

Nouvelle approche de caractérisation chimique des liants modifiés par microscopie infrarouge

Virginie MOUILLET
Docteur

Jacky KISTER
Directeur de Recherche
Laboratoire de Géochimie organique analytique
et environnement

Faculté des Sciences et techniques de Saint-Jérôme,
Marseille

Didier MARTIN
Ingénieur, Chef d'Étude Recherche liants bitumineux

Jean-Pascal PLANCHE
Docteur Ingénieur,
Chef de projet Recherche liants bitumineux

Claude SCRAMONCIN
Technicien supérieur, Chimiste

Christian SAURY
Docteur Ingénieur, Chef d'équipe Spectroscopie

Centre de Recherche ELF-Solaize,
BP 22, Chemin du Canal, 69360 Solaize

RÉSUMÉ

Les Bitumes modifiés par des Polymères (BmP) sont des matériaux composites dont la structure complexe dépend notamment de la nature du polymère, de sa concentration, de la composition chimique du bitume et de la température d'observation.

Cette étude a visé à déterminer les espèces chimiques des bitumes responsables du gonflement du polymère et, par conséquent, de la stabilité des BmP. Pour cela, l'utilisation de la microscopie infrarouge a permis de réaliser des cartographies chimiques des échantillons. De nombreux BmP présentent des zones enrichies en polymère suivant un gradient de concentration. À l'échelle de l'observation, l'échantillon apparaît être un continuum de polymère (continuum non observé par la technique classique de caractérisation des BmP par microscopie de fluorescence UV).

La microscopie infrarouge permet également de déterminer les espèces chimiques piégées par le polymère : pour les échantillons étudiés, les agents gonflants sont majoritairement des aromatiques faiblement condensés substitués par des aliphatiques linéaires.

MOTS CLÉS : 31 - Liant - Bitume - Polymère - Température - Composition du mélange - Stabilité - Éprouvette - Comportement - Microscope - Infrarouge.

Introduction

La caractérisation structurale des matières organiques complexes telles que les bitumes, les polymères, les charbons, les kérogènes, nécessite une approche globale non destructrice des édifices macromoléculaires en équilibre. En effet, ces équilibres macromoléculaires sont souvent la cause de comportements particuliers du matériau aux conséquences importantes sur ses propriétés mécaniques, rhéologiques et chimiques. Pour comprendre le rôle de ce type d'équilibres macromoléculaires dans la réactivité globale du matériau, plusieurs techniques analytiques complémentaires sont nécessaires.

Les techniques analytiques peuvent être divisées en deux groupes :

- 1 les techniques séparatives, destructrices des équilibres,
- 2 les techniques globales, ne nécessitant pas de traitement préalable de l'échantillon, donc non destructrices.

Parmi les techniques globales, la microscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est assez usitée pour étudier la chimie des bitumes [1], [2] et [3] et des charbons [4] et [5]. En particulier, pour l'analyse chimique locale des structures, l'IRTF apparaît comme une technique de choix, permettant d'associer la spécificité de la spectroscopie infrarouge (versatilité, rapidité, capacité d'identification de la structure et de la composition chimique des échantillons, etc.) à celle de la microscopie (réduction de l'échelle d'analyse) [6].

La complexité de ces mélanges chimiques est souvent augmentée lors de l'ajout de stabilisants, ou de polymères. Ceci justifie d'autant plus l'étude du mélange par microscopie sans séparation chimique ou physique comme préalable à la caractérisation structurale et au suivi de l'évolution de la matière.

Cet accroissement du degré de complexité physico-chimique se vérifie pour la majorité des liants routiers et notamment pour les Bitumes modifiés par des Polymères (BmP). Aussi la caractérisation physico-chimique de ces systèmes complexes doit mettre en œuvre des techniques d'analyses microspectrométriques, permettant de visualiser leur microstructure et de caractériser la nature chimique des différentes microphases observées. Deux techniques microspectrométriques ont ainsi été choisies pour leur complémentarité : la microscopie optique de fluorescence UV/visible et la microscopie infrarouge [7].

