

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**

Anne DONY

études et recherches
des laboratoires des ponts et chaussées

lpc

série chaussées CR15



Ministère de l'Équipement,
du Logement, des Transports et de l'Espace

Laboratoire Central
des Ponts et Chaussées



Conformément à la note du 04/07/2014 de la direction générale de l'Ifsttar précisant la politique de diffusion des ouvrages parus dans les collections éditées par l'Institut, la reproduction de cet ouvrage est autorisée selon les termes de la licence CC BY-NC-ND. Cette licence autorise la redistribution non commerciale de copies identiques à l'original. Dans ce cadre, cet ouvrage peut être copié, distribué et communiqué par tous moyens et sous tous formats.



(CC BY-NC-ND 4.0)



Attribution — Vous devez créditer l'Oeuvre et intégrer un lien vers la licence. Vous devez indiquer ces informations par tous les moyens possibles mais vous ne pouvez pas suggérer que l'Ifsttar vous soutient ou soutient la façon dont vous avez utilisé son Oeuvre.



Pas d'Utilisation Commerciale — Vous n'êtes pas autorisé à faire un usage commercial de cette Oeuvre, tout ou partie du matériel la composant.



Pas de modifications — Dans le cas où vous effectuez une adaptation, que vous transformez, ou créez à partir du matériel composant l'Oeuvre originale (par exemple, une traduction, etc.), vous n'êtes pas autorisé à distribuer ou mettre à disposition l'Oeuvre modifiée.

Le patrimoine scientifique de l'Ifsttar

Le libre accès à l'information scientifique est aujourd'hui devenu essentiel pour favoriser la circulation du savoir et pour contribuer à l'innovation et au développement socio-économique. Pour que les résultats des recherches soient plus largement diffusés, lus et utilisés pour de nouveaux travaux, l'Ifsttar a entrepris la numérisation et la mise en ligne de son fonds documentaire. Ainsi, en complément des ouvrages disponibles à la vente, certaines références des collections de l'INRETS et du LCPC sont dès à présent mises à disposition en téléchargement gratuit selon les termes de la licence Creative Commons CC BY-NC-ND.

Le service Politique éditoriale scientifique et technique de l'Ifsttar diffuse différentes collections qui sont le reflet des recherches menées par l'institut :

- Les collections de l'INRETS, Actes
- Les collections de l'INRETS, Outils et Méthodes
- Les collections de l'INRETS, Recherches
- Les collections de l'INRETS, Synthèses
- Les collections du LCPC, Actes
- Les collections du LCPC, Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées
- Les collections du LCPC, Rapport de recherche des laboratoires des ponts et chaussées
- Les collections du LCPC, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Guide technique
- Les collections du LCPC, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Méthode d'essai



Institut Français des Sciences et Techniques des Réseaux,
de l'Aménagement et des Transports
14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne
F-77447 Marne la Vallée Cedex 2

Contact : diffusion-publications@ifsttar.fr

www.ifsttar.fr



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

Anne DONY

Décembre 1991



**Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
58, bd Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15**

Collection « Etudes et recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées »,
série chaussées, ISSN 1160-9761.
Fait suite à la collection « Rapports des laboratoires »,
série constructions routières, ISSN 0755-2299

Anne DONY
Ingénieur INSCIR
Docteur de l'université Paris VI
Thésard au LCPC de 1986 à 1989

*Ce rapport est la thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI,
spécialité Sciences physiques
soutenue le 21 novembre 1989 par M^{me} Anne Dony*

Diffusion :
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
IST - Section des publications
58, bd Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15
☎ 33 (1) 40 43 52 26 - Télécopie : 33 (1) 40 43 54 98

Ce document est propriété de l'Administration et ne peut être reproduit, même partiellement,
sans l'autorisation du directeur du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
(ou de ses représentants autorisés).
© 1991 - LCPC

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : BIBLIOGRAPHIE	3

CHAPITRE I : LE BITUME	4
I - Fabrication et classification	4
II - Structure des bitumes	5
II.1. Composition des maltènes	
II.2. Composition des asphaltènes	
II.3. Structure colloïdale	
III - Conclusion	12
CHAPITRE II : LES POLYMERES UTILISES COMME AGENTS MODIFIANTS	13
I - Généralités	13
I.1. Les thermodurcissables	
I.2. Les thermoplastiques	
II - Les copolymères butadiène/styrène	16
II.1. Synthèse	
II.2. Structure et propriétés	
CHAPITRE III : MODIFICATION DES BITUMES PAR L'INCORPORATION DE POLYMERES	19
I - Objectif de la modification : notion de liant "idéal"	19
II - Aspects théoriques de la modification	19
II.1. Notion de compatibilité	
II.2. Mécanisme de la modification	

III - Etude de la structure et des constituants du mélange	27
IV - Propriétés physiques des mélanges	28
V - Problèmes spécifiques	37
V.1. Stabilité des liants - Incidence sur le stockage	
V.2. Vieillissement	
CONCLUSION	40
DEUXIEME PARTIE	41

CHAPITRE I : CONSTITUANTS - CONDITIONS OPERATOIRES ET TESTS UTILISES	42
I - Les bitumes purs	42
II - Nature et teneur du polymère	43
III - Préparation des liants modifiés	44
IV - Caractérisation des liants	44
IV.1. Caractéristiques classiques	
IV.2. Propriétés mécaniques	
IV.3. Analyse générique	
IV.4. Observation microscopique	
IV.5. Analyse infra-rouge	
IV.6. Séparation des phases par centrifugation	
CHAPITRE II : ETUDE DES BITUMES PURS	49
I - Caractéristiques classiques	49
II - Composition générique	50
III - Conclusion	52

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES LIANTS MODIFIES A LA FABRICATION	53
I - Caractéristiques classiques des liants modifiés par rapport à leur bitume	53
I.1. Pénétration	
I.2. Point de ramollissement bille-anneau	
I.3. Point de fragilité Fraass	
I.4. Intervalle de plasticité	
I.5. Conclusion	
II - Analyse des phases séparées	59
II.1. Taux de gonflement du polymère	
II.2. Teneurs en polymère de chaque phase	
II.3. Caractéristiques classiques	
II.3.1. Pénétration	
II.3.2. Point de ramollissement bille-anneau	
II.3.3. Point de fragilité Fraass	
II.3.4. Intervalle de plasticité	
II.4. Analyse générique	
II.5 Conclusion	
III - Propriétés spécifiques des liants modifiés	70
III.1. Micromorphologies observées par microscopie optique	
III.2. Propriétés mécaniques	
III.3. Relation entre composition-structure et comportement	
IV - Conclusion	86

CHAPITRE IV : EVOLUTION DES PROPRIETES DES LIANTS MODIFIES EN FONCTION DES TRAITEMENTS THERMIQUES	88
I - Présentation de l'étude	88
II - Méthodologie	89
II.1. Choix des constituants	
II.2. Traitements thermiques adoptés	
II.2.1. Le mode de refroidissement du produit	
II.2.2. Le réchauffage du liant	
II.3. Critères de caractérisation	
II.3.1. Mesure du point de ramollissement bille-anneau	
II.3.2. Etude microscopique	
II.3.3. Essais mécaniques	
III - Expression des résultats	93
III.1. Points de ramollissement bille-anneau	
III.2. Micromorphologies des différents liants	
III.3. Propriétés mécaniques	
IV - Analyse des résultats	99
IV.1. Remarques générales	
IV.2. Cas de A(5)	
IV.3. Cas de G(5)	
V - Conclusion	103
CHAPITRE V : INCIDENCE DE L'HISTOIRE THERMIQUE DES ENROBES SUR LEURS PROPRIETES	104
I - Mastics de liants modifiés	105
I.1. Présentation de l'étude	
I.1.1. Constituants	
I.1.2. Fabrication	
I.1.3. Caractérisation	

I.2. Résultats

I.2.1. Températures de ramollissement bille-anneau

I.2.2. Observations microscopiques

I.2.3. Propriétés mécaniques

I.3. Analyses des résultats

I.3.1. Transfert des propriétés liant/mastic

**I.3.2. Evolution des mastics en fonction
des traitements thermiques**

I.4. Conclusion

II - Enrobés aux liants modifiés 119

II.1. Méthodologie

II.1.1. Les constituants

II.1.2. Confection des éprouvettes d'essai

II.1.3. Traitements thermiques

II.1.4. Test utilisé

II.2. Expression des résultats

II.3. Interprétation

II.3.1. Difficultés rencontrées

**II.3.2. Comparaison des évolutions
de modules et contraintes**

II.4. Conclusion

III - CONCLUSION 135

CONCLUSION GENERALE 136

Annexes bibliographiques

Annexes expérimentales

Lexique

Références bibliographiques

Liants bitumes-polymères .

De la fabrication à la mise en oeuvre : influence de la nature du bitume sur leurs propriétés physico-mécaniques, leur micromorphologie et leur stabilité thermique.

Cette étude vise à déterminer l'influence du paramètre bitume sur les propriétés de liants modifiés à usage routier, dans le cas de mélanges physiques d'un même SBS à différents bitumes dits "compatibles" proposés sur le marché pour cette application. On montre ce qui différencie ces bitumes des bitumes routiers classiques et on étudie l'incidence du choix d'un bitume de base sur les performances des liants modifiés résultant. Nous nous sommes basés sur les tests habituels aux bitumes routiers (NFT-65000) complétés par des méthodes analytiques (CCN, spectroscopie IR, GPC,...) et par des méthodes physico-mécaniques plus spécifiques aux liants modifiés (traction directe, microscopie optique de fluorescence,...).

Pour les liants à 5 % de SBS, la bonne amélioration de l'intervalle de plasticité est confirmée : elle est due essentiellement à l'élévation du point de ramollissement B.A.. Mais cette étude a surtout mis en évidence l'importance de la composition du bitume de base ; elle nous permet de classer les liants modifiés en trois types de morphologie, associés à trois types de comportement mécanique. La relation composition-morphologie et propriétés mécaniques fait intervenir, entre autres, la teneur en asphaltènes du bitume de base. La stabilité thermique de ces liants dépend également de leur micromorphologie, et donc de la composition du bitume de base.

On montre, par l'étude de la stabilité thermique, quelles sont les précautions indispensables à prendre lors de la préparation d'éprouvettes d'essai de liants modifiés pour obtenir des résultats significatifs. Il est nécessaire non seulement de déterminer les caractéristiques de ces liants à leur fabrication, mais aussi d'étudier l'incidence, sur les performances du liant et de l'enrobé, du processus thermique subi lors de la mise en oeuvre. Ces problèmes sont abordés par une expérimentation menée tout d'abord sur des mastics, puis sur des enrobés préparés à base de ces liants modifiés.

Présentation

L'amélioration des performances en place des bitumes par incorporation de polymères est une idée déjà ancienne puisque les premières planches expérimentales en France ont été réalisées dans les années 1963. Comme très souvent en technique routière, l'usage et l'art précèdent la connaissance scientifique. De nombreuses recherches effectuées depuis, tant au LCPC que dans des laboratoires étrangers, ont permis de préciser les performances à atteindre et d'identifier les moyens d'y parvenir par l'élaboration de formules plus adaptées aux divers usages et l'explication des déboires constatés lors de certaines applications.

La Société Viafrance dans le cadre des ses actions de Recherche et Développement a décidé de confier au LCPC l'initiation de son futur ingénieur aux techniques d'identification et d'appréciation des liants et à la compréhension des mécanismes de formation de la micromorphologie des bitumes polymères. Une convention CIFRE a permis de financer le travail de thèse d'Anne Dony. Monsieur le Professeur Audebert de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris (ESPCI) a suivi ce travail.

Durant les trois années du contrat, Mme Dony a passé plus de deux ans à quasi plein temps au LCPC, puis elle a partagé son temps également avec le laboratoire de l'entreprise pour la mise en pratique de ses nouvelles connaissances, avant la soutenance de son travail en novembre 1989 à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI.

Son travail a permis de mettre en évidence, dans le cas des bitumes polymères mélanges physiques de bitume et de SBS, la nécessité de connaître la micromorphologie du liant pour comprendre ses propriétés, la grande variabilité de cette micromorphologie avec la nature des composants, notamment du bitume, et avec les conditions de préparation, et le fait que cette micromorphologie peut varier dans le temps. Ces résultats importants doivent être pris en compte dans la définition des procédures d'essai sur les bitumes polymères, et soulèvent la question de savoir quelle micromorphologie s'établit dans le liant dans la chaussée.

INTRODUCTION

Connu depuis la plus Haute Antiquité, le bitume a toujours été utilisé pour ses qualités d'adhésivité, d'imperméabilité, d'élasticité : matière première pour la confection de coupes ou statuettes, ciment dans la construction de bâtiments, mastic pour lutter contre les infiltrations d'eau... Mais ce n'est qu'au XIXe siècle qu'apparurent les premiers trottoirs asphaltés de Paris et en 1925 commence l'emploi des produits bitumineux sur les routes françaises [1].

Actuellement, les bitumes sont surtout utilisés pour les revêtements routiers ou autoroutiers, pistes d'aéroports, terrains de sport, toitures d'étanchéité ... et leur consommation non négligeable s'élève, en France, à environ 2,5 millions de tonnes par an [2].

Longtemps considéré comme un résidu, le bitume est cependant devenu peu à peu un produit plus technique faisant même l'objet de nombreuses recherches. Cet intérêt technique est lié, d'une part au développement de laboratoires, que ce soit au sein des entreprises, des compagnies pétrolières ou encore de l'administration, qui ont permis de distinguer les liants en fonction de leur application, d'autre part à l'accroissement du trafic et l'augmentation des sollicitations des revêtements : les bitumes proposés ne suffisaient pas pour répondre aux exigences et des produits plus performants étaient nécessaires.

Le développement des macromolécules, dans les années 60, a incité les chercheurs à introduire des polymères dans les bitumes. Depuis une vingtaine d'années, nombre de chaussées ont été recouvertes en "liant modifié* par des polymères" avant même qu'on comprenne le mécanisme de la modification. Parallèlement, cependant, les recherches menées en laboratoires ont été nombreuses et souvent fructueuses, mettant notamment en évidence l'intérêt de l'adjonction des polymères dans les bitumes, que ce soit par des essais classiques ou spécifiques (augmentation de l'intervalle des températures d'utilisation, de la durée de vie de la chaussée, de la souplesse du revêtement ...). Malgré ces études, des déboires inexplicables ont été constatés sur certains chantiers, liés au caractère semi-empirique des connaissances actuelles. Il semble indispensable désormais, pour élaborer des formules mieux adaptées, techniquement plus performantes et économiquement moins coûteuses, de maîtriser totalement tous les paramètres de fabrication d'un liant modifié* par des polymères et de préciser les relations entre la composition du bitume de base, la micromorphologie et les propriétés physico-mécaniques du liant modifié.

* : Les astérisques renvoient au lexique en fin de document

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'influence de la nature du bitume dans des mélanges physiques de bitumes-polymères, notamment préciser l'incidence de sa composition sur les propriétés classiques et spécifiques des liants ; les autres paramètres de l'étude sont fixes et maîtrisés (nature et taux de polymère, méthode de fabrication, conditionnement des échantillons ...) et ils sont choisis en fonction de l'application visée (les revêtements routiers).

Cinq parties essentielles composent ce mémoire. Après avoir fait le point des connaissances actuelles, nous avons étudié les bitumes de base, spécialement proposés pour l'élaboration de bitumes-polymères ; nous les avons comparés aux bitumes routiers habituels mais aussi entre eux afin de déterminer les facteurs qui les différencient. Une partie importante du travail est consacrée à l'étude, juste après fabrication, des propriétés classiques, mécaniques et micromorphologiques des liants modifiés, élaborés au laboratoire par mélange physique, par ajout d'un copolymère séquencé styrène/butadiène/styrène (SBS) ; ce polymère, choisi à cause de son utilisation très fréquente dans les liants modifiés routiers, est une constante de l'étude. Nous avons, en particulier, effectué une caractérisation précise des phases bitumes extraites des liants modifiés.

Cependant, la fabrication du liant n'est qu'une première étape de la mise en oeuvre des enrobés ; il subit, entre son élaboration et sa mise en place finale, une histoire thermique plus ou moins complexe dont il nous a semblé indispensable d'étudier l'incidence. Cette étude est menée en trois parties, à partir des mêmes produits et conditions opératoires que précédemment, par le biais d'essais mécaniques et d'observations microscopiques : tout d'abord sur les liants eux-mêmes, puis sur les mastics*, enfin sur les enrobés*, forme sous laquelle ces liants apparaissent dans la chaussée. Pour ce faire, une méthodologie précise d'étude a été élaborée, qui nous conduit à des résultats intéressants sur les liants et les mastics et permet de proposer une approche directe du comportement des enrobés à base de liants modifiés.

PREMIERE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

LE BITUME

I - FABRICATION ET CLASSIFICATION

Les bitumes routiers sont obtenus à partir du résidu, après distillation atmosphérique, du pétrole brut et par combinaisons diverses de procédés et de produits de base selon les bruts et l'utilisation des produits bitumineux. Le schéma ci-dessous [3] résume la fabrication des différents types de bitumes.

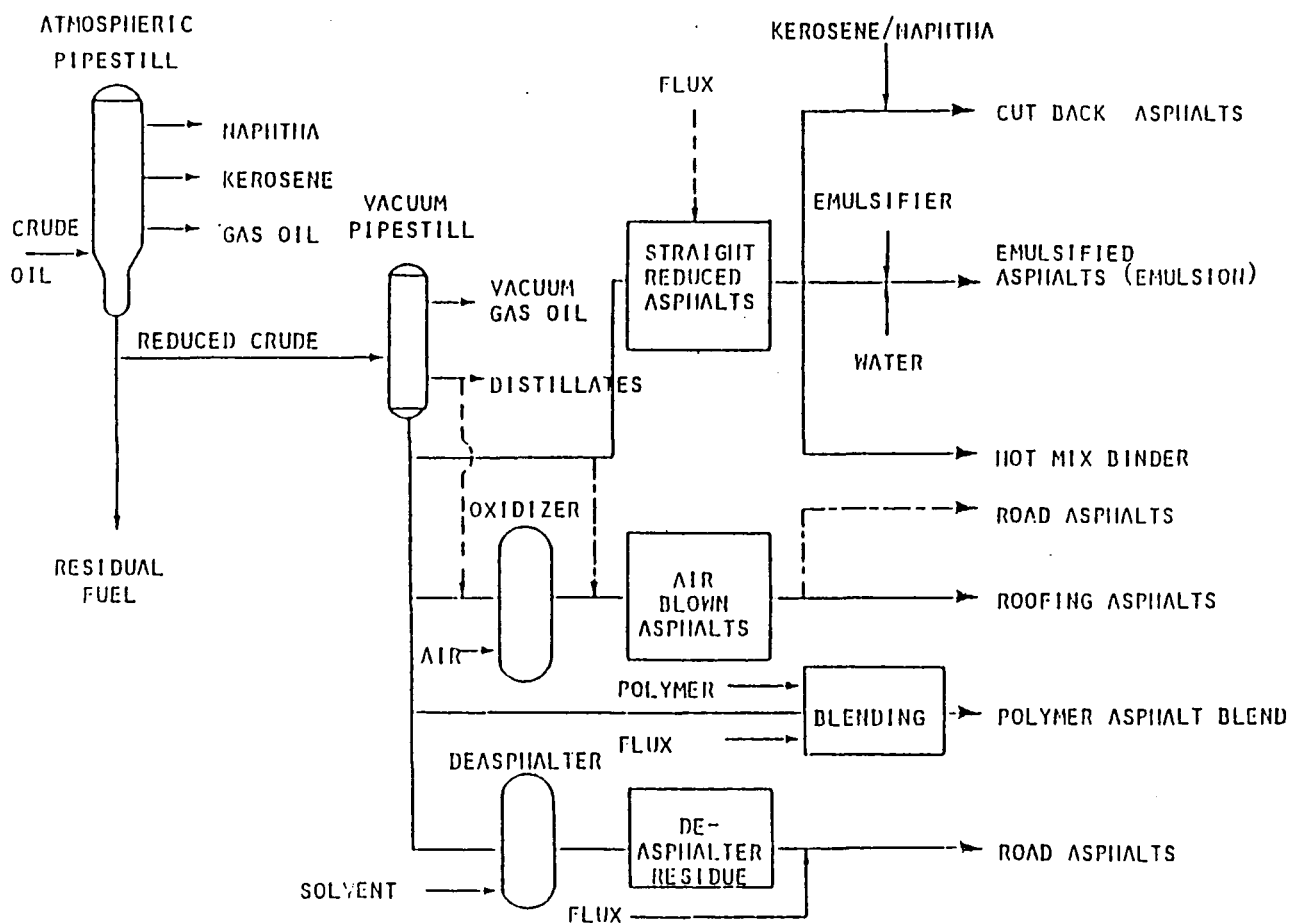


Figure B1 : Schéma de fabrication des bitumes [3]

Les bitumes de distillation directe (straight reduced asphalts) permettent de faire des enrobés * à chaud (hot mix binder), des émulsions par ajout d'eau et d'émulsifiant ou des cut back par ajout de kérosène. Plus ou moins fluxés, ils peuvent également conduire, par ajout de polymère, à des liants modifiés *. Les bitumes soufflés (blown asphalts) de haute viscosité sont obtenus par oxydation et utilisés en étanchéité. Enfin, les procédés de "désasphaltage" et "fluxage" conduisent à des bitumes plus ou moins riches en aromatiques, à usage routier.

Des essais technologiques simples et notamment la détermination de la consistance (essai de pénétration *) permettent de les classer en différentes catégories ou grades : 180/220 ; 80/100 ; 60/70 ; 40/50 et 20/30. Actuellement, une nouvelle classification est appliquée faisant intervenir non plus seulement des pénétrations mais aussi des fourchettes de températures de ramollissement bille-anneau *.

Classe de bitume	20/30	40/50	60/70	80/100	180/220
Pénétrabilité à 25°C(1/10 mm)	20 à 30	35 à 50	50 à 70	70 à 100	180 à 220
Température de ramollissement bille-anneau (°C)	52 à 65	50 à 56	45 à 31	42 à 48	34 à 43

II - STRUCTURE DES BITUMES

Le bitume est un composé hydrocarboné de constitution particulièrement complexe. Les méthodes classiques d'analyse chimique mettent en évidence ses constituants essentiels, carbone (79 à 88 %) et hydrogène (7 à 13 %) et permettent de déceler la présence de faibles quantités d'oxygène (de 2 à 8 %), d'azote (jusqu'à 3 %) et de soufre (jusqu'à 8 %) ainsi que des traces de métaux (Fe, Ni, Va, Ca, Ti, Mg, Na, Co, Cu, Sn, Zn) [1].

De nombreuses études ont été faites pour caractériser différents groupements dans le bitume. BRULE en a dressé une liste non exhaustive [4] et notamment signale des méthodes chromatographiques (GAESTEL [5], CORBETT [6], BESTOUGEFF [7], SUATONI [8], REICHERT et GRANT [9], SUZUKI [10], BRULE [11]) ainsi que des techniques spectroscopiques infra-rouge et RMN du ^{13}C et ^1H .

Le bitume peut alors être séparé en de nombreuses fractions et beaucoup de schémas faisant intervenir la combinaison de différentes techniques ont souvent été proposés. Mais en fait, quatre familles principales ont été surtout retenues : une suspension de micelles d'ASPHALTENES peptisées par des RESINES dans un milieu d'huiles SATUREES et AROMATIQUES.

Les asphaltènes représentent la fraction insoluble du bitume dans les alcanes de bas poids moléculaire (pentane, hexane, heptane...) et les résines et huiles (appelées MALTENES) en sont la fraction soluble. Il faut noter cependant que la séparation des asphaltènes et des maltènes d'un bitume est arbitraire et dépend de la nature et de la quantité de solvant utilisé, de la température et du temps d'extraction, tous détails opératoires qu'il est indispensable de préciser lors de la publication de résultats pour pouvoir les exploiter.

II.1. COMPOSITION DES MALTENES

Ils représentent 70 à 100 % du bitume et ont une masse moléculaire d'environ 300 à 1500.

La séparation par chromatographie permet de différencier les huiles des résines [12] :

- Les huiles représentent 40 à 60 % du bitume. Elles sont essentiellement composées de carbone et d'hydrogène. Elles sont, soit à caractère paraffino-naphténique (saturées) mais peuvent évoluer pour aboutir à des structures plus complexes de type isoparaffinique et naphténique. On en trouve également qui présentent un caractère aromatique avec des structures mono, di ou polyaromatiques.

- Les résines sont caractérisées par de nombreuses ramifications dont le degré dépend de la proportion et de la nature des éléments structuraux. SERGIENKO [13] a montré que ceux-ci étaient des systèmes condensés constitués de cycles aromatiques, naphténiques et hétérocycliques, reliés entre eux par des ponts aliphatiques relativement courts et contenant à l'intérieur des cycles, un ou plusieurs produits de substitution aliphatiques, voire même des hétéroatomes tels que S, N ou O.

GARDNER, HARTMANN et JONES ont proposé une structure possible pour les maltènes [14] présentée en Annexe B1.

II.2. COMPOSITION DES ASPHALTENES [12]

Ils peuvent représenter jusqu'à 30 % du bitume et leur masse moléculaire, variable suivant l'origine et le mode de fabrication du bitume, est de 10^3 à 10^4 selon WITHERSPOON et WINNIFORD [15].

BESTOUGEFF et MOUTON [16] ont interprété la structure des asphaltènes par analogie avec la formation des polymères grâce à la notion élargie de "monomères" structuraux ou pseudo-monomères. Les asphaltènes peuvent être considérés comme des agglomérats polymoléculaires provenant de la polycondensation d'un assez grand nombre de pseudo-monomères différenciés par les éléments structuraux (squelette carbone, emplacement des hétéroatomes ou des fonctions) et par la nature des hétéroatomes et fonctions présentes (-O-; -S-; =N-; -COOH; -COO-).

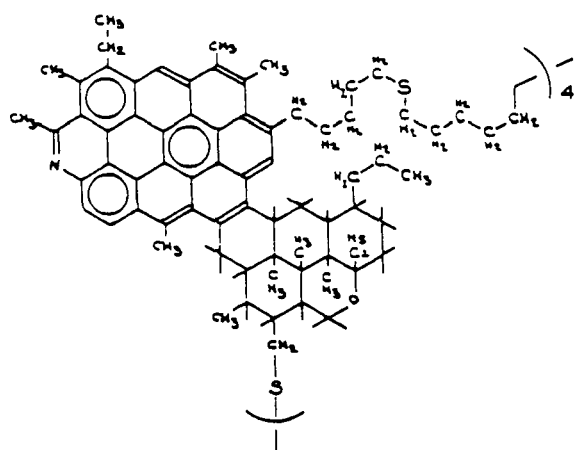
Les éléments de base des asphaltènes sont des cycles aromatiques substitués en grande partie (50 à 70 %) par des alkyles et radicaux naphthéniques, des cycles saturés, des chaînes ainsi qu'un assez grand nombre d'hétéroatomes pouvant constituer des hétérocycles ou groupes fonctionnels.

Le passage des résines aux asphaltènes se caractérise en fait par une augmentation de composés aromatiques et notamment du nombre de cycles condensés.

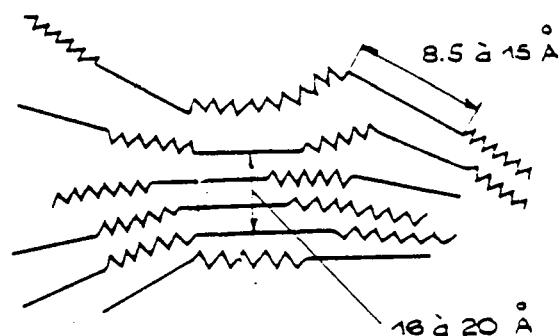
Cette structure des asphaltènes a pu par ailleurs être précisée par les travaux de YEN qui proposa en 1967 la macrostructure suivante [17] [18] présentée sur la figure B2.

Outre ces études effectuées sur les familles génériques constituant le bitume, des recherches ont été faites pour préciser la structure même du bitume.

Formule hypothétique d'un feuillet d'asphaltènes



Structure de la micelle



Macrostructure des asphaltènes

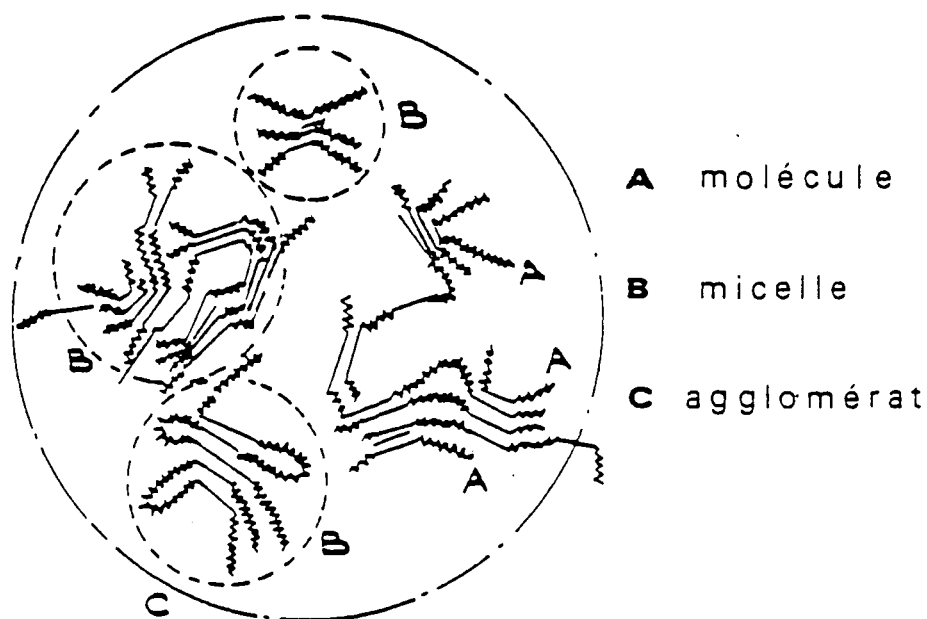


Figure B2 : Structure des asphaltènes selon YEN

Les feuillets peuvent s'empiler pour former des micelles dont la réunion conduit à des agglomérats.

II.3. STRUCTURE COLLOIDALE DU BITUME

a. Généralités

Le bitume est caractérisé par la coexistence dans un milieu quasi homogène d'entités chimiques à priori incompatibles (non miscibles). Dans les bitumes routiers, les asphaltènes ne sont pas "solubles", au sens thermodynamique du terme, dans les huiles mais la présence de résines dont la masse moléculaire et surtout la structure chimique sont intermédiaires entre celles des huiles et des asphaltènes permet d'entourer ces derniers d'une enveloppe protectrice qui les conduit à rester en suspension dans la phase malténique. Les asphaltènes sont dits "peptisés" par les résines [19].

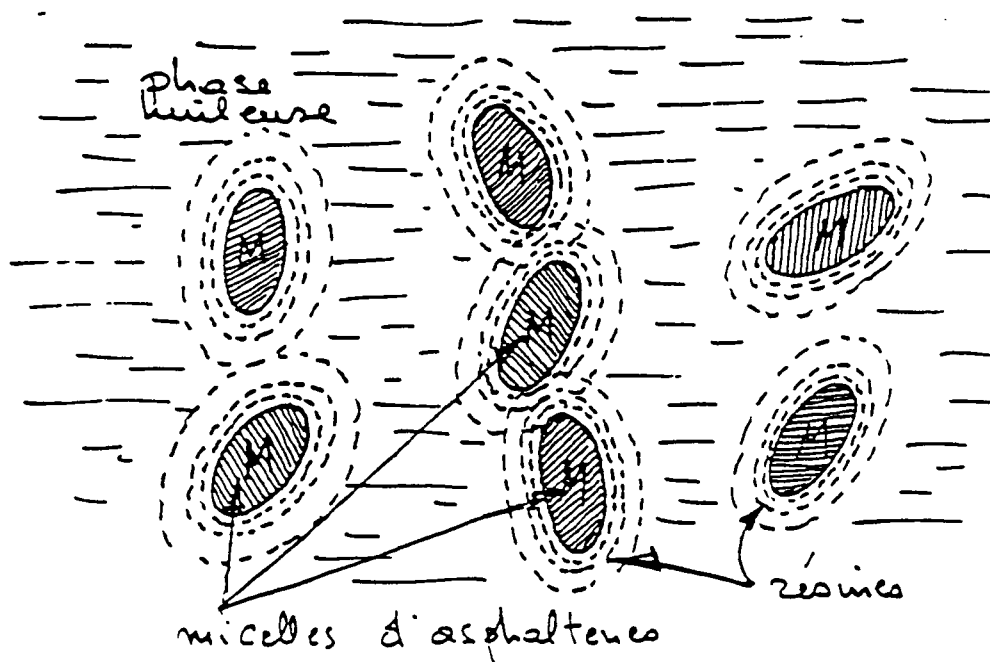


Figure B3 : Représentation schématique de la structure colloïdale d'un bitume routier

b. Etats structuraux du bitume

Selon la composition chimique et les concentrations respectives des constituants du bitume, son équilibre colloïdal va être plus ou moins déplacé et donc va conférer au bitume des comportements rhéologiques différents selon la température.

On peut dire que l'on distingue trois types fondamentaux de structure que KOLBANOVSKAJA [20] n'a classé qu'en fonction de la teneur relative des divers constituants (asphaltènes, résines et huiles) tandis que DRON, BESTOUGEFF ET VOINOVITCH [21] prennent en compte en plus les températures de transition entre les divers états.

Structure I "GEL" : caractérisée par l'agglomération de micelles d'asphaltènes formant ainsi un réseau continu dans un milieu dispersant faiblement structuré par les résines. Les bitumes à structure "GEL" sont riches en asphaltènes et ont une phase maltène pauvre en hydrocarbures aromatiques. Ils ont un comportement ELASTIQUE

Structure II "SOL" : caractérisée par la peptisation totale des micelles d'asphaltènes, par les résines. On obtient ainsi une solution diluée et bien stabilisée d'asphaltènes dans un milieu dispersant fortement structuré par les résines. Ceci se rencontre dans les bitumes à phase maltène riche en aromatiques.
Ces bitumes ont un comportement VISQUEUX (newtonien).

Structure III "SOL-GEL" : caractérisée par des agrégats de micelles d'asphaltènes baignant dans un milieu dispersant structuré par les résines et intermédiaire entre I et II.
Les majorité des bitumes routiers ont cette structure.
Ils ont un comportement VISCOELASTIQUE

c. Facteurs influant sur la stabilité colloïdale

L'état d'équilibre des bitumes, gouverné par la composition chimique de ses constituants, détermine non seulement son comportement rhéologique mais aussi ses variations de comportement avec la température. Il résulte donc d'un équilibre physico-chimique entre les divers constituants [12].

GAESTEL [5] a défini cet état par un indice d'INSTABILITE COLLOIDALE I_c à partir de trois constituants :

$$I_c = \frac{\text{Asphaltènes + flocculant}}{\text{peptisant}}$$

Avec flocculant = huiles saturées

peptisant = huiles aromatiques + résines

Plus I_c est grand, plus le bitume est "GEL" et plus sa structure est instable.

On peut par ailleurs emprunter à BRION [12] une liste des facteurs influençant les propriétés colloïdales du bitume :

- la nature du milieu dispersif : présence de composés polaires et tensio-actifs dans les résines, degré d'aromaticité (rapport carbone/hydrogène) dans les maltènes et asphaltènes (BARTH [22]) ; on peut soit définir le pouvoir dispersant du milieu (par une méthode de centrifugation) soit définir la possibilité de dispersion des asphaltènes (par une méthode sédimentométrique) ;
- les interactions entre particules dispersées (forces attractives et répulsives) ;
- le facteur de stabilité

$$\Phi = \frac{\text{concentration asphaltène surnageant}}{\text{concentration asphaltène précipité}}$$

Outre ces facteurs, d'autres agents extérieurs peuvent favoriser un état par rapport à un autre :

- le soufflage augmente la teneur en asphaltènes d'un bitume, privilégiant ainsi une structure GEL par rapport à SOL ;
- le vieillissement entraîne une évaporation des huiles (minime) et par oxydation conduit à la transformation d'huiles en résines et de résines en asphaltènes, favorisant ainsi la structure GEL/SOL.

III - CONCLUSION

Ce corps viscoélastique qu'est le bitume peut présenter, comme il vient d'être expliqué, des structures diverses et variées. Il n'existe pas un bitume mais des bitumes. Cependant, en application routière, les qualités exigées actuellement dépassent souvent les limites possibles de tous les bitumes purs, compte tenu des contraintes auxquelles ils sont soumis. Des additifs ont alors été utilisés pour améliorer leurs propriétés d'usage et notamment des polymères.

CHAPITRE II

LES POLYMERES UTILISES COMME AGENTS MODIFIANTS

I - GENERALITES

La Chimie Macromoléculaire présente une large gamme de produits et le choix peut sembler facile pour modifier un bitume par un polymère. Cependant, un minimum d'affinité entre les constituants est nécessaire pour éviter une forte hétérogénéité du mélange qui serait préjudiciable à l'obtention de bonnes propriétés tant mécaniques que physiques. La liste des agents modifiants utilisables est alors considérablement réduite. BRULE [19] en a dressé une liste avec leurs propriétés essentielles.

I.1. LES THERMODURCISSABLES

Deux seulement des quatre grandes familles industrielles de résines thermodurcissables sont utilisées pour les liants modifiés : les polyuréthannes et les résines époxy. Rappelons que ces polymères forment des réseaux tridimensionnels et sont obtenus par polyaddition d'une base et d'un durcisseur.

I.2. LES THERMOPLASTIQUES

Parmi les thermoplastiques utilisables, on peut distinguer les homopolymères des copolymères.

a. Les homopolymères

- les polysulfures ou thioplastes : ils possèdent des propriétés d'élasticité caoutchoutique intéressantes, sont insensibles à l'eau, résistent aux huiles et essences, à l'oxygène et la lumière solaire (donc au vieillissement naturel) mais ont des propriétés mécaniques moins bonnes que celles du caoutchouc naturel.
- les polypropylènes atactiques : ils sont intéressants parce que disponibles à faible coût en tant que sous produits des polypropylènes isotactiques mais leurs propriétés mécaniques, leur compatibilité avec les bitumes et leur résistance à froid sont très médiocres.
- les polyisoprènes, les polybutènes et les polyisobutènes : ils ont des propriétés mécaniques comparables à celles du caoutchouc naturel.

b. Les copolymères

Obtenus par association de motifs structuraux différents, les copolymères peuvent être très diversifiés selon la nature des comonomères mais aussi du type d'association permettant d'obtenir des copolymères statistiques, alternés, séquencés ou greffés

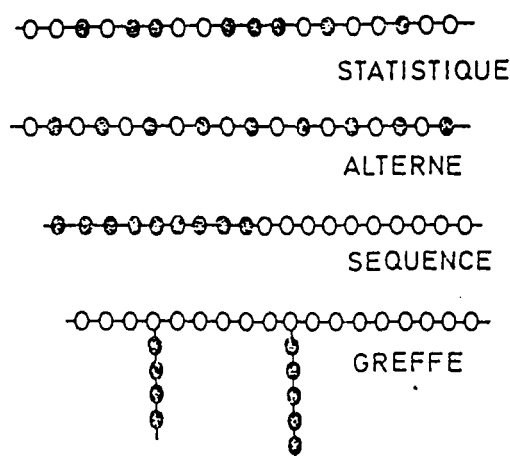


Figure B4 : Représentation schématique des différents types de copolymères [23]

Alors que les deux premiers sont, à l'instar des homopolymères, des systèmes homogènes à l'échelle de la chaîne macromoléculaire, les deux derniers, en revanche, sont des matériaux composés de phases de nature chimique différente. Ils auront alors des propriétés physico-mécaniques profondément différentes. Ainsi par exemple, les deux premiers n'auront qu'une température de transition vitreuse, T_g , alors que les séquencés et les greffés en auront 2 (spécifiques de chaque séquence), ce qui permet de combiner, dans un même matériau, les caractéristiques intrinsèques de toute une série de polymères différents.

