (fig. 4). Ceci est caractéristique d'un comportement plus élastique.

Par ailleurs, on peut remarquer qu'à partir de 5 % (fig. 3) les courbes changent d'allure, avec l'apparition d'un maximum d'angle de déphasage. Ce point 5 % semble être une composition singulière pour ce polymère SBS mélangé avec ce bitume 70/100.

Conclusion

On retiendra que l'ajout de polymère SBS dans le bitume 70/100 :

- diminue le module aux basses températures ;
- diminue globalement les susceptibilités thermique et cinétique ;
- diminue l'angle de déphasage et augmente le module aux hautes températures ;
- change le comportement rhéologique à partir d'une teneur singulière (5 % pour le bitume et le polymère choisis pour cette étude).

La modélisation devra alors estimer qualitativement puis quantitativement les caractéristiques du mélange et être en accord avec ces principales conclusions.

Le modèle autocohérent

Principe du modèle

Le modèle autocohérent [3] et [6] est présenté dans le cadre restreint de la prédiction du module complexe d'un matériau viscoélastique linéaire et biphasique, sachant toutefois qu'il peut être applicable à un matériau composé de plus de deux phases et au calcul d'autres caractéristiques mécaniques [7].

Un essai de viscoanalyse permet de déterminer la contrainte σ et la déformation ϵ qui s'exercent sur le matériau. À partir de ces grandeurs macroscopiques, il est alors possible de calculer le module complexe du matériau G_{mat}^* grâce à la relation :

$$\sigma = G_{mat}^* \cdot \epsilon$$

Considérons, *a priori*, un liant bitumes polymères comme un matériau hétérogène biphasique constitué d'une matrice continue ou phase 1 (de bitume par exemple) dans laquelle sont dispersées des particules ou phase 2 (de polymère par exemple) (fig. 6).

Supposons que, pour chacune des phases i ($i = 1$ ou 2), les modules complexes G_i^* et la fraction volumique x_i sont connus. Par contre, en tout point j du matériau hétérogène, il n'est pas possible de connaître la contrainte locale σ_j et la déformation locale ϵ_j . Aussi, il n'est pas possible d'intégrer ces grandeurs microscopiques inconnues pour remonter aux grandeurs effectives du matériau.

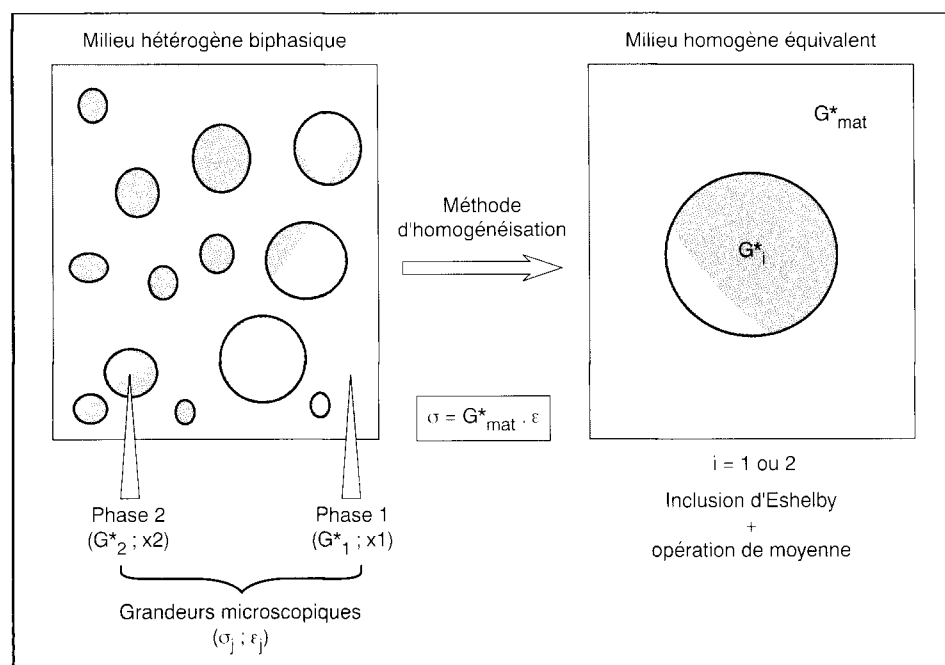


Fig. 6 - Principe du modèle autocohérent.

Le modèle se propose donc d'estimer le module complexe du composite, sans mesurer ses grandeurs macroscopiques σ et ϵ . Pour cela, le modèle utilise le concept d'homogénéisation, qui consiste à transformer le milieu hétérogène biphasique en milieu homogène équivalent (fig. 6).

- D'abord, il faut définir des phases 1 et 2 qui sont représentatives du mélange :
étape de représentation.

- Puis, dans une matrice qui aura les caractéristiques effectives du matériau, on rassemble tour à tour dans une inclusion sphérique, soit la phase 1, soit la phase 2 :
étape de localisation.

En opérant ainsi, le problème se ramène au cas connu de l'inclusion d'Eshelby, dont la solution permet d'estimer les déformations locales ϵ_i dans chacune des phases i , en fonction de la déformation macroscopique ϵ , des modules complexes G_i^* des phases et du module complexe G_{mat}^* du matériau [3] :

➤ pour l'inclusion de phase 1, on a :

$$\epsilon_1 = \left(\frac{5G_{mat}^*}{3G_{mat}^* + 2G_1} \right) \cdot \epsilon$$

➤ pour l'inclusion de phase 2, on a :

$$\epsilon_2 = \left(\frac{5G_{mat}^*}{3G_{mat}^* + 2G_2} \right) \cdot \epsilon$$

- Enfin, la déformation ϵ est exprimée comme une moyenne des déformations locales :
étape d'homogénéisation suivant la relation :

$$\epsilon = x_1 \cdot \epsilon_1 + x_2 \cdot \epsilon_2 = x_1 \cdot \epsilon_1 + (1 - x_1) \cdot \epsilon_2$$

puisque $x_1 + x_2 = 1$.

Cette troisième équation permet d'établir une équation complexe du second degré dont l'inconnue est le module effectif que l'on cherche :

$$3G_{mat}^{*2} + ((2 - 5x_1) \cdot G_1^* + (5x_1 - 3) \cdot G_2^*) \cdot G_{mat}^* - 2G_1^* \cdot G_2^* = 0 \quad (1)$$

La résolution de cette équation permet d'exprimer G_{mat}^* en fonction des modules et des fractions volumiques de chacune des phases considérées, à condition que ces dernières soient isotropes, viscoélastiques linéaires, incompressibles, et indépendantes, à savoir qu'elles aient les mêmes propriétés dans le mélange que hors du mélange.

La première étape du modèle consiste donc à choisir deux phases indépendantes.

Application du modèle aux constituants purs

Bien que des travaux antérieurs [2] [8] aient déjà montré qu'il existe une interaction entre le polymère et certains constituants du bitume, on

considère le mélange, dans cette première analyse, comme la juxtaposition d'une phase de polymère seul (phase 2) en suspension dans du bitume pur (phase 1).