Techniques d'analyses microspectrométriques appliquées à l'étude des BmP

Les BmP sont connus pour être hétérogènes à des degrés plus ou moins variables. Pour les décrire complètement, il est donc nécessaire d'utiliser la spécificité des deux techniques microspectrométriques précédentes :

- la microscopie de fluorescence UV/visible, qui autorise la visualisation de l'agencement local des composants,
- la microscopie infrarouge, qui permet l'identification chimique des microphases présentes au sein des mélanges.

Apport de la microscopie de fluorescence

Cette technique microspectrométrique couple une source de lumière UV/visible et un microscope optique. Les facteurs de grossissement sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines. L'échantillon ne nécessitant aucune préparation particulière, la microscopie de fluo-

rescence est une méthode adaptée pour observer la microstructure des BmP et localiser le polymère au sein des mélanges [8] et [9].

Apport de l'imagerie en microscopie infrarouge

Le couplage d'un microscope optique avec un spectromètre IRTF permet de différencier, *in situ*, les différentes parties de taille comprise entre 10 et 250 μm , contenues dans un système chimique complexe. En effet, le microscope permet de focaliser le faisceau infrarouge sur une zone de l'échantillon. Il est alors possible d'enregistrer une photo de cette zone ainsi que le spectre IRTF d'une partie de cette zone, délimitée par un diaphragme. Ainsi, deux informations sont obtenues simultanément :

- le degré d'hétérogénéité microscopique du matériau étudié,
- la nature chimique des différentes parties ou phases qui constituent ce matériau.

Leur connaissance est très importante pour de nombreux matériaux (pétrochimiques, électroniques, etc.) car elle permet de comprendre leur constitution point par point, et notamment la nature des espèces chimiques des microphases où le matériau comporte des défauts (fractures, fissures, zone rugueuse, etc.). Ces résultats permettent alors de mieux interpréter les qualités ou les défauts mécaniques/chimiques du matériau.

Cependant, cette analyse point par point de la surface du matériau étudié ne permet pas d'en définir chimiquement l'ensemble de façon précise et reproductible ; elle est de plus excessivement longue.

Pour ces observations, l'échantillon est déposé sur une platine motorisée, pilotée par ordinateur. Ceci permet un positionnement précis et reproductible des échantillons en vue d'une séquence de micro-analyses (cartographie en rectangle, point par point ou en ligne). Ce montage permet d'enregistrer simultanément l'image optique de l'échantillon et le spectre IRTF de chaque zone, définie par la taille de diaphragme utilisé, de la surface sélectionnée. Les données ainsi enregistrées sont fonction de quatre paramètres : les coordonnées en X et Y, la longueur d'onde d'absorption IR et l'intensité correspondante. Cet ensemble peut être réduit à une représentation en trois dimensions, en choisissant une longueur d'onde spécifique pour l'étude. L'image infrarouge traduit alors les changements d'intensité d'une longueur d'onde définie pour une surface donnée de l'échantillon [10]. L'absorption IR étant liée à la composition moléculaire, une cartographie chimique du produit est ainsi obtenue.

Conditions expérimentales

Conditions d'analyse en microscopie de fluorescence UV/visible [9]

Pour l'analyse des BmP, un filtre d'excitation pour la zone de longueurs d'ondes 450 – 490 nm et un filtre d'arrêt à 515 nm ont été sélectionnés. Éclairée en lumière bleue proche ultra-violet ($\lambda \cong 450 - 490$ nm), la phase riche en polymère émet une teinte jaune ($\lambda \cong 530-560$ nm), alors que la matrice bitume est sombre [11].

Conditions d'analyse en microscopie infrarouge

En microscopie infrarouge, un premier facteur limitant est le phénomène de diffraction, qui restreint la taille d'analyse à environ $10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}$. Aussi, l'analyse d'échantillons de dimensions inférieures est, en principe, impossible car le faisceau infrarouge éclaire une partie plus large que celle délimitée par le diaphragme. Le spectre obtenu est alors notablement affecté par les contributions de la matrice environnante [12] et [13]. Un deuxième facteur limitant est le rapport signal/bruit, qui est lié à la quantité d'énergie atteignant le détecteur. En diminuant la taille du diaphragme, l'énergie incidente est minimisée et conduit, pour des produits absorbants comme les BmP, à une faible quantité d'énergie transmise au détecteur. Le rapport signal/bruit obtenu est alors très faible et les données infrarouges de mauvaise qualité.