Deux types de copolymères sont principalement utilisés en association avec des bitumes:

- les EVA ou copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle : compatibles avec les bitumes, ils sont fréquemment utilisés pour la fabrication de liants modifiés. Selon leur teneur en acétate de vinyle (de quelques % à 50 % et plus), ils auront des caractéristiques proches du polyéthylène bd (basse densité) ou des élastomères. Leur structure moléculaire est représentée ci-dessous

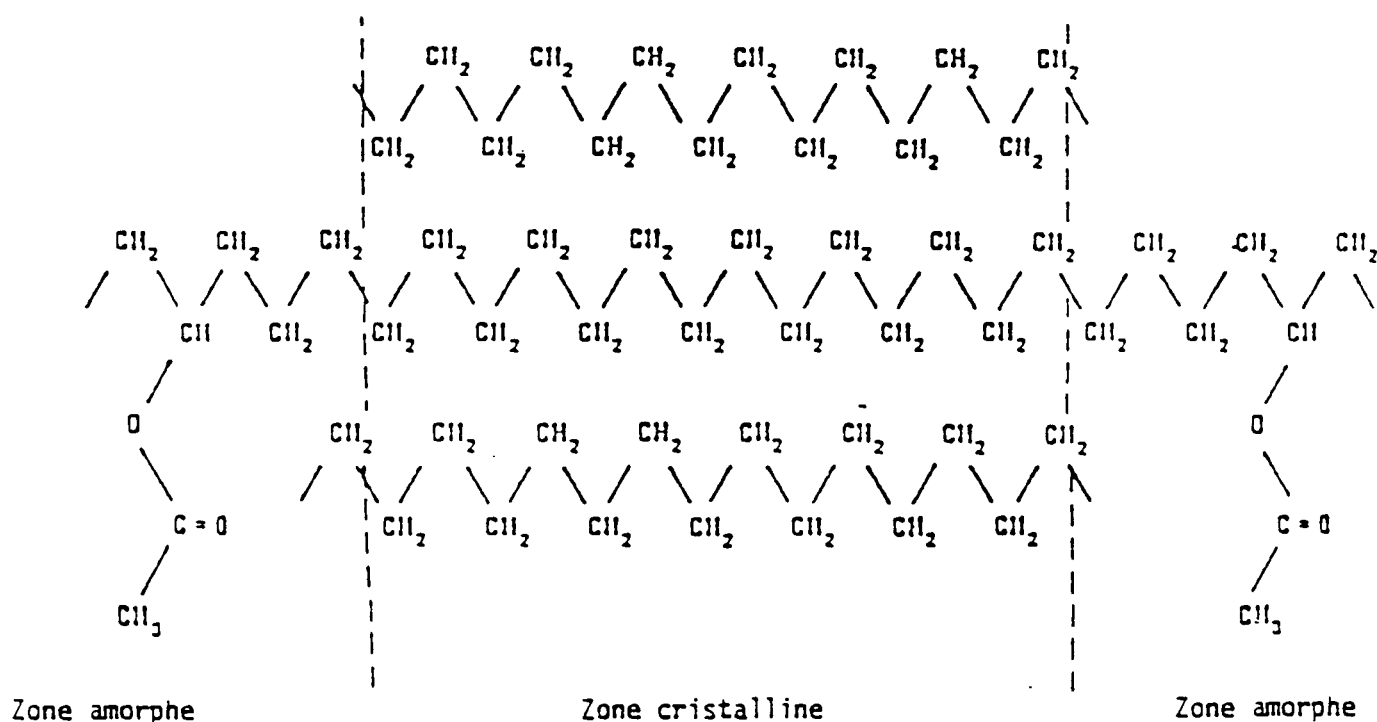


Figure B5 : Structure moléculaire des EVA

Les propriétés essentielles sont leur résistance à la craquelure en flexion, leur stabilité thermique, leur coût raisonnable.

L'augmentation du degré de cristallinité entraîne un accroissement du module de rigidité, des températures de ramollissement et de fusion et une diminution de la température de fragilité.

- Les SBS ou copolymères styrène/butadiène/styrène : cette famille de polymères est la plus utilisée comme agent modifiant dans les bitumes. Ses caractéristiques sont développées dans le paragraphe suivant.

Enfin les terpolymères éthylène-propylène diène appelés plus couramment EPDM sont également utilisés, le diène étant greffé sur la chaîne principale éthylène-propylène. Ils présentent de bonnes résistances à l'oxygène, l'ozone, la chaleur, la lumière ainsi que de bonnes propriétés mécaniques en résilience élastique et flexibilité à froid.

II - LES COPOLYMERES BUTADIENE/STYRENE

Depuis leur commercialisation en 1965, ces élastomères thermoplastiques ont connu un grand essor de par leur structure et leurs propriétés tout à fait originales et intéressantes (cf.II.2) qui leur ont permis d'avoir de nombreuses applications : chaussures (67 %), adhésifs (9 %), modification de bitumes (14 %) et de plastiques (6 %) ... [24] (1986).

II.1. SYNTHÈSE

Les copolymères triséquencés styréniques sont essentiellement obtenus par voie anionique.

a. Les linéaires : deux méthodes sont données en exemple [25]

- Addition du monomère styrène après polymérisation complète du butadiène sur un copolymère biséquencé "vivant" en présence de Butyl-Lithium comme amorceur dans le cyclohexane ;
- couplage de copolymères biséquencés "vivants" en présence de 1,2 dibromoéthane.

b. Les étoilés peuvent être obtenus par désactivation d'un copolymère monofonctionnel sur l'agent de couplage SiCl_4 , BuLi étant l'amorceur et le cyclohexane le solvant [26].

II.2. STRUCTURE ET PROPRIETES

La (ou les) chaîne(s) médiane(s) est(sont) polydiène et les chaînes terminales sont polystyrène. Constitués ainsi de blocs de polymères incompatibles (le polystyrène thermoplastique et le polybutadiène caoutchoutique), les SBS possèdent à température ordinaire des caractéristiques élastiques comparables à celles des caoutchoucs vulcanisés, à savoir bas module, allongement à la rupture élevé, résilience, faible rémanence (pour une teneur donnée en PB) [27].

Ce comportement est explicable par la présence de domaines de polystyrène répartis régulièrement et qui, en reliant les séquences élastiques, jouent le rôle d'une réticulation (même rôle que le soufre dans le caoutchouc vulcanisé), réticulation non pas chimique mais physique et donc sensible à la température.

En effet, ce système de deux phases à température ambiante (le polybutadiène a une $T_g = -90^\circ\text{C}$ et le polystyrène a une T_g d'environ 100°C) devient homogène au-dessus de 90°C lorsque l'agitation thermique des macromolécules détruit la cohésion des microdomaines de polystyrène [28].

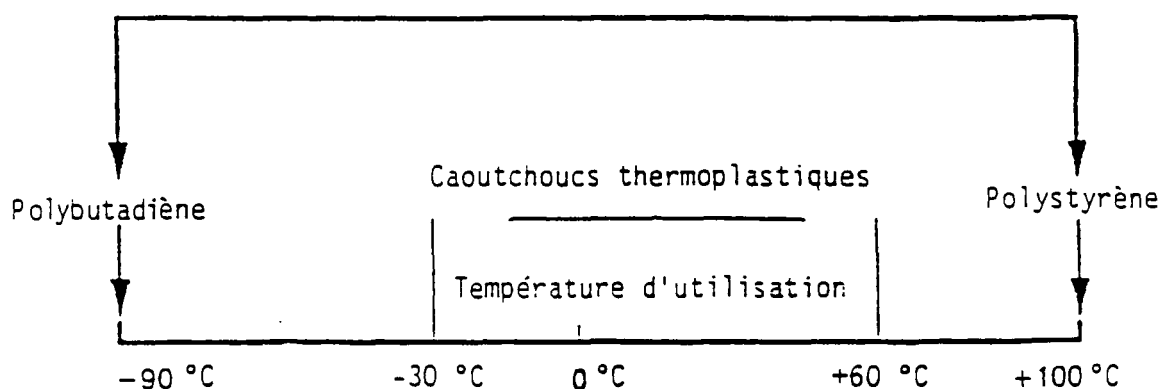


Figure B6 : Températures de transition vitreuse de copolymère S.B.S.

Remarque : pour un SBR (copolymère statistique styrène/butadiène), on n'obtient qu'un point de T_g : -40°C cf I.b).

Ainsi, au fur et à mesure que la température s'élève, les domaines se dispersent progressivement ; en se ramollissant, les blocs terminaux ne sont plus fixés à un domaine. Le SBS se comporte comme un corps plastique.

Ce phénomène de "comportement plastique à haute température" et "élastique à plus basse température" est donc totalement réversible.

Les meilleures caractéristiques mécaniques sont obtenues, à température ordinaire, avec des copolymères de même composition globale mais dont la structure est en étoile avec 3 à 4 séquences de polystyrène.

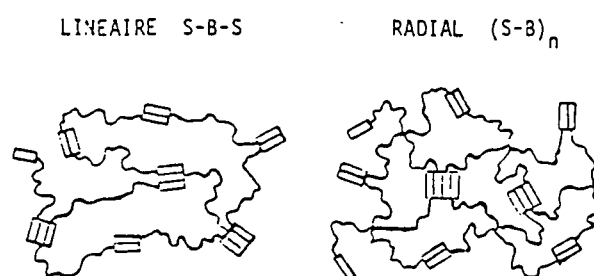


Figure B7 : Représentation schématique des structures linéaire et en étoile des SBS [27]

Le comportement de ces polymères est déterminé à la fois par la structure moléculaire, le poids moléculaire, les taux de styrène et de diène.

CHAPITRE III

MODIFICATION DES BITUMES

PAR L'INCORPORATION DE POLYMERES

I - OBJECTIF DE LA MODIFICATION : NOTION DE "LIANT IDEAL"

Les performances imposées aux liants routiers par les contraintes de trafic actuel conduisent à dresser le portrait robot d'un "liant idéal" : il doit avoir une susceptibilité thermique très faible dans toute la plage des températures d'utilisation (-30°C + 60°C) mais très forte aux températures de mise en oeuvre (130 à 170°C). Sa susceptibilité aux temps de charge doit être faible alors que sa résistance à la déformation permanente, à la rupture et à la fatigue doit être forte. Parallèlement, il faut au moins maintenir les bonnes propriétés d'adhésivité des liants traditionnels. Enfin la résistance au vieillissement doit être forte aussi bien à la mise en oeuvre que sur la route.

Cependant, toutes ces qualités ne peuvent pas être trouvées sur un bitume pur et c'est pourquoi on utilise et met au point des liants "modifiés"* [19].

II - ASPECTS THEORIQUES DE LA MODIFICATION

Bien que les premiers essais de modification des bitumes aient été essentiellement technologiques et qu'une part importante des connaissances actuelles soit empirique, des "bases théoriques" quant à la modification ont pu être dégagées, et ce, sous l'angle de la compatibilité et du mécanisme de la modification des propriétés [29].

II.1. NOTION DE COMPATIBILITE

Selon BRULE [19], c'est le premier problème auquel on se heurte dans la modification de bitumes par des polymères. Cette "compatibilité" est liée à la composition chimique et à l'équilibre de la structure colloïdale du bitume ainsi qu'à la nature et aux caractéristiques du polymère (cf.I et II).

On dit alors qu'un polymère est COMPATIBLE avec un bitume, au sens large du terme, à partir du moment où l'hétérogénéité du mélange ne peut être mise en évidence par un simple examen visuel, c'est-à-dire pas de modification visible de l'équilibre colloïdal du bitume (précipitation des asphaltènes ...).

Cependant, cette "compatibilité" n'implique rien quant à la micromorphologie du mélange, qui est très souvent biphasique à température ordinaire, mise en évidence par observation microscopique (optique ou électronique).

On définit alors trois zones (que l'on peut appeler aussi degré de compatibilité) par analogie avec les recherches effectuées sur les étanchéités [30].

1/ la miscibilité totale (mélange monophasique) : c'est le cas des mélanges à bitume fortement aromatique mais aux caractéristiques peu intéressantes car le polymère dissout ne peut conférer au liant la cohésion de son réseau.

2/ La compatibilité avec amélioration des caractéristiques d'usage : ce sont les mélanges recherchés.

3/ L'incompatibilité (mélange hétérogène visible à l'oeil nu) : le polymère est incapable de donner ses propriétés au mélange car les deux phases sont trop grossièrement dispersées.

Dans le cas des SBS, ces zones ont été délimitées en fonction de l'influence de l'aromaticité de la fraction malténique et de la teneur en asphaltènes du bitume (fig.B8).

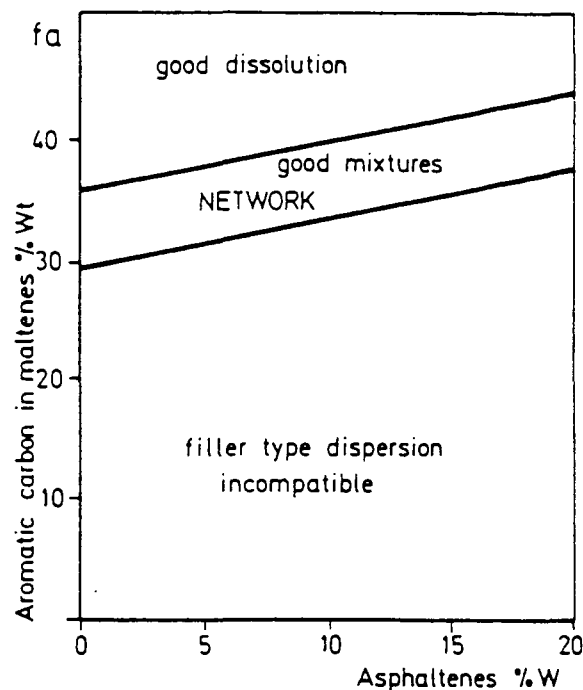


Figure B8 :Influence des caractéristiques du bitume sur la compatibilité [31]

Selon KRAUS [32], la vitesse de dispersion des élastomères dans les bitumes dépend, non seulement de ces deux facteurs (aromaticité et teneur en asphaltènes) mais aussi des caractéristiques du polymère (rapport butadiène/styrène ; masse moléculaire, structure chimique (linéaire ou ramifiée), granularité du polymère, présence d'huiles naphthéniques pour abaisser la viscosité).

Par ailleurs, BRION a montré sur une étude de mélanges à 10 % de SBS l'influence de la composition générique des phases bitume et polymère sur la compatibilité du mélange : elle s'améliore pour les liants dont le bitume de base a une composition générique voisine de celle de la phase polymère du mélange [33].

Une approche de ce phénomène de compatibilité peut se faire également par l'étude du paramètre de solubilité de Hildebrand δ . Cependant, pour les bitumes, qui ont une structure chimique complexe, δ n'est pas très bien connu.

ZENKE [34] a établi un tableau regroupant le paramètre δ de dix sept polymères ainsi que ceux des différentes fractions constituant un bitume. De cette étude ressort le fait que les polymères ayant un $\delta = 17,1 \pm 0,5 \text{ } 10^{-3} (\text{J.m}^{-3})^{0,5}$ donnent des mélanges stables

("homogènes") tandis que les polymères se situant hors de ces limites ne peuvent pas être dispersés ou ne le sont que par des artifices. Il semble, par ailleurs, que la composition chimique du bitume soit importante dans le comportement de solubilité des polymères car les δ des fractions diffèrent sensiblement :

$$\delta_{\text{saturés}} = 14,3 (10^{-3} (\text{J/m}^3)^{0,5})$$

$$\delta_{\text{aromatiques}} = 17,8$$

$$\delta_{\text{résines}} = 19,4 \text{ à } 20,1 \text{ (annexe B2)}$$

ZENKE [40] a par ailleurs classé les mélanges bitumes-polymères selon trois critères :

1/ la taille des particules :

- dispersion grossière (hétérogène)
- structure finement dispersée
- (quasi) - homogène

2/ la répartition des tailles des particules

- monodispersée
- polydispersée

3/ la forme des particules

- globulaire
- fibrillaire

II.2. MECANISME DE LA MODIFICATION

La modification des propriétés des bitumes par l'addition de polymère est souvent expliquée par le GONFLEMENT du polymère par les huiles du bitume.

En effet, si le polymère n'est pas soluble au sens moléculaire du terme (ce qui n'est pas nécessairement souhaitable), il est au moins gonflable par la fraction huileuse légère du bitume. Il se constitue alors deux phases :

- une phase de polymère gonflé
- une phase de bitume regroupant en fait les constituants du liant n'intervenant pas dans la solvation et donc plus riche en résines et en asphaltènes que le bitume de base.

Ceci permet une augmentation de la viscosité et le développement du caractère "GEL" du liant. Le polymère gonflé rend donc, même à faible teneur, le bitume plus élastique et plus résistant à l'écoulement.

L'augmentation progressive de la teneur en polymère conduit, au-delà d'une concentration critique, à des liants pour lesquels la phase polymère devient la phase continue. Cette transition s'accompagne d'une modification importante des propriétés physiques du système qui tendent alors vers celles du polymère. L'inversion est observée vers 8 à 10 % de polymère [19].

La figure ci-dessous schématise (selon le taux de polymère introduit) les deux mécanismes de la modification des propriétés des bitumes par incorporation de polymère thermoplastique [19] :

- pour une teneur inférieure à la concentration critique, le polymère P gonflé par les huiles (-) du bitume est dispersé dans une matrice bitume
- pour une teneur supérieure, le polymère gonflé constitue la matrice du système.

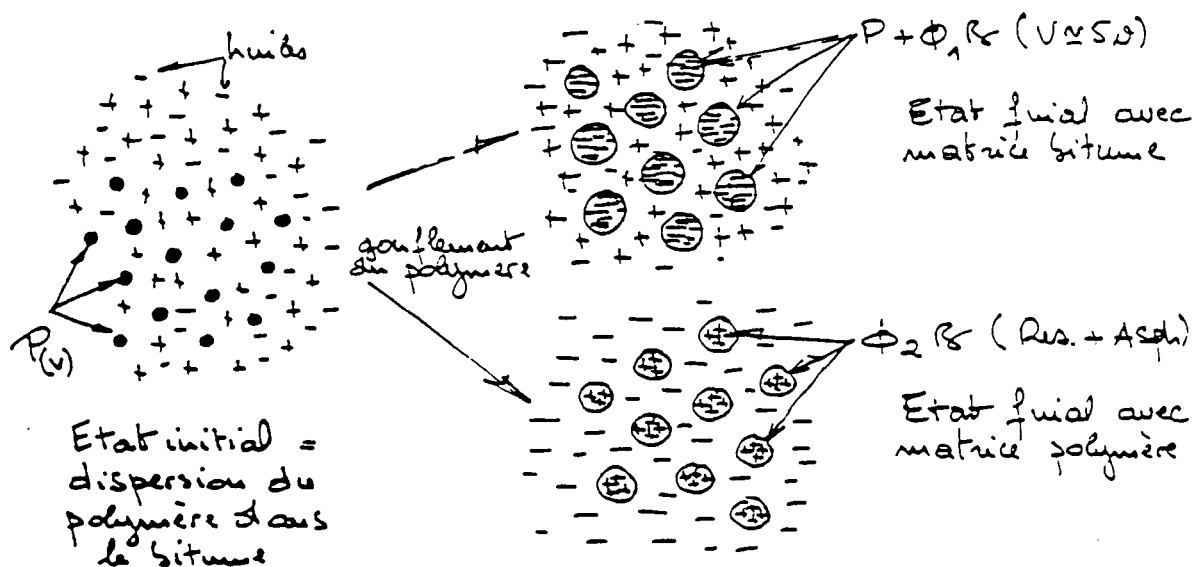


Figure B 9 : Mécanisme de modification des bitumes par incorporation de polymère

BRION [33] a, par ailleurs, fait une étude assez approfondie sur ce phénomène de gonflement par des tests de centrifugation lui permettant de déterminer un taux de gonflement *. Il a montré notamment sur l'étude de six mélanges de bitumes différents avec 10 % de SBS (à matrice polymère) que la composition générique du bitume était sans influence sur le taux de gonflement.

De même la composition du polymère semble jouer un rôle minime : selon BRION, le taux de gonflement varie légèrement et en sens inverse de la teneur en styrène du polymère mais est indépendante de sa masse moléculaire (étude de mélanges à 10 % de polymère SBS ou SBR).

Ce taux de gonflement suit une loi linéaire décroissante en fonction de la teneur en polymère comme nous le montre le schéma suivant.

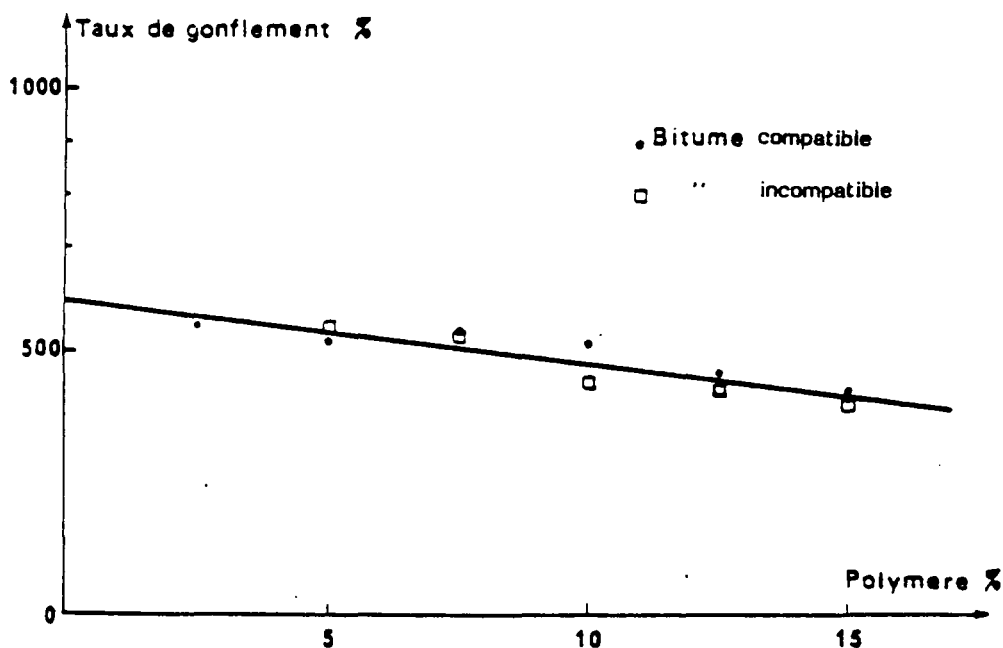


Figure B10 : Influence de la teneur en polymère sur le taux de gonflement [33]

Un autre facteur influant sur le phénomène de gonflement est le mode de préparation du mélange.

Selon BRION, le taux de gonflement varie légèrement avec la température d'élaboration, l'augmentation de cette dernière accroît par ailleurs la finesse de la microstructure et la polydispersité, allant même jusqu'à la dégradation du polymère [33].

De même, une étude sur les agitateurs immergés et les "agitateurs munis de rotors et stators dentelés" montre que ces derniers donnent de meilleurs résultats [35].

Enfin, BRION a suivi la cinétique de gonflement et a pu mettre en évidence que le taux maximal était obtenu au bout de 10 minutes de malaxage (turbine), l'étape de gonflement est suivie de la dispersion du polymère qui dépend de l'énergie mise en jeu (possibilité d'inversion de matrice).

Toutes ces remarques se retrouvent en partie dans le schéma établi par KRAUS [32] présenté figure B11.

Cependant, BRION n'interprète pas le gonflement en deux étapes mais en une seule sans envisager le gonflement du seul polystyrène mais celui du polymère complet.

Du schéma général B11, on peut extraire trois paramètres influant sur le taux de dispersion d'un copolymère [32].

- LA TAILLE DES PARTICULES : plus elles sont petites, plus la surface d'échange est importante et plus grande est la vitesse de diffusion du bitume dans les particules (Étapes 1 et 2)

- LE CISAILLEMENT : malgré le gonflement, les chaînes moléculaires deviennent d'autant plus mobiles (étapes 3 et 4) qu'elles ont été rompues.

- LA TEMPERATURE : la vitesse de diffusion du bitume dans les particules de polymère augmente avec la température et modifie le moment où le cisaillement devient efficace.

Une dernière remarque quant au taux de gonflement : BRION a montré qu'il était indépendant de la notion de compatibilité (fig. B10).

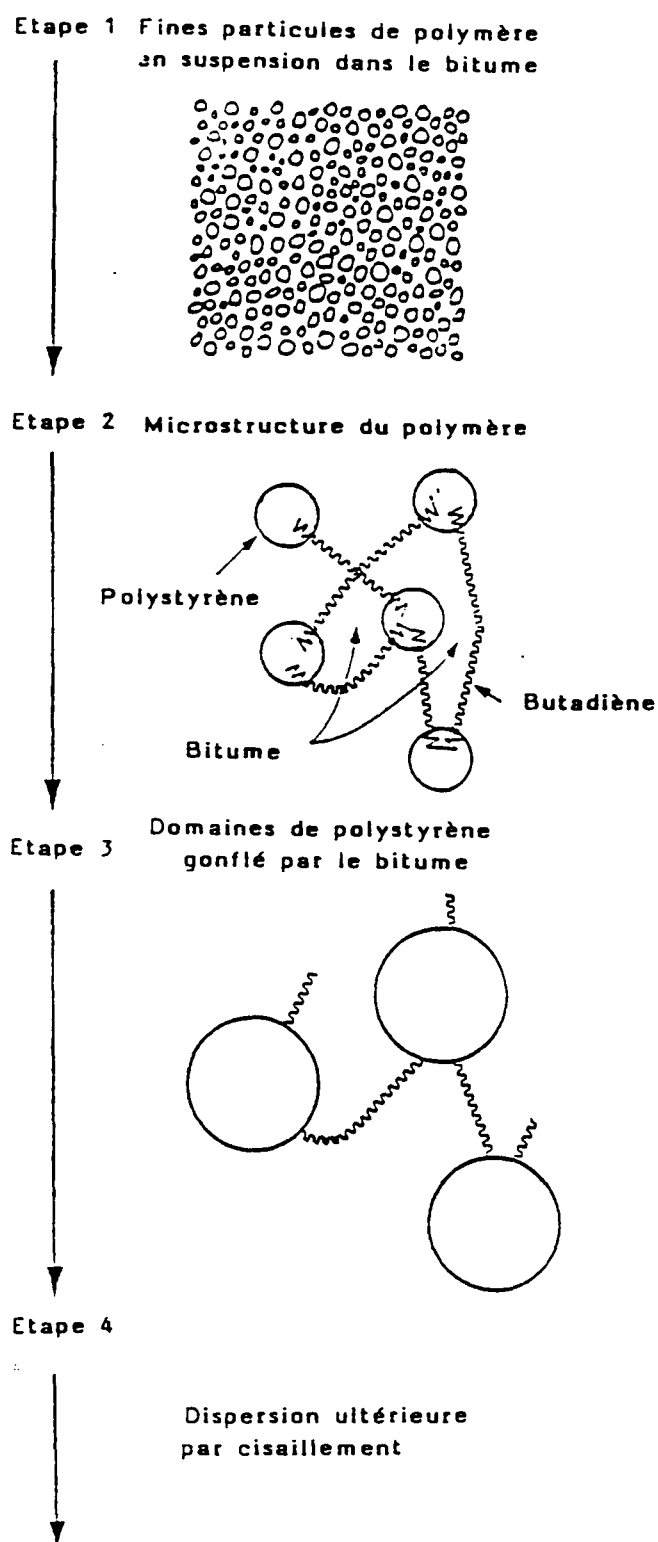


Figure B11 : Mécanisme de la dispersion d'un copolymère dans le bitume

III - ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES CONSTITUANTS DU MELANGE

Un liant modifié est caractérisé par les constituants entrant dans le système :

- la composition générique du bitume
 - la composition du polymère
 - les proportions relatives de polymère et de bitume
 - la composition des phases
- et le rapport des phases (phase polymère gonflé et phase bitume).

BRION a fait dans ce domaine une étude approfondie en utilisant d'une part la chromatographie sur couche mince (CCM) avec détection par ionisation de flamme (FID) et d'autre part la microscopie optique de fluorescence par réflexion [33].

Les représentations sur diagrammes lui ont permis de mettre en évidence que :

- Dans la majorité des cas il se forme un mélange biphasique, soit à matrice bitume, soit à matrice polymère selon le taux de polymère et les conditions technologiques de préparation (bitume + SBS, SBR ou EVA).
- Comme la littérature le laisse entendre, ce sont principalement les huiles aromatiques et saturées qui solvantent le polymère. Il y a un net enrichissement de la phase bitume en asphaltènes, par contre la teneur en résines reste constante.
- Il existe une relation entre la composition générique du bitume et sa compatibilité avec un type de polymère.
- La composition générique de la phase polymère est indépendante de la nature du bitume.
- L'augmentation du taux de polymère entraîne une augmentation de la teneur en asphaltènes et une diminution de l'aromaticité de la phase bitume, mais en affecte peu en fait la composition générique.
- La phase bitume d'un mélange ne contient pas de polymère quand celui-ci est un SBS mais en contient s'il s'agit d'un EVA.
- La composition générique des phases est indépendante du mode de fabrication (par contre la microstructure en dépend II.2).

Par ailleurs KRAUS et ROLLMANN [32] ont montré l'importance de la composition générique du bitume de base sur la température de dissolution du polymère dans des mélanges à 5 % et 14 % de SBS étoile à 30 % de styrène : la teneur en asphaltènes du bitume influe ainsi que son aromaticité.

IV - PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES

Classiquement, elles sont caractérisées par des mesures de température de ramollissement bille-anneau (TBA), de température de fragilité FRAASS* (TF), de pénétration, de viscosité et des essais de traction. Les mesures de pénétration permettent la détermination d'un indice de pénétrabilité* qui chiffre la susceptibilité thermique des liants : plus il est élevé, plus la susceptibilité, c'est-à-dire la variation de consistance en fonction de la température, est faible.

KRAUS [36] a montré l'influence notable de la teneur en polymère sur la valeur de pénétration par l'étude d'un bitume de distillation directe avec différentes teneurs en SBS.

La diminution de la pénétration est un reflet direct des changements importants dans le comportement viscoélastique.

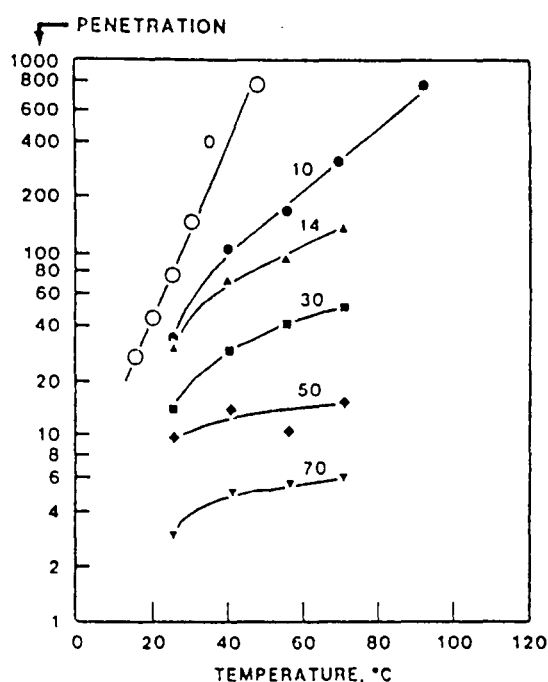


Figure B12 : Influence de la teneur en polymère sur la valeur de pénétration (les chiffres sur les courbes représentent le % en polymère)

KRAUS a également étudié l'influence de la teneur en polymère sur la température de ramollissement bille et anneau [36]. Celle-ci augmente rapidement avec l'addition d'un copolymère SBS 60/40 jusqu'à une concentration à partir de laquelle la phase polymère devient la phase continue. Après quoi, la pente devient plus faible (cf. schéma ci-dessous).

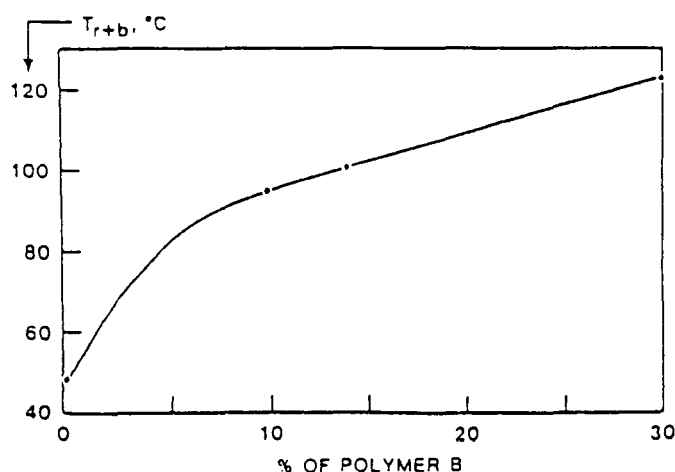


Figure B13 :Influence de la teneur en polymère sur le point de ramollissement

ZENKE a par ailleurs fait une synthèse bibliographique des différents résultats obtenus dans la littérature et est arrivé aux conclusions suivantes [37] :

Tout d'abord, en ce qui concerne la température de ramollissement bille et anneau, il remarque une variation notable entre celle du bitume de base et celle du mélange, qu'il attribue au décalage important entre la constitution d'un bitume et celle d'un polymère (par exemple, les masses moléculaires moyennes d'un bitume sont de 600 à 10 000 tandis que pour les polymères utilisés elles sont de l'ordre de 100 000). Ce point de ramollissement est un paramètre important. ZENKE a observé sur 130 valeurs de la littérature une augmentation de cette variation d'environ 2°C par 1 % de polymère ajouté. Cependant, il signale combien ce résultat est purement statistique et dépend en fait beaucoup de la consistance et composition du bitume de base, des caractéristiques propres du polymère (comme sa masse moléculaire, présence ou non de doubles liaisons, de groupes polaires) mais aussi du mode de préparation (température, temps d'agitation ...).

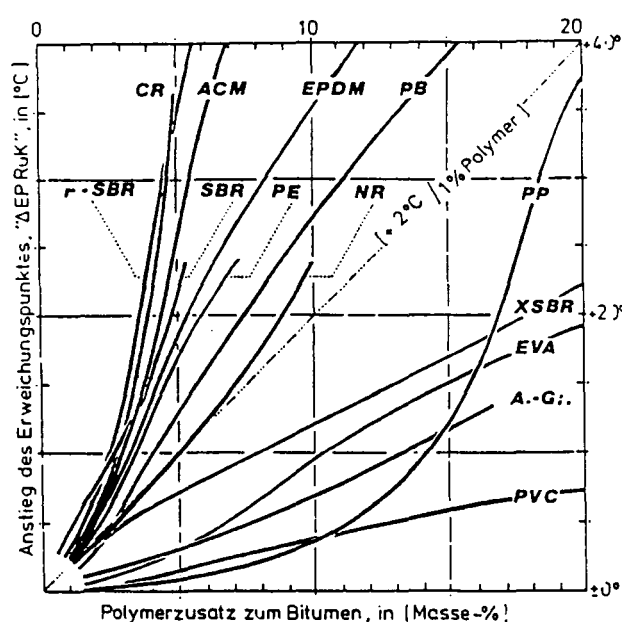


Figure B14 :Augmentation du point de ramollissement (RUK = TBA)
en fonction de la teneur en polymère

Par ailleurs ZENKE a établi une relation quasi linéaire entre la variation du point de ramollissement et la variation de l'indice de pénétrabilité par rapport au bitume d'origine, à partir de mélange à 5%.

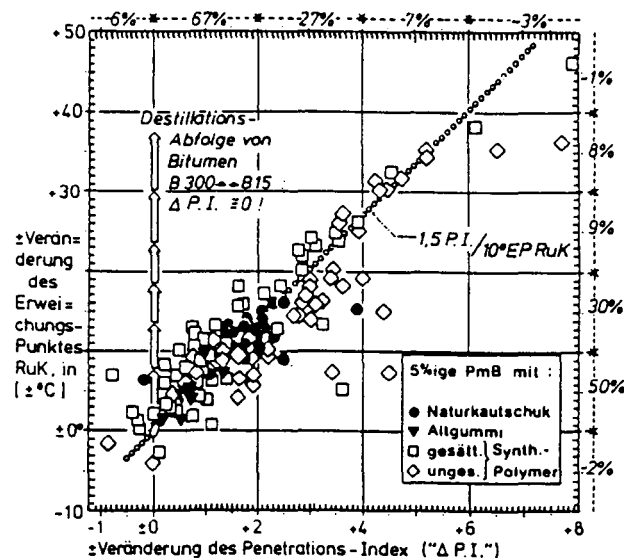


Figure B15 : Variation du point de ramollissement bille-anneau(RUK=TBA) et de l'indice de pénétrabilité

Parallèlement à l'étude du point de ramollissement, ZENKE s'est intéressé à la température de fragilité. Cependant, il émet beaucoup de réserves quant aux conclusions que l'on peut tirer à partir de ces mesures.

En effet, la fragilité à froid d'un liant peut être déterminée expérimentalement par la méthode FRAASS ou peut être obtenue par une valeur extrapolée sur le diagramme de HEUKELOM* correspondant alors à une pénétration de 1,25.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont parfois bien différents et ainsi ZENKE a observé sur 55 mélanges bitumes-polymères à 5 % les résultats suivants :

- pour 42 % des cas : il y a abaissement de -1 à -15°C du point de fragilité FRAASS (expérimental)
- pour 80 % des cas : il y a abaissement de -1 à -40°C du point de fragilité extrapolé (pénétration de 1,25 dans HEUKELOM)

Il est donc très important de savoir distinguer ces deux points de fragilités et d'indiquer celui utilisé.

Enfin, ZENKE a évalué l'intervalle de plasticité des mélanges (c'est-à-dire la différence entre la température de ramollissement et celle de fragilité). D'une façon générale, malgré les résultats énoncés ci-dessus, il montre que la variation de cet écart est dans la plupart des cas unilatérale : elle est principalement dûe à l'augmentation de la température de ramollissement bille et anneau.

Parallèlement à la détermination de ces caractéristiques physiques, d'autres études ont permis l'approche du comportement rhéologique des liants bitumes-polymères.

Ainsi, MARECHAL a effectué sur différents mélanges bitumes - SBS des essais de fluage en traction débouchant sur une analyse structurale avec proposition d'un modèle rhéologique [38].