Le module complexe de chacune des phases est préalablement déterminé et leur fraction volumique dans le mélange sera prise égale à leur teneur massique, puisque leur masse volumique est proche de 1.

La résolution de l'équation 1 mène à la courbe présentée dans la figure 7.

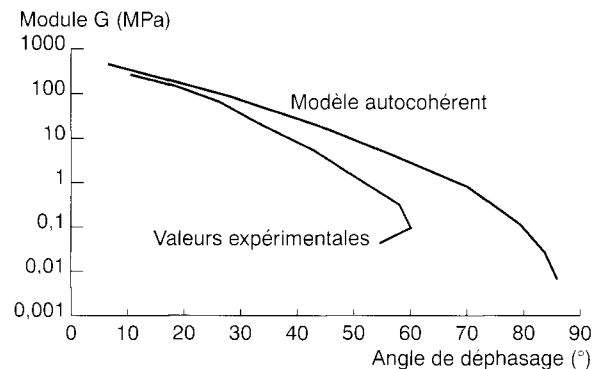


Fig. 7 - Courbes de modules dans l'espace de Black obtenues :

— expérimentalement,

— après résolution de l'équation 1 pour un liant à 7 % de SBS.

La figure 7, montre que la courbe de Black estimée par le modèle est très éloignée des points expérimentaux. Le modèle est mis en défaut et c'est probablement la non indépendance des phases qui explique cet écart. En effet, les interactions fortes qui se développent entre le bitume et le polymère [2] se traduisent par un gonflement du système macromoléculaire ; le module d'une telle phase ne peut donc plus être celui du polymère seul.

Il est donc nécessaire de faire un autre choix de phases élémentaires. Pour cela on va s'intéresser de près aux phases obtenues après centrifugation à chaud d'un mélange à 5 % de SBS.

Recherche de phases homogènes et indépendantes

Définition et caractérisation physico-chimiques des phases centrifugées (cas d'un mélange à 5 % de SBS)

Centrifugation et séparation des phases

On coule le liant dans des moules en silastène, qui sont ensuite centrifugés à 160 °C pendant 3 h et à la vitesse de rotation de 10 000 tr/min. Après

refroidissement pendant plus d'une journée à 5 °C, les échantillons sont démoulés et séparés en deux phases suivant une ligne de fracture qui apparaît nettement.

La phase supérieure correspondant au produit le plus léger est molle et de consistance élastique. Elle contient le polymère gonflé par certaines fractions huileuses du bitume : on l'appelle « phase polymère » [8].

Par contre, la phase inférieure, de masse volumique légèrement plus élevée, est dure et cassante ; elle correspond au bitume qui n'a pas interagit avec le polymère : on l'appelle « phase bitume » [8].

Une fois la séparation effectuée, on peut calculer un pourcentage massique relatif à chacune de ces phases et estimer un taux de gonflement massique du polymère dans le bitume en faisant le rapport entre la quantité de polymère introduite et la quantité de phase polymère obtenue. Le tableau I rapporte la moyenne de six résultats de fractionnements.

Le taux moyen de gonflement obtenu est de l'ordre de 600 % ; il correspond aux valeurs habituellement trouvées pour les SBS à cette concentration dans les bitumes [2].

Mais, par définition, la phase polymère doit contenir la totalité du polymère ou, ce qui revient au même, la phase bitume doit être sans polymère. Pour contrôler l'efficacité de la séparation, un dosage en polymère est alors nécessaire.

Dosage du polymère

Le dosage du polymère est pratiqué sur le liant de base après homogénéisation à 170 °C pendant 3 h et sur chacune des deux autres phases obtenues après centrifugation. Les échantillons des phases séparées ne sont pas chauffés.

Les dosages en polymère sont effectués par spectrophotométrie d'absorption infrarouge, après mise en solution des échantillons dans le sulfure de carbone. L'étalonnage du spectrophotomètre est effectué avec le SBS 411 étoilé.

Dans le tableau II, on remarque que la teneur trouvée de 5,2 % de SBS du liant de base est très proche du pourcentage théorique de 5 % introduit dans le mélange.

On considère que la phase bitume avec 0,6 % de polymère est une phase homogène qui ne contient pas de polymère.

L'examen des tableaux I et II montre que la phase polymère contient bien la quasi totalité du polymère du mélange. Mais cette phase est aussi constituée de 82 % de bitume. Or, l'une des hypothèses du modèle nécessite de connaître les caractéristiques de phases homogènes. Par

conséquent, il est important de préciser l'état d'hétérogénéité de la phase polymère en essayant de savoir si tout le bitume qu'elle contient participe au gonflement du polymère (ce serait alors une phase homogène) ou si une partie de ce bitume est du bitume inclus qui, présentant peu d'affinité avec le polymère, serait resté bloqué dans le réseau polymérique parce que la séparation par centrifugation ne serait pas assez puissante (dans ce cas, ce serait une phase hétérogène).

TABLEAU I
Pourcentages massiques des phases centrifugées et taux de gonflement du polymère estimés à partir de six échantillons du liant à 5 % de SBS centrifugé

	Moyenne (six échantillons) (%)
Pourcentage massique de la phase bitume	68,8
Pourcentage massique de la phase polymère	31,2
Taux de gonflement massique	625

TABLEAU II
Dosage de SBS dans le liant à 5 % de SBS et dans ses phases centrifugées

Nature du produit dosé	SBS obtenu par dosage (%)
Liant de base à 5 % de SBS	5,2
Phase polymère	18
Phase bitume	0,6

Pour cela, d'autres analyses chimiques sont nécessaires pour renseigner sur la nature des fractions du bitume qui viennent gonfler le polymère ou sur la nature du bitume inclus dans le réseau polymère. La chromatographie sur baguette de silice, technique de fractionnement solide-liquide, a été utilisée pour mieux connaître la redistribution des constituants du bitume en présence de polymère.

Chromatographie sur baguette de silice (latroscan)

La technique de chromatographie Iatroscan permet de déterminer la composition générique d'un bitume : huiles saturées, huiles aromatiques, résines et asphaltènes. Tous ces produits sont élués sur baguette de silice poreux par des solvants de polarité croissante :

- le n-pentane pour les huiles saturées ;
- un mélange 90 % toluène/10 % chloroforme pour les huiles aromatiques ;
- un mélange 95 % dichlorométhane/5 % méthanol pour les résines.

Les asphaltènes restent au point de dépôt. Le polymère est élué avec tous les produits. Les composés ainsi élués sont révélés par un détecteur à ionisation de flamme. Les teneurs indiquées dans le tableau III sont la moyenne de cinq essais par produit.