Ainsi, une cartographie fine de la dispersion du polymère au sein des BmP nécessite une taille d'analyse (et donc un diaphragme) conduisant au meilleur compromis résolution/diffraction. En pratique, il n'a pas été possible de descendre en-dessous d'une surface d'analyse de $40 \mu\text{m} * 40 \mu\text{m}$.

Plusieurs paramètres liés à l'utilisation du microscope infrarouge et de la platine motorisée doivent encore être définis [14] :

- la taille du pas de déplacement de la platine motorisée dans les directions X et Y, choisie en fonction de celle du diaphragme : $13 \mu\text{m}$,
- le nombre de pas à effectuer dans les directions X et Y (définissant la surface d'analyse),
- le paramètre infrarouge étudié. Ceci peut être l'aire d'un pic d'absorption, le rapport de deux aires, la hauteur d'un pic ou le rapport de la hauteur de deux pics. Dans le cas de l'étude des BmP, le paramètre infrarouge choisi est un rapport de deux aires de bandes d'absorption,

chacune spécifique des deux composants principaux du mélange, à savoir le bitume et le polymère.

L'intensité du paramètre mesuré est traduite dans une gamme de huit niveaux fixés par l'appareil, ce qui limite la précision de l'image infrarouge. Pour pallier cet aspect réducteur de la visualisation, il est impératif de toujours se référer aux spectres infrarouges correspondants.

Échantillonnage

La réalisation de cartographies chimiques des BmP nécessite un protocole d'échantillonnage particulier permettant une observation pertinente de leur microstructure. Celui-ci est réalisé par une technique de fluage à chaud (130°C) sur une lame de KBr, permettant l'analyse de la même lame en microscopie de fluorescence UV/visible et en microscopie infrarouge, en mode transmission.

Résultats et discussions

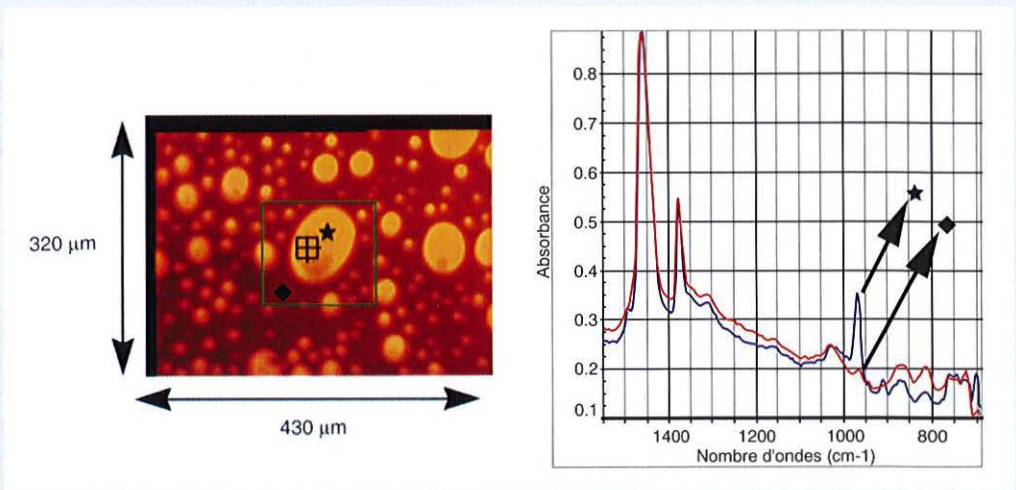
L'objectif des cartographies chimiques des BmP est de déterminer leur composition locale afin de caractériser *in situ* la dispersion du polymère et d'identifier les molécules de la matrice bitume piégées dans les macromolécules. Les deux techniques microspectrométriques de fluorescence et d'infrarouge ont été appliquées selon les conditions d'analyse précédemment définies.