Traçant les courbes $J = D(t)$ (où $J = \epsilon(t)/\sigma_0$: complaisance apparente et t représentant le temps), il a pu remarquer :

- a) une déformation élastique croissante de forme exponentielle qui est du type élastique différée, dans un premier temps ;
- b) une croissance linéaire en fonction du temps significative d'un écoulement visqueux, dans un deuxième temps. Cette partie linéaire révèle un équilibre établi entre la contrainte de traction et la réaction du liant, ce qui suggère la présence d'un réseau organisé au niveau moléculaire par les chaînes du SBS.

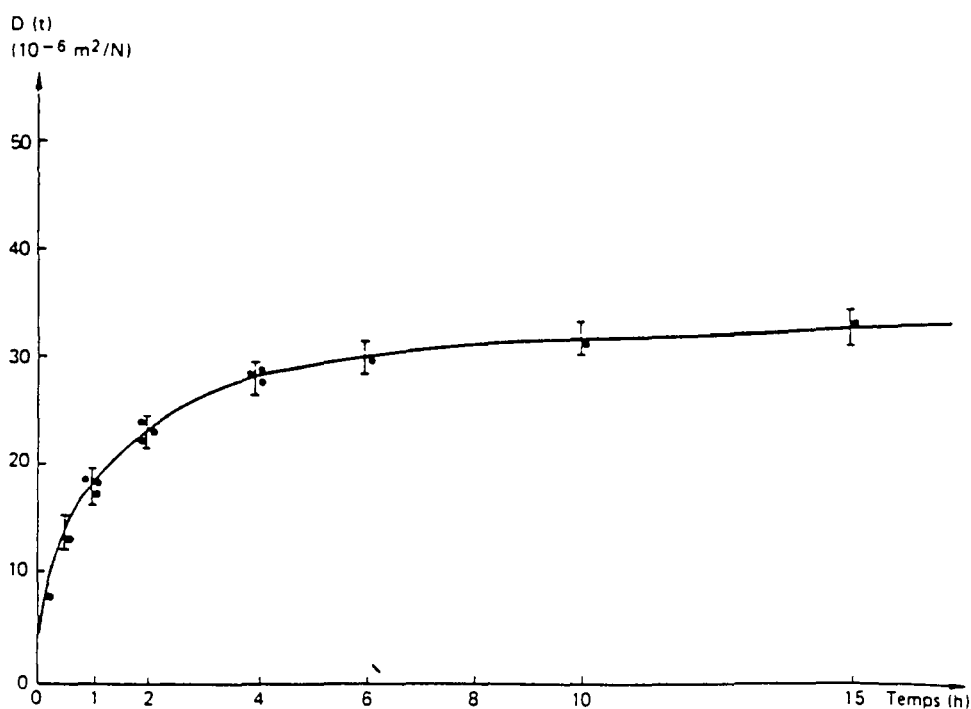


Figure B16 : Variation de la complaisance d'un liant bitume-polymère

Suite à cette étude, MARECHAL a montré que pour représenter le comportement du liant bitume-polymère, il faut envisager l'association de plusieurs éléments de Kelvin $D_i(1-e^{-t/\zeta_i})$ et un amortisseur de η de Newton.

BRION [33] a, quant à lui, étudié les propriétés rhéologiques de bitumes-polymères par des essais de traction et l'analyse de courbes contrainte-allongement.

Il montre notamment que, la composition générique de la phase polymère étant indépendante de la nature du bitume, les liants modifiés à matrice continue bitume auront un comportement mécanique fonction du bitume d'origine.

Par ailleurs, il a étudié l'influence du polymère sur les propriétés rhéologiques des liants modifiés :

- influence de la teneur en polymère : BRION a mis en évidence l'évolution du comportement rhéologique de liants préparés avec un bitume compatible et différentes teneurs en SBS (2,5 ; 5 ; 7 ; 5 ; 10 ; 12,5 et 15 %).

Comme le montre le schéma ci-dessous, les liants à faible teneur (2,5 et 5 %) ne sont pas représentés : ils sont à matrice bitume et ont un comportement rhéologique fragile à froid, impossible à tester mécaniquement.

Les mélanges à 7,5, 10, 12,5 et 15 % de polymère présentent une matrice polymère dans laquelle la dispersion des globules de bitume devient de plus en plus fine lorsque la teneur en polymère croît (observation microscopique). On remarque alors sur les courbes de traction que le seuil tend à disparaître lorsque la concentration en polymère augmente et le liant tend à prendre le comportement rhéologique d'un élastomère classique.

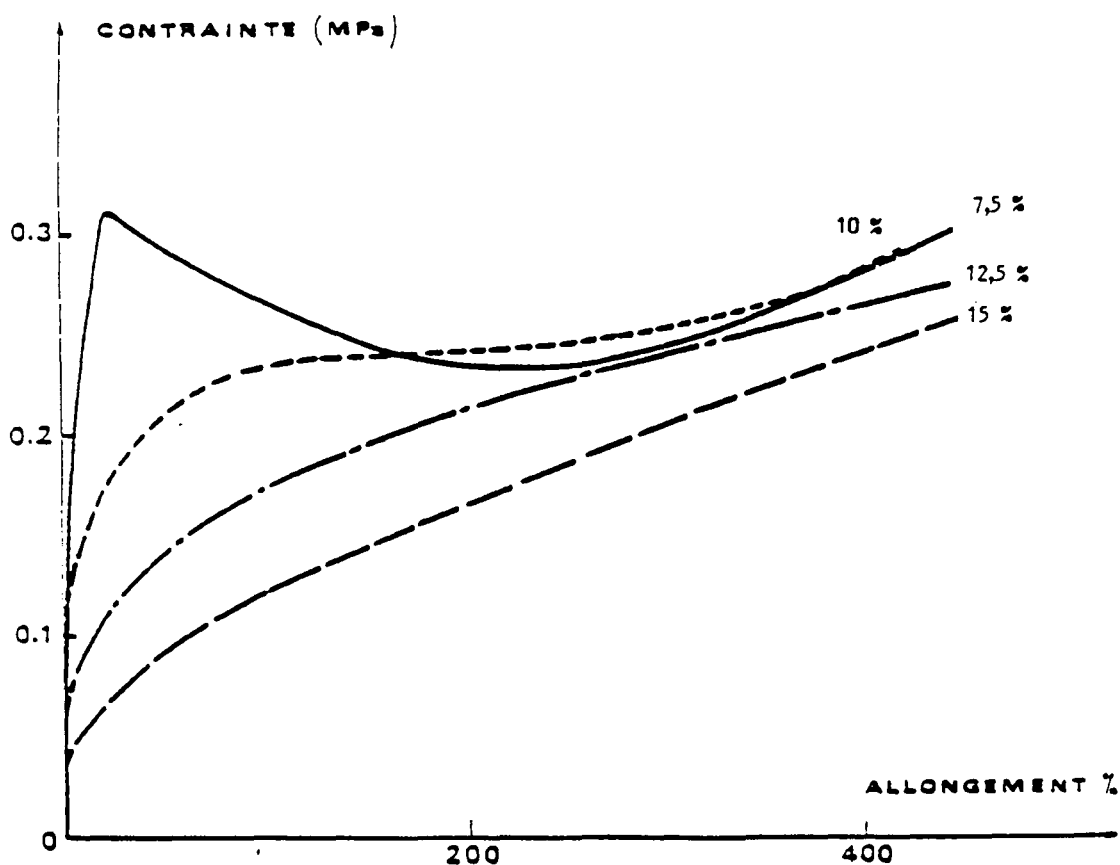


Figure B17 : Influence de la teneur en polymère sur les propriétés mécaniques de liant à base de bitume compatible à -10°C

- influence du poids moléculaire : selon BRION, le comportement du liant est d'autant plus fragile que la masse moléculaire du polymère est faible (étude sur des mélanges à 10 % de polymère).

- influence de la nature même du polymère : BRION a montré que selon les polymères (SBS avec ou sans huile naphténique, SBR, EVA ...) le comportement du liant variait : fragile, visqueux, viscoélastique. Il a notamment mis en évidence que les SBR, moins cohésifs que les SBS ont des propriétés mécaniques peu performantes. Par contre, contrairement aux SBS, les liants élaborés à partir d'EVA et à matrice bitume présentent des possibilités de déformation importantes, peut-être dûes à la présence de polymère dans la matrice bitume (cf.III).

Enfin BRION a également étudié l'influence du mode d'élaboration des mélanges sur les propriétés rhéologiques.

- Tout d'abord il a constaté une amélioration des performances mécaniques à basse température avec l'augmentation du temps de malaxage des mélanges.

- Le passage par un solvant pour l'élaboration du mélange entraîne une modification importante des propriétés puisque de caractéristiques élastomères, par exemple, sur un liant, on passe à des caractéristiques viscoélastiques avec un seuil d'écoulement très marqué. De plus, les liants passés par solvant ne présentent plus le caractère fragile ou ductile des bitumes routiers traditionnels.

Par ailleurs la nature du solvant (THF, toluène, trichloroéthylène) n'influe pas sur le comportement rhéologique.

- L'utilisation d'une turbine peut permettre de passer d'un matériau fragile juste après l'étape de gonflement à un matériau dont le comportement est viscoélastique.

Ces trois phénomènes sont illustrés par les schémas dans les pages suivantes .

MS représente le traitement de M par le toluène éliminé ensuite à l'évaporateur rotatif.

S représente le liant obtenu par mélange dans du toluène du même bitume de base que M avec la même quantité de polymère puis élimination du solvant.

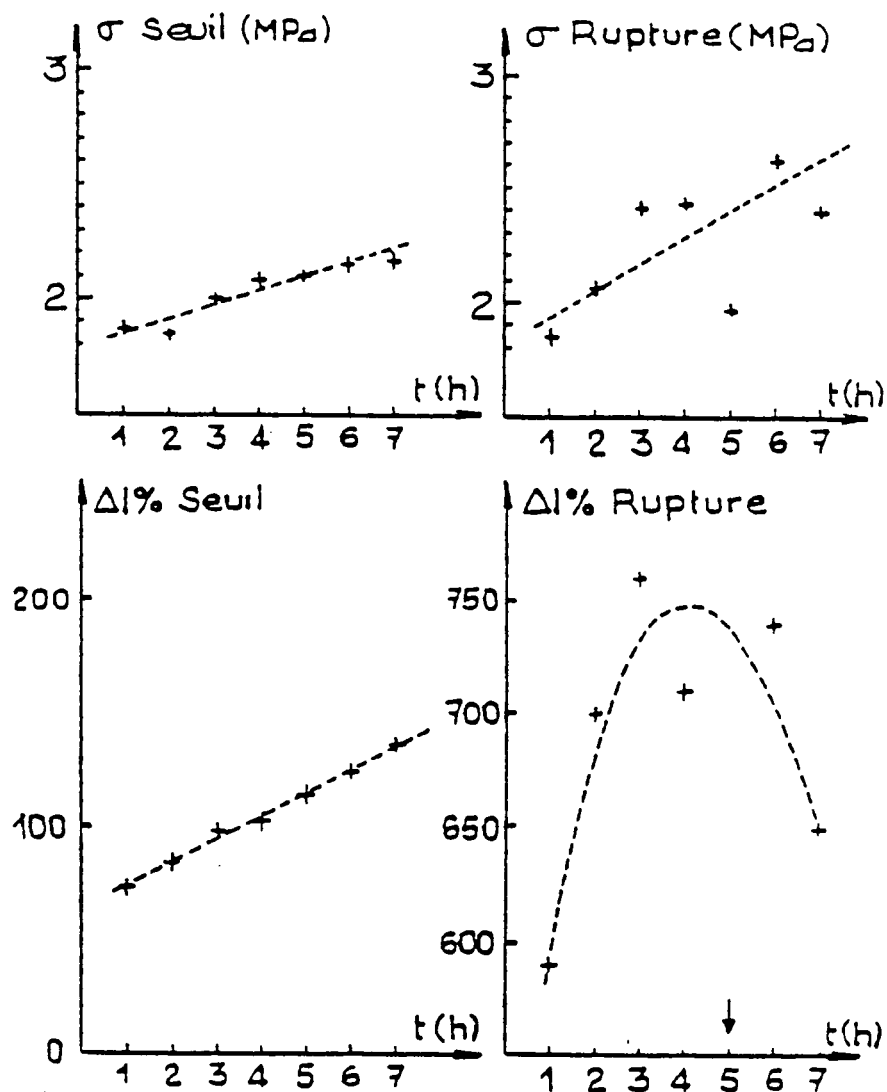


Figure B18 : Influence du temps de malaxage sur les propriétés mécaniques, à -10°C , de liants préparés à 200°C

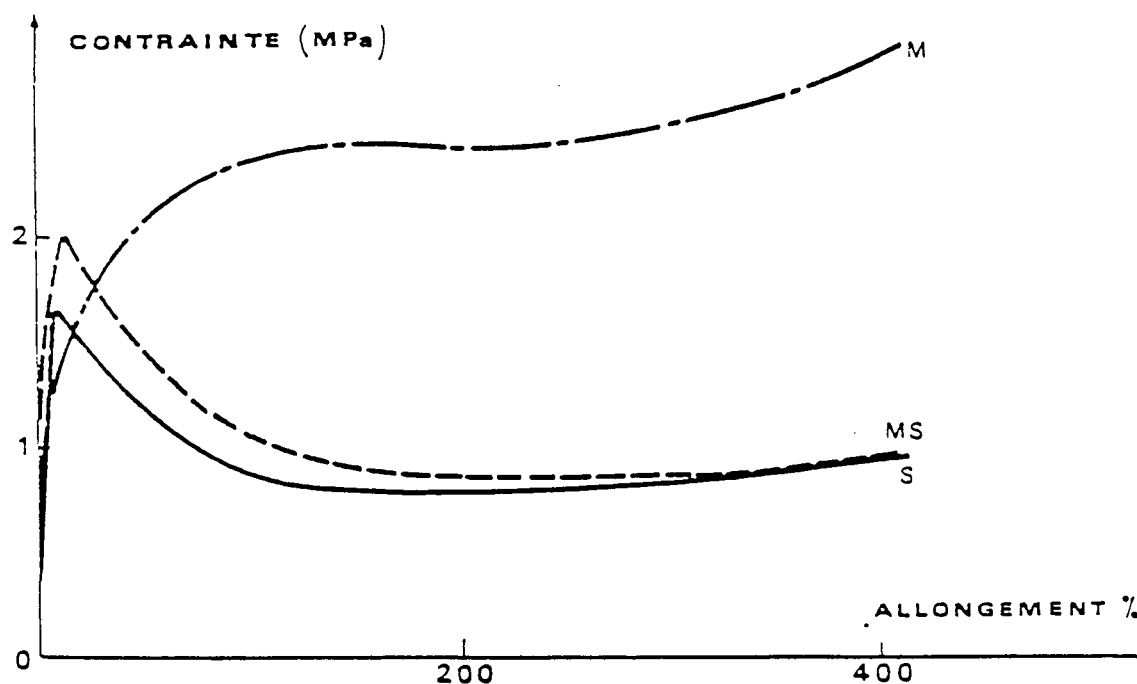


Figure B 19 : Influence du traitement par un solvant sur les propriétés mécaniques d'un liant M

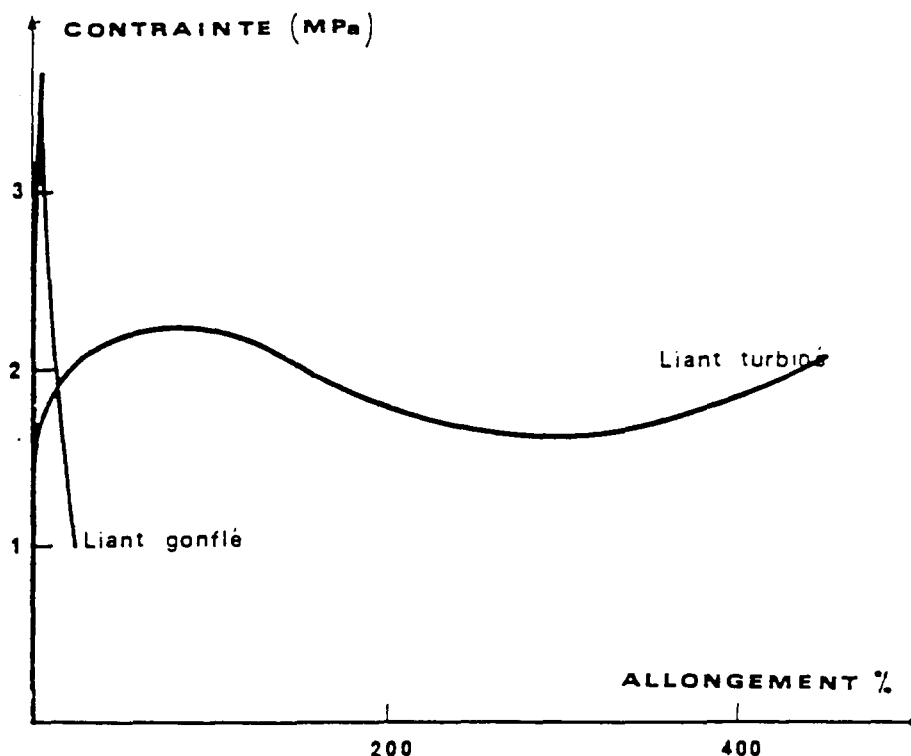


Figure B20 : Influence du malaxage sur les propriétés mécaniques

Actuellement, d'autres essais sont mis au point pour tester les liants modifiés car beaucoup de ceux utilisés paraissent insuffisants ou incomplets. Le rapport de la RILEM 88[42] nous fournit une panoplie assez complète de ces "nouveaux tests", dont nous donnons quelques exemples :

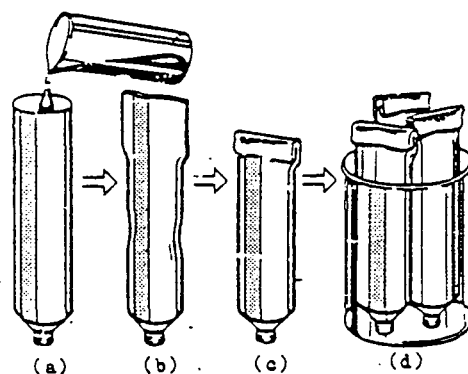
- détermination de la recouvrance élastique par test de ductilité modifié (J.U. Brener - Munich)
- estimation de l'"élastoméricité" par le TTT (toughness tenacity test) inspiré du test de Benson (Boussad - Carré - Muller - Esso France)
- mesure de la recouvrance élastique à différentes températures forces, sollicitations par le CS Rhéomètre (controled stress rheometer) (T.Jorgensen - Oslo)
- recouvrance élastique par le "ARRB Elastometer" (Australian Road Research Board) (J.W.M. Oliver et H.P. Witt - Australia).

Comme nous le constatons, nombre d'entre eux visent à caractériser "l'élastoméricité" apportée par le polymère et les essais proposés sont moins des essais dérivés de ceux des bitumes seuls que des essais destinés à juger de l'association bitume/polymère.

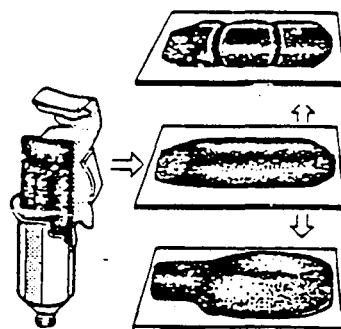
V - PROBLEMES SPECIFIQUES

V.I. STABILITE DES LIANTS - INCIDENCE SUR LE STOCKAGE

Pendant le transport ou l'attente entre la fabrication et la mise en oeuvre d'un bitume-polymère, il peut s'écouler parfois plusieurs dizaines d'heures pendant lesquelles le liant est maintenu à haute température. Le liant constitué de deux phases plus ou moins dispersées de densités différentes peut subir une décantation plus ou moins importante. Peu d'auteurs abordent ces problèmes, notamment par des essais de décantation. ZENKE [40] propose une méthode utilisant des tubes d'aluminium schématisés ci-dessous :



Test de crémage (mode opératoire)



Test de fluage sur plaque de verre

Figure B21 : Tests de crémage et de fluage de liants modifiés

Ce procédé permet par ailleurs de quantifier la demixtion en effectuant des prélèvements en différents endroits du tube. Selon Zenke, la stabilité est liée au degré d'homogénéité du liant et doit s'observer tant pour la mise en oeuvre que pour le comportement dans le temps.

BRULE et DRUON [41] ont utilisé la microscopie optique de fluorescence et des essais de traction directe pour mettre en évidence l'importance de la vitesse de refroidissement des liants bitumes-polymères sur leur micromorphologie et leurs propriétés mécaniques.

Des essais de ductilité à +4°C peuvent permettre également de tester l'homogénéité du liant et sa tendance à la décantation [40].

Enfin, nous pouvons signaler les études de KRAUS et ROLLMAN [32] qui ont mis en évidence des phénomènes de décantation entre la température de transition vitreuse T_g du polystyrène et celle de dissolution du polymère dans le bitume, à savoir entre 100°C et 200°C (selon les types de mélanges : taux de polymère, nature des constituants...). Ils ont ainsi étudié les variations de la teneur en polymère entre les parties supérieures et inférieures d'échantillons stockés à 140°C pendant un temps déterminé.

V.2. VIEILLISSEMENT

Outre les problèmes de stabilité des liants abordés par quelques auteurs (mais pas systématiquement), des études sur le comportement des mélanges bitumes-polymères au vieillissement ont été effectuées [36,38] et montrent notamment :

- une perte de souplesse à froid
- une perte d'élasticité à température ambiante
- une baisse générale de l'allongement à la rupture à température ambiante
- un abaissement des points de ramollissement ainsi que curieusement une diminution des pénétrabilités.

MARECHAL [38] a notamment montré, sur des mélanges bitumes/SBS, que par dégradation thermique :

- le taux d'asphaltènes du bitume augmente
- la structure du polymère se modifie : sa masse moléculaire diminue constamment en fonction du temps, les groupes styrène sont peu affectés mais les liaisons éthyléniques des maillons butadiènes disparaissent
- les propriétés rhéologiques sont affectées ; ce qui se manifeste notamment par une perte progressive de l'élasticité et importance prise par la contribution visqueuse.

Par contre, la dégradation sous l'action du rayonnement ultra-violet se traduit essentiellement par une diminution progressive des masses moléculaires du SBS, mais le taux d'asphaltènes du bitume ne varie pratiquement pas.

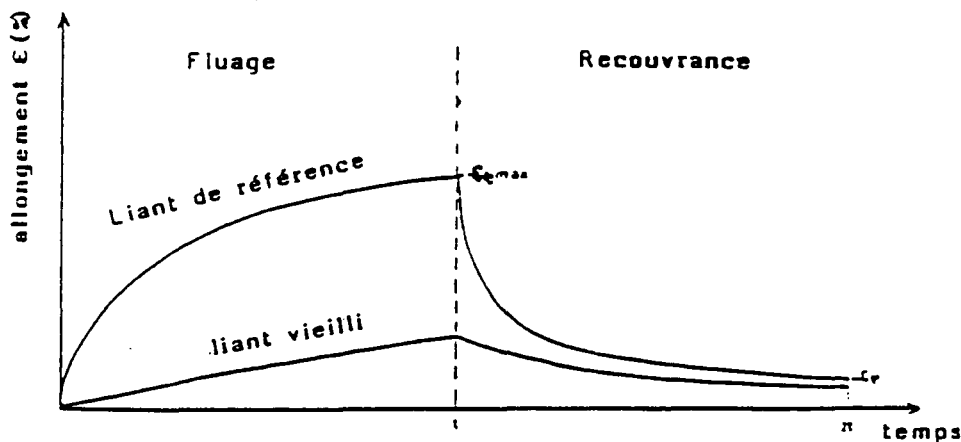


Figure B22 : Influence du vieillissement sur le comportement rhéologique au fluage d'un liant bitume - SBS

En conclusion, selon MARECHAL, l'élévation de température provoque, si le matériau est au contact de l'oxygène de l'air ambiant, des phénomènes de thermo-oxydation conduisant à une évolution conjuguée du bitume et du polymère. Le rayonnement solaire agissant par les rayons UV notamment, affecte, comme la thermo-oxydation, le polymère mais la dégradation du liant n'est que superficielle. Dans les deux cas, le vieillissement se traduit par une disparition du comportement élastique et pour être retardé, il nécessite un taux de SBS suffisant et une bonne compatibilité entre le bitume et le polymère.

BRION [33] a également effectué une étude de vieillissement artificiel sur des liants bitumes/polymères à 10 % de SBS et a notamment montré une évolution brutale de la micro-morphologie des liants au cours des deux premiers mois : elle devient plus grossière ; ceci s'accompagne d'une diminution importante des possibilités d'allongement, d'autant plus importante que la micro-hétérogénéité initiale est plus forte. Cette dégradation est uniquement due à un effet thermique non oxydant.

CONCLUSION

Cette synthèse bibliographique sur les liants modifiés par les polymères ne se veut pas exhaustive : d'autres résultats ont été publiés dans ce domaine et n'ont pas été utilisés dans ce document. Cependant, la complexité du sujet montre combien la description complète des données est primordiale dans une telle étude. Nombre de publications omettent de signaler certains "détails" (mode d'élaboration des mélanges, méthodes de mesures..) et se rendent, par là même, assez peu exploitables.

Nous nous sommes donc limités dans cette synthèse à des résultats utilisables pour :

- la connaissance du bitume et des agents modifiants
- le mécanisme de modification actuellement assez bien connu
- les principales conclusions concernant l'évolution des propriétés et structures de mélanges déterminés.

Enfin, bien souvent les recherches décrites se limitent au Laboratoire, dans des conditions optima pour obtenir de bons liants, sans nécessairement prendre en considération les problèmes rencontrés lors de la réalisation d'un chantier routier.

DEUXIEME PARTIE

EXPERIMENTATION

CHAPITRE I

CONSTITUANTS, CONDITIONS OPERATOIRES ET TESTS UTILISES

I - LES BITUMES PURS

La nature du bitume est un facteur important dans la réalisation d'un liant modifié et elle a souvent été étudiée mais principalement sous l'angle de la "compatibilité" : avant tout une bonne "compatibilité" entre bitume et polymère est recherchée (Bibliographie p.20). Cette tendance a conduit les raffineurs à proposer sur le marché français des bitumes dits "compatibles" avec les polymères. Cependant, très peu d'informations sont données sur ces matériaux.

Il nous a semblé alors très intéressant de les sélectionner pour cette étude pour deux raisons :

1/ Ne pas se heurter de prime abord à un problème d'incompatibilité : comme il est précisé ci-dessus, cette notion a très souvent été étudiée, que ce soit de par la composition chimique et l'équilibre colloïdal du bitume, la nature et les caractéristiques du bitume, ou encore les paramètres de solubilité des constituants. Il semble inutile de refaire un travail similaire.

2/ Comparer ces bitumes à des bitumes classiques en usage routier afin de mettre en évidence leur originalité (si elle existe) et les critères de sélection utilisés pour leur élaboration tant au niveau des caractéristiques classiques que de leur composition chimique (ces critères nous étant totalement inconnus).

Sept échantillons répertoriés de A à G et fournis par différents pétroliers (Shell, Total, Mobil, Esso et BP) ont été retenus :

- A (100/130), B(100/120) et G (180/220) annoncés comme compatibles avec les SBS
- C (80/100) recommandé pour les EVA

- D (160/200) et F (100/130) utilisés pour les étanchéités
- E (130/160) recommandé pour bitume-polymère.

Le paramètre bitume est donc la variable essentielle de cette étude. Il faut noter par ailleurs qu'il est important, pour un fabricant de liant modifié, de connaître l'incidence de la variation de sa nature et de sa composition chimique sur les propriétés des liants modifiés. En effet, lors de la formulation, il peut être amené à utiliser involontairement des bitumes différents, pas rigoureusement constants tant au niveau de la nature du brut d'origine que de la composition chimique du bitume, même s'ils appartiennent à la même classe : ces variations peuvent avoir des incidences que nous ne connaissons pas sur le liant modifié final.

II - NATURE ET TENEUR DU POLYMERE

Comparativement aux bitumes dont la reproductibilité de composition est difficile à obtenir et à maîtriser, les polymères ont des caractéristiques stables. Pour une formulation donnée de liant modifié, les dérives de propriétés liées à l'approvisionnement seront essentiellement dûes au bitume. Ces considérations nous ont conduit à choisir un seul et même polymère parmi ceux déjà proposés sur le marché. D'après les recherches antérieures, il ressort que les copolymères SBS sont les plus utilisés avec les bitumes pour améliorer leurs propriétés. Notre choix s'est alors porté sur le CARIFLEX TR 1101 M (commercialisé par Shell) : copolymère linéaire triséquencé styrène-butadiène-styrène à 30 % en poids de styrène, de masse moléculaire en nombre de l'ordre de 170 000.

Il se présente sous forme de poudre (ce qui permet une bonne dispersion dans le bitume lors de l'élaboration de mélanges), grâce à la présence d'agents anti-mottants (silice amorphe) l'empêchant de s'agglomérer et un stabilisant non colorant. Sa fiche technique figure en annexe E1.

La plupart des études précédentes ont été faites avec des teneurs en polymère voisines ou supérieures à 10 % pour une application "étanchéité" ou une simple approche des phénomènes. Peu ou pas d'études complètes avec de faibles taux de polymères ont été menées. Or, dans le domaine routier, il est économiquement intéressant de travailler autour de 5 % de polymère ou moins selon les emplois. Les taux fixés pour l'étude sont donc de 5 % (pour l'application "enrobé"*) et de 2,5 % (pour une application "enduit"*).

III - PREPARATION DES LIANTS MODIFIES *

L'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés d'un liant bitume-polymère est grande (type de turbine, vitesse et énergie de malaxage, temps et température de mélange) et une étude complète pourrait être consacrée à ce paramètre. Actuellement, à l'échelle industrielle, nombre d'installations sont semblables et ont été peu étudiées : cuves munies de pales permettant un brassage lent des liants (environ 20 tr/min). Cependant quelques installations plus sophistiquées se développent actuellement, notamment des procédés de malaxage en continu avec deux unités doseuses, une de bitume et l'autre de polymère, un réservoir de prémélange, une pompe doseuse et un "moulin" colloïdal, le contrôle pouvant être manuel ou complètement automatique [43].

Il est cependant difficile de relier les conditions de fabrication industrielle à celles du laboratoire.

Le but de ce travail étant l'étude du paramètre "bitume" et BRION ayant déjà étudié en partie le paramètre fabrication en laboratoire [33], il nous a semblé intéressant de retenir le mode opératoire qu'il a mis au point (ce qui permet en plus de pouvoir se recaler sur son travail) : les liants modifiés bitumes-polymères sont préparés dans un réacteur en verre d'un litre, par dispersion du polymère en poudre dans le bitume préalablement chauffé, à 175-180°C, par agitation mécanique (hélice) à environ 300 tr/min. Une atmosphère inerte d'azote est maintenue pendant toute la durée du malaxage, à savoir 4 heures.

IV - CARACTERISATION DES LIANTS *

Cette caractérisation va s'effectuer principalement sous un aspect "liant" et non sous un aspect "polymère" ou autre. En effet, il nous faut juger un liant routier et il paraît dès lors logique de s'appuyer sur les critères et tests sélectionnés à cet effet. Initialement, nous avons donc utilisé pour les liants modifiés les modes opératoires mis au point pour les bitumes purs, que nous avons dû adapter dans quelques cas à nos liants modifiés. Nous y avons ajouté quelques tests plus spécifiques des liants modifiés.

Les analyses vont se situer à différents niveaux :

- les bitumes purs (matières premières)
- les liants modifiés (produits finis)
- les phases bitumes séparées par centrifugation : elles représentent à priori la phase prépondérante du liant (95 % de bitume pour 5 % de SBS initialement) et peuvent être analysées par des tests simples (ceux appliqués aux bitumes purs).

IV.1. CARACTERISTIQUES CLASSIQUES

Les principes de ces mesures figurent dans le lexique en fin de rapport. Un bitume, même modifié au SBS, est avant tout considéré comme un bitume et il semble normal aux fabricants et utilisateurs jusqu'à présent d'utiliser les mêmes modes opératoires que pour les bitumes purs (NFT 6604 - 66008). Cependant, des problèmes de reproductibilité, survenus lors d'essais classiques sur les liants modifiés, nous ont conduits à prendre des précautions particulières, notamment sur les mesures de TBA, qui ont été précisées le cas échéant.

Les essais classiques réalisés sont alors les suivants :

- pour chaque bitume pur, liant modifié et phase bitume correspondante, sont déterminées les températures de ramollissement bille et anneau (notée TBA) et de fragilité Fraass (notée TF) ainsi que leur pénétration à 25 °C ;
- une courbe de pénétration (c'est-à-dire pénétration = $f(\text{température})$) a été tracée pour les bitumes purs et les liants A(5) (bitume A + 5 % SBS), C(5) (bitume C + 5 % SBS) et G(5) (bitume G + 5 % SBS) ;

IV.2. PROPRIETES MECANIKES

Elles sont caractérisées à partir des essais de traction effectués sur une presse (ZWICK) à déplacement traverse constant, calqués sur ceux réalisés sur caoutchoucs (NFT 46-002) et plastiques (NFT 51-034). Seuls les liants modifiés ont subi ces analyses, le comportement mécanique des bitumes purs étant connu et les phases bitumes n'étant pas obtenues en quantité suffisante pour permettre un tel essai. Les liants sont coulés sur des plaques en silastène, puis, après refroidissement contrôlé, découpés à l'aide d'un emporte pièce, sous forme d'éprouvettes

de type H2 normalisées (figure 1). L'uniformité d'un même liant en différents points d'une plaque a été vérifiée tant au niveau de la teneur en polymère de l'aspect micromorphologique (cf.IV.4) que des propriétés mécaniques.

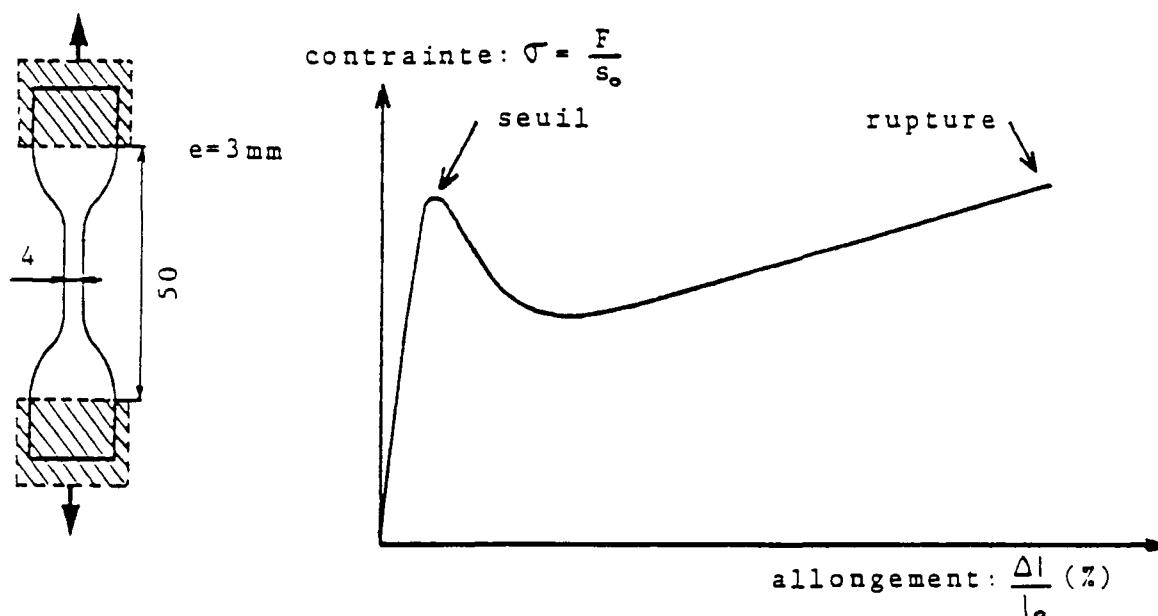


Figure 1 : Présentation de l'éprouvette H2
et d'une courbe de traction type

Les températures d'essais classiquement utilisées au LCPC pour les liants modifiés sont de +20°C et -10°C. La plupart des essais seront donc réalisés dans ces conditions standards. Cependant, la fragilité trop importante de nombre d'éprouvettes de liant à -10°C a conduit à effectuer des tractions également à -5°C.

Les courbes moyennes contrainte-allongement (figure 1) caractérisent le comportement mécanique du liant, notamment la "remontée" plus ou moins accentuée en fin de course traduit l'élasticité apportée par le polymère au sein du liant modifié.

IV.3. ANALYSE GÉNÉRIQUE

Cette analyse ne fait pas partie des caractéristiques classiques des bitumes purs et n'est pas normalisée, mais elle permet de connaître la composition générique, c'est-à-dire taux d'asphaltènes, résines, huiles aromatiques et saturées. Ainsi, alors que deux bitumes peuvent

être identiques au niveau des caractéristiques classiques, cette analyse permet de les différencier génériquement.

Elle est effectuée sur les bitumes purs et les phases bitumes des liants centrifugés. La méthode choisie est celle du Iatroscan [44].

La détermination se fait par chromatographie sur couche mince (CCM) avec détection par ionisation de flamme (FID) sur une baguette d'un matériau réfractaire et chimiquement stable recouvert ultérieurement d'une fine épaisseur de silice.

L'échantillon de bitume, préalablement désasphalté (à l'heptane normal) est déposé au bas de la baguette (2 µl d'une solution de concentration 10 g/l environ) et élué par des solvants. La séparation en "résines", "aromatiques" et "saturés" est obtenue par deux éluions successives avec des solvants de polarité croissante : pentane pour les "saturés", mélange toluène chloroforme (90/10) pour les "aromatiques", les "résines" restant à l'emplacement de départ. Puis les différentes substances éluées sur la baguette sont ionisées par balayage d'un brûleur à flamme d'hydrogène. Un intégrateur programmable permet de mesurer la surface de chaque pic et de calculer la proportion en chaque famille (résines, aromatiques et saturés) de la solution malténique. Un bilan global donne finalement accès à la composition totale en groupes génériques du bitume.

On détermine alors l'indice d'instabilité colloïdale I_c par analogie avec celui défini par Gaestel (cf.bibliographie p.11)

$$I_c = \frac{\text{Asphaltènes} + \text{huiles saturées}}{\text{Huiles aromatiques} + \text{résines}}$$

IV.4. OBSERVATION MICROSCOPIQUE

Elle permet de contrôler l'aspect micromorphologique de chaque liant modifié : présence ou non de deux phases, aspect morphologique et qualité de la dispersion, nature de la matrice (bitume ou polymère) si possible.

La méthode utilisée est la microscopie optique de fluorescence par réflexion. La fluorescence est la propriété que possèdent certains corps de transformer une radiation reçue en radiation de plus grande longueur d'onde.

Le bitume seul excité par une lumière bleue intense ne donne pas lieu à une fluorescence observable. Le polymère SBS, par contre, émet une fluorescence, verte quand il est seul et jaune lorsqu'il est intimement mélangé à certains constituants du bitume.

L'observation s'effectue sur une cassure à froid d'une éprouvette H2 de liant, ce qui évite les artéfacts à craindre dans le cas d'une observation directe de la surface (mouillage préférentiel des lamelles d'observation qui pourrait se produire lors d'une préparation par dépôt d'une goutte de liant chaud sur une lamelle porte-objet [41]).