TABLEAU III
Composition générique pour le bitume 80/100, le liant à 5 % de SBS et ses phases centrifugées, phase bitume et phase polymère

Nature du produit	Huiles saturées (%)	Huiles aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)
Bitume 80/100	6,4	61,9	17,9	13,2
Liant 5 % SBS	5,3	59,8	20,5	15
Phase bitume	5,1	58	20,1	16,7
Phase polymère	5,3	48,7	36,5	9,5

Pour essayer d'évaluer l'importance et l'influence du polymère sur les chromatogrammes, le polymère est analysé seul avec le même mode opératoire que précédemment :

On constate (fig. 8) que le polymère est effectivement élué avec les huiles aromatiques et les résines, mais le signal de détection, beaucoup plus faible que celui obtenu avec le bitume, peut être négligé en première approximation. On peut donc espérer interpréter directement les résultats de composition générique des bitumes sans tenir compte de la contribution du polymère.

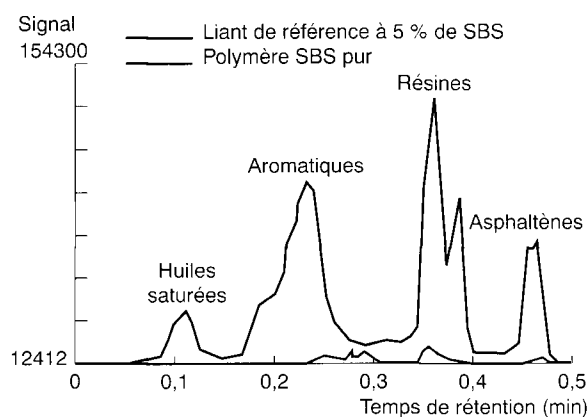


Fig. 8 - Comparaison des chromatogrammes du liant à 5 % de SBS et du polymère SBS pur, obtenus par élution sur baguette de silice (latroscan).

D'après le tableau III, les concentrations des huiles saturées et aromatiques de la phase bitume sont légèrement plus faibles que celles trouvées pour le bitume pur alors que les teneurs en résines et asphaltènes sont à l'inverse en concentration plus élevées. On peut penser que le polymère interagit préférentiellement avec les huiles saturées et aromatiques.

L'interprétation de la composition de la phase polymère doit prendre en compte cette affinité spécifique. Ainsi, puisqu'il y a interaction forte entre le polymère et les huiles, les solvants d'élution respectivement employés (n-pentane, toluène-chloroforme puis dichlorométhane-méthanol) pour la séparation des dérivés saturés, aromatiques et des résines sont en compétition avec le polymère pour leur extraire complètement la famille générique considérée. Cette dernière sera entièrement éluée par les solvants suivants plus polaires : le toluène-chloroforme vis-à-vis du n-pentane ; le dichlorométhane-méthanol vis-à-vis du toluène-chloroforme. On observera donc un léger glissement des populations vers des groupes plus polaires. L'analyse de la phase polymère (tableau III) indique bien une diminution de la teneur en asphaltènes, qui confirme alors la forte polarité du solvant utilisé, mais une augmentation sensible de la teneur en résines. Si l'on additionne les teneurs en aromatiques et résines, la phase polymère en est plus riche (85 %) que la phase bitume (78 %) ou le bitume (79 %).

On peut contrôler l'appauvrissement de la teneur en asphaltènes par dosage direct par précipitation à l'heptane. Connaissant la teneur en polymère de chacun des produits (dosage infrarouge), on détermine plus exactement la teneur en asphaltènes (tableau IV).

TABLEAU IV
Dosage des asphaltènes à l'heptane. Correction due au pourcentage de polymère SBS précipité avec les asphaltènes

Nature du produit	Pourcentage d'insolubles (%)	Teneur SBS (%)	Pourcentage d'asphaltènes (%)
Bitume 80/100	9,3	0	9,3
Liant 5 % SBS	15	5,2	9,8
Phase bitume	12,1	0,6	11,5
Phase polymère	22	18	4

Ce tableau IV montre que la teneur en asphaltènes est beaucoup plus faible dans la phase polymère que dans la phase bitume, confirmant la faible affinité du polymère avec les asphaltènes.

Conclusion

On peut retenir que :

- le polymère interagit essentiellement avec les huiles saturées et aromatiques ;
- il a une faible affinité pour les asphaltènes ;
- au contraire de la phase bitume homogène, la phase polymère est hétérogène ;
- on ne dose pas directement la composition des phases bitumes en interaction ou incluse dans la phase polymère.

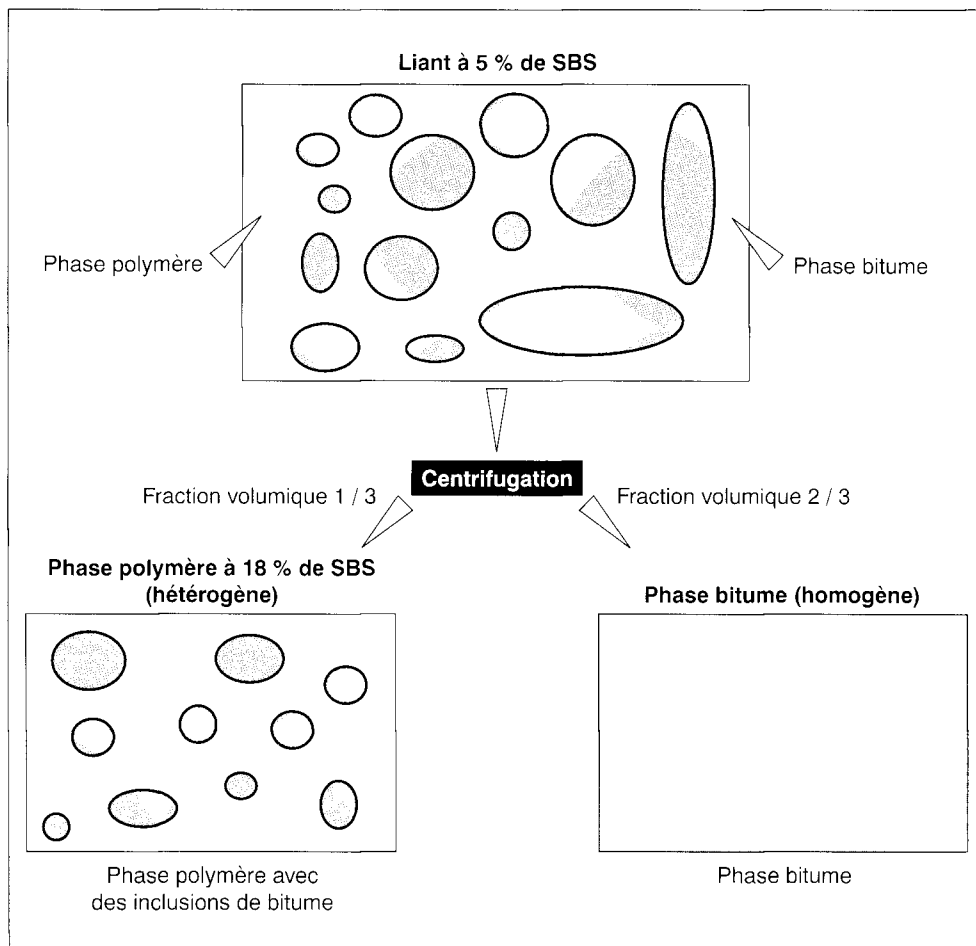


Fig. 9 - Schématisation de la séparation d'une phase bitume et d'une phase polymère par centrifugation du liant à 5 % de SBS.