Comme décrit par la littérature [15] et [16], l'analyse en microscopie de fluorescence d'un BmP issu d'un mélange physique à 5 % d'un copolymère Styène/Butadiène révèle une très grande hétérogénéité du mélange, visualisée par des objets ou nodules de taille variable présentant une fluorescence importante (fig. 1a). La cartographie infrarouge confirme la nature polymérique de ces objets (fig. 1b). De plus, l'indice infrarouge caractéristique de la proportion relative du copolymère par rapport au bitume est non nul dans toute la zone d'analyse (même dans la matrice bitumineuse). Ainsi dans la figure 1c les échelles sans unité, correspondent aux rapports des aires des bandes d'absorption IR des groupements fonctionnels caractéristiques du polymère (bande à 965 cm^{-1} , vibration des CH des doubles liaisons trans des motifs butadiène polymérisés en 1,4 du polymère) et du bitume de base (bande à 1376 cm^{-1} , vibration des groupes - CH₃ du bitume - bande servant de référence pour normaliser la concentration d'une espèce donnée en fonction de l'épaisseur de l'échantillon observé).

Fig. 1a -
Caractérisation par microscope
de fluorescence UV/visible



Fig. 1b -
Caractérisation
par microscopie
infrarouge.



Visualisation tridimensionnelle de l'indice du copolymère Styène/Butadiène (défini comme le rapport de l'aire de la bande d'absorption du copolymère à 965 cm^{-1} sur l'aide de la bande d'absorption du bitume à 1376 cm^{-1}) et de l'image infrarouge correspondante :

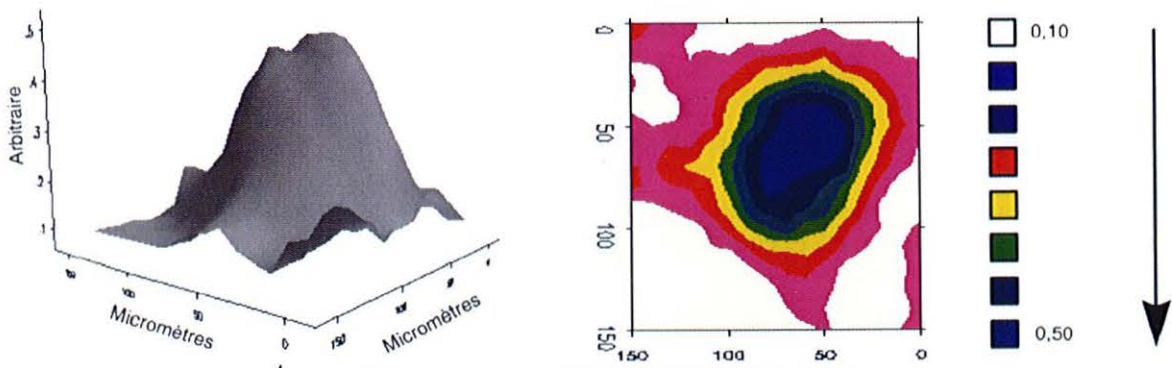


Fig. 1c - Exemple de cartographie chimique d'un mélange physique de BmP.

L'échelle de 0,1 à 0,5, montre que la concentration en butadiène 1,4 donc en polymère, varie dans un rapport 1 à 5 selon la position du point considéré dans la fenêtre d'observation de l'échantillon - 0,1 pour la concentration la plus faible en polymère observée, 0,5 pour la plus forte. Ceci traduit une grande hétérogénéité, confirmant l'observation en microscopie de fluorescence. Deux hypothèses de microstructure sont alors envisageables :

- La présence de copolymère dans toute la zone d'analyse en concentration plus ou moins forte (continuum de concentration en copolymère).
- La présence d'une population continue de nodules polymériques de taille variable. La résolution de la microscopie infrarouge en mode transmission n'autorisant pas l'analyse d'objets de taille inférieure au diaphragme (40 μm * 40 μm), la bande d'absorption IR caractéristique du copolymère est donc représentative de la moyenne de la zone analysée sur le trajet optique du faisceau IR (surface + épaisseur). Les observations effectuées en microscopie de fluorescence UV/visible rendent cette deuxième hypothèse plus plausible.