IV.5. ANALYSE INFRA-ROUGE

Cette analyse est utilisée pour doser le polymère dans les liants modifiés et les phases centrifugées. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est dotée d'un programme de calcul du pourcentage de SBS d'un liant bitume-polymère à partir du spectre du produit [45]. Ce programme utilise la bande à 965 cm^{-1} du butadiène inexistante dans le bitume pur. Celle du styrène à 700 cm^{-1} est en général plus ou moins masquée par le spectre du bitume qui présente une bande à 720 cm^{-1} .

IV.6. SEPARATION DES PHASES PAR CENTRIFUGATION

Elle permet d'apprécier le taux de gonflement du polymère au sein du liant modifié. Une étude similaire a déjà été menée sur la comparaison de la composition de la phase bitume d'un liant modifié et du bitume de base [33]. Nous avons adopté un mode opératoire identique.

Les liants modifiés sont coulés dans des tubes en silicone, placés dans des godets en acier inoxydable eux-mêmes disposés dans la centrifugeuse. La centrifugation est effectuée à chaud ($130^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$) pendant deux heures. Puis les éprouvettes sont refroidies rapidement (dans le freezer d'un réfrigérateur) afin de figer les phases. Après au moins une nuit au froid, elles sont découpées :

- la phase supérieure est la phase polymère gonflée par les huiles
- la phase inférieure est la phase bitume

Chaque phase est pesée afin d'évaluer le taux de gonflement : rapport en pourcentage de la phase polymère du liant modifié à la teneur en polymère introduit, soit :

$$\left(\frac{\text{masse de la phase polymère}}{\text{masse totale}} \right) \times 100 / \text{teneur en polymère}$$

CHAPITRE II

ETUDE DES BITUMES PURS

La première partie expérimentale consiste à caractériser de façon précise les bitumes de base qui ont servi à l'élaboration des liants modifiés. Cette étude va s'effectuer dans un double intérêt :

- 1/ Comparer ces bitumes entre eux. La seule indication dont nous disposions à priori est leur classe et leur étiquette de "compatible" avec les polymères
- 2/ Situer ces bitumes par rapport à des bitumes routiers classiques de façon à mettre en évidence leur originalité.

I - CARACTERISTIQUES CLASSIQUES

Elles sont présentées dans le tableau I :

	A	B	C	D	E	F	G
Pénétration (25°C) 1/10 mm	119	112	79	162	133	113	191
Point de ramollissement (°C) TBA	43	41	46	40	41	42	39
Point de fragilité Fraass (°C) TF	-15	- 8	-12	-16	-10	-9	-15
Intervalle de plasticité (TBA - TF)	58	49	58	56	51	51	54
IP (PFEIFFER)	-0,9	-1,8	-1,2	-1,1	-1,3	-1,4	-0,7
IP (LCPC)	-2,0	-2,4	-1,2	-1,0	-1,9	-1,7	-2,7

Tableau I : Caractéristiques des bitumes purs

Sur les sept bitumes proposés, cinq d'entre eux sont hors spécifications (cf.bibliographie p.5) : leur pénétration n'entre dans aucune classe prévue par la norme NF-65001. Ceci résulte du fait qu'ils ont été obtenus par associations de différentes bases de bitumes (dures et molles) et peut-être d'autres coupes pétrolières (huiles par exemple..)

Leurs courbes de pénétration en fonction de la température figurent en annexe E 2.

Par contre, les autres caractéristiques sont tout à fait usuelles : températures de fragilité de -9 à -16°C et températures de ramollissement de 40 à 46°C, ce qui fait que l'intervalle de plasticité (TBA - TF) se situe entre 40 et 60°C, domaine classique pour des bitumes purs.

II - COMPOSITION GÉNÉRIQUE

Dans le tableau II, sont indiquées d'une part les compositions génériques des sept bitumes étudiés d'autre part celles obtenues à partir de deux séries d'échantillons provenant de livraisons différentes (notées 1 et 2), de façon à pouvoir juger de la constance de composition d'un même bitume.

	% Asphaltènes	% Saturés	% Aromatiques	% Résines	I.C.
A ₁	6,1	10,8	65,6	17,5	0,20
A ₂	5,9	8,8	68,0	17,3	0,17
B ₁	3,4	3,7	74,1	18,8	0,08
B ₂	2,3	2,7	72,6	22,3	0,05
C ₁	10,7	8,1	66,7	14,5	0,23
C ₂	11,2	6,4	64,3	18,1	0,21
D	14,5	11,8	63,3	10,4	0,36
E	6,8	7,0	70,8	15,4	0,16
F	7,5	5,2	73,9	13,4	0,15
G ₁	2,8	5,8	70,1	21,3	0,09
G ₂	1,3	5,3	71,5	21,9	0,07

Tableau II : Composition générique des bitumes purs

La répétabilité est de 0,8 pour les saturés, 1 pour les aromatiques et 1,3 pour les résines.

La reproductibilité est de 1 pour les saturés, 2,4 pour les aromatiques et de 2,7 pour les résines.

La dispersion des résultats montre la difficulté de maîtriser et d'obtenir toujours un même bitume. Le bitume idéal, s'il existe, ne doit donc pas être trop limité par sa composition générique.

Par ailleurs, une comparaison des bitumes utilisés pour l'étude avec ceux présentés dans la littérature pour un travail similaire a également été effectuée. Seules les données de BRION [33] sont exploitables car la même méthode d'analyse des bitumes (Iatroscan) a été utilisée.

Les quatre échantillons décrits ne sont pas, contrairement aux autres, réputés "compatibles".

% Asphaltènes	% Saturés	% Aromatiques	% Résines	I.C.
9,3	7,2	61,2	22,2	0,20
15,7	7,4	54,1	22,9	0,30
11,3	9,4	57,3	21,7	0,26
8,5	7,9	58,8	24,8	0,20

Tableau III : Composition générique des bitumes étudiés par Brion [33]

La comparaison des tableaux II et III fait tout d'abord ressortir la faible teneur en asphaltènes des bitumes "compatibles" par rapport aux bitumes classiques : leur concentration est inférieure à 8 % dans cinq cas sur sept et même à 4 % pour B et G alors qu'elle évolue entre 8 et 16 % pour les bitumes testés par BRION. Par ailleurs, nos échantillons sont riches en dérivés aromatiques (de 63 à 75 %) tandis que ceux utilisés par BRION ont des taux beaucoup plus faibles (de 54 à 61 %).

Les compositions génériques de ces bitumes "compatibles" (riches en aromatiques et pauvres en asphaltènes) concordent tout à fait avec les résultats de la littérature qui annonce souvent ces deux facteurs comme source d'une bonne solvation du polymère [31].

Par ailleurs, la teneur en résines est plus faible pour les bitumes compatibles (de 21 à 10 %) que pour les liants classiques. Seul le bitume C a une composition générique proche d'un bitume routier classique tandis que D est tout à fait original de par son fort taux en asphaltènes (14 %) mais faible en résines (10 %).

Enfin, pour chaque bitume, l'IC c'est-à-dire l'instabilité colloïdale du bitume (traduisant sa tendance à une structure "GEL" ou "SOL") a été calculée :

$$I C = \frac{ASPH + SAT}{RES + ARO}$$

Les valeurs sont particulièrement faibles pour les bitumes B et G.

III - CONCLUSION

Ces bitumes "compatibles", malgré leurs TBA et TF "classiques", se distinguent tout d'abord par leur gamme de pénétrations, tout à fait originale mais très large (de 80 à 190) et surtout leurs compositions génériques qui, bien qu'assez variées, se caractérisent par un faible taux d'asphaltènes et un fort taux d'aromatiques.

Il est indéniable qu'ils présentent une certaine originalité par rapport aux bitumes classiques tout en ayant une palette de composition assez diversifiée. Ceci a été confirmé par une étude rhéologique sur ces bitumes [46]. Chacun d'entre eux a certainement été conçu pour un usage spécifique (routier ou étanchéité), pour un polymère donné (EVA, SBS, PP ...) à un taux bien défini, pour une technique de fabrication précise ... Cependant, toutes ces données ne nous sont pas communiquées. Pour notre étude, afin d'effectuer un travail homogène, nous avons utilisé des conditions fixes et identiques pour tous, conditions retenues indépendamment des bitumes proposés mais par rapport à un usage donné (la route).

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES LIANTS

MODIFIES A LA FABRICATION

Les essais décrits précédemment (chapitre I) sont effectués sur des échantillons à la sortie du réacteur de fabrication : les éprouvettes d'essais sont coulées immédiatement sans aucun réchauffage avant essai.

Les liants modifiés (notés M(5) pour 5 % de SBS, A(5), B(5) ... G(5) et M(2,5) pour 2,5 % de SBS, A(2,5)...F(2,5)) sont comparés d'une part entre eux, d'autre part à leurs bitumes purs d'origine et à leurs phases bitumes, puis ils sont évalués d'après leurs propriétés spécifiques.

I - CARACTERISTIQUES CLASSIQUES DES LIANTS MODIFIES PAR RAPPORT A LEUR BITUME DE BASE

L'ensemble des résultats est présenté dans les tableaux IV et V.

	A(5)	B(5)	C(5)	D(5)	E(5)	F(5)	G(5)
Pénétration(25°C) (1/10 mm)	82	87	59	75	82	75	135
TBA (°C)	88	62	87	80	83	83	80
TF (°C)	-12	-9	-10	-18	-8	-13	-17
Intervalle de plasticité (°C)	100	71	97	98	91	96	97
IP (PFEIFFER)	+6,8	+3,0	+5,7	+5,5	+6,2	+5,9	+7,6
IP (LCPC)	-0,1	-	+1,3	-	-	-	-0,8

Tableau IV : Caractéristiques des liants M(5)

	A(2,5)	B(2,5)	C(2,5)	D(2,5)	E(2,5)	F(2,5)
Pénétration 25°C (1/10 de mm)	98	103	67	113	105	94
TBA (°C)	47	45,5	49	50,5	46	46
TF (°C)	-12	-10	-11	-16	-8	-10
Intervalle plasticité(°C)	61	55,5	60	66,5	54	56
I.P. Pfeiffer	+0,2	-0,5	-0,7	1,2	-0,4	-0,6

Tableau V : Caractéristiques des liants M (2,5)

Afin d'exploiter ces résultats, nous avons dressé, séparément pour chaque propriété, le tableau de variation d'avec le bitume de base de façon à juger de l'évolution des propriétés.

I.1. PENETRATION

Le tableau VI montre que la consistance du liant croît rapidement avec la teneur en polymère. Cette évolution a déjà été observée [36]. Par contre, la diminution de pénétration varie selon le taux de SBS : elle s'échelonne de 20 à 87 1/10 mm pour les M(5) et de 9 à 49 1/10 mm pour les M(2,5).

La variation semble dépendre quelque peu de la pénétration du bitume de base : elle est d'autant plus grande que le bitume de base est mou.

(1/10 mm)	A	B	C	D	E	F	G
M(5) - bitume pur	-37	-25	-20	-87	-51	-38	-56
M(2,5)-bitume pur	-21	-9	-12	-49	-28	-19	-

Tableau VI : Variation de pénétration entre liants modifiés et bitumes purs

Par ailleurs, les indices de pénétrabilité LCPC (IP calculé à partir de la courbe de pénétration), comparés dans le tableau VII, soulignent la diminution de la susceptibilité thermique apportée par le polymère. Les courbes de pénétration en fonction de la température de A(5), C(5) et G(5) figurent en annexe E3.

	A	C	G
Bitume pur	-2,0	-1,2	-2,7
Liant à 5 % de SBS	-0,1	1,3	-0,8

Tableau VII : Comparaison des IP LCPC entre bitumes purs et liants modifiés

Si dans tous les cas, la diminution de la susceptibilité thermique est importante, les résultats varient selon les bitumes de base :

$$IP(C(5)) > 0$$

$$IP(A(5)) \approx 0$$

$$IP(G(5)) < 0$$

Nous avons également donné, à titre indicatif, les IP Pfeiffer*, indices calculés à partir de la pénétration à 25°C et de la TBA. Cependant, même si les résultats sur les liants à 5 % apparaissent très satisfaisants ($IP > +3$), l'hypothèse formulée par Pfeiffer selon laquelle la pénétration des bitumes purs est de 800/10e mm à la température de ramollissement B.A. ne s'applique en aucun cas à des bitumes polymères pour lesquels la courbe de pénétration n'est pas une droite.

Ceci nous permet ainsi de signaler le comportement particulier d'un liant modifié : il ne doit pas être considéré comme un bitume pur mais comme un produit à base de bitume. Il ne faut donc pas s'étonner de rencontrer, pour ces liants modifiés, un comportement différent de celui couramment observé sur les bitumes purs.

I.2. TEMPERATURE DE RAMOLLISSEMENT BILLE-ANNEAU

Les TBA des liants modifiés M5 (tableau IV) sont élevées et regroupées dans la gamme 80 - 88°C, dans six cas sur sept, excepté pour B(5) (60°C seulement).

Ces résultats sont proches de ceux fournis par la littérature pour des taux de 5 % de polymère (bibliographie p.29 [36]) mais certains paramètres non indiqués par les auteurs (mode de fabrication du liant, température, vitesse et temps de malaxage, type de polymère ...) influent sur la valeur de la TBA et rendent les comparaisons difficiles. RUBIO et OLIVAREZ l'ont confirmé lors d'une publication à la RILEM 89 [42] : selon la puissance d'agitation, la TBA peut varier de 10°C pour un liant modifié de même composition. Nous nous contenterons donc de comparer nos résultats entre eux sans essayer de trop les rapprocher à des données de la littérature difficiles à exploiter.

Le tableau V montre des TBA beaucoup moins élevées pour les liants M(2,5) : de 45°C à 50°C seulement, quels que soient les bitumes de base.

Ceci conduit alors au tableau de variation VIII où l'on remarque une augmentation de TBA de plus de 40°C pour les liants M(5), excepté pour B(5) dont la TBA n'est augmentée que de 20°C par rapport à son bitume de base. La grande richesse en aromatiques (74 % : le plus riche) de B associée à son faible taux en asphaltènes (< 4 %) sont certainement à l'origine de cette faible augmentation : le polymère est à la limite de la solvation et n'apporte pas au liant modifié les performances escomptées.

(°C)	A	B	C	D	E	F	G
M(5)-bitume pur	45	21	41	40	42	41	41
M(2,5) - bitume pur	4	4,5	3	10,5	5	4	-

Tableau VIII : Variation de la température de ramollissement
entre liants modifiés et bitumes purs

Les augmentations de TBA étant moindres avec 2,5 % de SBS, B(2,5) n'apparaît plus comme une exception (amélioration de 3 à 5°C seulement), D(2,5) est le seul à atteindre 10°C d'amélioration. Là également nous pouvons trouver une explication par la composition générique du bitume D qui, contrairement à B, est le moins riche en aromatiques. Cependant, le taux de polymère introduit étant plus faible (2,5 %), cette teneur en aromatiques suffit pour le gonfler sans entraîner de solvation et donc conduire à une amélioration intéressante.

D'après notre étude, l'augmentation de TBA n'est donc pas proportionnelle à la quantité de polymère introduite, contrairement aux hypothèses de ZENKE qui annonce une amélioration de 2°C par pourcent de polymère ajouté [40]. Selon notre mode de fabrication, il semble qu'un taux de polymère minimum doive être dépassé pour obtenir des TBA intéressantes avec les bitumes sélectionnés. Par ailleurs, malgré la diversité des bitumes de base, l'amélioration constatée de la TBA est sensiblement identique pour un même taux de SBS dans tous les cas, à une exception près.

I.3. POINT DE FRAGILITE FRAASS

La température de fragilité FRAASS (tableau IX) reste stable quels que soient les bitumes de base et quel que soit le taux de polymère introduit : l'ajout de polymère aux bitumes étudiés n'améliore pas leur résistance à la fragilité. Zenke, lors de sa synthèse bibliographique [40], a d'ailleurs été très prudent quant aux résultats obtenus sur cette mesure (bibliographie p.30) et nombre de publications omettent de signaler le point de Fraass de leur liant (peut-être à cause de la délicatesse de l'essai ?).

(°C)	A	B	C	D	E	F	G
M(5) - bitume pur	+3	-1	+2	-2	+2	-4	-2
M(2,5) - bitume pur	+3	-2	+1	0	+2	-1	-

Tableau IX : variation du point de fragilité entre liants modifiés et bitumes durs

Remarque : le signe + correspond à un matériau plus fragile que le bitume de base.

I.4. INTERVALLE DE PLASTICITE

Le tableau X résume les précédents.

(°C)	A	B	C	D	E	F	G
M(5) - bitume pur	42	22	39	42	40	43	43
M(2,5) - bitume pur	3	6,5	2	10,5	3	5	-

Tableau X - Variation de l'intervalle de plasticité

- Les liants modifiés M(5) ont un intervalle de plasticité élargi de plus de 40°C (excepté B(5)) grâce seulement à l'augmentation de la TBA. Cet accroissement de l'intervalle d'utilisation est essentiellement ce que l'on recherche par ajout de SBS.
- Les performances des liants M(2,5) sont, par contre, moindres : augmentation de quelques degrés seulement de l'intervalle de plasticité.

I.5. CONCLUSION

Dans nos conditions de fabrication, les caractéristiques des liants modifiés déterminées juste après leur malaxage montrent que l'ajout de 5 % de SBS entraîne des performances tout à fait intéressantes au niveau des températures élevées (TBA) mais pas au niveau des basses températures (stabilité de TF). Par ailleurs, l'ajout de 2,5 % de SBS ne semble pas suffisant pour élargir de façon nette la plage des températures d'utilisation.

Si la teneur en polymère est un facteur déterminant de l'évolution des caractéristiques classiques des liants, l'origine et la nature des bitumes ne semble pas avoir une grande influence. Il faut donc nécessairement s'intéresser à d'autres propriétés pour évaluer leur incidence sur les liants modifiés.

II - ANALYSE DES PHASES SEPARÉES

Elle a été faite dans la continuité d'un travail déjà entrepris par BRION [33] qui avait basé une grande partie de ses recherches sur ce type d'étude (cf. Bibliographie). Cette technique nous a semblé une bonne méthode pour approfondir le rôle du polymère dans un liant bitume-polymère et peut être mieux comprendre le mécanisme de modification : dans quelle mesure le liant modifié a-t-il de bonnes propriétés ? Le polymère permet-il simplement de modifier l'équilibre colloïdal du bitume ou a-t-il au sein du liant un rôle propre ? Nous allons tenter de répondre à ces diverses questions dans ce chapitre.

II.1. TAUX DE GONFLEMENT DU POLYMER

Les résultats figurent dans le tableau XI.

	Taux de gonflement (%)	écart type	minimum	maximum
A (5)	640	60	570	740
C (5)	520	68	440	690
D (5)	610	45	540	680
E (5)	530	44	480	590
F (5)	500	27	450	530
A (2,5)	840	206	670	1210
C (2,5)	640	72	560	750
D (2,5)	820	158	690	1070
E (2,5)	660	96	520	820
F (2,5)	630	107	500	820

Tableau XI : Taux de gonflement du polymère par le bitume

Sa détermination, telle qu'elle est exposée au chap.IV.6), n'est pas toujours très aisée, d'une part à cause de l'utilisation de bitume compatible qui rend la séparation plus délicate (voire impossible pour B(5) et G(5)), d'autre part à cause des faibles taux de polymère introduits : dans le cas de 5 % de SBS, la cassure de l'éprouvette centrifugée est encore assez nette mais dans celui de 2,5 % de SBS, elle devient difficile à déceler. Ceci conduit à des taux de gonflement assez imprécis avec des écarts types élevés .

Ils décroissent avec l'augmentation de la teneur en SBS et sont dans tous les cas considérables.

environ 500 % pour C(5), E(5) et F(5)
et 650 % pour C(2,5),E(2,5) et F(2,5)

600 % pour A(5) et D(5)
> 800 % pour A(2,5) et D(2,5)

Ces taux élevés montrent que les liants M(5) contiennent 25 à 30 % de phase polymère et donc celle-ci est à la limite de constituer une phase continue : ces liants peuvent être des mélanges bicontinus.

Par ailleurs, le bitume de base semble avoir une influence sur ce taux de gonflement : A et D conduisent à des taux systématiquement plus élevés que C, E et F. Mais aucune des autres propriétés, que ce soit au niveau des bitumes purs, des liants modifiés ou des phases ne peut expliquer cette différenciation.

Peu d'auteurs ont publié des résultats sur l'étude du taux de gonflement des polymères par les bitumes. Seul Brion [33] nous fournit quelques données :

	bitume 180/220 compatible		bitume 180/220 incompatible
	M 14.1 (2,5 % SBS)	M 14.2 (5 % SBS)	M 15 (5 % SBS)
Taux de gonflement	550 ± 20	500 ± 20	550

Tableau XII : Taux de gonflement publiés par Brion

Par ailleurs, il affirme que le taux de gonflement augmente lorsque le pourcentage de polymère introduit diminue mais qu'il est indépendant du bitume de base.

Au vu de nos résultats, nous confirmons sa première hypothèse mais infirmons la deuxième sur l'influence du bitume de base.

Enfin les ordres de grandeurs trouvés sont comparables à ceux de Brion quoique un peu plus élevés. Mais il faut noter que les bitumes utilisés pour son étude étaient très différents des nôtres.

II.2. TENEURS EN POLYMERE DE CHAQUE PHASE

Elles sont déterminées par analyse infra-rouge (chap. I.IV.5) et reportées dans le tableau XIII :

	A	B	C	D	E	F
Liant modifié M(5)	4,6 %	4,6 %	4,5 %	4,5 %	4,5 %	4,5 %
Phase bitume	< 1 %	-	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %
Phase polymère	14,5 %	-	19,0 %	16,0 %	17,0 %	16,5 %
Liant modifié M(2,5)	2,4 %	2,4 %	2,4 %	2,4 %	2,45 %	2,4 %
Phase bitume	< 1 %	-	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %
Phase polymère	14,0 %	-	15,5 %	13,0 %	14,0 %	16,0 %

Tableau XIII : Teneur en SBS des liants modifiés et phases

On remarque tout d'abord que, systématiquement, le résultat du dosage par I.R. du SBS des liants est inférieur au dosage pondéral. Ceci est dû à l'étalonnage mais la reproductibilité a

pu être vérifiée. Par ailleurs, on constate qu'il reste moins de 1 % de SBS dans la phase bitume. Dans la limite de la méthode, on peut affirmer que l'on confirme les résultats de Brion [33] : la phase bitume d'un liant bitume-SBS ne contient pas de polymère.

II.3. CARACTERISTIQUES CLASSIQUES

Le tableau XIV rassemble les résultats obtenus. L'évolution de chaque paramètre par rapport au bitume pur est donnée dans les tableaux XV, XVI et XVII.

	A	C	D	E	F
Phases bitumes des M(5)					
Pénétration (25°C - 1/10 mm)	75	44	62	78	73
TBA (°C)	46	52	51	46	47
TFRAASS (°C)	-5	-6	-9	-5	-4
Intervalle de plasticité (°C)	51	58	60	51	51
IP (Pfeiffer)	-1,3	-1,0	-0,5	-1,2	-1,1
Phases bitumes des M(2,5)					
Pénétration (25°C - 1/10 mm)	96	61	98	96	87
TBA (°C)	44	48	47	44	44
TFRAASS (°C)	-9	-10	-8	-7	-6
Intervalle de plasticité (°C)	53	58	55	51	50
IP (Pfeiffer)	-1,2	-1,1	-1,1	-1,2	-1,5

Tableau XIV : Caractéristiques classiques des phases bitumes

II.3.1. La pénétration

La phase bitume est beaucoup plus dure que le bitume de base et même aussi que les liants modifiés (tableau XV), plus particulièrement dans le cas du bitume D qui, déjà par sa constitution, était apparu comme original.

(1/10 mm)	A	C	D	E	F
PB (5) - bitume pur	-44	-35	-100	-55	-40
PB (2,5) - bitume pur	-23	-31	-64	-37	-26

Tableau XV : Variation de la pénétration à 25° entre phases bitumes et bitumes purs

Par ailleurs, il ne reste pas de polymère dans la phase bitume (< 1 %).

La diminution de pénétration de cette phase ne peut donc pas être attribuée à la présence du polymère mais à un changement de constitution que confirmera l'analyse générique. Cette accroissement de dureté s'explique très bien par le mécanisme de modification du bitume par le polymère : celui-ci, lors de son incorporation, est gonflé par des huiles du bitume qui va alors nécessairement devenir plus dur, car appauvri en huiles, ce que nous avons constaté.

II.3.2. Le point de ramollissement bille-anneau

Contrairement à la pénétration, la température bille-anneau de la phase bitume est très différente de celle du liant modifié dont elle est extraite, et très proche de celle du bitume de base (tableau XVI). Ceci est surtout sensible pour les liants M(5) pour lesquels les TBA sont élevées.

(°C)	A	C	D	E	F
PB (5) - bitume pur	3	6	11	5	5
PB(2,5)-bitume pur	1	2,5	7	3	2

**Tableau XVI : Variation de la TBA des phases bitumes
par rapport aux bitumes purs**

Les TBA des phases bitumes sont en cohérence avec les pénétrations mesurées : faible pénétration et forte TBA, ce qui montre que ces phases ont des caractéristiques de bitumes et doivent être considérées comme telles.

L'amélioration de TBA observée sur tous les liants modifiés ne doit donc pas être attribuée aux seules caractéristiques de la phase bitume, majoritaire dans le liant, mais surtout au polymère gonflé, à savoir sa présence physique au sein du liant.

II.3.3. Le point de fragilité Fraass

Les résultats diffèrent totalement de ceux obtenus précédemment : les phases bitumes sont beaucoup plus fragiles que les bitumes de base et que les liants modifiés dont elles sont extraites.

(°C)	A	C	D	E	F
PB(5) - bitume pur	+10	+6	+7	+5	+5
PB(2,5)-bitume pur	+6	+2	+8	+3	+3

**Tableau XVII : Variation du point de fragilité entre les bitumes purs
et phases bitumes**

Remarque : le signe + correspond à un matériau plus fragile que le bitume de base

Les phases bitumes se comportent donc bien comme des bitumes classiques pour lesquels une diminution de pénétration et une élévation du point de ramollissement sont liées à une augmentation de la fragilité.

Par ailleurs, cette augmentation de fragilité est d'autant plus élevée que le taux de polymère introduit est important : le gonflement du polymère au sein du bitume nécessite plus d'huiles, ce qui rend le bitume résiduel (qui constitue la phase bitume) plus fragile.

II.3.4. Intervalle de plasticité

Le tableau XVIII résume les conclusions précédentes :

La plage des températures d'usage des phases bitumes n'est pas élargie par rapport aux bitumes de base. Par une TBA un peu plus élevée et une TFraass également plus élevée, l'intervalle de plasticité est comparable pour les phases bitumes à celui des bitumes purs.

	A	C	D	E	F
PB(5) - bitume pur	-7	0	+4	0	0
PB(2,5)-bitume pur	-5	0	-1	0	-1

Tableau XVIII : Variation de l'intervalle de plasticité entre bitumes purs et phases bitumes

II.4. ANALYSE GÉNÉRIQUE

Pour compléter cette étude des phases bitumes, a été réalisée l'analyse générique par Iatroscan sur chacune d'entre elles (tableau XIX).

Phase bitume	% asphaltènes	% saturés	% aromatiques	% résines	I.C.
PB A(5)	7,7	9,0	61,7	21,6	0,20
PB A(2,5)	6,4	8,7	67,9	17,0	0,18
PB C(5)	12,2	6,7	63,5	17,6	0,23
PB C(2,5)	10,8	6,3	66,9	16,0	0,21
PB D(5)	20,4	9,1	55,5	15,0	0,42
PB D(2,5)	16,5	9,4	60,1	14,0	0,35
PB E(5)	10,1	6,2	69,2	14,5	0,19
PB E(2,5)	9,4	6,3	68,7	15,6	0,19
PB F(5)	9,5	5,2	69,6	15,7	0,17
PB F(2,5)	8,7	4,7	73,1	13,5	0,15

TABLEAU XIX : Analyse générique des phases bitumes

Comme pour les précédents, ce tableau est intéressant par comparaison avec celui établi pour les bitumes purs. Nous avons alors dressé le tableau de variation des teneurs en différents composants de façon à pouvoir juger de l'enrichissement de la phase bitume en telle ou telle famille.

		% asphaltènes PB-B	% saturés PB-B	% aromatiques PB-B	% résines PB-B
A	A(5)	+1,6	-1,8	-3,9	+4,1
	A(2,5)	+0,3	-2,1	+2,3	-0,5
C	C(5)	+1,5	-1,4	-3,2	+3,1
	C(2,5)	+0,1	-1,8	+0,2	+1,5
D	D(5)	+9,9	-2,7	-7,8	+4,6
	D(2,5)	+2,0	-2,4	-3,2	+3,6
E	E(5)	+3,3	-0,8	-1,6	-0,9
	E(2,5)	+2,6	-0,7	-2,1	+0,2
F	F(5)	+2,0	0	-4,3	+2,2
	F(2,5)	+1,2	-0,5	-0,8	0

Tableau XX : Variation de la composition générique entre bitumes purs et phases bitumes

Il apparait nettement que la teneur en asphaltènes de la phase bitume augmente systématiquement par rapport au bitume pur, d'autant plus que la teneur en polymère est plus élevée. Cependant, cette augmentation est variable selon les bitumes, d'un facteur multiplicatif 1,2 à 1,5. Par ailleurs, on constate un appauvrissement systématique de la phase bitume en saturés alors que Brion [33], sur une étude similaire, avait constaté la quasi stabilité de cette teneur sur des liants contenant 10 % de SBS.

En ce qui concerne les aromatiques, les phases bitumes des liants M(5) sont appauvries systématiquement par rapport aux bitumes purs mais ce n'est pas aussi net avec 2,5 % d'ajout de SBS.

Quant aux résines, la tendance générale est une augmentation dans la phase bitume mais on constate des fluctuations selon les bitumes et les taux de polymère introduit sans pouvoir dégager de conclusions.

La représentation sur diagramme ternaire (figure 2) permet alors de déceler les tendances: toutes les phases bitumes sont regroupées à l'exception de celles à base de bitume D. Elles sont localisées autour des bitumes purs mais décalées vers des teneurs plus élevées en asphaltènes et en saturés. Seul le bitume D particulièrement excentré sur le diagramme conduit à une phase bitume plus modifiée par rapport au bitume initial pour 5 % de SBS.

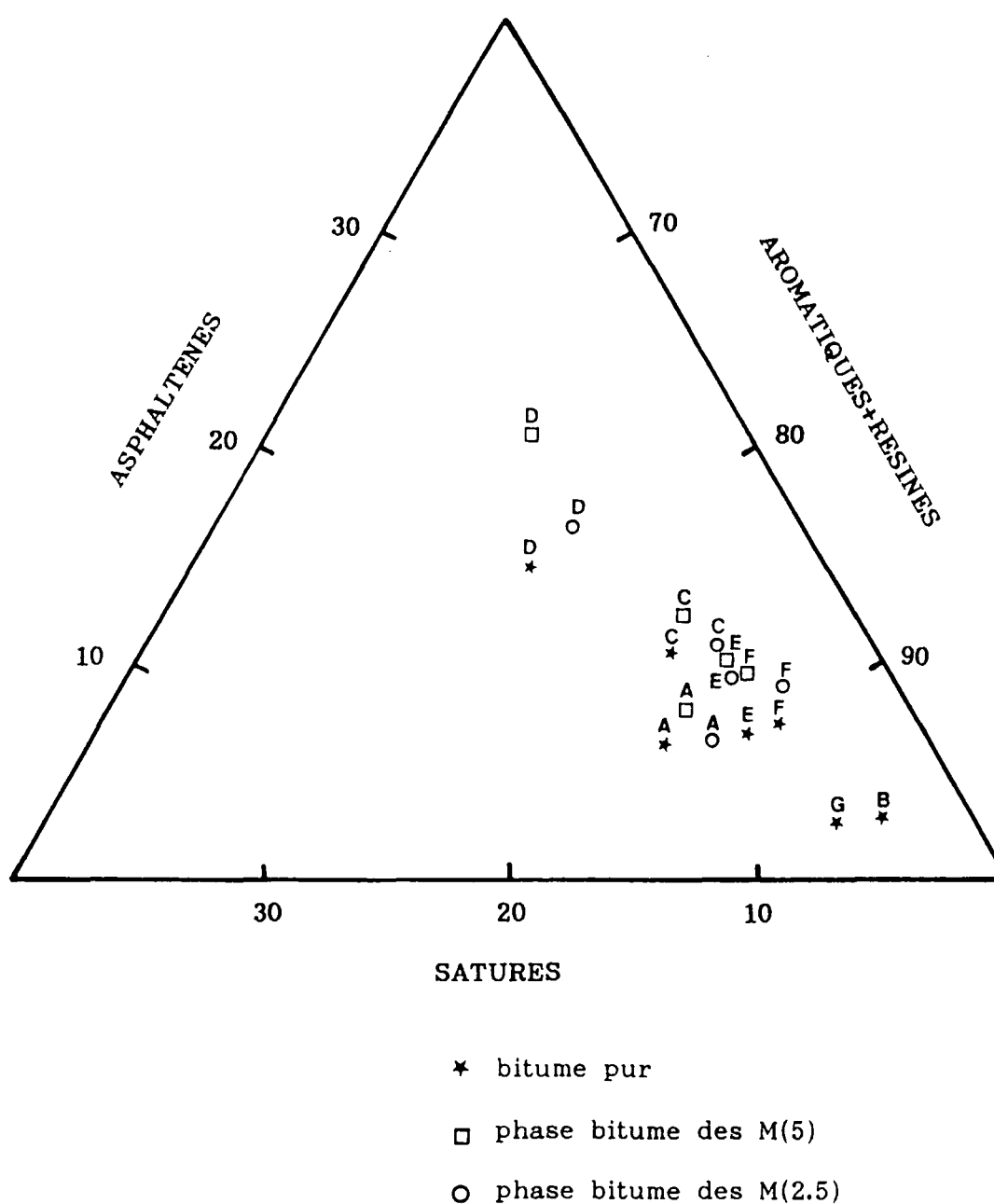


Figure 2 : Influence de la nature du bitume sur la composition générique des phases bitumes

Cette analyse générique des phases bitumes permet de confirmer l'hypothèse émise sur le mécanisme de modification : les huiles du bitume gonflent le polymère, la phase bitume se trouve dès lors enrichie en asphaltènes et appauvrie en huiles saturées et aromatiques. Il faut remarquer cependant qu'alors que dans la littérature n'est mentionnée que l'importance du caractère aromatique du bitume, nos résultats conduisent à porter plus d'attention à la partie "saturée" : la phase bitume s'en appauvrit systématiquement. Dans quelle mesure les huiles saturées ne contribuent-elles pas aussi au gonflement du polymère ?

II.5. CONCLUSION

Cette étude complète des phases d'un liant modifié est enrichissante à divers points de vue :

1/ Elle permet de définir les rôles de chacun des constituants au sein du liant modifié : les phases bitumes apparaissent comme des bitumes routiers classiques et peuvent être classées selon les normes en vigueur (40/50 pour C(5), 60/70 pour D(5) et C(2,5), 80/100 pour tous les autres) ; elles sont par ailleurs plus consistantes que leur bitume de base.

Elles ne peuvent, à elles seules, conférer aux liants modifiés leurs performances. Le rôle du polymère gonflé devient dès lors très important.

2/ Elle souligne l'importance de la micromorphologie d'un liant modifié : la phase bitume étant très fragile, dure et de faible TBA, doit nécessairement être également dispersée dans la phase polymère (ou inversement) pour obtenir les performances maximales.

3/ Elle confirme le mécanisme de modification maintenant acquis (gonflement du polymère par les huiles du bitume), montre également l'influence de la nature du bitume sur ce taux de gonflement mais élargit le point de vue sur la nature des huiles intervenant.

Cette étape indispensable pour définir le rôle de chacun permet d'orienter la suite des recherches. Ce n'est pas simplement l'analyse des constituants du liant modifié qui explique ses performances : il est nécessaire de s'intéresser à des propriétés spécifiques de ces liants modifiés, telles que des propriétés mécaniques ou la micromorphologie, pour comprendre comment et dans quelle mesure le polymère améliore les propriétés d'un bitume.

III - PROPRIETES SPECIFIQUES DES LIANTS MODIFIES

III.1. MICROMORPHOLOGIES OBSERVEES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE

Seuls les liants modifiés M(5) ont pu être observés aux grossissements disponibles et sont présentés sur la planche I. Les liants M(2,5) n'étaient pas photographiables mais ont pu être observés visuellement : le polymère se trouve très finement et uniformément dispersé au sein d'une matrice bitume, sans qu'on puisse distinguer réellement des différences de micromorphologies entre les différents liants.

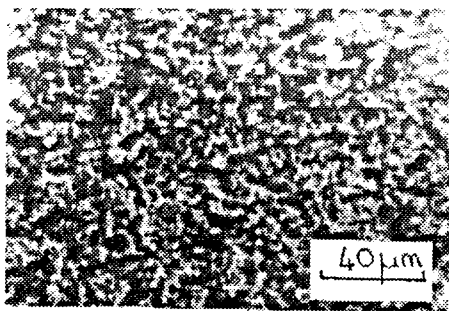
Quelques remarques s'imposent :

Pour un bitume donné et tous les paramètres fixés, nous avons pu vérifier à plusieurs reprises la très bonne reproductibilité des observations selon notre mode opératoire (cf. chap. IV.4) : à paramètres constants, un même liant aura nécessairement la même morphologie. Cette vérification nous a permis de juger de la bonne reproductibilité et répétabilité de l'essai ce qui est indispensable pour les interprétations à venir.

La première constatation sur ces liants modifiés M(5) est la diversité des micromorphologies observées malgré l'utilisation d'un seul et même polymère, à un même taux, pour un seul et même mode de fabrication. La nature du bitume influe donc très sensiblement sur la micromorphologie des liants observés par microscopie et on distingue trois cas de figures :

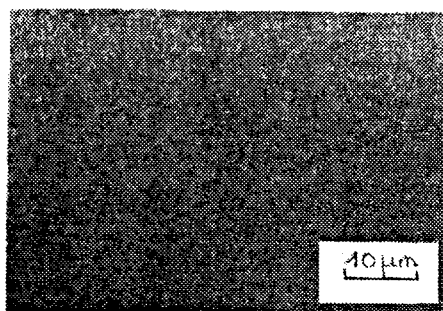
1/ un aspect micromorphologique apparemment homogène tel que celui de G(5) et B(5) : difficile à observer à cause de sa finesse malgré l'utilisation d'un objectif plus puissant. Ce caractère correspond à des points communs des bitumes de base : la pauvreté en asphaltènes, taux inférieur à 4 %, avec un indice d'instabilité colloïdale très faible ($< 0,10$: comportement type SOL) et la richesse en huiles aromatiques. Le polymère peut ainsi être en partie solubilisé dans le bitume, les huiles facilitent son incorporation et la micromorphologie n'en est que plus fine. Cette micromorphologie peut parfaitement expliquer l'impossibilité de séparer par centrifugation les phases des liants B(5) et G(5).

2/ Un aspect micromorphologique que nous avons appelé "vermiculaire" (on observe des "vermicelles" de polymère uniformément répartis dans une phase bitume) tel que celui de A(5), E(5) et F(5). Le point commun entre ces trois liants modifiés se situe là encore au niveau du taux d'asphaltènes du bitume de base, compris entre 6 et 8 % pour A, E et F, avec un indice d'instabilité colloïdale entre 0,15 et 0,20.