Définition et caractéristiques de phases indépendantes et homogènes

En se basant sur les caractérisations physico-chimiques précédentes et l'observation microscopique d'épifluorescence, on peut donner une représentation de la micromorphologie du liant à 5 % de SBS et de ses phases (fig. 9).

La phase polymère est hétérogène. L'analyse chimique précédente n'a pas pu préciser la nature des phases homogènes. Pour pouvoir appliquer le modèle, on doit donc introduire des hypothèses supplémentaires sur la composition de la phase polymère.

Loi de composition

On utilisera les notations suivantes :

- B_1 vecteur composition déterminé par Iatroscan, relatif à toutes les parties du bitume qui sont dans la phase polymère ;
- B_2 vecteur composition déterminé par Iatroscan et de même nature que la phase bitume, relatif au bitume inclus dans la phase polymère ;
- B_3 vecteur composition inconnu, relatif au bitume qui gonfle le polymère :

➤ α la fraction relative entre le bitume qui a gonflé le polymère et le bitume qui est inclus dans la phase polymère : α est nécessairement différent de 0 puisqu'il y a effectivement un gonflement.

Un vecteur composition B_i est donné pour les quatre composantes associées aux familles génériques (x_i^j) avec j variant de 1 à 4. Pour un produit donné, on a $\sum_{i=1}^3 x_i^j = 1$.

On cherche le vecteur composition B_3 du bitume qui gonfle le polymère et la proportion α .

Les définitions précédentes montrent que :

$$B_1 = \alpha.B_3 + (1-\alpha).B_2 \quad (2)$$

(conservation du bitume de la phase polymère)

Pour chaque famille générique j , on peut écrire :

$$\alpha.x_3^j = x_1^j - (1-\alpha).x_2^j \quad (3)$$

L'équation de conservation (2) est un système à quatre équations et à cinq inconnues : les quatre composantes de B_3 et la proportion α . Il manque donc une équation pour définir le système.

Les solutions possibles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$x_3^j \geq 0$ pour l'une des quatre familles génériques ; par exemple, seuls les maltènes gonfleraient le polymère,

$$\text{et } 1 - \frac{x_1^j}{x_2^j} \leq \alpha \leq 1 \quad (4)$$

Avec cet encadrement de α , on peut trouver deux compositions bornes de la phase polymère.

Première borne : $\alpha = 1$

On considère que la phase polymère n'est constituée que de polymère gonflé et qu'il n'y a pas d'inclusions de phase bitume. Tout le bitume est en équilibre avec le polymère. La phase polymère est alors considérée comme une phase homogène.

$$\text{Deuxième borne : } \alpha = 1 - \frac{x_1^j}{x_2^j}$$

Elle correspond au cas où l'une des familles j n'est pas présente dans le gel polymère ($x_3^j = 0$), ce qui revient à chercher la famille générique qui a le plus grand $1 - \frac{x_1^j}{x_2^j}$ ou le rapport $\frac{x_1^j}{x_2^j}$ le plus petit. Les résultats sont consignés dans le tableau V. Comme on peut le constater, cela revient à considérer qu'il n'y a pas d'asphaltènes qui contribuent au gonflement du polymère. Cette hypothèse est couramment admise *a priori*.

TABLEAU V
Calcul des rapports $\frac{x_1^j}{x_2^j}$.
Estimation de la valeur de α

Nature des produits	j = 1 huiles saturées	j = 2 huiles aromatiques	j = 3 résines	j = 4 asphaltènes
Bitume B ₂ de même nature que la phase bitume	5,1 %	58 %	20,1 %	16,7 %
Bitume B ₁ tout le bitume de la phase polymère	5,3 %	48,7 %	36,5 %	9,5 %
$\frac{x_1^j}{x_2^j}$	1,039	0,827	1,816	0,57

Au rapport $\frac{x_1^j}{x_2^j} = 0,57$ correspond $\alpha = 0,43$.

Pour cet exemple, tout le bitume B₁ présent dans la phase polymère se décompose de la façon suivante :

- bitume de composition B₃ en interaction avec le polymère : 43 % de la fraction de B₁ avec 0 % d'asphaltènes ;
- bitume de composition B₂ inclus et de même composition que la phase bitume : 57 % de la fraction de B₁.

Ainsi et pour la totalité de la phase polymère (qui représente 31 % du mélange), on a donc 18 % de polymère, 35 % de bitume en interaction (B₃) et 47 % de bitume libre (B₂) non séparé par centrifugation. À ce stade de l'étude, il n'est pas nécessaire de connaître plus précisément la composition chimique des fractions B₂ et B₃, puisque seuls les modules de ces phases interviennent dans le modèle autocohérent.

Discussion

Par centrifugation à chaud on a pu fractionner le mélange en deux phases dont l'une est exempte de polymère. Chacune d'elle peut être caractérisée rhéologiquement et de nouvelles valeurs de G₁^{*} et de G₂^{*} peuvent être définies.

• **Première question.** Contrairement au cas des produits purs, le modèle autocohérent tel que donné par la relation 1 peut-il rendre compte de cette nouvelle représentation du mélange ?

L'examen microscopique de la phase polymère qui révèle la présence de deux autres phases, peut laisser penser que la phase polymère est une phase composite et ne peut pas être considérée comme homogène vis-à-vis du modèle. On a donc cherché à préciser ce qui appartient à la phase bitume et reste inclus dans la phase polymère et à calculer les proportions x₁ et x₂ nécessaires au modèle. Les modules de la phase bitume G₁^{*} et de la phase polymère G₂^{*} sont connus ; par contre le module de la phase polymère exempte de bitume occlus ou phase gel G_{gel}^{*} est inconnu car non accessible sans autres fractionnements. On va donc émettre l'hypothèse que le modèle autocohérent s'applique à la phase polymère et calculer G_{gel}^{*}.

• **Seconde question.** Peut-on déterminer une valeur de G_{gel}^{*} et autorise-t-elle un meilleur ajustement du modèle au mélange bitume-polymère ?

On va chercher à répondre successivement à ces deux questions.

Caractéristiques viscoélastiques des phases centrifugées

On a porté sur les figures 10, 11 et 12 les caractéristiques rhéologiques du mélange à 5 % de SBS et des phases bitume et polymère séparées par centrifugation à chaud.