Un autre intérêt de cette cartographie est de pouvoir déterminer les espèces chimiques du bitume piégées par le copolymère. Pour cela, théoriquement, il est nécessaire de soustraire le spectre du copolymère à la cartographie du BmP et d'étudier la cartographie résultante. Or, seule une soustraction ponctuelle est accessible actuellement en cartographie. Par conséquent, le spectre du copolymère (enregistré dans les mêmes conditions de microscopie infrarouge) a été soustrait ponctuellement à celui du BmP étudié, dans les cas respectifs :

- d'une zone riche en copolymère,
- de la matrice bitume environnante.

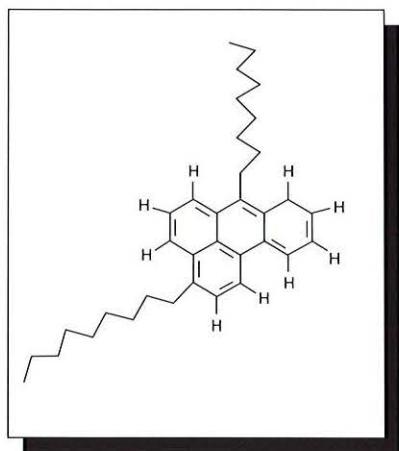


Fig. 2 - Exemple de structure aromatique peu condensée et substituée par des alcanes linéaires, pouvant faire gonfler le copolymère Styrène/Butadiène.

Après intégration des spectres soustraits, des indices caractéristiques des différentes fonctionnalités et structures [3] ont été calculés.

À partir uniquement des indices significativement différents, les espèces piégées par le copolymère ont pu être identifiées : il s'agit principalement d'aromatiques peu condensés, substitués par des alcanes linéaires (fig. 2).

Cette même approche microscopique a été appliquée à l'étude d'un mélange bitume/copolymère Styrène-Butadiène réticulé chimiquement *in situ* dans une deuxième étape [17]. Dans ce cas précis, par cartographie infrarouge, il n'est pas possible de détecter de zones significativement différentes quant à leur teneur en copolymère (fig. 3a). L'indice du copolymère s'avère en effet homogène sur toute la zone d'analyse. L'échelle de 0,143 à 0,197 traduit une variation de la concentration en polymère de 1 à 1,38, rendant compte d'une bonne homogénéité (fig. 3b). De même, ce BmP présente une fluorescence homogène (fig. 3c).

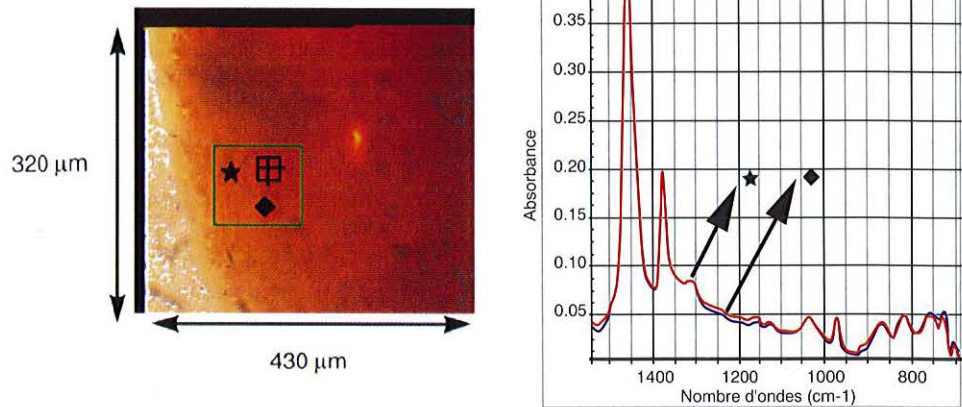
Conclusions

Afin de caractériser chimiquement *in situ* les microphases en équilibre dans les bitumes modifiés par des polymères et comprendre comment leur micromorphologie est affectée par la composition chimique des bitumes et des polymères, la microscopie infrarouge a été développée conjointement à la microscopie de fluorescence UV/visible. Ces deux techniques ont été choisies pour leur complémentarité : détection et localisation pour la microscopie optique de fluorescence UV/visible et identification pour la microscopie infrarouge.