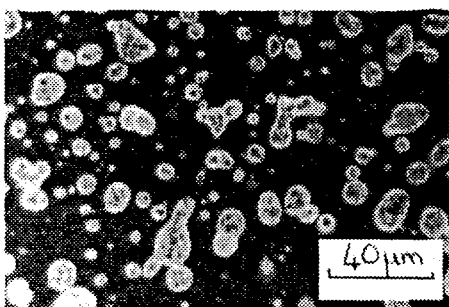
1.1

A(5)



1.2

B(5)



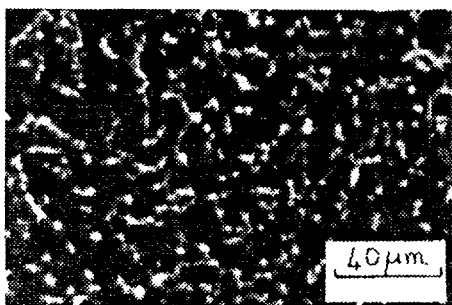
1.3

C(5)



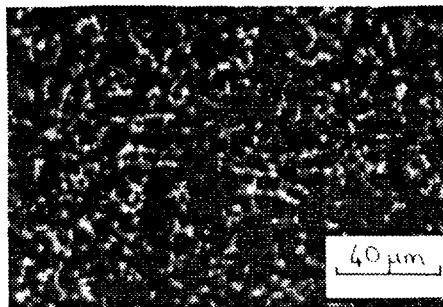
1.4

D(5)



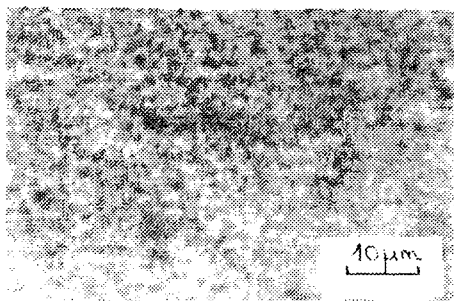
1.5

E(5)



1.6

F(5)



1.7

G(5)

PLANCHE I

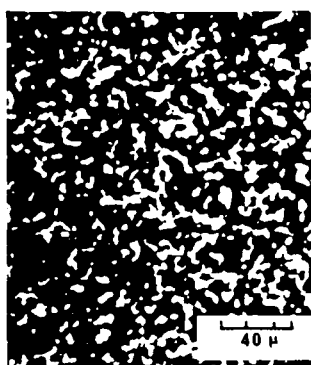
Micromorphologie des liants M(5) à la fabrication

3/ Un aspect micromorphologique que nous avons baptisé de "globulaire" tel que celui de C(5) et D(5). Pour C et D le taux d'asphatènes se situe au-dessus de 10 % ; il est même de 14 % pour D qui conduit à un liant modifié D(5) de micromorphologie particulièrement grossière.

Contrairement aux caractéristiques classiques (TBA - TF - Pénétration) qui ne permettent pas de mettre en évidence des différences réelles entre les liants modifiés étudiés, la microscopie semble donner des résultats intéressants et significatifs ; elle permet de distinguer différents aspects micromorphologiques selon les bitumes de base.

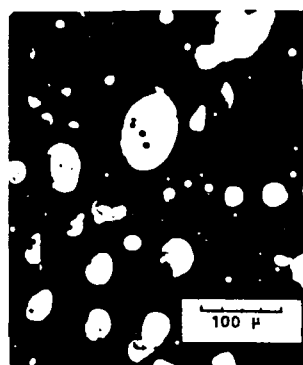
Zenke [40] a également classé les liants bitumes-polymères selon trois critères micromorphologiques (taille, répartition des tailles et forme des particules) que nous avons rappelés en bibliographie (p.22). Ce classement rappelle quelque peu celui que nous avons choisi.

Parmi les publications traitant de l'observation microscopique de liants modifiés, peu d'auteurs utilisent la technique de la cassure à froid ce qui rend les comparaisons difficiles. Nous avons pu exploiter en partie le travail de Brion [33] et vérifier ainsi que le taux d'asphatènes était lié à l'aspect micromorphologique du liant :



M 14.2

taux d'asphatènes : 9,3 %



M 15

taux d'asphatènes : 15,7 %

PLANCHE II

Micromorphologie de liants modifiés par 5 % de SBS
en fonction de la nature du bitume (Brion [33])

III.2. PROPRIETES MECANQUES

Seuls les liants modifiés ont été testés.

La littérature nous fournit le comportement mécanique de bitumes purs (qui est toujours le même quel que soit le bitume) et de SBS purs.

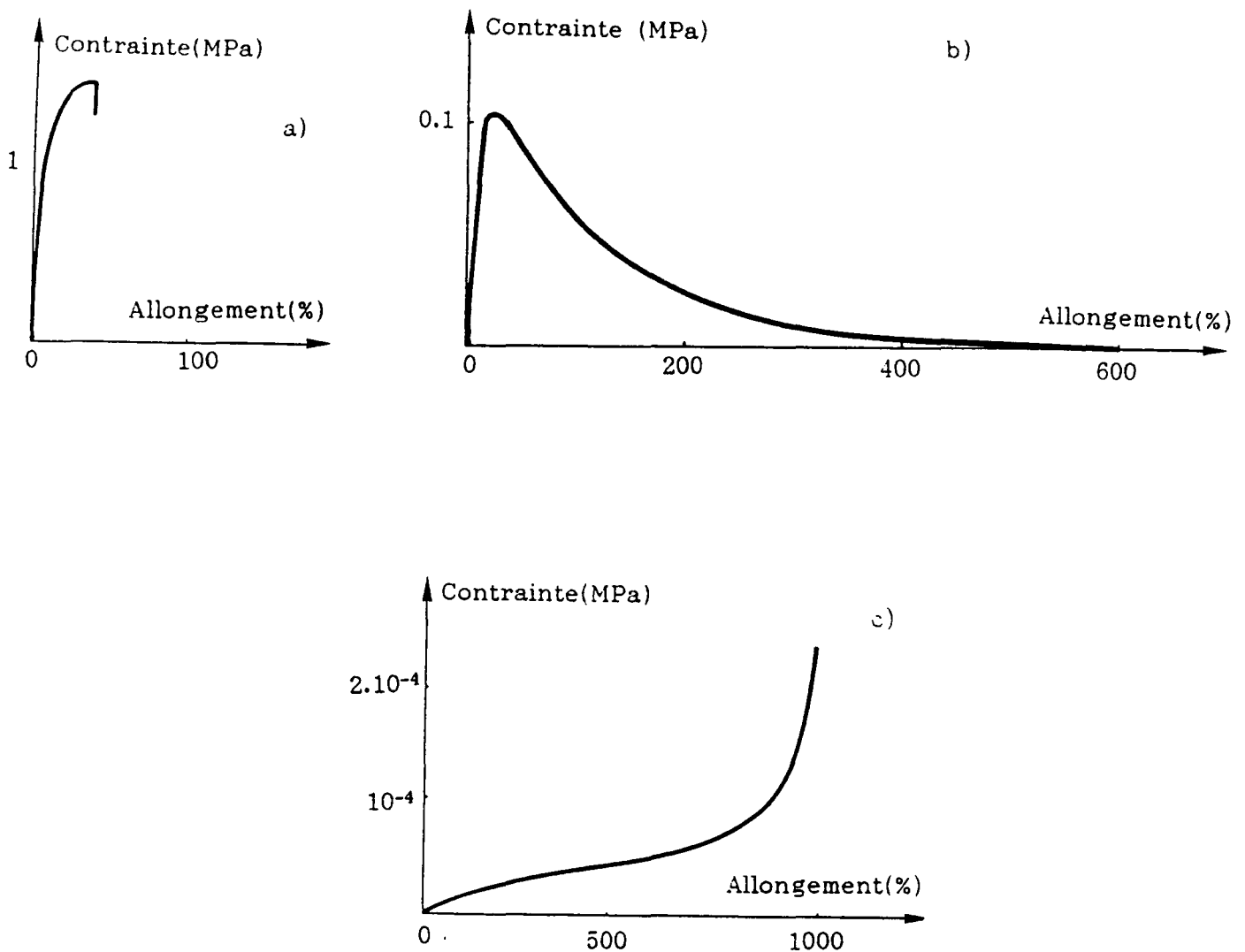


Figure 3 : Propriétés mécaniques des constituants de base

- a) Propriétés mécaniques d'un bitume pur 80/100 à -10°C (10 mm/min)
- b) Propriétés mécaniques d'un bitume pur 80/100 à 20°C (500 mm/mn)
(source LCPC)
- c) Propriétés mécaniques d'un copolymère séquencé SBS 70 B /30 S[28]

Les différents essais ont été effectués sur les liants modifiés M(5) et M(2,5) à 20°C et -10°C, températures dont le choix a été justifié précédemment. Les résultats sont présentés sur les figures 4,5,6 et 7.

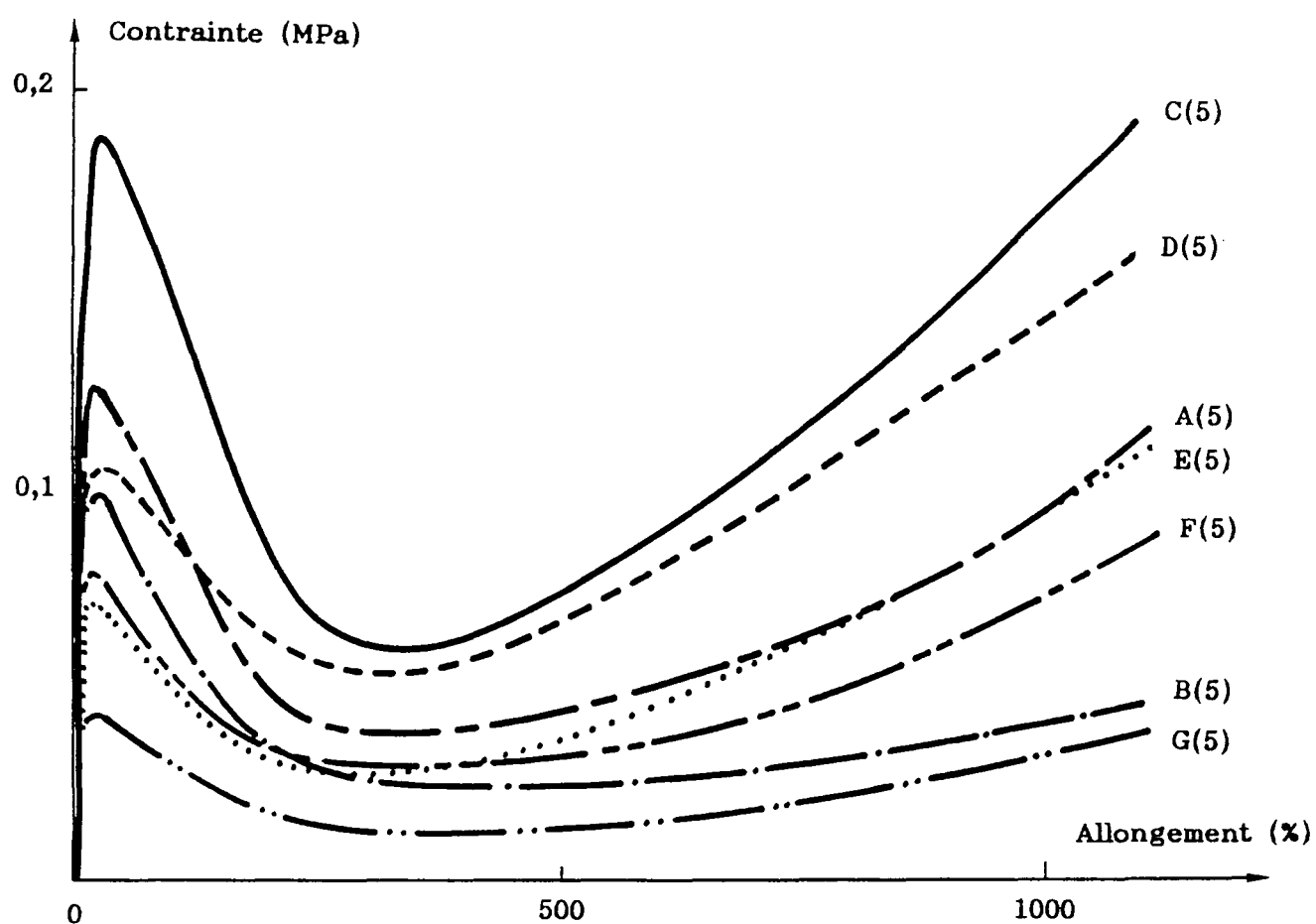


Figure 4 : Propriétés mécaniques des liants M(5)
20°C - 500 mm/min

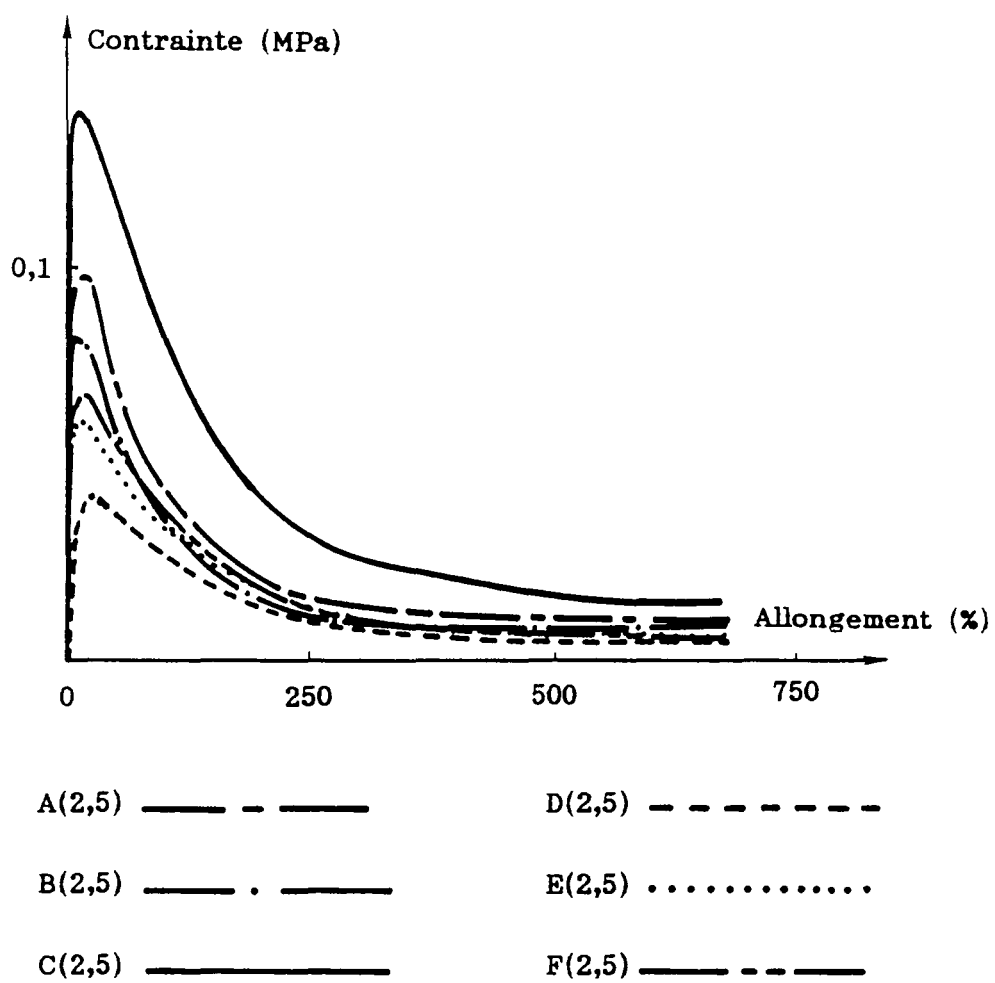


Figure 5 : Propriétés mécaniques des liants M(2,5)
20°C - 500 mm/min

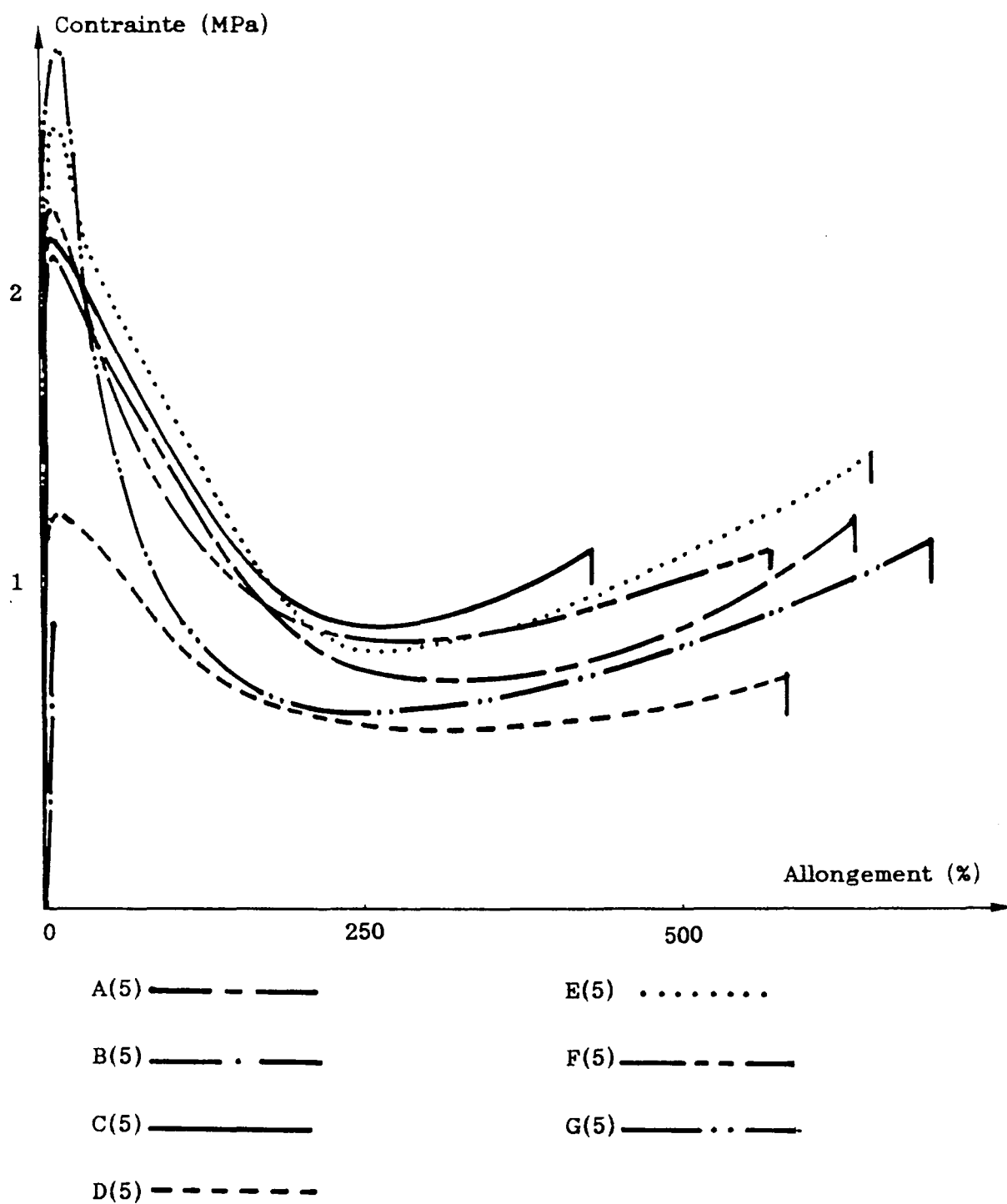


Figure 6 : Propriétés mécaniques des liants M(5)
-10°C - 10 mm/min

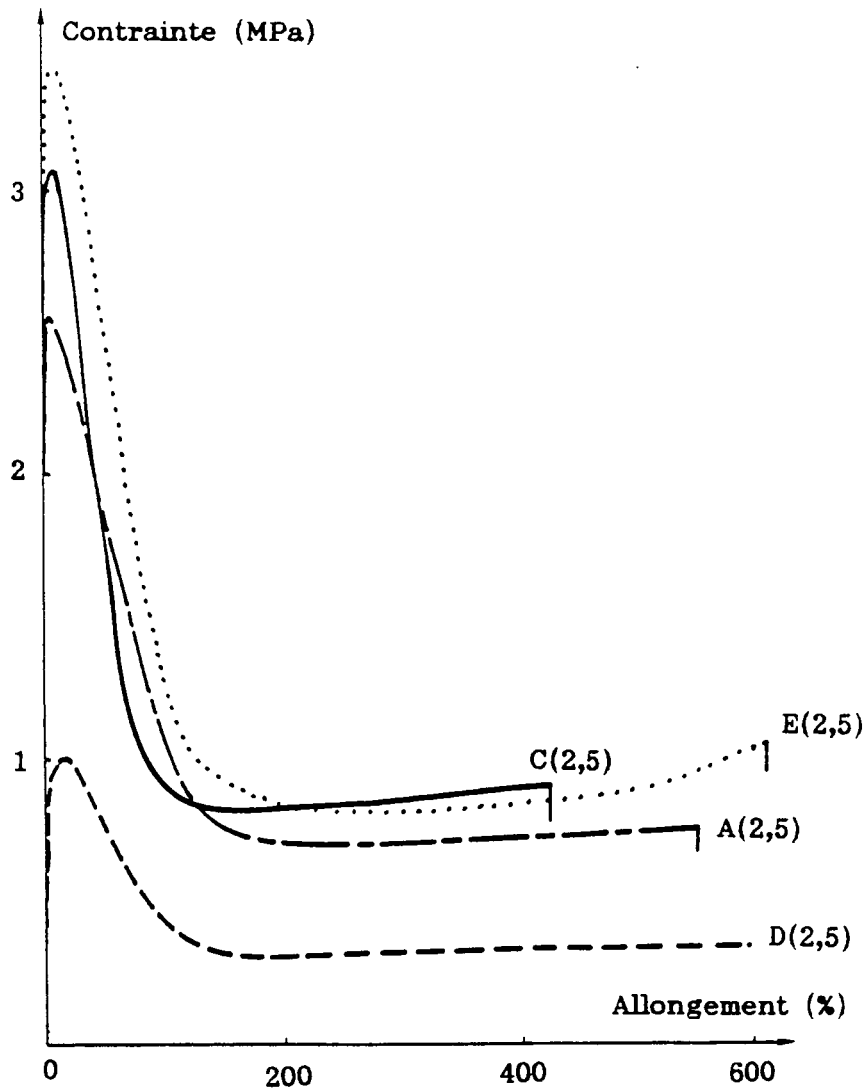


Figure 7 : Propriétés mécaniques des liants M(2,5)
-10°C -10 mm/min

Ces courbes sont analysées en deux temps :

- une comparaison entre les performances des liants M(5) et M(2,5)
- une exploitation plus précise des résultats obtenus sur les liants modifiés M(5) qui semblent particulièrement intéressants.

a) Une très grande différence de comportement mécanique entre les liants modifiés M(5) et les liants modifiés M(2,5) apparait clairement.

A 20°C : les liants M(5) présentent tous globalement une remontée élastique non négligeable aux grands allongements, caractéristique de l'ajout du SBS au sein du liant tandis que les liants M(2,5) ont un comportement voisin de celui d'un bitume pur.

A -10°C : dans l'ensemble ils n'ont pas de performances exceptionnelles mais les liants M(2,5) se révèlent plus fragiles que les M(5). Il faut noter cependant, dans les deux cas, la difficulté rencontrée lors de l'exécution de l'essai. La température de -10°C est proche de la température de Fraass pour nombre de ces liants, ce qui fait que souvent l'essai était difficile à réaliser, B(5), B(2,5) et F(2,5) ayant même un comportement fragile.

Ces choix systématiques de 20 et -10°C ont été calqués sur des essais réalisés pour des plastiques ; ils ne sont pas vraiment justifiés dans notre cas. Il serait plus judicieux de ne pas imposer une température d'essai mais de choisir une température dépendant soit de la consistance du liant modifié ou d'une autre propriété (TFraass et/ou TBA) ce qui permettrait d'avoir une meilleure exploitation des résultats.

Ces résultats nous permettent cependant de confirmer les conclusions précédentes : un ajout de 2,5 % de polymère n'améliore que très modestement le bitume quel qu'il soit, avec nos paramètres de fabrication, tandis qu'un taux de 5 % permet d'atteindre dans la plupart des cas des performances mécaniques tout à fait intéressantes.

b) Analysés plus précisément, les résultats des liants modifiés M(5) montrent une variation de comportement selon le bitume de base, principalement pour les essais à 20°C :

- D(5) et C(5) ont un comportement viscoélastique très marqué
(σ_{\max} (1000 %) > 0,15 MPa)
- B(5) et G(5) ont un comportement viscoélastique plutôt visqueux
(σ_{\max} (1000 %) > 0,05 MPa)
- A(5), E(5) et F(5) ont un comportement intermédiaire
(σ_{\max} (1000 %) ≈ 0,1 MPa)

Cependant, comme nous l'avons remarqué en a), le choix de 20°C comme température d'essai imposée ne nous semble pas très judicieux. On remarque en effet qu'à cette température certains des liants testés ont des pénétrations très différentes. Cet écart de consistance peut masquer ou amplifier les différences de comportements observés. Rappelons les pénétrations des différents liants à 25°C

A(5) : 82 (1/10 mm)	E(5) : 82 (1/10 mm)
B(5) : 87 (1/10 mm)	F(5) : 75 (1/10 mm)
C(5) : 59 (1/10 mm) ←	G(5) : 135 (1/10 mm) ←
D(5) : 75 (1/10 mm)	

Nous avons effectué des essais de traction à équipénétration pour trois de ces liants A(5), C(5) et G(5). La température d'essai a été choisie à partir de la droite $f(T)$ = pénétration (annexe E3) ; pour une pénétration de 50/10mm, $T = 20^\circ\text{C}$ pour A(5)

$T = 23^\circ\text{C}$ pour C(5)

$T = 15^\circ\text{C}$ pour G(5)

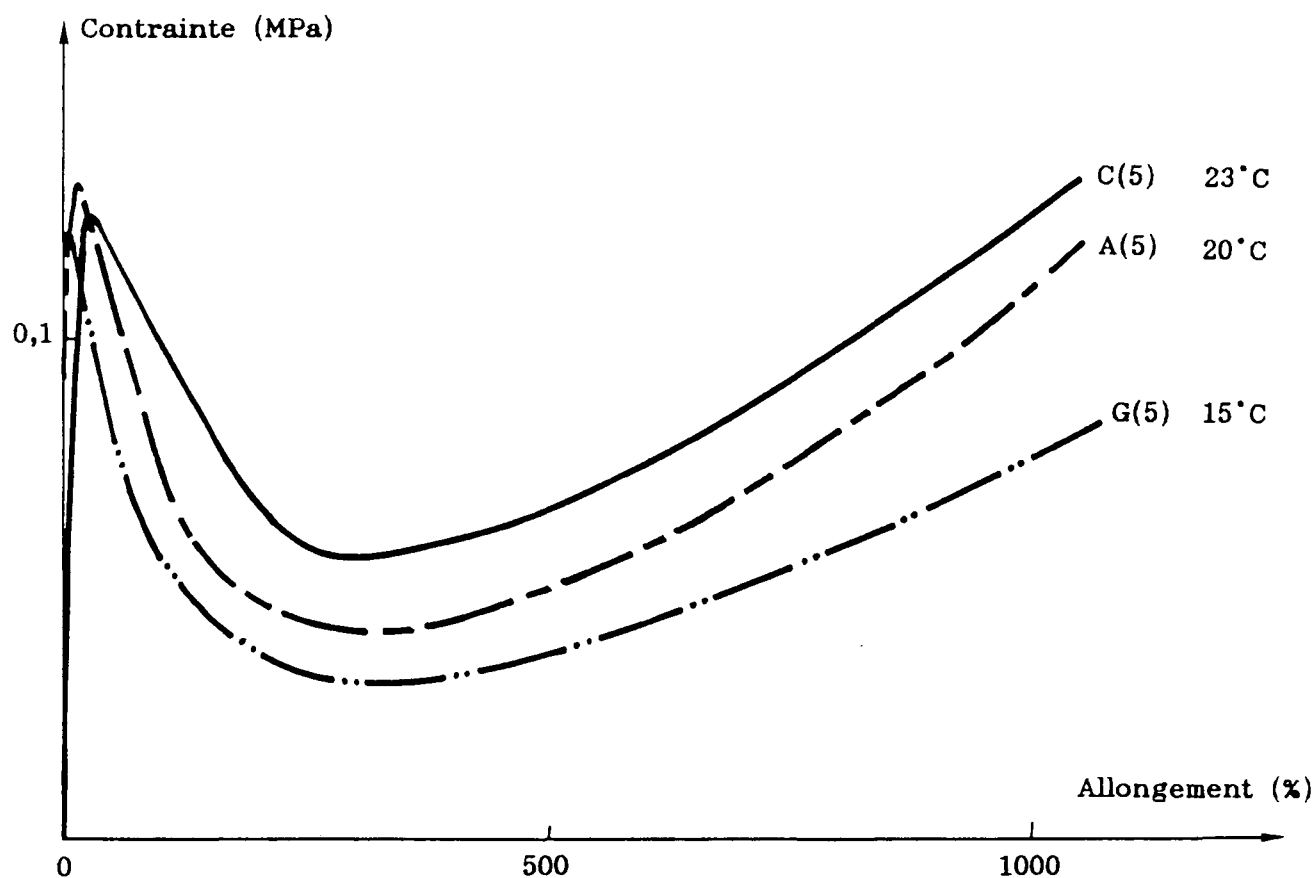


Figure 8 : comportement mécanique de liants à 5 % SBS à équipénétration

Les différences observées sur la figure 4 sont moindres sur la figure 8 mais elles demeurent. Les trois tendances de comportement coexistent et peuvent être reliées à la composition des bitumes :

- 1/ Comportement viscoélastique marqué : D(5) et C(5) dont les bitumes de base ont un taux d'asphaltènes > 10 %
- 2/ Comportement viscoélastique intermédiaire : A(5), E(5) et F(5) dont les bitumes de base ont un taux d'asphaltènes entre 6 et 9 %.
- 3/ Comportement viscoélastique plus visqueux : G(5) et B(5) dont les bitumes de base ont un taux d'asphaltènes < 4 %.

La première conclusion concerne l'influence du taux de polymère sur les propriétés mécaniques, influence déjà mise en évidence sur les autres propriétés : dans nos conditions opératoires, l'ajout de 2,5 % de SBS améliore peu les propriétés mécaniques des liants modifiés aussi bien à température ambiante que basse, par contre 5 % permet d'obtenir des liants très performants surtout à température ambiante.

Par ailleurs, comme pour la microscopie, les essais de traction directe ont permis de montrer l'influence de la composition du bitume de base sur les propriétés mécaniques des liants modifiés et de distinguer diverses tendances.

Il semble donc bien se dessiner une relation entre la composition du bitume de base, l'aspect micromorphologique observé par microscopie et les propriétés des liants, relation que nous allons développer.

III.3. RELATION ENTRE COMPOSITION - STRUCTURE ET COMPORTEMENT

Les résultats trouvés tant au niveau de l'aspect microscopique que des propriétés mécaniques sont résumés dans le tableau XXI, ce qui nous conduit à formuler l'hypothèse suivante : l'aspect micromorphologique et les propriétés mécaniques des liants modifiés sont liés entre eux et gouvernés plus ou moins directement par la composition du bitume notamment par le taux d'asphaltènes.

Taux d'asphaltènes % As	Aspect micromorphologique	Comportement mécanique (20°C)	Exemples
% As < 4 %	Quasi homogène	visqueux à légèrement viscoélastique $\sigma(1000\%) < 0,05 \text{ MPa}$	B(5) G(5)
6 % < % As < 9 %	Vermiculaire	viscoélastique $\sigma(1000 \%) \approx 0.1 \text{ MPa}$	A(5) E(5) F(5)
10 % < % As	Globulaire	très viscoélastique $\sigma(1000\%) > 0,15 \text{ MPa}$	D(5) C(5)

Tableau XXI : Récapitulatif des propriétés des liants M(5)

Afin de vérifier cette hypothèse, ont été préparés deux bitumes X et Y à partir de C(qui seul conduit à un liant de micromorphologie globulaire) et de G(qui seul conduit à un liant de micromorphologie quasi homogène).

bitume X = 50 % C + 50 % G

bitume Y = 70 % C + 30 % G

Malaxés pendant 2 heures à 130-140°C, les deux bitumes obtenus sont analysés comme les autres avant d'élaborer X(5) et Y(5) selon le mode opératoire fixé. Leurs caractéristiques figurent dans le tableau XXII et celles des liants modifiés X(5) et Y(5) figurent dans le tableau XXIII.

	CARACTERISTIQUES CLASSIQUES			COMPOSITION GENERIQUE				
	Pénétration (25°C-1/10mm)	TBA (°C)	TFraass (°C)	% asph.	% Sat.	% Arom.	% Rés.	IC
Bitume X	146	41	-11	4,9	6,0	70,2	18,9	0,12
Bitume Y	129	43	-9	7,7	6,1	67,8	18,4	0,16

Tableau XXII : caractéristiques des bitumes purs X et Y

Remarque : Les caractéristiques ne sont pas proportionnelles aux quantités introduites

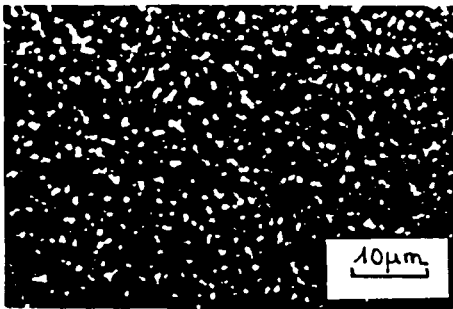
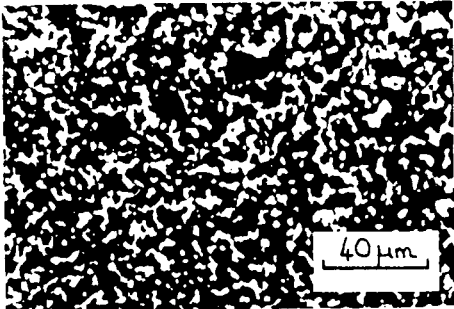
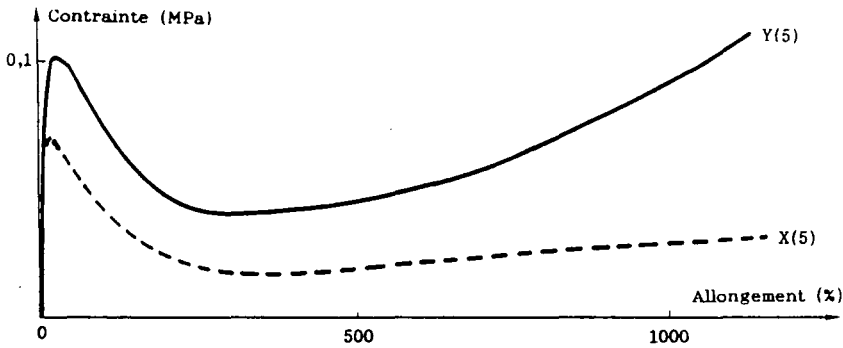
	Liant X(5)	Liant Y(5)
Pénétration 25°C-1/10 mm	101	83
TBA (°C)	59	88
Micro- morphologie Planche III	 III.1	 III.2
Propriétés mécaniques 20°C 500 mm/min Figure 9		

Tableau XXIII : Caractéristiques des liants X(5) et Y(5) juste après fabrication

L'analyse de ces deux tableaux conduit aux conclusions suivantes :

- X a un taux d'asphaltènes de 4,9 %
X(5) a un aspect micromorphologique quasi homogène et des propriétés mécaniques médiocres
- Y a un taux d'asphaltènes de 7,7 %
Y(5) a un aspect micromorphologique vermiculaire et de bonnes propriétés mécaniques.

A partir du mélange contrôlé de deux bitumes conduisant à des micromorphologies extrêmes (aspects globulaire et quasi homogène), on peut obtenir un bitume conduisant à un liant de micromorphologie intermédiaire (vermiculaire) en effectuant un dosage judicieux des deux composants.

Cependant, il faut noter également qu'un choix malheureux des proportions des constituants de base peut tout aussi bien conduire à un liant peu performant : X(5) a une TBA de 59°C alors que celles de C(5) et G(5) voisinent les 80°C.

Ces expériences nous ont permis de vérifier l'hypothèse émise dans les conditions fixées par l'étude.

Naturellement, il convient de s'interroger sur l'étendue de cette relation lorsque les paramètres varient (taux et nature du polymère - mode de fabrication ...).

A titre indicatif ont été étudiés partiellement des liants modifiés A(7) et G(7), afin de voir l'effet du taux de SBS sur les résultats, ainsi que des liants modifiés M(5) soumis aux ultrasons (pour voir l'incidence de l'énergie de malaxage).

Dans les deux cas il y a une évolution très nette de la micromorphologie : avec des taux plus élevés de SBS, les aspects morphologiques sont différents de ceux observés précédemment, avec une évolution autre des propriétés mécaniques.

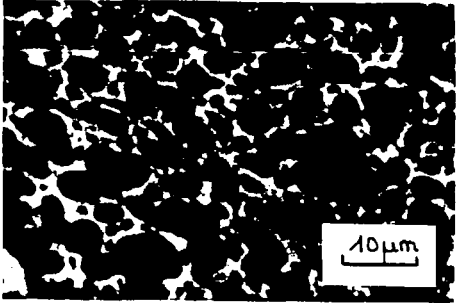
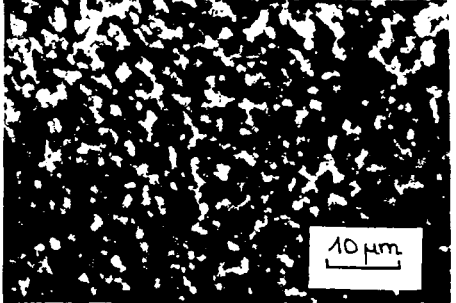
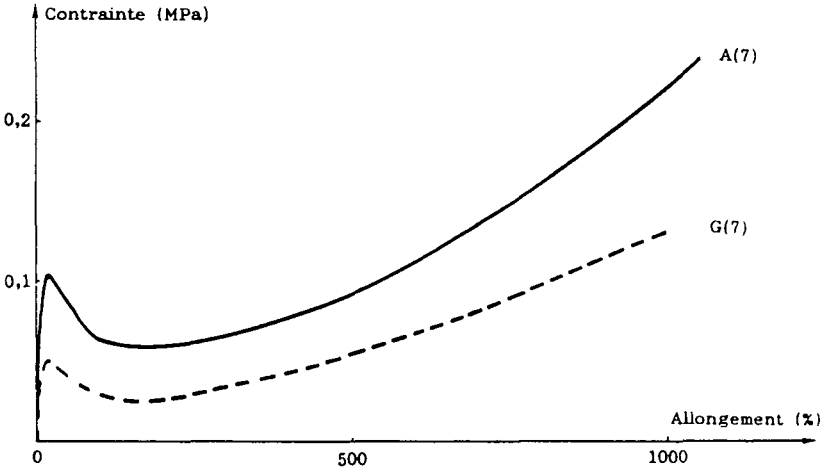
	Liant A(7)	Liant G(7)
Pénétration 25°C-1/10 mm	73	113
TBA (°C)	103	90
Micro- morphologie Planche IV	  <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> IV.1 IV.2 </div>	
Propriétés mécaniques 20°C 500 mm/min Figure 10		

Tableau XXIV : Caractéristiques des liants modifiés A(7) et G(7)
après fabrication

Pour les liants modifiés M(5) en augmentant l'énergie de malaxage, l'aspect morphologique évolue vers une plus grande finesse (planche V).