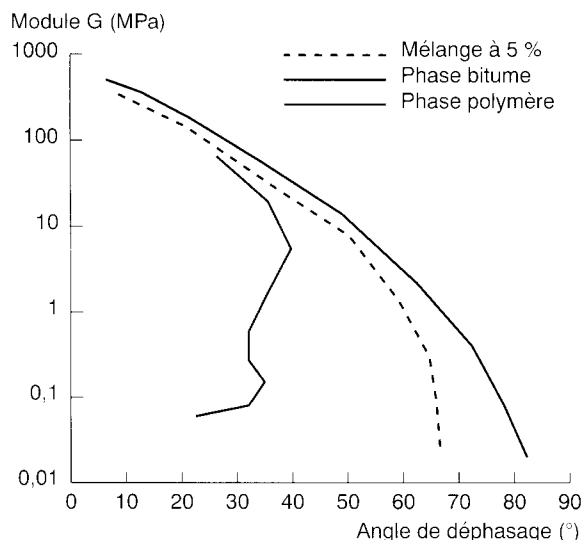


Fig. 10 - Comparaison des courbes dans l'espace de Black du mélange à 5 % de SBS et de ses phases bitume et polymère centrifugées.

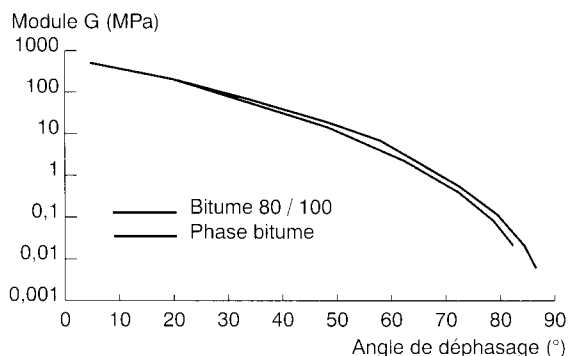


Fig. 11 - Comparaison des courbes de module dans l'espace de Black du bitume 80/100 avant ajout de 5 % de SBS et de la phase bitume extraite.

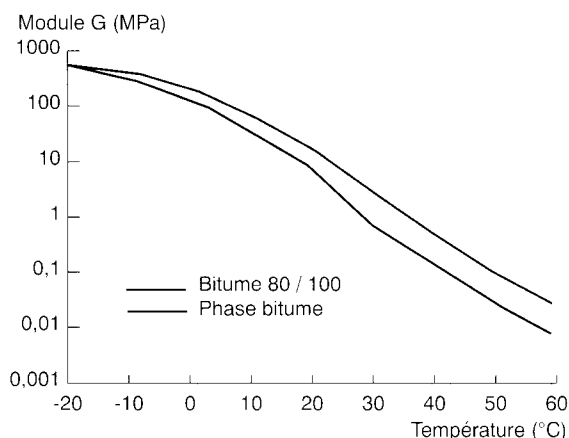


Fig. 12 - Comparaison des isochrones à 7,8 Hz du module du bitume 80/100 de base et de la phase bitume du liant à 5 % de SBS.

Comme on pouvait le prévoir, le comportement du mélange est intermédiaire entre celui de la phase bitume et celui de la phase polymère (fig. 10).

On voit sur la figure 11 que les deux courbes de module dans l'espace de Black sont proches, indiquant ainsi que les deux bitumes ont la même susceptibilité cinématique. Par ailleurs, on sait que ce sont les asphaltènes qui conditionnent principalement cette susceptibilité [9] ; le bitume 80/100 et la phase bitume extraite sont donc constitués des asphaltènes de même qualité.

Sur la figure 12, la phase extraite a un module plus élevé à toutes températures que celui du bitume 80/100 ; ceci confirme bien que la phase bitume est plus concentrée en asphaltènes. Tout se passe comme s'il y avait un simple décalage de la distribution des temps de relaxation.

Quant à la phase polymère, son comportement rhéologique rappelle celui d'un composé élastomère. L'angle de déphasage de la phase polymère est beaucoup plus faible que celui des autres produits et même aux températures les plus élevées testées, cet angle décroît en-dessous de la valeur de 30° d'angle (fig. 10) indiquant l'existence d'un seuil de type solide élastique. Ce comportement de caoutchouc est dû à la teneur élevée (18 %) de polymère SBS présente dans la phase.

Signalons de plus que l'allure de la courbe à double bosse (fig. 10) est caractéristique de la coexistence de deux populations non entièrement miscibles de masses moléculaires distinctes ou d'un effet de résonance induit par des enchevêtrements macromoléculaires constitutifs d'un réseau [10].

Application du modèle

On considère que le liant à 5 % de SBS est un milieu hétérogène biphasique, constitué de deux phases viscoélastiques incompressibles :

- **Phase 1.** Phase bitume homogène de fraction volumique x_1 et de module G_1^* .
- **Phase 2.** Phase polymère hétérogène de fraction volumique x_2 et de module G_2^* , constituée d'une phase homogène de polymère gonflé par certaines parties du bitume (phase polymère de caractéristiques inconnues) et d'une phase homogène bitume, de même nature que la phase 1 et incluse dans la phase de polymère gonflé.
- **Phase réelle ou effective.** Le liant à 5 % de SBS de module G_{mat}^* que l'on cherche à prédire par le modèle.

Cas où la phase polymère ne contient pas de bitume inclus ($\alpha = 1$)

La centrifugation nous permet d'isoler et de doser directement les phases (tableau I) :

- pour la phase bitume : $x_1 = 0,69$
- pour la phase polymère : $x_2 = 0,31$.

En introduisant dans l'équation (1) :

$$3G_{\text{mat}}^{*2} + [(2-5x_1).G_1^* + (5x_1-3).G_2^*] - 2G_1^*.G_2^* = 0$$

les valeurs de modules et celles des fractions volumiques de chacune des phases, on peut calculer le module G_{mat}^* et l'angle ϕ_{mat} de déphasage effectifs du liant à 5 % de SBS et ce pour chaque température.

On a reporté sur la figure 13 les résultats du calcul et on les a comparés aux valeurs expérimentales. On constate que les allures des courbes du modèle et de l'expérience sont similaires. Les vitesses de variation du module en fonction de l'angle de déphasage sont identiques. Par contre, on obtient un angle de déphasage légèrement plus faible que celui mesuré, surestimant ainsi la contribution de la composante élastique du produit (tableau VI).

Cependant et à l'exception de l'isotherme - 20 °C, les estimations de l'angle de déphasage et du module par le modèle restent à l'intérieur du domaine d'incertitude de la mesure [4].

On peut alors conclure que le modèle autocohérent, dont une expression (équation 1) obtenue à partir d'hypothèses simples, permet de prédire assez correctement le comportement des mélanges de bitume et de SBS si l'on connaît celui de ses phases bitume et polymère même si l'on sait que cette dernière n'est pas micromorphologiquement homogène.

Quelle amélioration peut-on espérer si l'on prend en compte la présence de bitume inclus dans la phase polymère ? Dans ce cas, α est inférieur à 1.