L'outil de microscopie-IRTF s'est ainsi révélé particulièrement pertinent pour une analyse chimique *in situ*, sans destruction des équilibres internes existant au sein des BmP. Par ce couplage, les éléments de réponse suivants ont été obtenus :

- présence, au sein des mélanges physiques, de zones bitumineuses fortement enrichies en copolymère,
- présence d'une population continue de nodules polymériques de taille variable,
- répartition homogène (notion relative au seuil d'observation) du copolymère dans le cas d'un mélange physique réticulé *in situ*,
- caractérisation des espèces gonflant le polymère qui seraient principalement constituées d'aromatiques faiblement condensés substitués par des aliphatiques linéaires.

**Fig. 3a -
Caractérisation
par microscopie
infrarouge.**



Visualisation tridimensionnelle de l'indice du copolymère Styrène/Butadiène (défini comme le rapport de l'aire de la bande d'absorption du copolymère à 965 cm⁻¹ sur l'aide de la bande d'absorption du bitume à 1 376 cm⁻¹) et de l'image infrarouge correspondante :

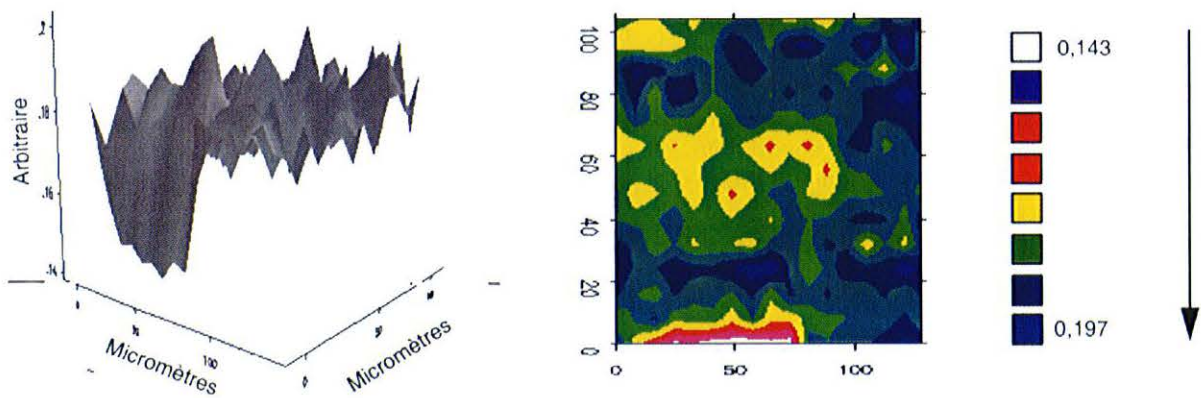


Fig. 3b - Exemple de cartographie chimique d'un mélange BmP réticulé.

**Fig. 3c -
Caractérisation par microscopie
de fluorescence UV/visible.**



Ce couplage apparaît donc pertinent pour visualiser l'hétérogénéité éventuelle des bitumes modifiés par des polymères. Cette technique est également très efficace pour déterminer les espèces chimiques des bitumes piégées dans les réseaux de polymères. L'utilisation de cette tech-