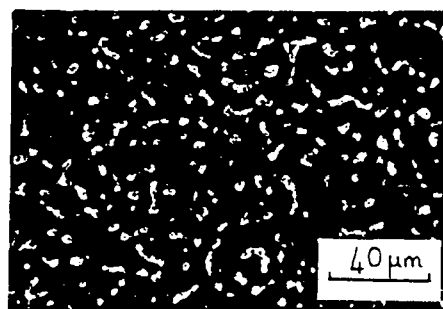


V.1

Avant passage aux ultra-sons

Liant C (5)

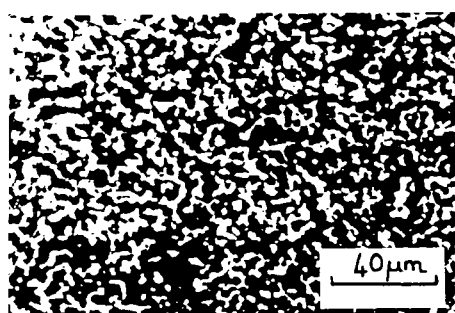
V.2



V.3



Après passage aux ultra-sons

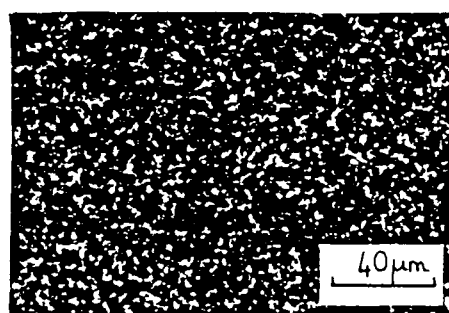


V.4

Avant passage aux ultra-sons

Liant A (5)

V.5



Après passage aux ultra-sons

PLANCHE V

Incidence de l'énergie de malaxage sur la micromorphologie

Les propriétés mécaniques n'ont pas été testées sur ces liants soumis aux ultras-sons.

Ces quelques résultats ne sont qu'un aperçu de l'étude qui pourrait être développée sur l'étendue de la relation mise en évidence. Il semble inévitable qu'elle évolue selon les paramètres choisis et qu'elle se retrouve sous une autre forme. On peut cependant supposer que, d'une manière générale, il existe une relation entre composition du bitume - aspect micro-morphologique et propriétés mécaniques du liant modifié.

IV - CONCLUSION

Cette partie expérimentale permet de dégager des conclusions intéressantes quant aux caractéristiques des liants modifiés à leur fabrication :

1/ le taux de polymère influe notablement sur le degré de modification et d'amélioration du bitume de base : dans nos conditions de fabrication, l'ajout de 2,5 % de SBS n'améliore que peu les propriétés tant classiques que spécifiques des liants, et ce quel que soit le bitume de base. Par contre, un apport de 5 % de SBS conduit à des performances tout à fait intéressantes notamment au niveau de la TBA et des propriétés mécaniques. Dans ce cas-là, la nature du bitume influe sur les résultats.

2/ Les phases bitumes des liants modifiés sont des bitumes plus durs, plus structurés et surtout plus fragiles que les bitumes de base (et des routiers classiques). Les performances des liants modifiés s'expliquent donc non pas par la simple modification du bitume de base mais aussi par l'association même des deux constituants bitume et polymère.

3/ Il existe assurément une relation entre la composition du bitume pur, l'aspect micromorphologique et les propriétés mécaniques des liants. Nous en avons dégagé une des formes dans nos conditions de travail :

- un bitume à faible taux d'asphaltènes conduit, avec 5 % de SBS, à un liant d'aspect micromorphologique quasi homogène au comportement mécanique viscoélastique à dominante visqueuse, à 20°C. Par ailleurs, leurs TBA sont faibles dans deux cas sur trois (B(5) et X(5)). G(5) est une exception étudiée ultérieurement (chapitre IV).

- un bitume à taux d'asphaltènes moyen entre 6 et 9 % conduit avec 5 % de SBS à un liant d'aspect micromorphologique vermiculaire, avec un comportement mécanique visco-élastique, à 20°C. Par ailleurs, leurs TBA sont très élevées (A(5), E(5), F(5) et Y(5)).

- un bitume à taux d'asphaltènes plus élevé (> 10 %) conduit avec 5 % de SBS à un liant modifié d'aspect globulaire plus ou moins grossier, avec un comportement mécanique visco-élastique à forte composante élastique, à 20°C (C(5) et D(5)).

Cette relation évolue très probablement en fonction des paramètres d'étude choisis. Mais nous pensons que la méthodologie d'étude que nous avons adoptée est transposable facilement à d'autres paramètres. Elle nous a permis de bien maîtriser la caractérisation des liants à la fabrication. Ils se présentent cependant comme des systèmes biphasiques qui, au vu de leur micromorphologie, n'ont certainement pas atteint l'équilibre thermodynamique. Ceci se confirme par les résultats de certains essais (TBA notamment) qui évoluent en fonction du conditionnement et du traitement des éprouvettes d'essai. Nous avons donc été conduits à orienter cette étude vers la stabilité des liants modifiés de type M(5).

CHAPITRE IV

EVOLUTION DES PROPRIETES DES LIANTS MODIFIES EN FONCTION DES TRAITEMENTS THERMIQUES

I - PRESENTATION DE L'ETUDE

S'il est naturellement nécessaire qu'un liant modifié présente de bonnes propriétés à sa fabrication, il faut encore qu'il les conserve quelle que soit la durée de mise en oeuvre précédant sa mise en place sur la chaussée. Souvent il n'est pas utilisé juste après sa fabrication : son histoire thermique plus ou moins complexe, mal maîtrisée entre fabrication et application, a certainement une incidence sur les propriétés du liant modifié mis en oeuvre.

Différentes situations types se présentent, outre l'emploi direct du liant après fabrication:

- 1/ Il peut être stocké un certain temps à des températures assez élevées entre sa fabrication et son utilisation.
- 2/ Après un éventuel stockage et/ou transport, le liant peut être réchauffé pour l'enrobage.
- 3/ Après mise en oeuvre, il peut refroidir dans des conditions très variables selon l'utilisation (et les conditions climatiques) :
 - un enduit superficiel* appliqué en couche mince subit une trempe thermique une fois en place
 - un enrobé* subit un refroidissement plus lent et progressif à cause de l'effet de masse.
- 4/ Pour des contrôles à posteriori des liants modifiés, des échantillons sont prélevés, conservés à froid ou à température ambiante et ensuite réchauffés pour la confection des éprouvettes d'essai.

Tous ces traitements thermiques non exceptionnels que peut subir le liant modifié entre sa fabrication, son application et/ou un éventuel contrôle, nous ont conduits à étudier le problème de stabilité des bitumes-polymères, principalement les liants, à fort taux de SBS (5 %) pour lesquels les phénomènes de décantation ou démixtion sont les plus probables et les traitements thermiques sont les plus importants (usage enrobé). Nous avons tenté, pour ce faire, de nous rapprocher le plus possible de la réalité de chantier pour effectuer nos essais.

II - METHODOLOGIE

II.1. CHOIX DES CONSTITUANTS

Les liants modifiés ont été sélectionnés, pour cette partie d'étude, parmi les différents cas précédemment étudiés, d'après leur aspect micromorphologique :

- globulaire : C(5) et D(5)
- vermiculaire : A(5), E(5) et F(5)
- quasi homogène : B(5) et G(5)

Dans chaque famille a été choisi un liant présentant par ailleurs de bonnes caractéristiques à la fabrication lui permettant d'être sélectionné pour une réalisation routière réelle (ce qui exclut B(5)), à savoir C(5), A(5) et G(5). Cependant les similitudes trouvées pendant l'étude entre A(5) et C(5) ont permis de réduire les essais et de ne mener l'étude complète que sur deux liants modifiés : A(5) et G(5).

Les résultats relatifs à C(5) figurent en annexe E 4. Par ailleurs, pour compléter cette étude, certains essais de traitements thermiques ont été effectués sur X(5), Y(5) et B(5) et figurent également en annexe E5.

II.2. TRAITEMENTS THERMIQUES ADOPTES

L'introduction du chapitre fait ressortir deux types de problèmes :

II.2.1. Le mode de refroidissement

Tout essai simple réalisé en laboratoire sur des liants demande en fait une petite quantité de produit qui est coulé pour effectuer ces essais : anneaux pour la TBA, coupelle à pénétration, haltères H₂ ... Le liant testé subit donc dans ces conditions d'essai un refroidissement naturel plutôt rapide, équivalent à une trempe. Or, utilisé en enrobé sur la route, le liant, confiné parmi les granulats, va se refroidir beaucoup plus lentement. Afin d'étudier l'incidence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés des liants, deux types de refroidissement ont été sélectionnés :

- un refroidissement dit "normal" (c'est-à-dire à l'air ambiant) des échantillons testés,
- un refroidissement lent des échantillons, en étuve programmée pour une descente en température de 30°C/heure.

Il a été vérifié par ailleurs que notre refroidissement normal et une trempe thermique conduisent aux mêmes résultats. De plus, le refroidissement au sein d'un enrobé compacté mis en oeuvre sur la chaussée a été mesuré : il est comparable au refroidissement lent que nous imposons à nos échantillons dans l'étude (annexe E6).

II.2.2. Le réchauffage du liant

Il est très rare qu'un liant soit utilisé directement après sa fabrication. Il est réchauffé pour être appliqué et/ou pour être contrôlé, mais pas toujours à la température de fabrication. Les températures choisies pour étudier ce phénomène de réchauffage se situent entre 120°C (température minimale pouvant être utilisée parfois pour la préparation d'essais) et 180°C (température de fabrication) par pas de 20°C.

II.3. CRITERES DE CARACTERISATION

II.3.1. Mesure du point de ramollissement bille-anneau

Elle a été choisie car la différence de TBA entre liant modifié et bitume pur est souvent considérée comme un critère permettant de juger de la modification (à la fois quantitative et qualitative) apportée à un bitume par ajout de polymère [47].

Actuellement, l'essai est appliqué aux liants modifiés selon les normes des bitumes purs (ASTM, AFNOR ...).

Mais dans le cadre de notre étude, des précautions particulières, plus importantes que celles préconisées par la norme, ont été prises pour la mesure de la TBA : chaque échantillon testé n'a pour histoire thermique que celle de la fabrication du liant modifié et celle que nous lui imposons avant essai. Chaque échantillon n'est utilisé qu'une seule fois (à cet effet les liants sont stockés par coupelles de 80 g), toutes les températures de coulage sont contrôlées (120°C - 140°C - 160°C - 180°C) ainsi que le refroidissement des anneaux d'essais.

Une planche photo reproduit le déroulement de l'essai (planche A).

II.3.2. Etude microscopique

Parallèlement à ces mesures de TBA, une observation microscopique sur les liants modifiés est effectuée de façon à essayer de visualiser les phénomènes.

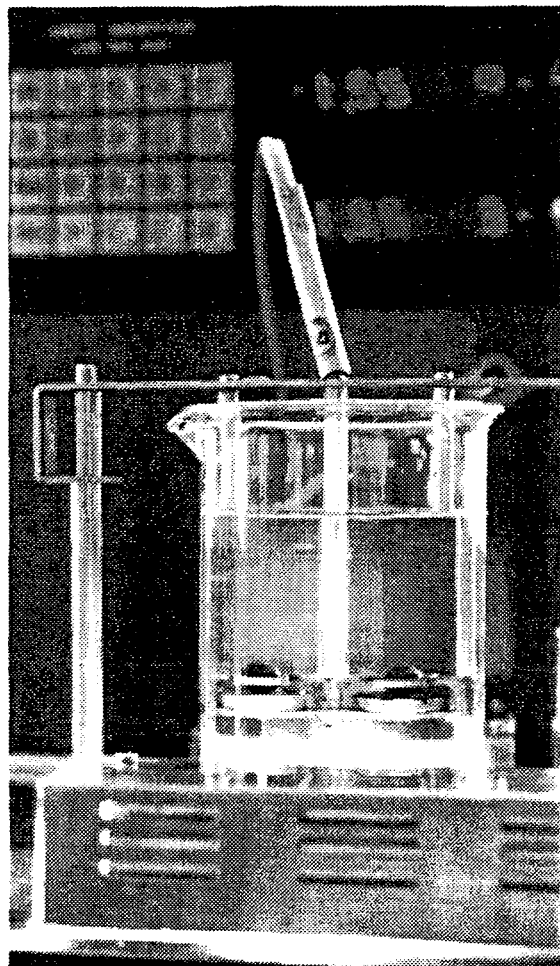
La caractérisation des liants à la fabrication a permis de montrer différentes micromorphologies possibles selon le bitume initial. Leur évolution plus ou moins importante en fonction du traitement thermique nous semble particulièrement intéressante. Les éprouvettes H2 coulées pour cette observation le sont en même temps et avec les mêmes précautions que les anneaux utilisés pour la mesure de TBA (réchauffage et refroidissement contrôlés).

II.3.3. Essais mécaniques

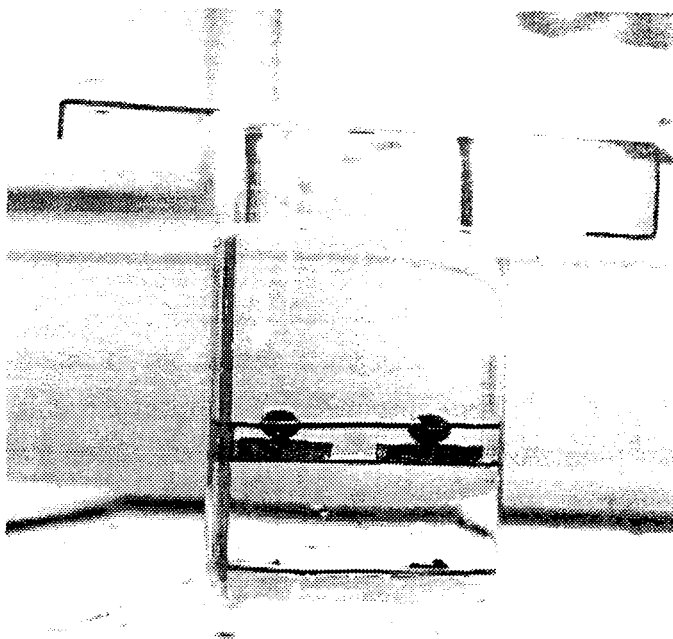
Ils sont réalisés, comme pour la caractérisation des liants modifiés à la fabrication, sur une presse à déplacement traverse constant sur des éprouvettes H2 normalisées pré-découpées, les échantillons ayant été coulés, à une température donnée et contrôlée, sur une plaque en silastène, et ayant subi le refroidissement désiré.

Les résultats obtenus à -10°C n'avaient pas permis de chiffrer de réelles différences entre les liants après fabrication (cf. chapitre III. p.76) : il semble donc inutile de travailler à cette température pour tester les propriétés d'un même liant après divers traitements thermiques -5°C a été choisie comme température d'essai à froid. Par ailleurs, des essais ont été également faits à 20°C.

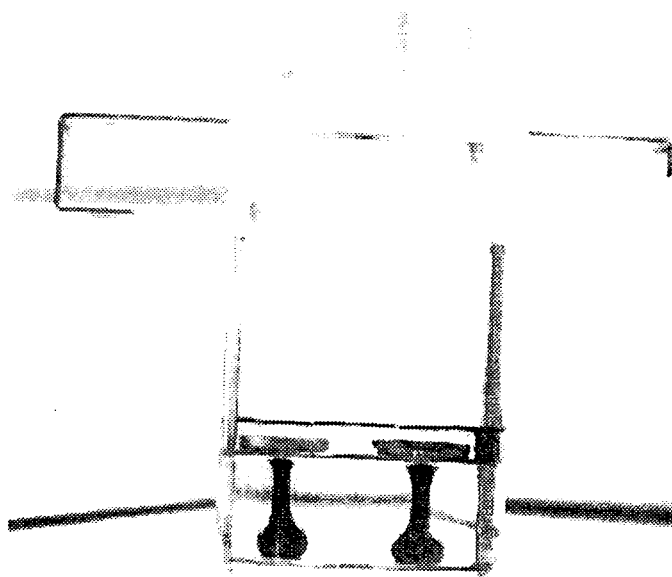
Il faut noter que seules deux températures de réchauffage (120°C et 180°C) associées aux deux modes de refroidissements lent et normal ont été retenues comme traitements thermiques pour tester leurs influences sur les propriétés mécaniques après étude de la TBA.



Pendant l'essai



Avant l'essai



Après l'essai

PLANCHE A

Détermination du point de ramollissement Bille-Anneau

III - EXPRESSION DES RESULTATS

III.1. TEMPERATURES DE RAMOLLISSEMENT BILLE-ANNEAU

Elles sont présentées dans le tableau XXV

Température de coulage	Mode de refroidissement	A(5)	G(5)
Juste après fabrication 180°C	NORMAL	88°C	80°C
Echantillons réchauffés à 180°C	NORMAL	88°C	79°C
	LENT	de 58°C à 85°C(1) selon arrasement des anneaux d'essai	47°C(2)
Echantillons réchauffés à 160°C	NORMAL	87°C	79°C
	LENT	de 72 à 78°C (1) sur 2 séries de 4 anneaux	47°C
Echantillons réchauffés à 140°C	NORMAL	67°C	79°C
	LENT	87°C(1)	45°C
Echantillons réchauffés à 120°C	NORMAL	60°C	69°C
	LENT	de 72 à 82°C sur 4 anneaux	80°C

Tableau XXV : Températures de ramollissement B.A. en fonction des traitements thermiques

Il est important de formuler les remarques suivantes :

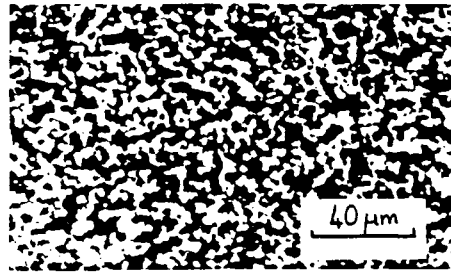
(1) Le liant se sépare brutalement et en bloc de l'anneau au lieu d'être (comme habituellement dans le cas des bitumes) entraîné progressivement par la bille.

(2) Dans ce cas, le comportement du liant est identique à celui d'un bitume pur sans polymère.

III.2. MICROMORPHOLOGIES DES DIFFERENTS LIANTS

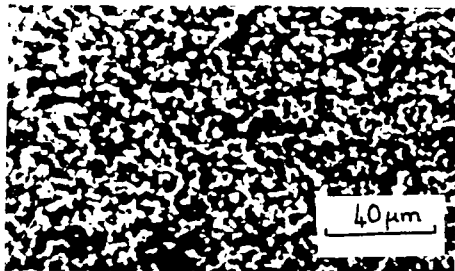
Elles figurent sur les planches VI et VII.

Fabrication



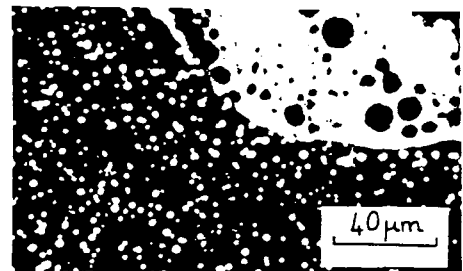
VI.1

Refroidissement "normal"



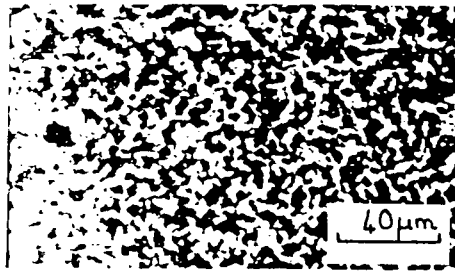
VI.2

180°C



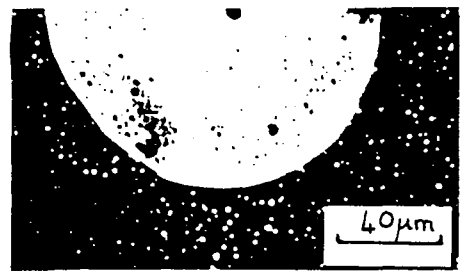
VI.3

Refroidissement "lent"

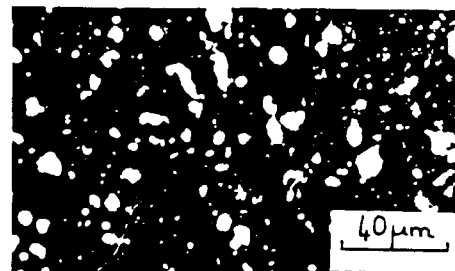


VI.4

160°C

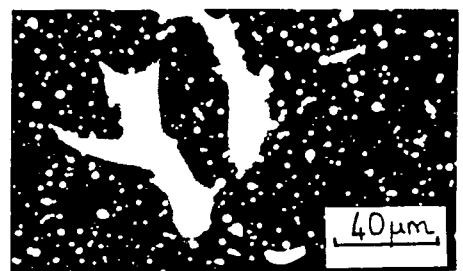


VI.5

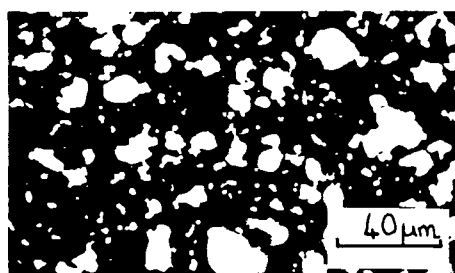


VI.6

140°C

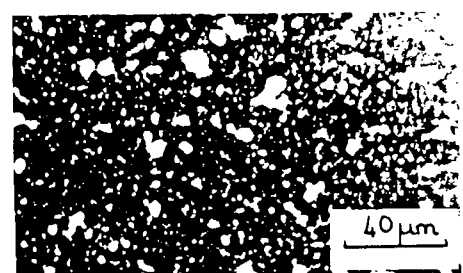


VI.7



VI.8

120°C

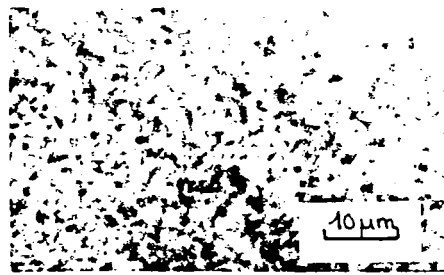


VI.9

PLANCHE VI

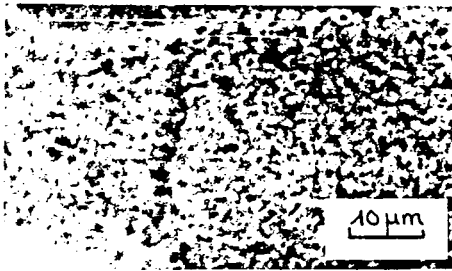
Micromorphologie de A(5) en fonction des traitements thermiques

Fabrication



VII.1

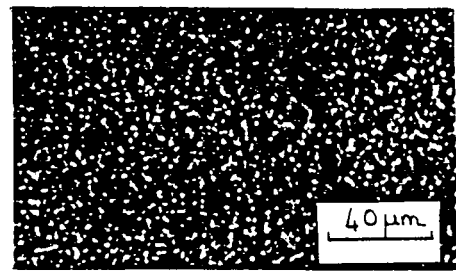
Refroidissement "normal"



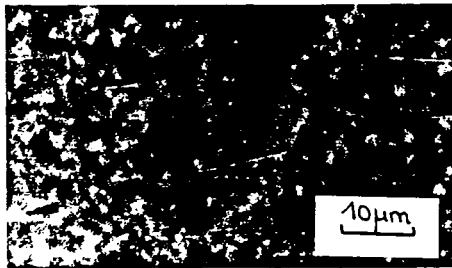
VII.2

180°C

Refroidissement "lent"

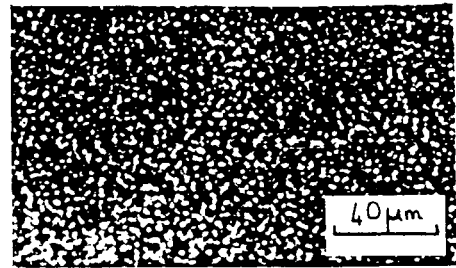


VII.3

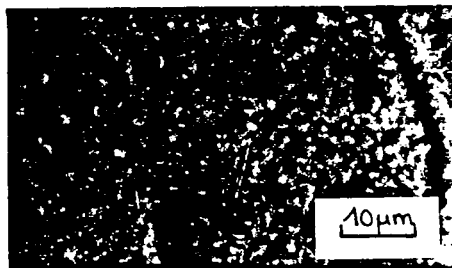


VII.4

160°C

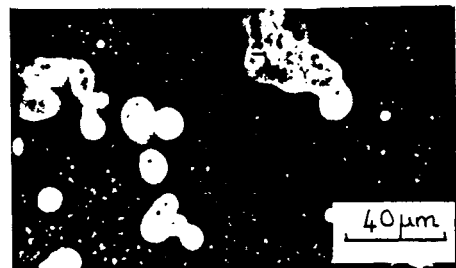


VII.5

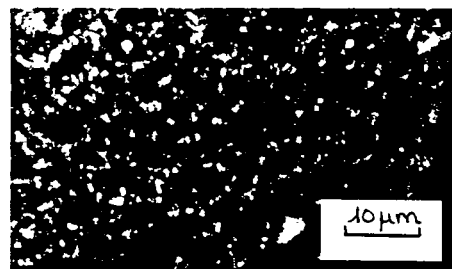


VII.6

140°C

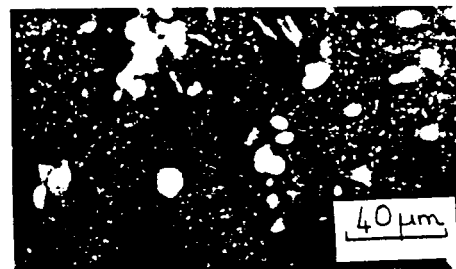


VII.7



VII.8

120°C



VII.9

PLANCHE VII

Micromorphologie de G(5) en fonction des traitements thermiques

III.3. PROPRIETES MECANQUES

Elles sont présentées par les figures 11 à 15

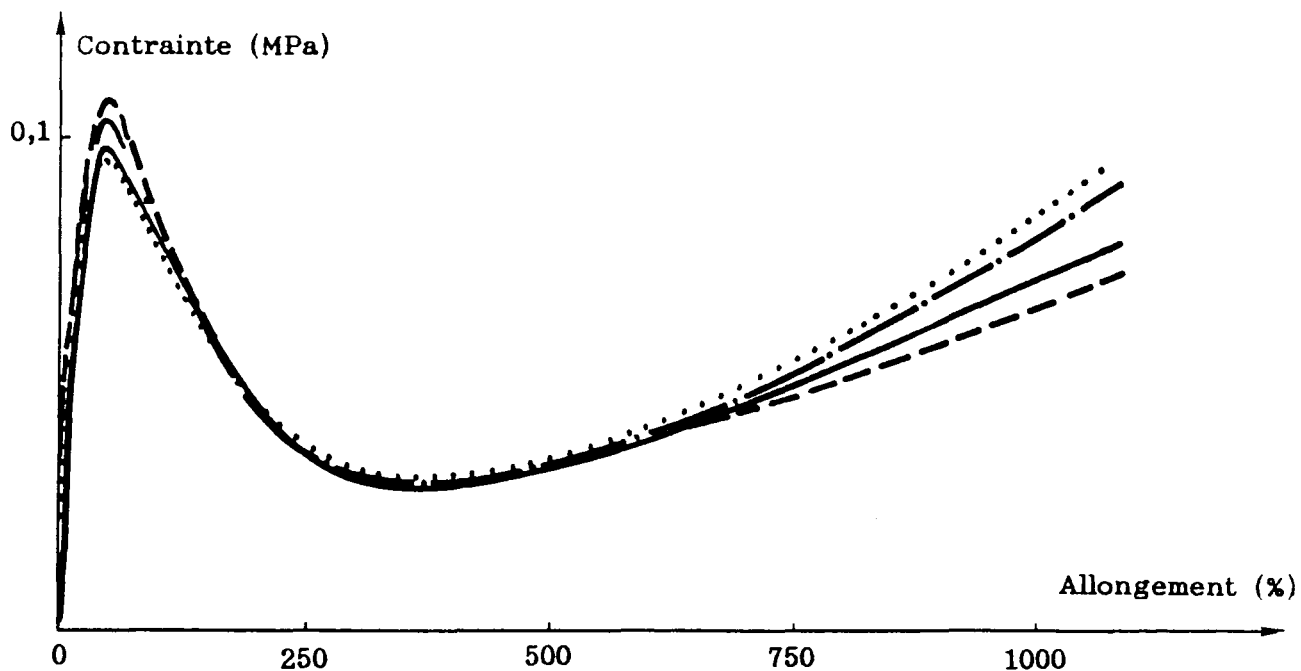


Figure 11 : Propriétés mécaniques de A(5) - 20°C - 500 mm/min

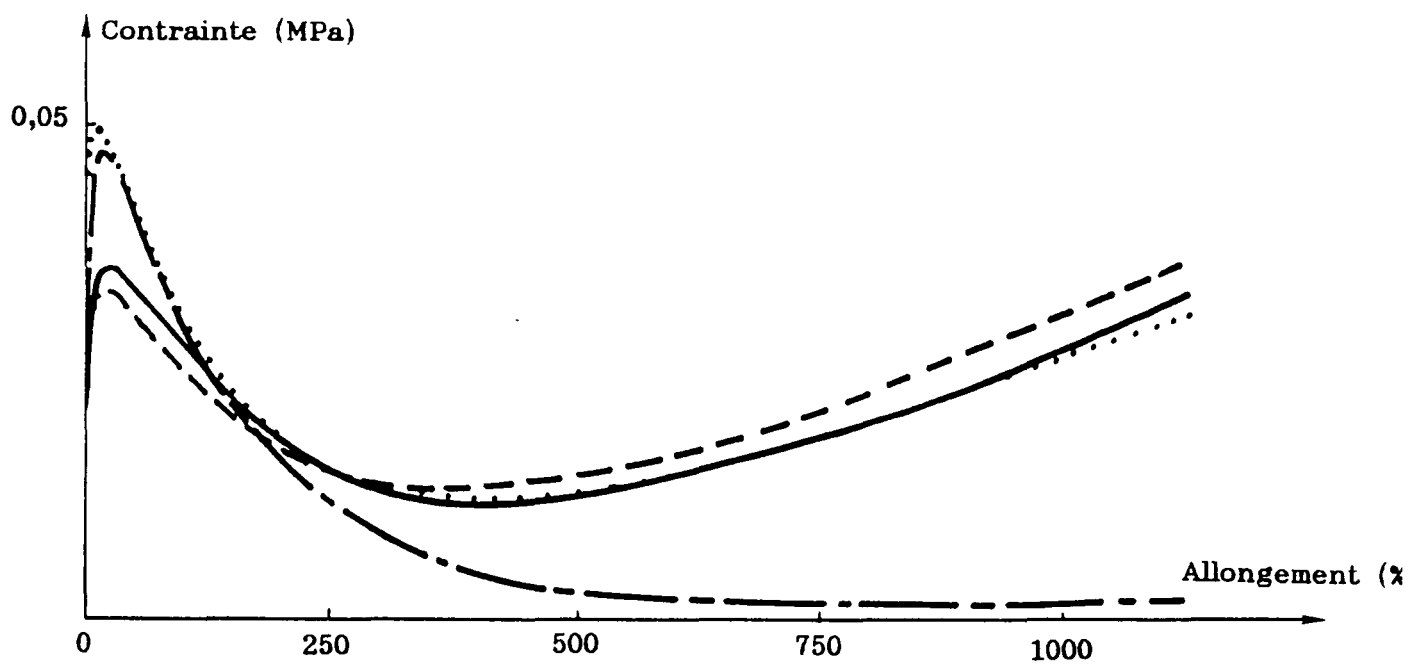


Figure 12 : Propriétés mécaniques de G(5) - 20°C - 500 mm/min

——	Ref.normal-180°C	-.-.-	Ref.lent-180°C
-----	Ref.normal-120°C	Ref.lent-120°C

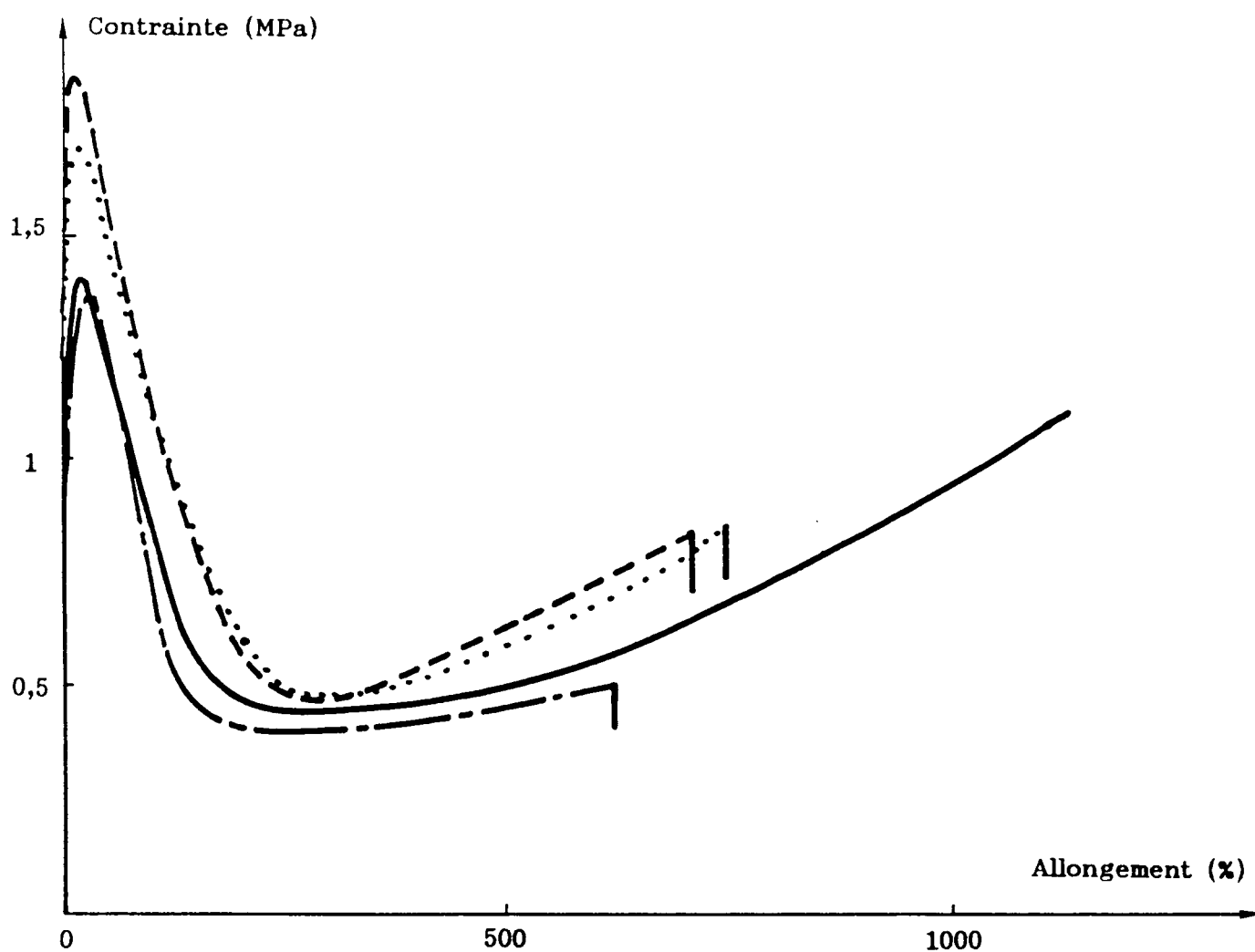


Figure 13 : Propriétés mécaniques de A(5) - -5°C - 10 mm/min

——	Ref.normal-180°C	— . —	Ref.lent-180°C
-----	Ref.normal-120°C	Ref.lent-120°C

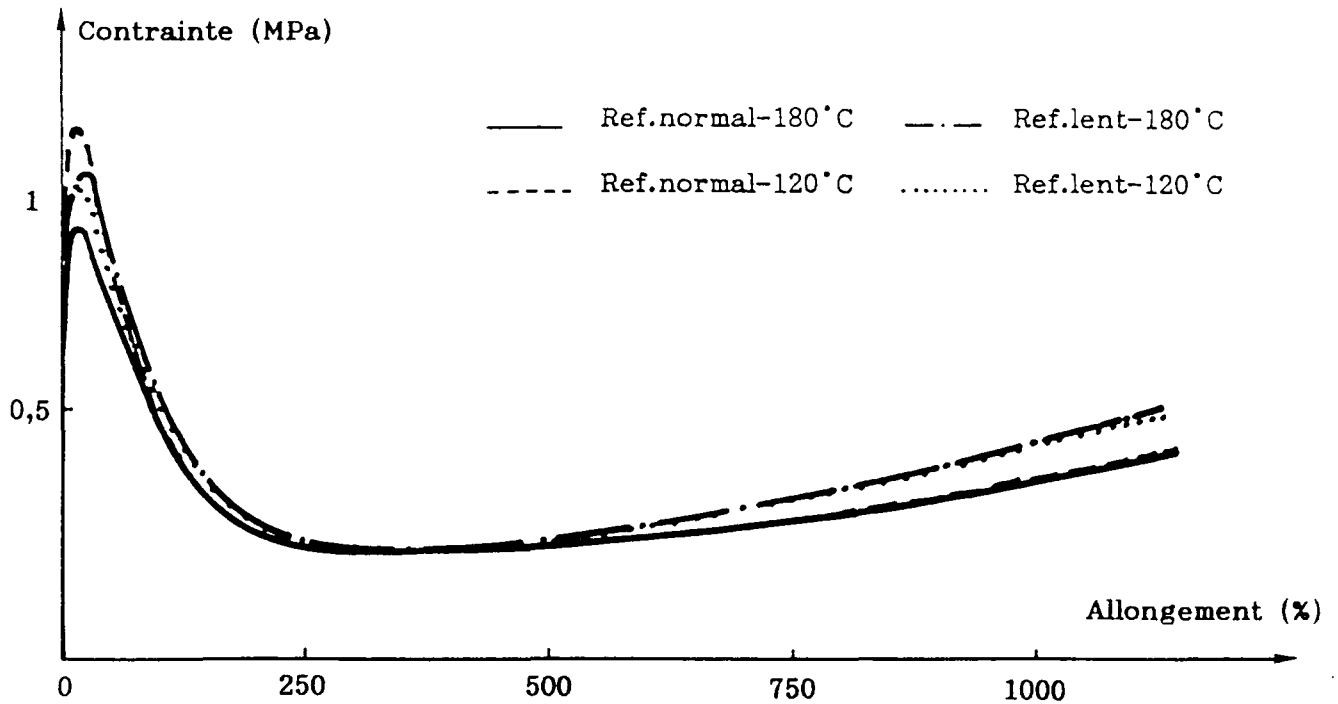


Figure 14 : Propriétés mécaniques de G(5) - -5°C - 10 mm/min

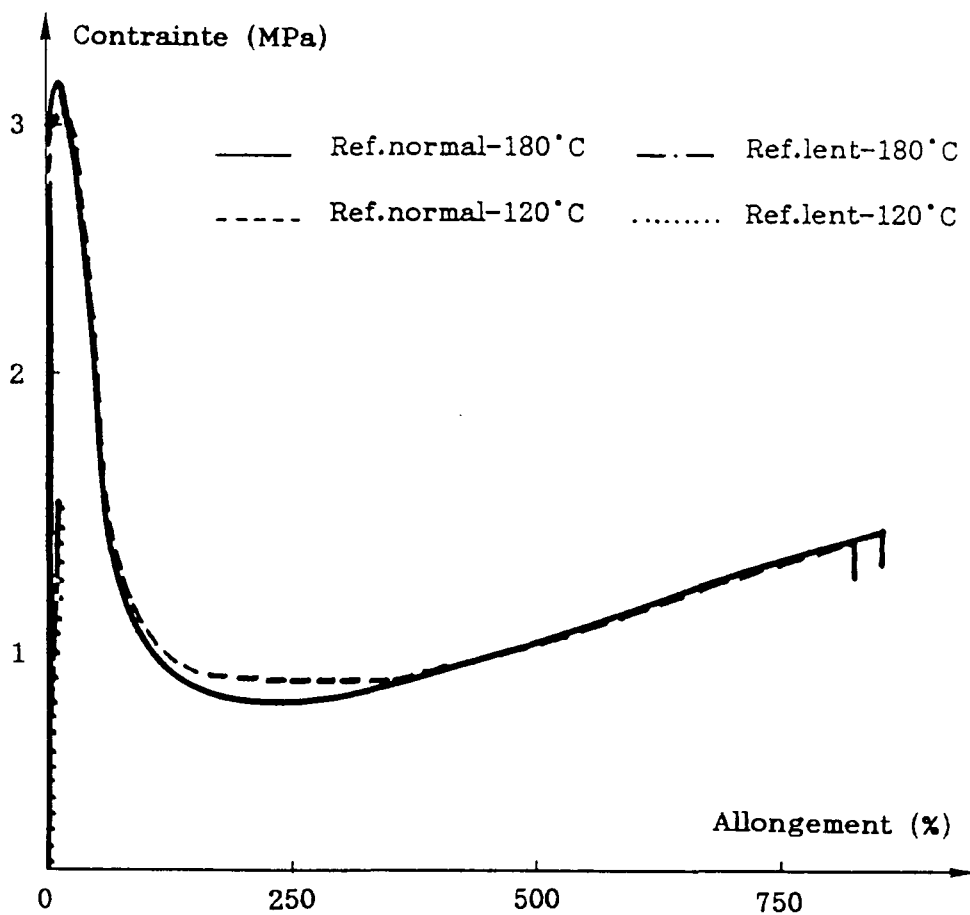


Figure 15 : Propriétés mécaniques de G(5) - -5°C - 100 mm/min

IV - ANALYSES DES RESULTATS

IV.1. REMARQUES GENERALES

Toutes les caractéristiques sont affectées par les traitements thermiques dans les deux cas étudiés. Les phénomènes observés se retrouvent certainement pour nombre de liants modifiés par mélange physique :

- 1/ Les températures de ramollissement bille-anneau peuvent varier dans de grandes proportions, que ce soit en fonction des conditions de réchauffage ou en fonction du refroidissement des liants : de 87 à 58°C pour A(5) et de 79 à 45°C pour G(5).
- 2/ L'aspect micromorphologique dépend également de la température de réchauffage et/ou de la vitesse de refroidissement du liant. Par ailleurs, une évolution systématique de l'aspect micromorphologique vers une matrice bitume est mise en évidence lors des refroidissements lents et d'un réchauffage insuffisant des liants.
- 3/ Les performances mécaniques sont altérées par certains traitements thermiques, liées notamment à une augmentation de la fragilité à basse température.