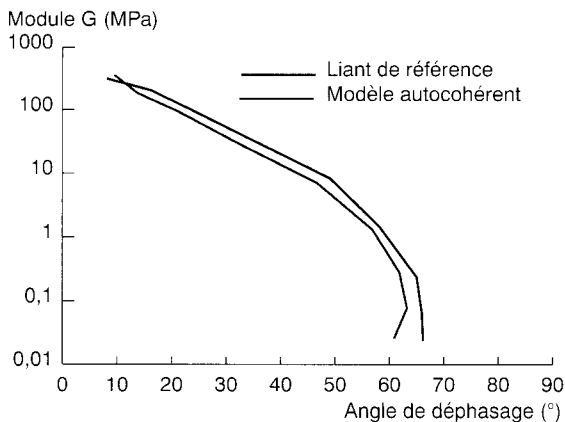


Fig. 13 - Comparaison des espaces de Black du liant de référence à 5 % de SBS et du modèle autocohérent appliqué aux phases séparées par centrifugation.

TABLEAU VI
Ecart relatif sur l'angle de déphasage et le module, entre le modèle autocohérent et l'expérience

Température (°C)	Ecart sur l'angle de déphasage (%)	Ecart sur le module (%)
- 20	23,8	1,5
- 10	- 11,2	- 7,7
0	- 10,7	- 0,3
10	- 6,6	- 1,9
20	- 5,4	- 6,4
30	- 3	8,2
40	- 3,7	10,4
50	- 3,4	4,6
60	- 7	11,1

Cas où le polymère n'a pas d'affinité avec les asphaltènes ($\alpha = 0,43$)

Le gel polymère gonflé, de caractéristiques inconnues, représente alors une fraction volumique de 53 % de la phase polymère et la phase bitume inclus en représente le complément, soit 47 %. La séparation du gel polymère et du bitume inclus nécessite des moyens expérimentaux supplémentaires que l'on n'avait pas, aussi nous avons procédé à la résolution du problème inverse, c'est-à-dire supposer que le modèle est applicable à cette phase polymère et calculer le module complexe de la phase gel en attribuant au bitume inclus celui de la phase bitume.

On notera :

$G_{\text{gel}}^* = G_{\text{gel}}' + i G_{\text{gel}}''$: module de cisaillement complexe inconnu du gel polymère gonflé de fraction volumique $x_{\text{gel}} = 0,53$.

$G_{\text{inclus}}^* = G_{\text{inclus}}' + i G_{\text{inclus}}''$: module de cisaillement complexe connu de la phase bitume inclus de fraction volumique $x_{\text{inclus}} = 1 - x_{\text{gel}} = 0,47$.

$G_{\text{polymère}}^* = G_{\text{polymère}}' + i G_{\text{polymère}}''$: module de cisaillement complexe connu de la phase polymère.

À partir de l'équation générale (1), on obtient :

$$G_{\text{gel}}^* = \frac{(3.G_{\text{polymère}}^{*2} + (5.x_{\text{gel}} - 3).G_{\text{inclus}}^*.G_{\text{polymère}}^*)}{(2.G_{\text{inclus}}^* + (5.x_{\text{gel}} - 2).G_{\text{polymère}}^*)} \quad (4)$$

et on peut calculer G_{gel}' et G_{gel}'' (tableau VII) :

TABLEAU VII
Calcul des parties élastique et visqueuse du polymère uniquement gonflé par les fractions légères du bitume à l'aide du modèle autocohérent

Température (°C)	G_1' (MPa)	G_1'' (MPa)
- 20	- 0,975	4,902
- 10	- 2,066	- 0,6
0	- 0,655	- 0,423
10	- 0,179	- 0,119
20	- 0,053	- 0,045
30	0,01	- 0,025
40	0,057	- 0,015
50	0,087	- 0,016
60	0,15	- 0,03

Pour certaines températures, les modules élastique G_{gel}' ou visqueux G_{gel}'' sont négatifs, ce qui est physiquement impossible. Les hypothèses faites ne sont donc pas toutes vérifiées. Doit-on conclure que l'hétérogénéité de la phase polymère observée au microscope ne l'est pas pour les tests mécaniques ? Examinons pour cela les hypothèses qui nous ont permis le développement du modèle et qui sont susceptibles d'être mises en défaut :

- la teneur en asphaltènes est supposée nulle : il faudrait admettre une concentration non nulle en asphaltènes qui soit en toute rigueur inférieure à 4 % (tableau IV) ;
- la distribution des particules est supposée sans incidence : leur taille, leur forme et les interactions qu'elles développent entre elles, doivent être prises en compte pour décrire l'état mécanique du matériau (tenseur d'influence de Hill [3]).

Présence des asphaltènes dans le gel polymère

Si l'on considère que des asphaltènes participent au gonflement du polymère, il faut augmenter la valeur de α et par conséquent la valeur de x_{gel} . À partir de l'équation (4), on peut, par exemple, déterminer pour quelle valeur de x_{gel} (comprise entre 0,53 et 1), les valeurs G_{gel}' et G_{gel}'' deviennent positives.

Cette valeur de x_{gel} pour laquelle tous les modules sont positifs, est $x_{gel} = 0,63$ et correspond à $\alpha = 0,55$. À l'aide de l'équation de conservation (2) et des compositions génériques des phases (tableau III), le taux d'asphaltènes supposés gonfler le polymère est alors de 3,6 %.

valeur inférieure mais proche des 4 % trouvés dans la phase polymère (tableau IV).

Cette analyse montre que le polymère SBS utilisé pour cette étude absorbe non seulement les fractions légères du bitume, mais également une partie des constituants les plus polaires et des asphaltènes.

Les caractéristiques rhéologiques du gel sont données sur la figure 14. Contrairement à la phase polymère, on n'observe plus de courbe à double bosses ; le premier maximum est autour de 10 MPa et atteint plus de 45° d'angle contre 40° pour la phase polymère ; le second maximum situé autour de 0,1 MPa et 30° d'angle est totalement effacé. Ce résultat est en accord avec l'interprétation donnée sur la coexistence de deux populations distinctes non entièrement miscibles.

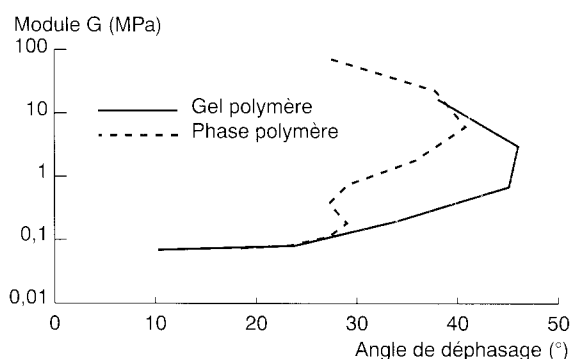


Fig. 14 - Estimation de la courbe de module du gel polymère gonflé par 3,6 % d'asphaltènes dans l'espace de Black comparée à celle de la phase polymère.

Dans l'hypothèse où la phase polymère est constituée de 63 % de gel polymère homogène et de 37 % de bitume inclus et en reprenant les proportions des phases séparées par centrifugation (31 % de phase polymère et 69 % de phase bitume), la composition du mélange s'établit comme suit :

- 80,5 % de bitume proviennent de la phase bitume plus le bitume inclus dans la phase polymère, et
- 19,5 % de gel polymère sans bitume inclus mais en interaction forte avec un mélange huileux contenant 3,6 % d'asphaltènes.