nique est aussi envisageable pour suivre les changements de structure des produits au cours du vieillissement, sujet qui est l'objet d'un travail de recherche mené en collaboration entre le laboratoire GOAE, le LRPC d'Aix-en-Provence, le LCPC et le Centre de recherche Elf Solaize.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] PETERSEN J.-C. (1986), Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical reactions : theory and applications, *Transport Research*, **1096**, pp. 1-11.
- [2] HUET J. (1989), *Spectroscopie IR et composition chimique globale des bitumes en cours d'évolution dans les sections routières*, Proceedings of Eurasphalt and Eurobitume Congress, Madrid 6-9 May, paper **13**, pp. 35-41.
- [3] PIERI N., KISTER J., PLANCHE J.-P. (1996) Caractérisation structurale des bitumes routiers par IRTF et Fluorescence UV en mode excitation-émission synchrones, *Analisis*, **24**, pp. 113-122.
- [4] BRENNER D. (1984), Microscopic IR spectroscopy of coals, ACS of Chemistry and Characterization of Coal Macerals, **252**, pp. 47-64.
- [5] PAINTER P.C., STARSINIC M., SQUIRES E., DAVIS A.A. (1983), Concerning the 1 600 cm⁻¹ region in the IR spectrum of coal, *Fuel*, **62**, pp. 742-744.
- [6] CLARK D.A. (1992), Fourier Transform Infrared Microscopy : a further dimension in small sample analysis, *Analytica Proceedings*, **29**, **3**, pp. 110-111.
- [7] FOSTER B., MULLIGAN R. (1993), Focus on microscopy : integrating fluorescence and FTIR microscopy, *American Laboratory*, **25**, **17**, pp. 44-45.
- [8] KRUEGER D. (1993), Applications of light microscopy, *Microscopic and Spectroscopic Imaging of the chemical state*, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 21-32.
- [9] BRULE B., DRUON M. (1975), La microscopie de fluorescence appliquée à l'observation de bitumes thermoplastiques, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **79**, pp. 11-14.
- [10] CARL R.T., SMITH M.J. (1990), Material analysis by infrared microimaging, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, **9**, pp. 1005-1010.
- [11] BOULDIN M.G., COLLINS J.H., BERKER A. (1990), Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends, *Rubber Chemical Technics*, **64**, pp. 577-600.
- [12] RYAN J., KWIATKOSKI J., REFFNER J.A. (1989), FTIR microscopy : diverging perspectives, *American Laboratory*, **21**, **4**, pp. 26-31.
- [13] SOMMER A.J., KATON J.E. (1991), Diffraction-induced stray light in infrared microspectroscopy and its effect on spatial resolution, *Applied Spectroscopy*, **45**, **10**, pp. 1633-1639.
- [14] HARTHCOCK M.A., ATKIN S.C. (1988), *Infrared microspectroscopy : theory and applications*, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 21-39.
- [15] KELLOMÄKI A., KORHONEN M. (1996), Dispersion of polyolefins in bitumen by means of tall oil pitch and microscopic characterization of mixes, *Fuel*, **75**, **7**, pp. 896-898.
- [16] BRULE B., BRION Y. (1986), Association bitumes-polymères : relations entre la composition, la structure et les propriétés, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **145**, pp. 45-52.
- [17] MUNCY H., KING G., PRUDHOMME J.B. (1987), The improved rheological properties of Polymer Modified Asphalts, *Asphalt Rheology : relationship to mixture*, *ASTM Special Technical Publication 941 (Philadelphia)*, pp. 146-165.

ABSTRACT

A new approach to the chemical characterization of modified binders by infrared microscopy

V. MOUILLET, J. KISTER, D. MARTIN, J.-P. PLANCHE, C. SCRAMONCIN, C. SAURY

Polymer-modified bitumens are composite materials whose complex structure depends, in particular, on the nature and concentration of the polymer, the chemical composition of the bitumen and the observation temperature.

This study has attempted to determine the chemical species in the bitumen which cause the polymer to swell and are thus responsible for stabilizing polymer-modified bitumens. Infrared microscopy has been used to perform chemical mapping of the samples. Many polymer-modified bitumens possess polymer-rich regions with a concentration gradient. At the scale observation was conducted the polymer in the sample appears to be a continuum (not observed with the conventional technique for characterizing polymer-modified bitumen using UV fluorescence microscopy).

Infrared microscopy also provides a means of determining the chemical species that are trapped by the polymer: in the case of the studied samples the swelling agents are mostly aromatic hydrocarbons with little condensation in which substitution by linear aliphatic hydrocarbons has occurred.