Par ailleurs, dans des conditions identiques à celles juste après fabrication (180° C - refroidissement normal), le liant modifié retrouve l'ensemble des propriétés qu'il avait à sa fabrication, tant en TBA, micromorphologie que propriétés mécaniques. L'évolution du liant est donc simplement physique et non chimique.

IV.2. CAS DE A(5)

Choisi pour son aspect micromorphologique vermiculaire, A(5) présente à sa fabrication un aspect uniforme (photo VI.1) et de bonnes propriétés tant classiques (TBA) que mécaniques.

Dans le cas de refroidissement "normal" :

Les performances de A(5) diminuent de manière cohérente lorsque l'on baisse la température de réchauffage des échantillons :

- de 180°C à 160°C : TBA stable de 87-88°C
 micromorphologie vermiculaire (photos VI.2 et VI.3)
 propriétés mécaniques bonnes à 20°C et -5°C (figures 11 et 13)

- de 140°C à 120°C : chute de la TBA (67°C puis 60°C)

micromorphologie grossière (photos VI.6 et VI.8)

La courbe de viscosité de A(5) (annexe E 7) explique en partie ces phénomènes : à 120°C, le liant a une viscosité dynamique élevée de 2000 cp, supérieure à la limite de pompabilité d'un liant et la phase polymère ne peut se disperser aussi aisément, à cette température, dans la phase bitume qu'à 180°C. La micromorphologie est alors plus grossière, la TBA plus faible et le comportement mécanique à basse température plus fragile (la phase bitume imposant un peu plus ses caractéristiques : TBA de 46°C et TFraass de -5°C cf. chap.III. II.3)

Il semble donc indispensable de réchauffer le liant à une température permettant une fluidité suffisante pour que les constituants du liant puissent retrouver leur mobilité optimum et réatteindre l'état de dispersion de leur fabrication.

Par ailleurs, la vitesse de refroidissement a un effet quelque peu similaire sur les propriétés du liant :

lorsque l'on réchauffe A(5) à 180°C et qu'il subit un refroidissement normal, il atteint un bon état de dispersion puis est figé dans cette micromorphologie (photo VI.2), ce qui lui confère de bonnes propriétés. Par contre, refroidi lentement, A(5) va pouvoir atteindre un autre état d'équilibre : la phase polymère a la possibilité de se redistribuer en gros globules notamment à cause des différences de densité des deux phases bitume et polymère. Celles-ci ont le temps de migrer entre 180°C et 120°C, n'étant pas encore solides mais plutôt fluides, pendant 2 heures (vitesse de refroidissement : 30°C/heure); la phase polymère moins dense vers le haut et la phase bitume vers le bas. A(5) se retrouve avec un aspect micromorphologique, différent de celui de sa fabrication, très grossier (photo VI.3) : la phase polymère regroupée en très gros globules dans une phase bitume continue. Le liant a des propriétés notablement altérées par rapport à son état initial, la phase bitume imposant comme dans le cas précédent une partie des propriétés : A(5) a un comportement mécanique plus fragile (figure 13) à basse température mais cependant constant à 20°C.

Ces possibilités de décantation expliquent les fluctuations de résultats de TBA. Elles dépendent de la composition verticale de l'anneau de mesure : la phase polymère ayant migré vers le haut peut être plus ou moins arrasée avant l'essai. Le résultat va dépendre de l'épaisseur de cette couche "écrémée" : lorsqu'elle est épaisse, elle permet, grâce à sa rigidité, de retenir la bille et d'obtenir une TBA élevée (88°C) ; par contre, dans le cas extrême où elle a été totalement arrasée, on trouve la TBA de la phase bitume ou presque (58°C). Dans ces cas-là, une TBA élevée n'est pas une indication de bonne qualité du liant.

Le cas de A(5) représente en fait un cas relativement classique pour les liants modifiés, plus ou moins accentué selon les conditions (nature et taux de polymère, méthode de fabrication...) (cf. annexes E4 et E5). Pour nombre de liants à 5 % de SBS où deux phases se distinguent, il est à penser que la situation sera voisine : certains traitements thermiques altèrent notablement les propriétés des liants. Ceux-ci ne perdent pas totalement l'élasticité acquise par la présence de polymère mais celui-ci ne se retrouve pas nécessairement aussi bien réparti que juste après fabrication, et ceci peut conduire à la création de points de fragilité au sein du liant.

IV.3. CAS DE G(5)

G(5) constitue un cas très particulier dans cette étude. Choisi pour sa micromorphologie quasi homogène, il présente à sa fabrication de bonnes propriétés classiques (TBA de 80°C) et un comportement mécanique peut-être moyen à 20°C (remontée élastique moins élevée que A(5)) mais très bon à -5°C (figures 12-14-15). Par ailleurs, son homogénéité le rend très agréable à utiliser (comparable à un bitume pur).

Dans le cas de refroidissement normal, on constate que la température de coulage a peu d'effet sur ces propriétés : TBA stable pour une température de réchauffage de 180°C à 140°C (tableau XXV).

Les propriétés mécaniques restent bonnes à 20°C et -5°C.

La micromorphologie n'évolue pratiquement pas (photos VII.2, VII.4 et VII.6)

Il est à noter que G(5) relativement mou est déjà très fluide à 120-130°C, ce qui fait que les problèmes rencontrés sur A(5), liés à la viscosité, ne se retrouvent pas : sa viscosité dynamique n'est que de 1200 cp à 120°C (annexe E7).

Toutes ces remarques font de G(5) un liant modifié performant tant au niveau des propriétés que de la facilité d'utilisation.

Cependant, après refroidissement lent, les propriétés de G(5) s'altèrent et de façon plus profonde que dans le cas de A(5) :

- la TBA chute systématiquement à 47°C (tableau XXV)
- la remontée élastique disparaît totalement (figure 12) et G(5) a un comportement voisin d'un bitume pur,

- l'aspect micromorphologique se transforme radicalement et est représenté par des sphérules de polymère parfaitement réparties dans une matrice bitume (photos VII.3 et VII.5).

La première remarque, quant à ces résultats, est qu'une bonne homogénéité (photo VII.3) telle que les sphérules uniformément réparties ne constitue pas une preuve de qualité : TBA faible et propriétés mécaniques mauvaises. Par ailleurs, contrairement à A(5), cette transformation de micromorphologie ne peut s'expliquer par la différence de densité des phases: le test de centrifugation effectué sur G(5) n'a donné aucun résultat (chap.III p.60), aucune migration de polymère vers le haut des échantillons n'est observée, ceux-ci sont parfaitement homogènes. Par ailleurs B(5) et X(5), qui ont à leur fabrication ce même aspect micromorphologique quasi homogène, conduisent aux mêmes résultats : chute de TBA et micromorphologie sphérulaire homogène après refroidissement lent (annexe E5).

La transformation morphologique et physique de ce liant reste inexpliquée et mal maîtrisée. Plusieurs analyses ont été effectuées pour essayer de la comprendre. Actuellement, ce que nous pouvons dire :

- 1/ Elle se produit d'autant plus rapidement que la quantité de liant testé est faible. Ainsi sur un pot de 1 kg de liant G(5) ce phénomène n'a pu être observé même après stockage pendant plusieurs jours en étuve à 160°C.
- 2/ Elle est réversible : un échantillon G(5) ayant atteint une micromorphologie sphérulaire et une TBA de 47°C, peut retrouver une TBA de 80°C après un réchauffage et un nouveau malaxage.
- 3/ Elle n'est pas liée à une destruction éventuelle du SBS : les résultats de GPC (chromatographie sur gel perméable), pratiquée sur des échantillons de G(5) ayant subi des refroidissements lents, montre qu'il n'y a eu aucune dégradation du polymère (annexe E8).

En conclusion, le cas du liant G(5) reste très mystérieux : très homogène, performant à sa fabrication, il présente après certains traitements thermiques des anomalies qui lui ôtent toutes ses qualités de liant modifié. Peut-être peut-on penser que 5 % de SBS, dans nos conditions de fabrication, est pour G un taux charnière ? En effet, G(7) a été testé selon des traitements thermiques similaires et ne présente pas les mêmes symptômes. Son cas se rapproche de A(5), à savoir phénomène de décantation (annexe E9).

V - CONCLUSION

Au terme de ce chapitre IV, différentes conclusions sont à tirer :

1/ Les modes opératoires d'essais utilisés pour les liants et calqués sur les bitumes purs doivent être utilisés avec précaution et sont souvent insuffisamment précis pour conduire à des résultats fiables, répétables et significatifs, non seulement au niveau de la TBA, des propriétés mécaniques, mais aussi pour tout essai conduisant à faire subir à l'échantillon une histoire thermique.

2/ Plus encore que les bitumes purs, les bitumes-polymères sont très influencés par leur histoire thermique et, en général, ceci se traduit par une diminution de l'amélioration des propriétés des liants lorsque leur réchauffage est insuffisant ou leur refroidissement lent, phénomène dû à la différence de densité des deux phases du liant, qui provoque de la démixtion et/ou de la décantation. Le polymère garde cependant son élasticité mais des points de fragilité se créent au sein du liant.

Un cas particulier a été observé sur des liants fabriqués à partir de bitumes pauvres en asphaltènes, pour lesquels les transformations dues aux traitements thermiques ne sont plus de simples phénomènes de décantation mais des phénomènes plus profonds, inexpliqués et mal maîtrisés, qui font que les mêmes liants peuvent se révéler excellents ou très mauvais (ex : G(5)) suivant les cas.

3/ Des questions inévitables se posent alors quant aux propriétés réelles d'un liant modifié au sein d'un enrobé : quelle peut être l'influence de ces phénomènes d'instabilité thermique sur les propriétés des enrobés ?

CHAPITRE V

INCIDENCE DE L'HISTOIRE THERMIQUE DES ENROBES SUR LEURS PROPRIETES

INTRODUCTION

Un enrobé est un mélange dosé de liant, fines minérales et granulats ; l'association liant-fines constituant un mastic permet le maintien du squelette de l'enrobé. Nous ne disposons pas actuellement de méthodes permettant d'évaluer les performances du liant au sein de l'enrobé. Cette partie de notre étude est une première approche.

La première étape du travail a consisté à étudier les propriétés des mastics se trouvant au sein de l'enrobé, notamment voir si l'on retrouve dans ce mélange de 40 % de liant et 60 % de fines les propriétés propres au liant et les mêmes phénomènes vis-à-vis des traitements thermiques.

Dans un deuxième temps, a été étudié le comportement mécanique d'enrobés aux liants modifiés en fonction des conditions thermiques de mise en oeuvre.

I - MASTICS DE LIANTS MODIFIES

I.1. PRESENTATION DE L'ETUDE

I.1.1. Constituants

Suite aux résultats obtenus précédemment, nous avons sélectionné les liants A(5) et G(5) qui sont les deux cas les plus représentatifs pour l'étude.

Par ailleurs, pour la constitution des mastics nous avons opté pour des fines calcaires PIKETTY classiquement utilisées dans les enrobés, dans les proportions 40/60 et 60/40 (pourcentages en poids de liants/fines) :

- 40 % bitume + 60 % fines représente le dosage classique d'un enrobé
- 60 % bitume + 40 % fines représente le dosage limite pour lequel le filler ne joue que le rôle de charge et n'apporte pas de structure propre [48].

Les caractéristiques des fines figurent en annexe E 10.

I.1.2. Fabrication

Les mastics sont fabriqués dans un malaxeur Henry selon une procédure de malaxage précise, mise au point lors d'une étude précédente [49].

A notre connaissance, aucune étude de mastics à base de liants modifiés n'a jamais été faite ; il est donc indispensable de travailler également avec des mastics à base de bitumes purs A et G de façon à avoir une référence.

Pour les quatre mastics à base de bitume pur (A + 60 % fines, G + 60 % fines, A + 40 % fines, G + 40 % fines) une température de 150°C est utilisée pour le malaxage (fines et liant étant préalablement chauffés) tandis que les quatre mastics à base de liant modifié (A(5) + 60 % fines, G(5) + 60 % fines, A(5) + 40 % fines, G(5) + 40 % fines) sont malaxés à 180°C, température de fabrication de A(5) et G(5).

Le malaxage dure quelques minutes de façon à avoir un produit homogène (visuellement) et celui-ci est stocké dans des coupelles à pénétration (de façon à ne réchauffer par la suite que les quantités strictement nécessaires aux essais). Par ailleurs, une mesure de TBA est effectuée juste après la fabrication de chaque mastic et une plaque de mastic est coulée pour des essais de traction directe (éprouvettes H2).

I.1.3. Caractérisation des mastics

Les analyses effectuées sur les mastics sont les mêmes que celles effectuées précédemment sur les liants (chap.IV) de façon à avoir un point de comparaison. Elles sont de trois types :

a) mesure du point de ramollissement bille-anneau

Suite aux conclusions antérieures, nous nous sommes limités à l'étude de l'influence des températures de réchauffage de l'échantillon (avant de le couler dans l'anneau) de 180°C (température de fabrication) et 140°C (température minimale de coulage des mastics) et l'influence de deux modes de refroidissement (normal et lent (30°C/h en étuve)), sur la mesure de la TBA.

b) étude microscopique

Elle est effectuée comme précédemment sur des cassures d'éprouvettes H2, par microscopie optique de fluorescence.

c) essais mécaniques de traction

Tous les mastics sont testés mécaniquement en traction directe à 20°C avec une vitesse de 500 mm/min. Des essais à plus basse température sont inutiles étant donné que les résultats obtenus à 20°C sont suffisants pour juger de l'évolution des propriétés mécaniques des mastics après leurs différents traitements.

I.2. RESULTATS

I.2.1. Températures de ramollissement bille-anneau

Elles sont présentées dans le tableau XXVI

	180°C		140°C	
	Réf. normal	Réf. lent	Réf.normal	Réf.lent
A + 60 % fines	53°C	68°C	53,5°C	53,5°C
A + 40 % fines	46°C	51,5°C	46°C	48,2°C
A(5) + 60 % fines	101°C	91°C	95°C	90°C
A(5) + 40 % fines	92,5°C	69,5°C	67°C	62,5°C
G + 60 % fines	48°C	68°C	48°C	51°C
G + 40 % fines	43°C	46,5°C	43°C	48°C
G(5) + 60 % fines	91°C	79°C	90°C	74°C
G(5) + 40 % fines	87°C	57°C	86°C	52°C

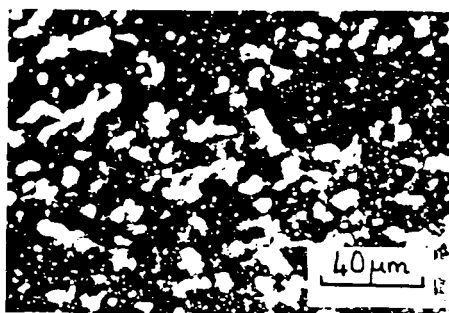
Tableau XXVI : Températures de ramollissement B.A. des mastics après traitements thermiques

Il faut noter par ailleurs que les mastics bitumes purs/fines décantent, même après refroidissement normal, et qu'il faut systématiquement bien réhomogénéiser les échantillons avant les essais

I.2.2. Observations microscopiques

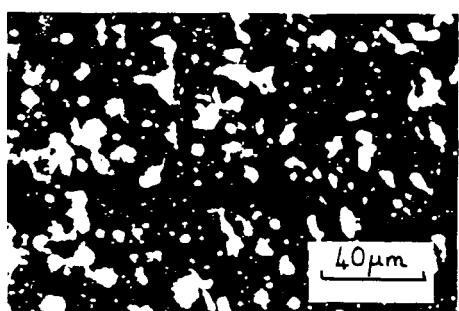
Elles sont présentées sur les planches VIII, IX, X et XI. Les fines n'apparaissent pas sur les photos et les types de micromorphologies observés sur les liants se retrouvent sur les mastics, preuve que la cassure se produit dans les liants et non à l'interface liant/fines.

Fabrication



VIII.1

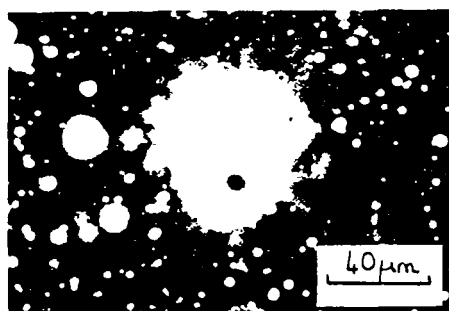
Refroidissement "normal"



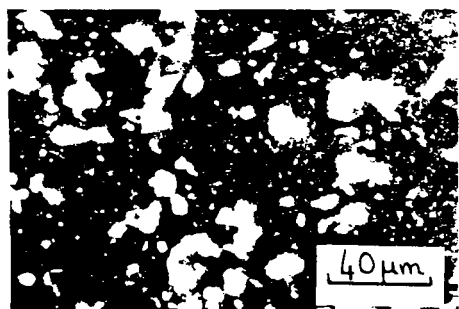
VIII.2

180°C

Refroidissement "lent"



VIII.3



VIII.4

140°C



VIII.5

PLANCHE VIII

Micromorphologie du mastic A(5) + 60 % fines
en fonction des traitements thermiques

Fabrication



IX.1

Refroidissement "normal"

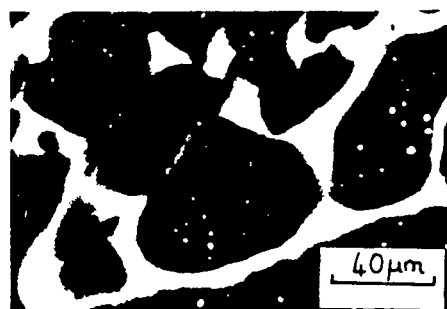


IX.2

Refroidissement "lent"

Haut

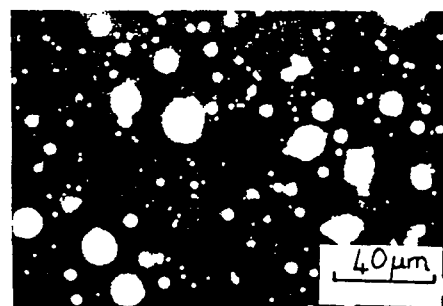
IX.3



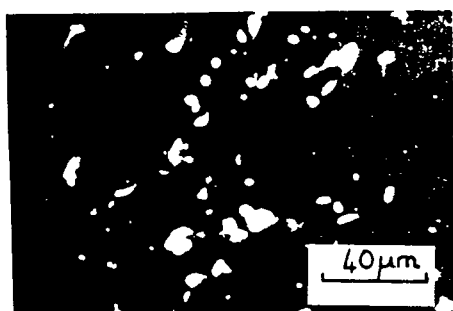
180°C

Bas

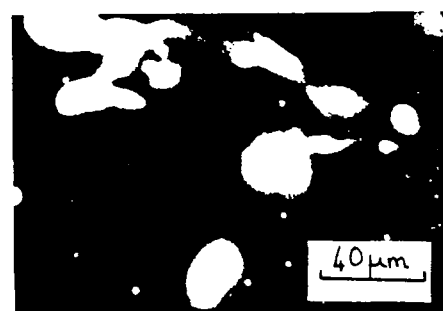
IX.4



140°C



IX.5

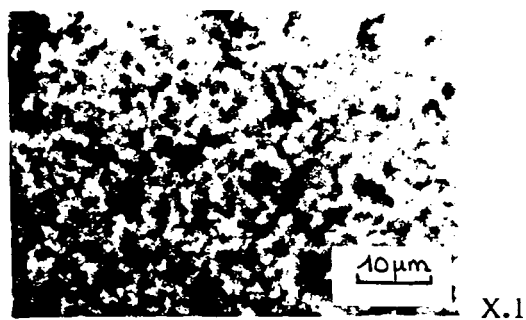


IX.6

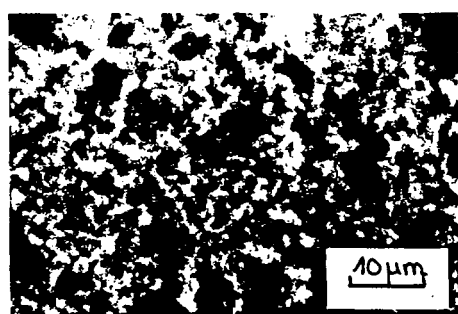
PLANCHE IX

Micromorphologie du mastic A(5) + 40 % fines
en fonction des traitements thermiques

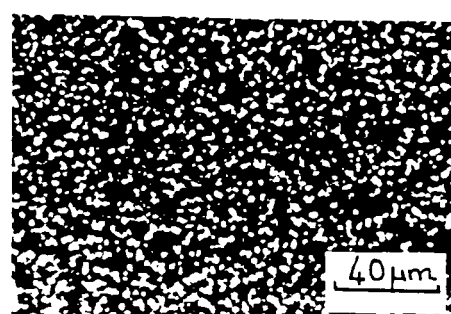
Fabrication



Refroidissement "normal"



Refroidissement "lent"



180°C

PLANCHE X

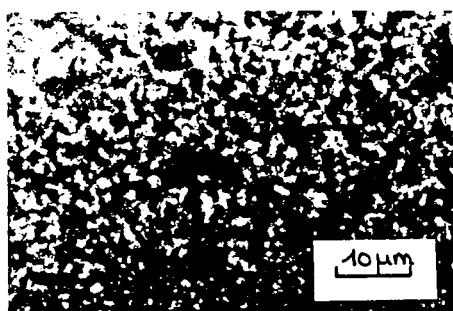
Micromorphologie du mastic G(5) + 60 % fines
en fonction des traitements thermiques

Fabrication



XI.1

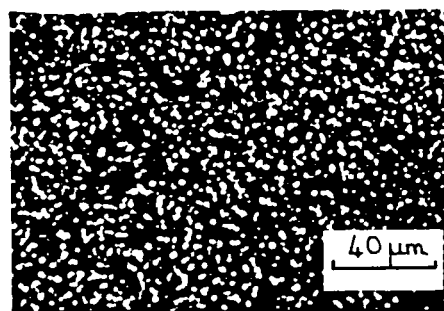
Refroidissement "normal"



XI.2

180°C

Refroidissement "lent"



XI.3

PLANCHE XI

Micromorphologie du mastic G(5) + 40 % fines
en fonction des traitements thermiques

I.2.3. Propriétés mécaniques

Elles sont présentées dans les figures 16 à 20

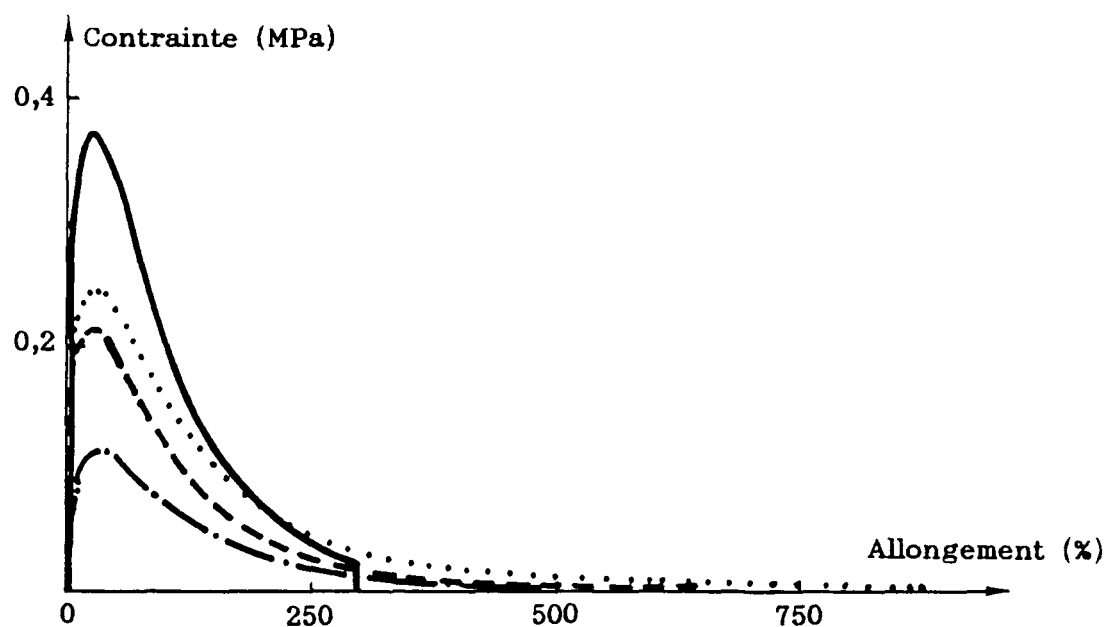


Figure 16 : Propriétés mécaniques des mastics aux bitumes purs
20°C - 500 mm/min

- A + 60 % fines
- - - - A + 40 % fines
- G + 60 % fines
- . — . G + 40 % fines

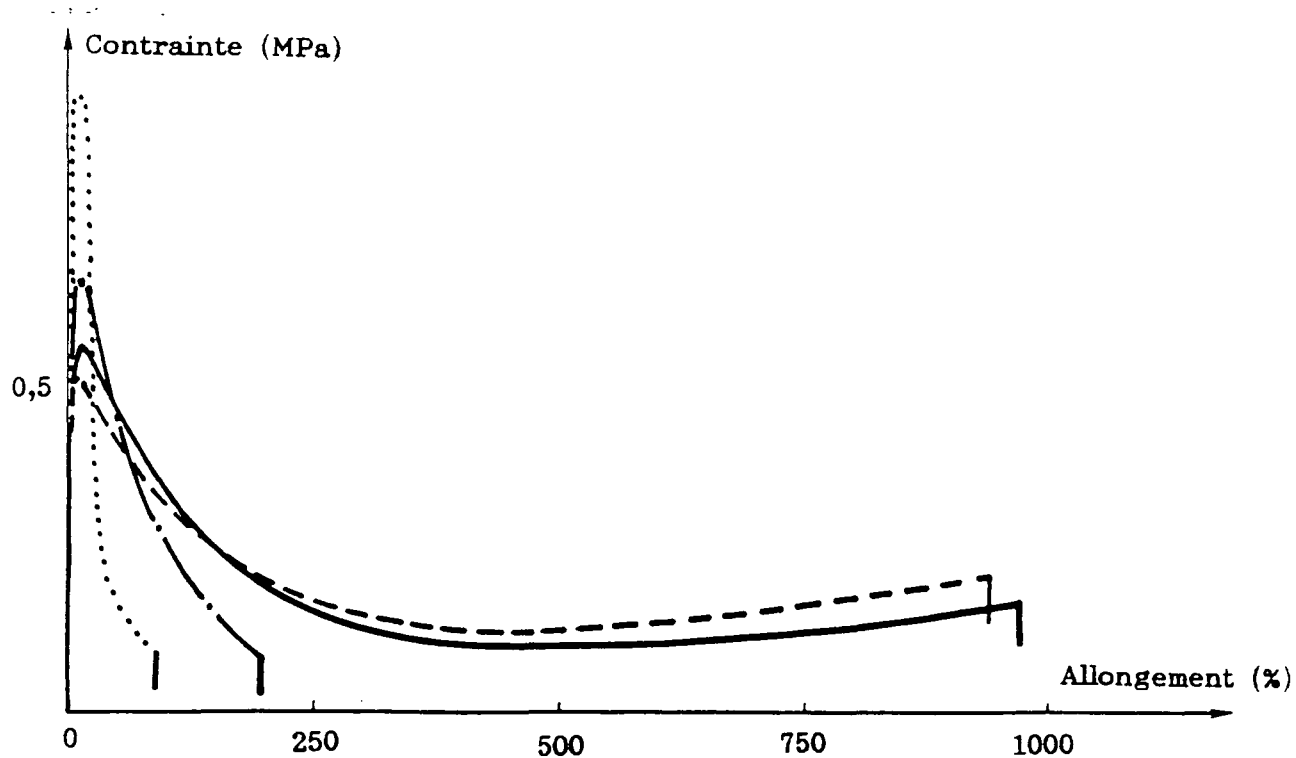


Figure 17 : Propriétés mécaniques de A(5) + 60 % fines
20°C - 500 mm/min

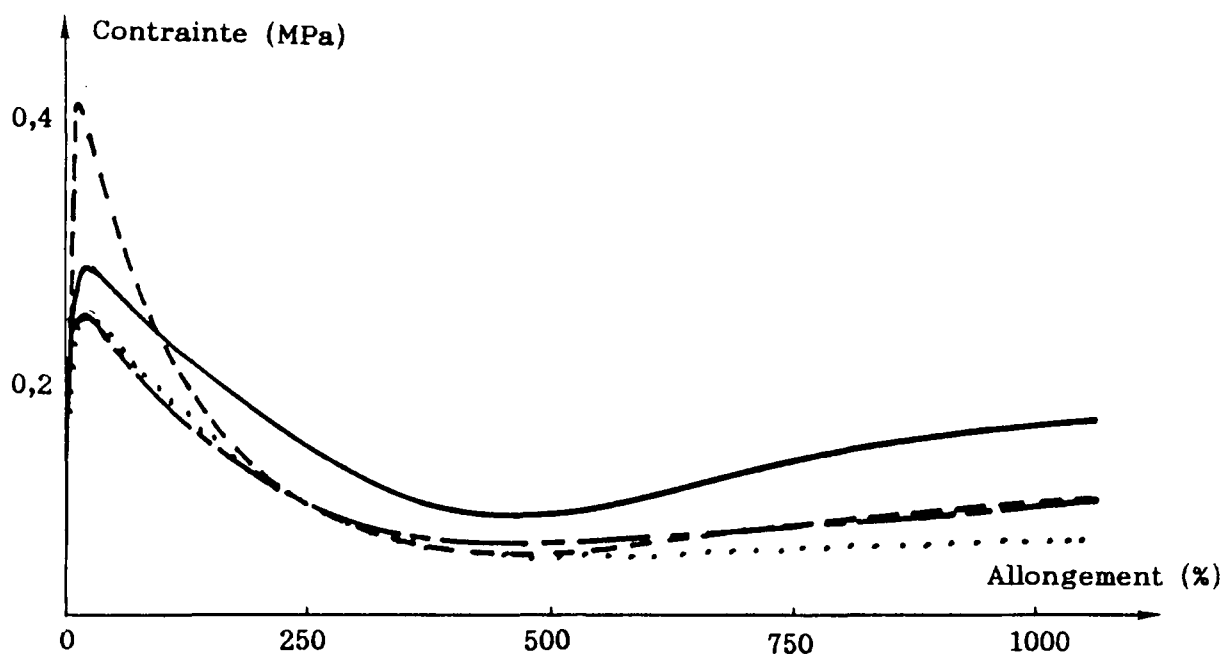


Figure 18 : Propriétés mécaniques de A(5) + 40 % fines
20°C - 500 mm/min

— Ref.normal-180°C -.- Ref.lent-180°C
 --- Ref.normal-140°C Ref.lent-140°C

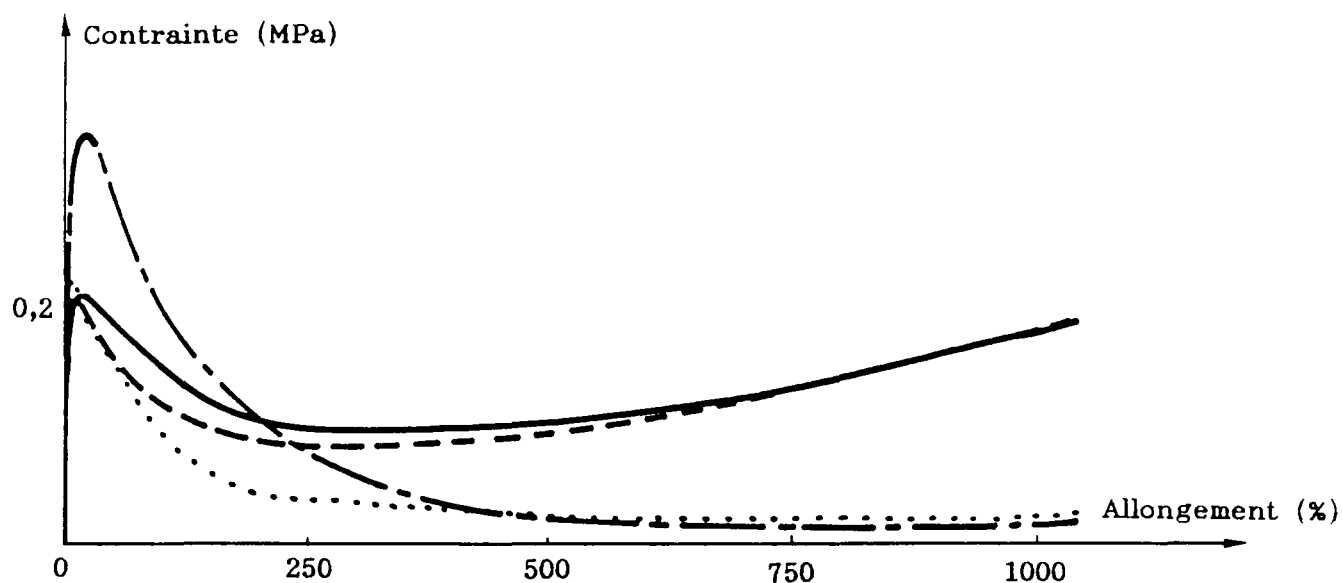


Figure 19 : Propriétés mécaniques de G(5) + 60 % fines
20°C - 500 mm/min

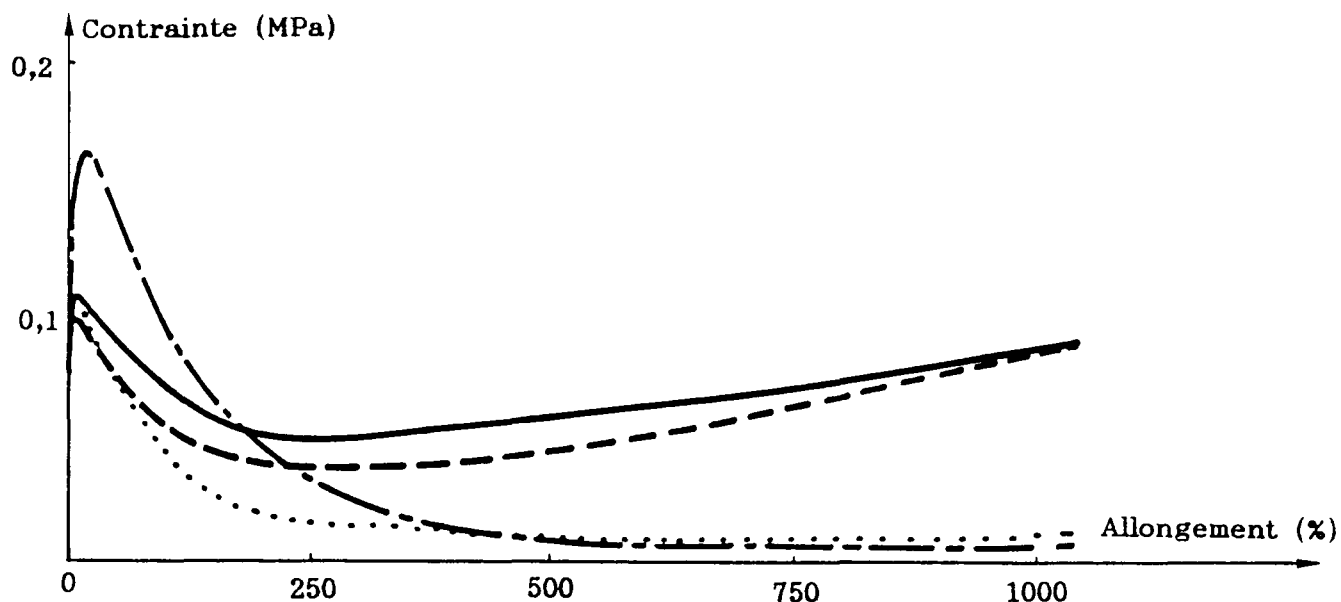


Figure 20 : Propriétés mécaniques de G(5) + 40 % fines
20°C - 500 mm/min

— Ref.normal-180°C - - - Ref.lent-180°C
 - - - Ref.normal-140°C Ref.lent-140°C

I.3. ANALYSE DES RESULTATS

I.3.1. Transfert des propriétés liant/mastic

Les essais réalisés sur ces mastics ont été positifs à divers points de vue :

Tout d'abord, ils ont montré la possibilité d'étudier les mastics simplement : mesure de TBA, essais de traction directe ... Par ailleurs, les résultats reflètent ceux trouvés sur le liant. Pour les liants A(5) et G(5) on retrouve au sein du mastic les performances trouvées sur le liant seul ; notamment :

- Il subsiste une augmentation de plus de 40°C entre le point de ramollissement du mastic classique et celui du liant modifié (tableau XXVII).