Le résultat du calcul est illustré sur la figure 15.

On constate que les nouvelles valeurs estimées par le modèle sont encore plus proches des valeurs expérimentales. La centrifugation à chaud conduirait alors à l'extraction d'une phase polymère dont les caractéristiques de composition et mécaniques sont légèrement différentes de celles du gel polymère.

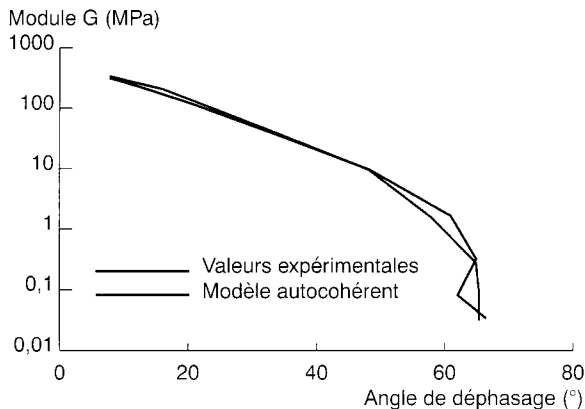


Fig. 15 - Comparaison des courbes dans l'espace de Black du mélange à 5 % de SBS et de ses phases bitume et polymère centrifugées.

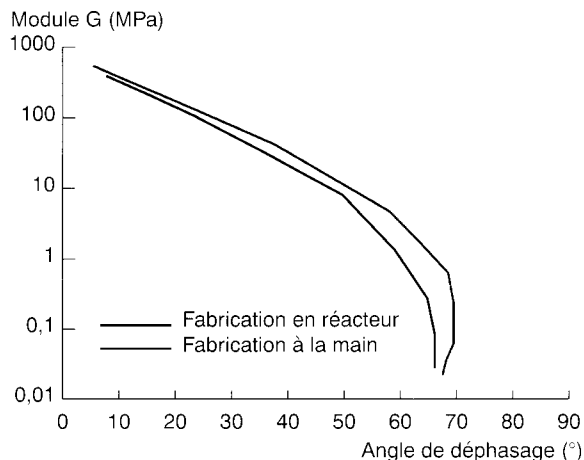


Fig. 16 - Comparaison dans l'espace de Black des liants à 5 % de SBS fabriqués dans un réacteur et à la main.

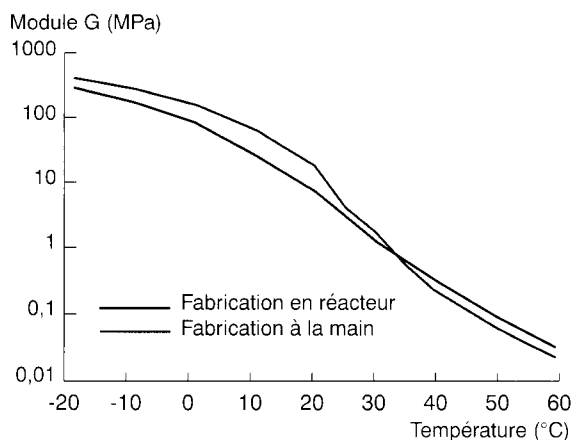


Fig. 17 - Comparaison des isochrones à 7,8 Hz du module des liants à 5 % de SBS fabriqués dans un réacteur et à la main.

Effet de la morphologie du polymère gonflé

Pour apprécier l'importance de cette hypothèse, nous avons fabriqué des mélanges à morphologie différente. Cette dernière dépend du temps de mélange et de l'énergie de cisaillement lors de la fabrication [8]. En réduisant au minimum le temps et l'énergie de mélange, les particules de polymère restent sous forme de grosses pelotes qui se gonflent rapidement des fractions huileuses du bitume, mais ne sont pas cisailées et réduites en particules plus petites. Inversement, une agitation vigoureuse conduit à un nombre de particules fines plus nombreuses.

Le liant constitué de petites particules (proches et enchevêtrées) est fabriqué suivant les conditions précédentes (fabrication dans le réacteur). Le liant constitué de grosses particules de polymère (éloignées et sans enchevêtrements) est fabriqué à 160 °C en étant simplement agité à la main avec une spatule pendant 20 minutes.

On peut alors comparer les caractéristiques viscoélastiques des liants ainsi fabriqués (fig. 16 et 17) :

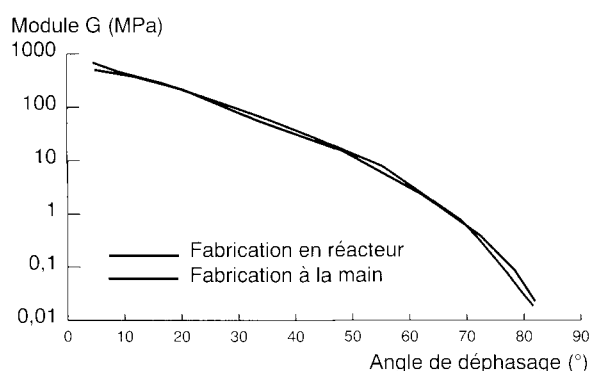
Sur la figure 16, on constate que les courbes des deux fabrications sont proches. Les deux liants ont un comportement rhéologique similaire avec une susceptibilité à la fréquence et à la température proche. Les valeurs de module diffèrent à basse température, comme on peut le voir sur les isochrones de la figure 17.

Examinons plus en détail ces comportements après centrifugation (fig. 18a et b, et 19a et b).

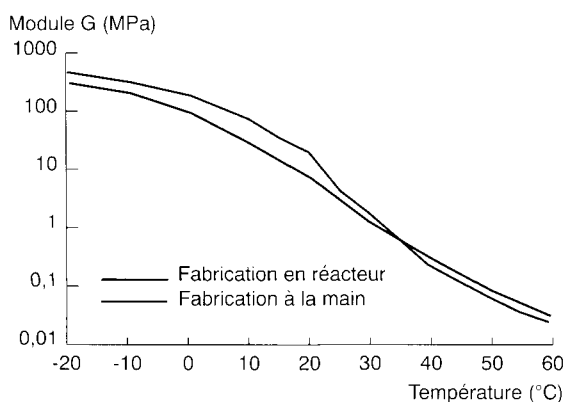
Les phases bitumes ont des comportements identiques (espace de Black sur la figure 18a et isochrones sur la figure 18b). Cela indique que l'on extrait, après chaque fabrication, la même composition de bitume indépendamment de la morphologie finale, le polymère absorbe toujours les mêmes fractions du bitume.

Par contre, la nature des phases polymères de chacun des liants est différente (fig. 19a et b). Pour la fabrication à la main, on ne retrouve pas le phénomène à double bosse du mélange fabriqué dans le réacteur. Les conditions de fabrication sont donc importantes ; on retrouve là des conclusions bien connues de Y. Brion et A. Dony [2] et [8]. Elles joueraient principalement sur la rigidité du liant et non sur sa susceptibilité, essentiellement dépendante des natures du bitume et du polymère choisis pour le mélange.

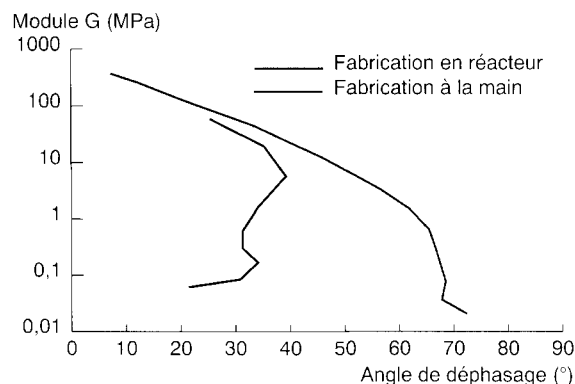
Le gonflement identique du polymère [2] dans les deux fabrications donnerait aux liants la même susceptibilité. En revanche, les polydispersités différentes (tailles des particules, distances entre les particules, etc.) donneraient des modules différents.

Fig. 18

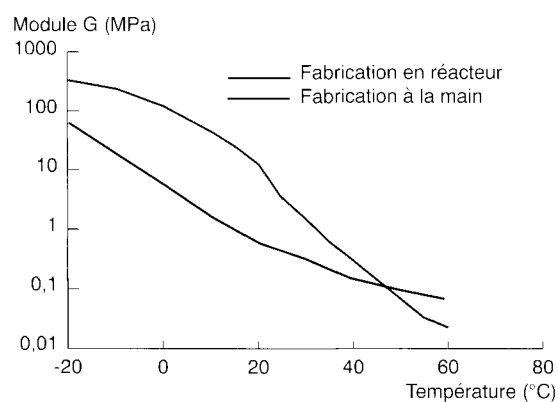
a. Courbes des modules des phases bitume fabriquée en réacteur et à la main.



b. Isochrones à 7,8 Hz des modules des phases bitume fabriquées en réacteur et à la main.

Fig. 19

a. Courbes des modules dans l'espace de Black des phases polymères extraites d'une fabrication en réacteur ou à la main.



b. Isochrones à 7,8 Hz des modules des phases bitume extraites d'une fabrication en réacteur ou à la main.

Conclusion

On ne peut pas faire une prévision correcte du comportement des liants polymères à partir des constituants purs, bitume et polymère, parce que de fortes interactions existent entre le bitume et le polymère.

Par contre, le modèle autocohérent dans sa forme primitive prédit de façon satisfaisante le comportement du liant polymère à partir de phases extraites par centrifugation. Une analyse microscopique des mélanges indique que ces phases ne sont pas homogènes, comme l'exige le modèle. Alors, pour mieux tenir compte de l'imperfection de la centrifugation, on est amené à redéterminer la composition de la phase gel. L'une des bornes de composition conduit à mettre en

défaut le modèle. Une teneur non nulle en asphaltènes dans la composition du gel suffit à lever ce défaut.

Toutefois, pour développer une aide complète à la formulation des liants polymères, il serait nécessaire de mettre en relation le comportement des phases centrifugées avec celui des constituants purs, en particulier en précisant le mécanisme de gonflement du polymère dans le bitume ; la présence d'asphaltènes dans le gel polymère et la distribution du polymère gonflé semblent constituer des voies d'interprétation prometteuses. Le modèle utilisé ici ne tient pas compte de ces faits ; cependant, on trouve dans la littérature de nouvelles approches du modèle qui supportent ces écarts à la polydispersité des mélanges.

- [1] BRULÉ B. (1986), *Liants modifiés par les polymères pour les enduits et enrobés spéciaux*, Études et Recherches des LPC, **PC 5**, février.
- [2] BRION Y., BRULÉ B. (1986), *Étude des mélanges bitumes-polymères : composition-structure-propriétés*, Études et Recherches des LPC, **PC 6**, juillet.
- [3] ZAOUÏ A., FRANÇOIS D., PINEAU A. (1991). *Comportement mécanique des matériaux*, Édition HERMES, Paris, **Vol 1**, pp. 69-162.
- [4] HADRZYNSKI F. (1995), *Conditions de mesure du module complexe des liants bitumineux avec un viscoanalyseur*, Premier Atelier européen de rhéologie, Eurobitume Bruxelles, Rapports de l'atelier, **13**.
- [5] SUCH C., RAMOND G., PASTOR M. (1995), *Exploitation qualitative des mesures de module complexe, importance de l'espace de Black*, Premier Atelier européen de rhéologie, Eurobitume Bruxelles, Rapports de l'atelier, **32**.
- [6] HASHIN (1962), The elastic moduli of heterogeneous materials, *Journal of Applied Mechanics*, mars, **Vol 29**, pp. 143-1.
- [7] ZAOUÏ A., HERVÉ E. (1990), Modelling the effective behavior of non-linear matrix-inclusion composites, *European Journal of Mechanics A. Solids*, vol. 9, **6**, pp. 505-515.
- [8] DONY A. (1991), *Liants bitumes-polymères. De la fabrication à la mise en œuvre en enrobés : influence de la nature du bitume sur leurs propriétés mécaniques, leur micromorphologie et leur stabilité thermique*, Études et Recherches des LPC, **CR 15**, décembre.
- [9] SUCH C., RAMOND G., BRULÉ B. (1984), *Le comportement visqueux des bitumes en relation avec la distribution des tailles moléculaires*, Symposium international sur la caractérisation des huiles et des résidus pétroliers, Lyon. 23-25 juin.
- [10] FERRY J.-D. (1980), *Viscolastic properties of polymer*, ed J. Wiley & Sons, New York.

ABSTRACT

Modelling the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. The self-consistent model

F. HADRZYNSKI - Ch. SUCH

Those designing polymer-modified bitumens would like to be able to predict the characteristics of mixes from the ingredients. Although there have been attempts at prediction they have proved unsatisfactory in relation to the macroscopic properties of the binders. However, homogenization models which have been developed for the mechanical behaviour of composite materials make it possible to describe the properties of mixes from the characteristics and proportions of each ingredient. We felt that it would be interesting to apply one of the mechanical homogenization techniques (the self-consistent model) to polymer-modified bitumen mixes. The study described in this paper involves a 70/100 pen bitumen modified with between 2 and 10 % of a Styrene-Butadiene-Styrene copolymer. The self-consistent model was applied to the mixes from the pure phases. Hot physical fractionation was then used in an attempt to isolate other independent systems. The validity of the self-consistent model was tested. The centrifuged phases provide a good approximation. The polymer gel, which is heterogeneous at a microscopic scale, can be considered to be mechanically homogeneous even when its asphaltene content is low. We have also shown that the particle size distribution plays a secondary role in the mechanical behaviour of the separated phases.