Δ TBA (°C)	liants seuls	Mastics 40/60	Mastics 60/40
A(5) /A	45	46,5	48
G(5) /G	41	44	43

Tableau XXVII : Variation de TBA entre liants modifiés et bitumes purs (colonne 1) et les mastics correspondants (colonnes 2 et 3)

- Les mastics au liant modifié accusent la même remontée élastique que les liants modifiés eux-mêmes et la différence entre A(5) et G(5) se retrouve au niveau des mastics.

- Les aspects micromorphologiques sont globalement identiques :
vermiculaire pour le mastic A(5) (photos VIII.1 et IX.1)
quasi homogène pour le mastic G(5) (photos X.1 et XI.1)
mais plutôt plus grossiers que dans les cas des liants seuls.

I.3.2. Evolution des mastics en fonction des traitements thermiques

Si le liant transfère au mastic ses propriétés, notamment l'amélioration de TBA, de comportement mécanique et de micromorphologie, il lui transmet également son instabilité : les fines calcaires ne permettent pas une diminution de décantation ou d'évolution au sein du liant.

a. Point de ramollissement

Les mesures obtenues sur les liants modifiés ne sont pas significatives des phénomènes réels se produisant au sein du liant. En effet, elles semblent montrer une stabilisation des liants par apport de fines, et ce d'autant plus que cet apport est important.

	Liants seuls	Mastics 40/60	Mastics 60/40
Bitume pur A	-	+5,5°C	+15°C
Bitume pur G	-	+3,5°C	+20°C
Liants A(5)	-29°C	-23°C	-10°C
Liants G(5)	-32°C	-30°C	-12°C

Tableau XXVIII : Variation de TBA entre un refroidissement normal et un refroidissement lent (180°C)

Notation : + indique une augmentation de TBA du refroidissement normal à lent
 - indique une diminution de TBA du refroidissement normal à lent

Si la TBA d'un liant modifié diminue quand la vitesse de refroidissement décroît, celle d'un mastic au bitume pur augmente et ce, d'autant plus que l'apport de fines est important (tableau XXVIII). Ceci s'explique parfaitement par la différence de densité des constituants (fines $\approx 2,8$ et bitume pur ≈ 1). La stabilité apparente constatée lors de refroidissements lents sur des mastics de bitume/polymère n'est en fait qu'un artéfact de mesure, dû à une compensation entre la chute de TBA (à cause de la décantation ou transformation du liant) et une augmentation de TBA (à cause de la décantation des fines).

b. Micromorphologies des différents mastics

L'observation microscopique de la micromorphologie des mastics confirme toutes ces constatations : elle évolue de façon similaire à celle observée sur les liants seuls.

Lorsque la température de réchauffage est basse (140°C), l'aspect vermiculaire de A(5) (photo VIII.4) évolue vers une micromorphologie similaire à celle observée sur les liants seuls.

Les refroidissements lents vont altérer ces mastics, au même titre que les liants :

- . ceux à base de A(5) passent d'une morphologie vermiculaire à une morphologie globulaire-sphérulaire grossière après refroidissement lent (photos VIII.3). Le phénomène de décantation a même pu être photographié sur le mastic A(5) + 40 % fines (photos IX.3 et IX.4)
- . ceux à base de G(5) passent d'une micromorphologie apparemment monophasique pour un refroidissement normal à une micromorphologie totalement sphérulaire pour un refroidissement lent (photos X.2, X.3, XI.2 et XI.3).

On peut noter que sur les photos on ne remarque pas de ségrégation particulière du polymère à la surface des fines.

c. Propriétés mécaniques des mastics

Comme pour l'étude microscopique, les propriétés mécaniques des mastics évoluent comme celles des liants seuls. En outre, l'apport de fines au sein du mastic durcit et fragilise naturellement le liant, d'autant plus que cet apport est important. Les essais à 20°C ont suffi dans le cas du mastic A(5) + 60 % à mettre en évidence les différences de comportements : augmentation de la fragilité après refroidissement lent (figure 17).

Pour les mastics à base de G(5), le même phénomène que sur G(5) seul est constaté, à savoir l'absence de remontée élastique après refroidissement lent des éprouvettes (figures 19 et 20)

1.4. CONCLUSION

A notre connaissance, cette étude sur les mastics de bitumes-polymères n'a jamais été menée ; elle a été enrichissante à divers points de vue :

- L'analyse de tels produits n'est pas plus difficile que celle de mastics à base de bitume pur et confirme même les conclusions obtenues dans ce cas : l'augmentation de la TBA (mesurée dans les conditions conventionnelles, c'est-à-dire après refroidissement normal des anneaux) est significative de l'apport des fines (pouvoir rigidifiant) et du polymère introduit.

- L'observation microscopique des mastics à base de bitumes-polymères est possible ; elle concorde avec celle menée sur les liants seuls. Pour les mêmes conditions (temps - température), un mastic présente le même aspect micromorphologique que celui du liant introduit : effectué avec un liant à la structure vermiculaire, il aura une structure plus grossière mais à forte dominante vermiculaire.

- Enfin les essais mécaniques menés sur les mastics ont également été encourageants ; ils reflètent les tendances observées sur les liants : les fines n'altèrent pas leurs propriétés. La modification élastique observée sur le liant se retrouve pour les mastics.

En ce qui concerne l'évolution de la stabilité des liants bitumes-polymères en fonction de leur traitement thermique, l'apport de fines n'aggrave pas cette évolution mais ne stabilise pas pour autant le liant.

Le problème de l'évolution des liants modifiés dans les enrobés reste cependant posé du fait de la faible épaisseur des films de liant dans l'enrobé. Les évolutions observées dans le liant pur et dans le mastic peuvent s'avérer plus faibles dans l'enrobé mais cette hypothèse ne pourra être confirmée, ou infirmée, que par des essais sur les enrobés eux-mêmes.

II - ENROBES AUX LIANTS MODIFIES

Jusqu'à présent, nous avons étudié les propriétés intrinsèques des liants modifiés et leur influence sur celles des mastics. Cependant, comme le montre le paragraphe I de ce chapitre, il n'est pas aisé de prévoir l'effet de la modification du liant par un polymère sur les propriétés des enrobés, notamment à cause de son instabilité thermique. Nous nous sommes imposés deux conditions pour ce travail :

- 1/ Etre dans la continuité de l'étude : le travail sur enrobés constitue l'aboutissement de toute une étude pour laquelle la maîtrise des paramètres et l'enchaînement des phénomènes thermiques sont très importants. Il semble indispensable de rester dans cette lignée.
- 2/ Utiliser des essais simples : ceux effectués généralement sur les enrobés nécessitent de grandes quantités de matériaux et du temps. Par ailleurs, leurs résultats ne sont pas directement liés aux propriétés des liants.

Ceci nous a conduit à une voie d'approche nouvelle du comportement sur enrobés par une étude des propriétés mécaniques à partir d'éprouvettes de petites dimensions.

II.1. METHODOLOGIE

II.1.1. Les constituants

Comme pour l'étude sur mastics, les bitumes utilisés sont A et G et les liants modifiés A(5) et G(5). Certains essais sont également effectués avec un bitume classique 80/100. Il est en effet indispensable de travailler avec des bitumes purs de façon à avoir des points de comparaison entre liants modifiés et bitumes purs.

Le choix de formulation de l'enrobé s'est porté sur un microbéton O/6 discontinu de texture fermée avec :

54 % de granulats 4/6 Noubleau
 45 % de granulats 0/2 Noubleau
 1 % de fines
 et 7 ppc de liant.

Cette formule a l'avantage d'être riche en liant, la variable de l'étude, ce qui permet de tester plus facilement son influence.

Par ailleurs, l'utilisation de petits granulats (4/6, 0/2) permet d'éviter les hétérogénéités du matériau.

La compacité de l'enrobé est constante pour toute l'étude : 96 %.

II.1.2. Confection des éprouvettes d'essai

Leurs réalisations sont représentées sur les planches photos B.

La confection se fait en différentes étapes :

a. Fabrication de l'enrobé par malaxage mécanique des granulats et liants.

Les températures de fabrication dépendent de la nature du bitume (pur ou modifié) et de son grade :

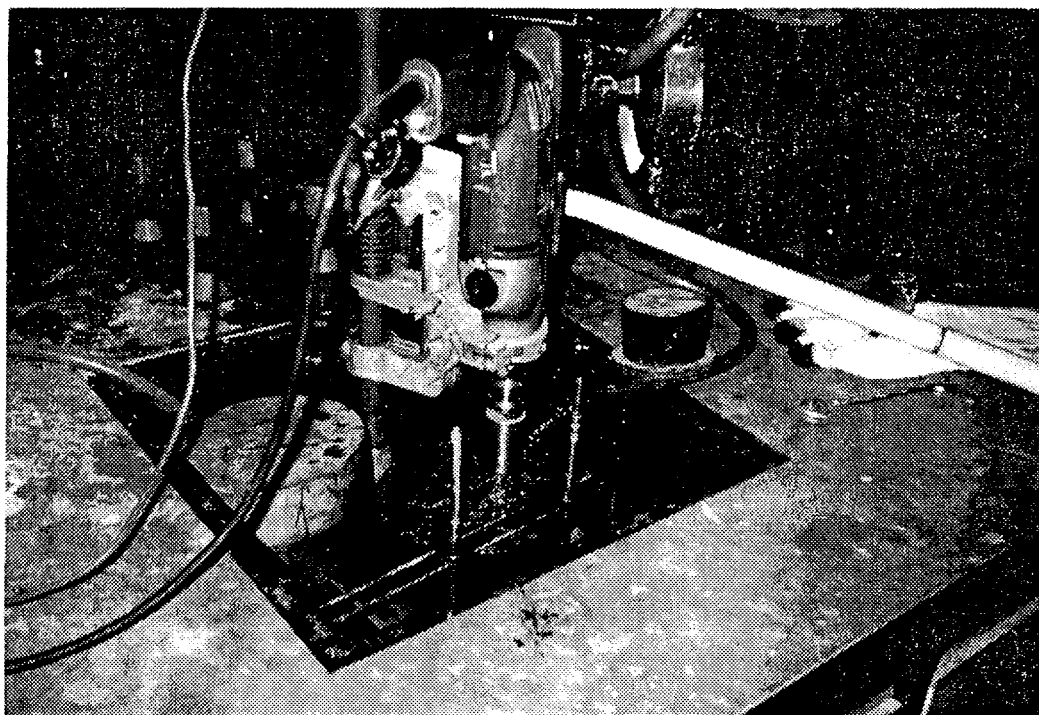
125°C pour G
 130°C pour A
 160°C pour A(5) et G(5).

Granulats et bitumes sont réchauffés à cette même température avant la fabrication.

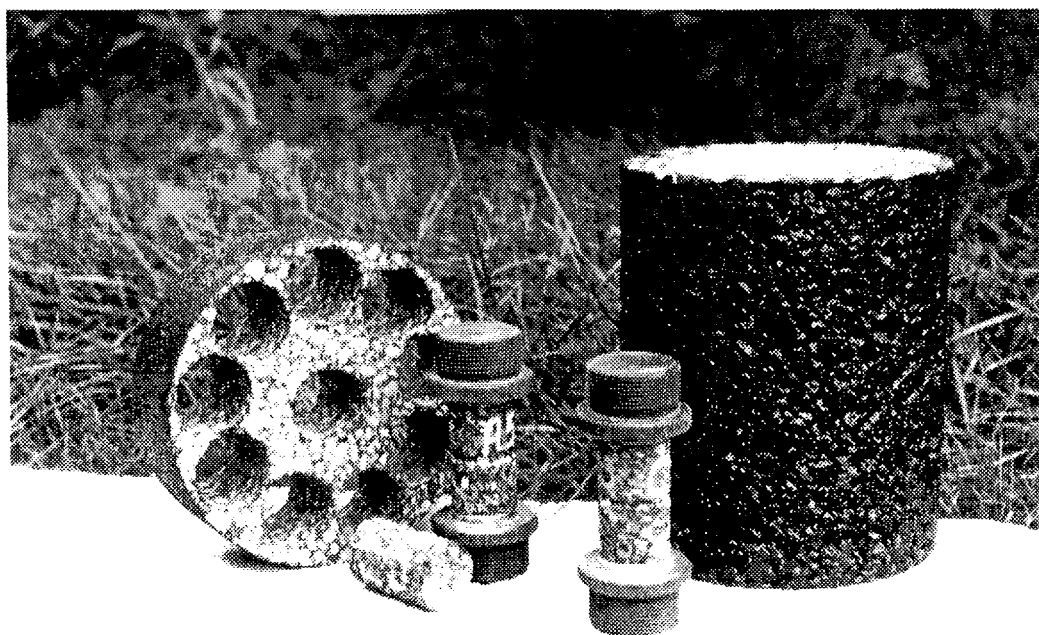
b. Compactage par PCG (presse à cisaillement giratoire) :

L'enrobé fabriqué est versé dans un moule cylindrique et subit une compression. Les granulats sont continuellement réorientés lors de ce pétrissage, ce qui facilite le compactage sans détruire notablement la granularité.

On obtient ainsi une éprouvette cylindrique de diamètre 120 et hauteur 150 (mm) que l'on scie en deux parties après refroidissement contrôlé.



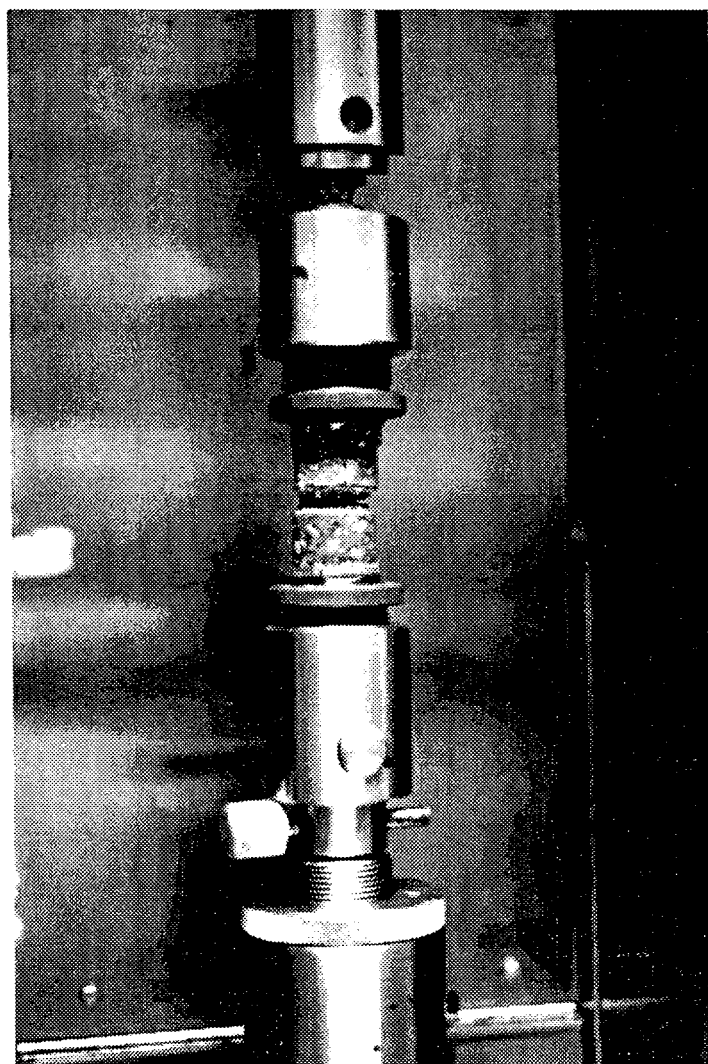
Carottage de l'éprouvette de PCG



Présentation des éprouvettes avant et après carottage

PLANCHE B

Essai de traction directe sur enrobé



Réalisation de l'essai

PLANCHÉ B (Suite)

Essai de traction directe sur enrobe

c. Carottages des éprouvettes PCG

Dix éprouvettes de 56 mm de hauteur et 32 mm de diamètre sont obtenues par carottage de chaque demi-cylindre PCG (20 min/épreuve) et une saignée de 2 mm environ à mi-hauteur est pratiquée sur chacune d'entre elles afin de créer un point de fragilité préférentiel et éviter des cassures aléatoires, notamment près des casques de fixation.

d. Collages des éprouvettes

Après avoir séché les éprouvettes (le carottage s'effectuant sous un filet d'eau), on les colle aux casques avec une araldite à prise rapide.

Elles sont désormais prêtes à être testées. Leur utilisation est décrite en II.1.4.

II.1.3. Traitements thermiques

Nous n'avons pas utilisé les mêmes traitements thermiques que ceux sur les liants (chap.IV) et sur les mastics (chap.V.I) mais nous avons tenté de nous rapprocher plus encore de la réalité de chantier.

Quatre types de traitements thermiques ont alors été testés :

type 1 : enrobé "classique" selon la fabrication décrite ci-dessus ; l'éprouvette de PCG est refroidie à l'air ambiant avant d'être sciée et carottée.

type 2 : enrobé "trempé" ; l'éprouvette de PCG est refroidie brusquement dans un baquet d'eau glacée, afin de figer la micromorphologie du liant. Ce cas ne se rencontre pas sur un chantier mais nous avons voulu nous rapprocher des études précédentes sur liant et mastic (refroidissement "normal" de laboratoire).

type 3 : enrobé stocké 2 heures (ou 4 heures : type 3') à 160°C avant la PCG, après fabrication de l'enrobé. Ce cas a voulu simuler le stockage ou transport en camion d'un enrobé après sa fabrication en centrale d'enrobage. Ce sont des conditions sévères par rapport aux conditions de chantier.

type 4 : liant stocké cinq jours à 160°C avant enrobage, sans réhomogénéisation. Ce cas simule le stockage extrême sans brassage d'un liant modifié dans une cuve, avant son enrobage.

Ces quatre types de traitements thermiques ne sont pas appliqués à tous les liants mais l'étude est menée complètement sur A(5) et partiellement sur G(5), G, A et 80/100.

II.1.4. Test utilisé

Les critères de caractérisation qui ont servi pour les liants et les mastics ne sont plus utilisables sur enrobés :

- les TBA peuvent juste être vérifiées avant fabrication de l'enrobé, ce que nous avons fait.
- les aspects micromorphologiques des liants au sein de l'enrobé ne sont pas observables. Nous avons tenté de le faire sur une cassure d'enrobé mais le relief de l'éprouvette rend l'observation impossible.

Face à ces difficultés, il ne restait plus qu'à trouver un essai se rapprochant le plus près possible de l'essai de traction directe en éprouvettes H2 effectué sur les liants et mastics. En s'inspirant d'une étude précédente sur mortier [50], nous avons alors effectué des essais de traction directe mais sur éprouvettes cylindriques (planches B) à une vitesse de 1 mm/min et deux températures d'essai : 20°C (classique) et 10°C (par analogie avec les essais de fatigue classiquement effectués sur enrobés). Ces éprouvettes ont été fabriquées selon le mode opératoire explicité plus haut. Aucune étude préliminaire n'a été faite pour fixer ces conditions ; nous nous sommes juste basés sur l'étude de DRUON [50].

Cinq éprouvettes en moyenne sont testées par température après avoir été conditionnées au moins 24 heures en étuve à la température d'essai.

II.2. EXPRESSION DES RESULTATS

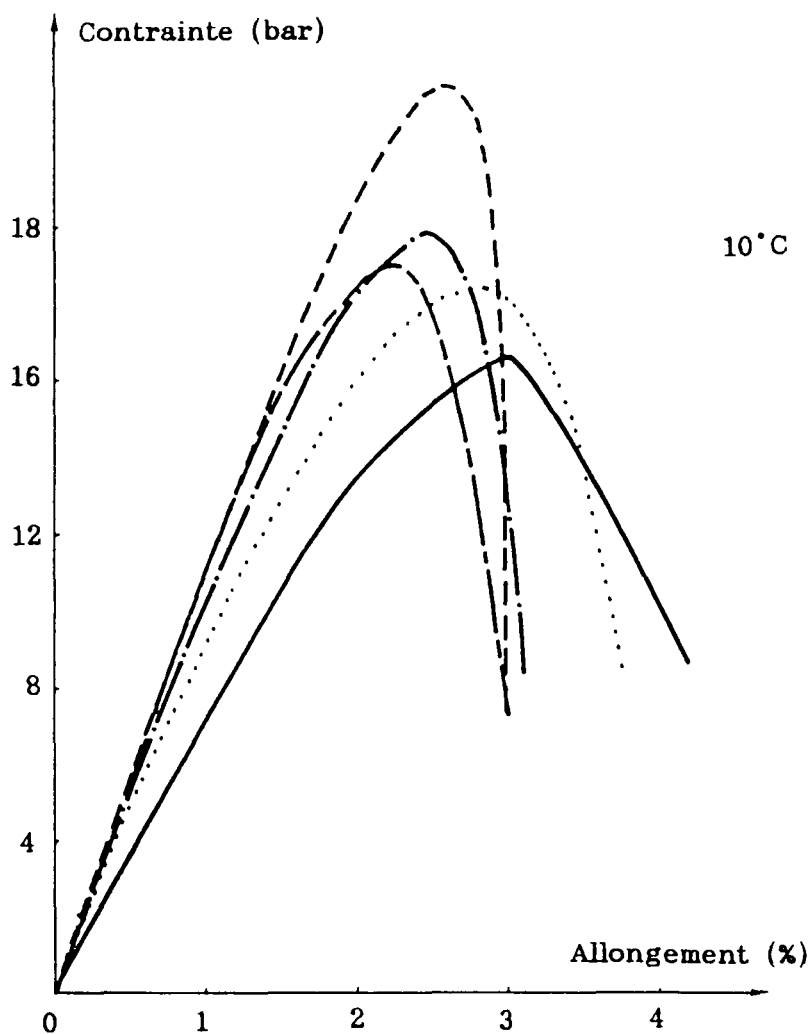
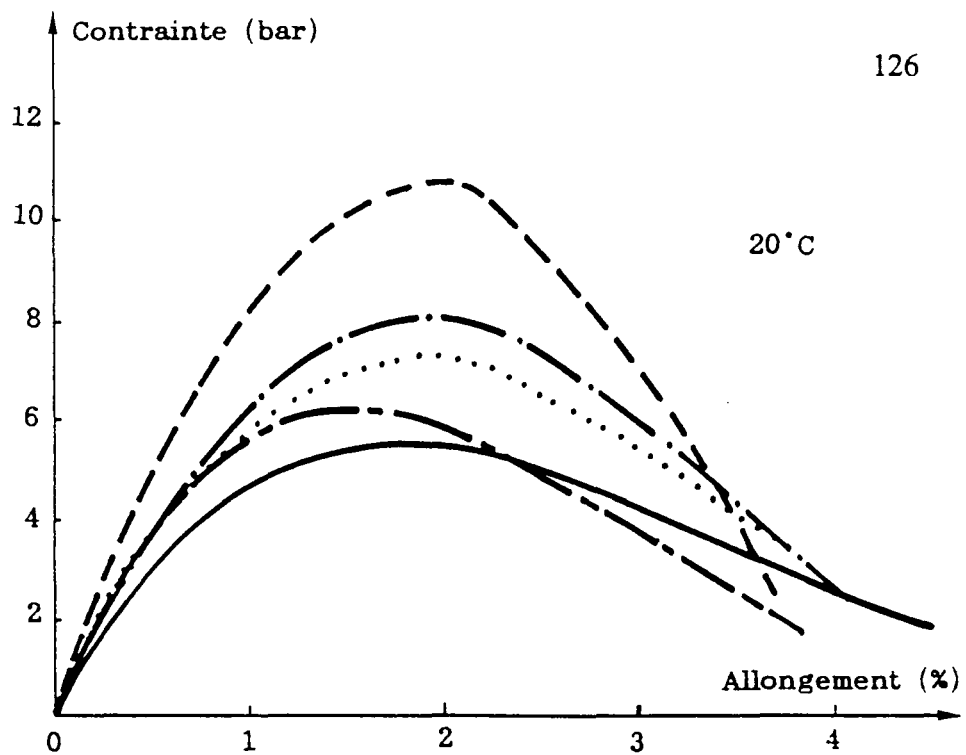
Ils se présentent sous forme de courbes moyennes contrainte $\sigma = f$ (% allongement) que l'on accompagne d'un tableau donnant pour chaque courbe le module sécant (calculé à 50 % de l'allongement maximal) et la contrainte maximale.

		type 1	type 2	type 3	type 3'	type 4
20°C	Module sécant (bar)	615	490	617	822	540
20°C	σ max (bar)	6,3 ($\pm 0,1$)	5,4 ($\pm 0,2$)	8,1 ($\pm 0,5$)	10,8 ($\pm 0,4$)	7,0 ($\pm 0,5$)
10°C	Module sécant (bar)	1020	720	988	936	830
10°C	σ max (bar)	18,7 ($\pm 0,5$)	16,6 ($\pm 2,0$)	19,8 ($\pm 1,6$)	23,6 ($\pm 0,7$)	18,0 ($\pm 1,0$)

Tableau XXIX : Caractéristiques mécaniques de l'enrobé A(5)
en fonction du traitement thermique

Remarque : Après cinq jours à 160°C, A(5) a décanté : formation d'une peau de SBS gonflé en surface.

Nota : 1 bar = 0,1 MPa



Figures 21 : Propriétés mécaniques de l'enrobé A(5)
20°C et 10°C - 1 mm/min

--- type 1 — type 2
 -.- type 3 - - - type 3'
 type 4

		Type 1	Type 4
20°C	Module sécant (bar)	310	240
20°C	σ max (bar)	3 ($\pm 0,1$)	3,2 ($\pm 0,3$)
10°C	Module sécant (bar)	680	815
10°C	σ max (bar)	12,3 ($\pm 0,6$)	13,8 ($\pm 1,3$)

Tableau XXX : Caractéristiques mécaniques de l'enrobé A
en fonction du traitement thermique

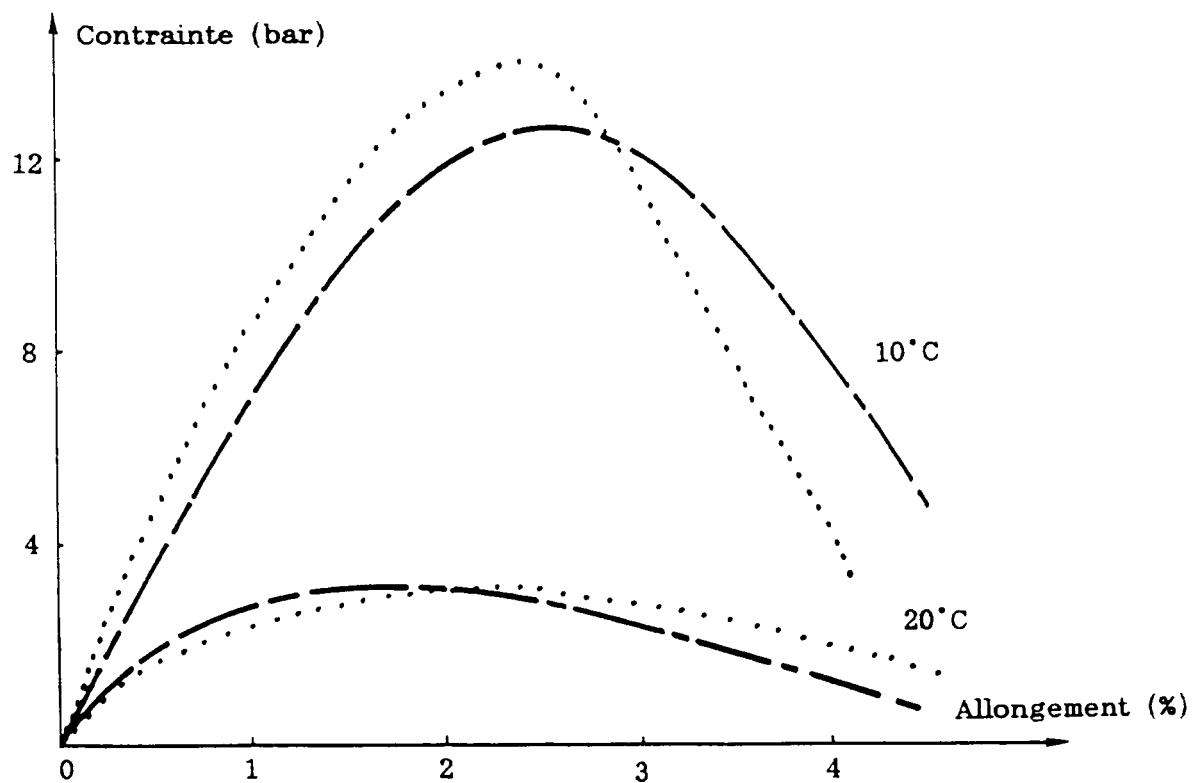


Figure 22 : Propriétés mécaniques de l'enrobé A
20°C et 10°C - 1 mm/min

--- type 1 — type 2
 —. — type 3 - - - type 3'
 type 4

		type 1	type 2	type 4
20°C	Module sécant (bar)	330	165	320
20°C	σ max (bar)	2,9 (\pm 0,3)	2,2 (\pm 0,1)	3,1 (\pm 0,1)
10°C	Module sécant (bar)	660	560	680
10°C	σ max (bar)	8,7 (\pm 0,8)	7,8 (\pm 0,9)	10 (\pm 0,7)

Tableau XXXI : Caractéristiques mécaniques de l'enrobé G(5)
en fonction du traitement thermique

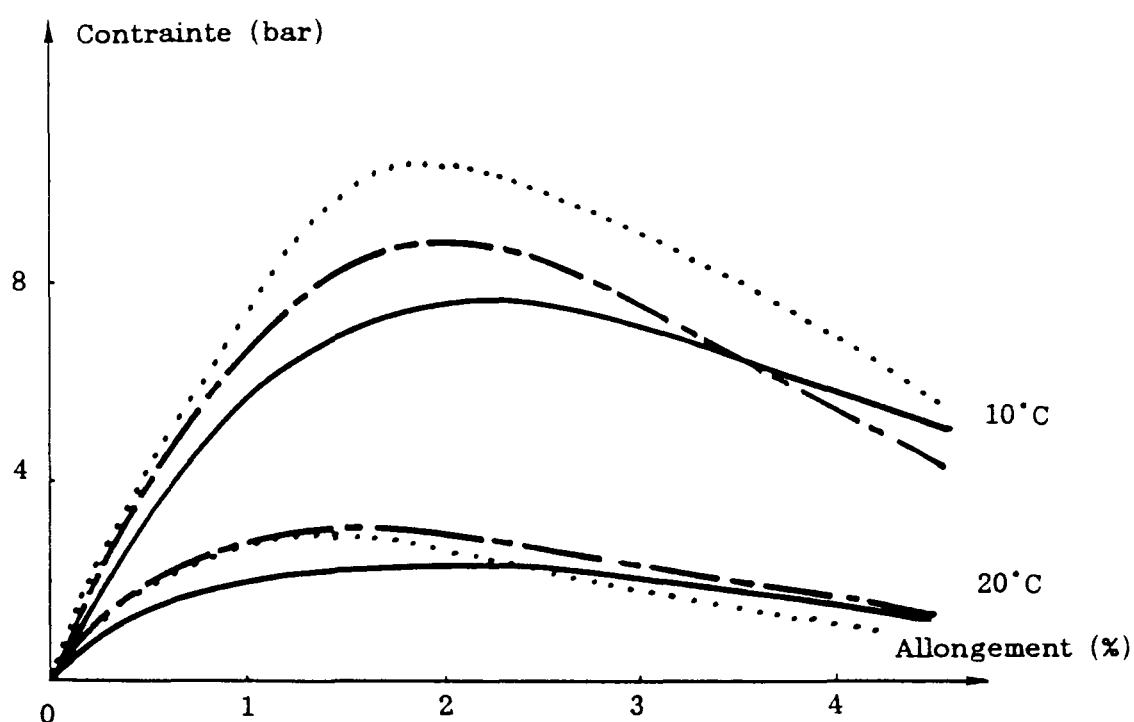


Figure 23 : Propriétés mécaniques de l'enrobé G(5)
20°C et 10°C - 1 mm/min

Remarque : Le stockage de 1 kg de G(5) cinq jours à 160°C n'a pas permis d'atteindre l'état micromorphologique et la TBA observés précédemment sur G(5) lors de refroidissement lent et contrôlé, à savoir une micromorphologie sphérulaire et une TBA de 45°C environ.

--- type 1 — type 2
 -.- type 3 ---- type 3'
 type 4

		type 1	type 4
20°C	Module sécant (bar)	170	160
20°C	σ max (bar)	1,6 ($\pm 0,1$)	1,7 ($\pm 0,1$)
10°C	Module sécant (bar)	450	510
10°C	σ max (bar)	6,2 ($\pm 0,6$)	7,5 ($\pm 0,3$)

Tableau XXXII : Caractéristiques mécaniques de l'enrobé G
en fonction du traitement thermique

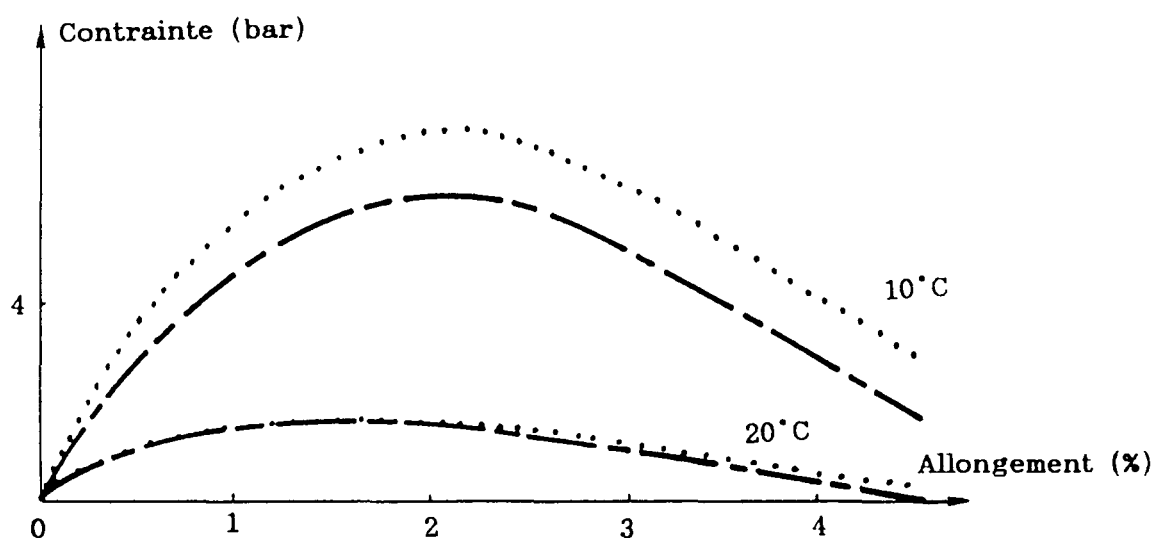


Figure 24 : Propriétés mécaniques de l'enrobé G
20°C et 10°C - 1 mm/min

--- type 1 — type 2
 —. — type 3 - - - type 3'
 type 4

		type 1
20°C	Module sécant (bar)	480
20°C	σ max (bar)	5,5 (\pm 0,6)
10°C	Module sécant (bar)	1030
10°C	σ max (bar)	20,1 (\pm 0,9)

Tableau XXXIII : Caractéristiques mécaniques de l'enrobé 80/100
en fonction du traitement thermique

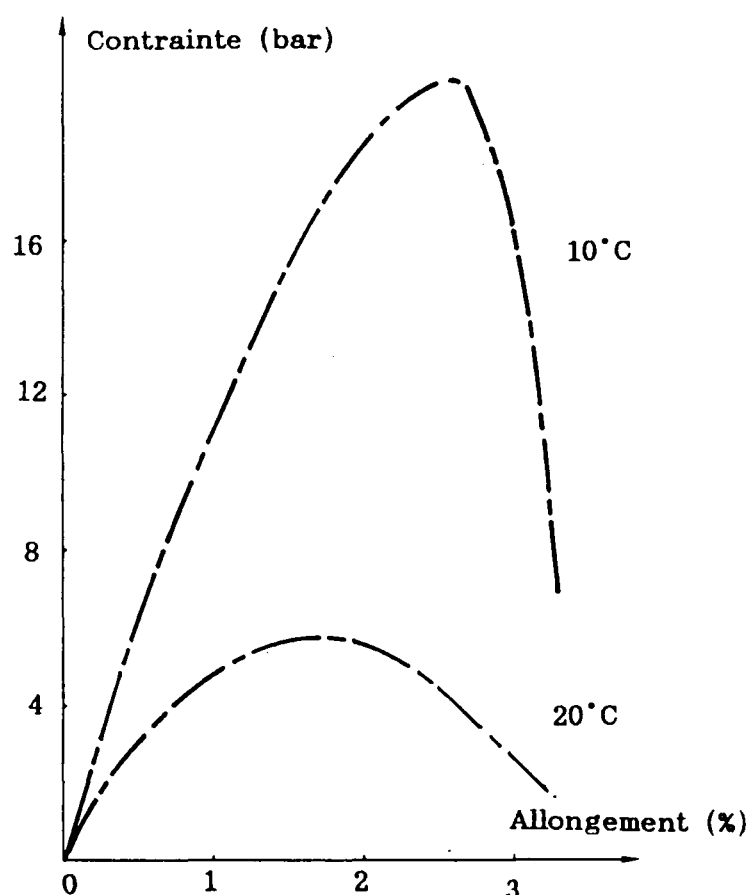


Figure 25 : Propriétés mécaniques de l'enrobé 80/100
20°C et 10°C - 1 mm/min

--- type 1 — type 2
 —. — type 3 ---- type 3'
 type 4

II.3. INTERPRETATION

II.3.1. Difficultés rencontrées

L'interprétation brute des résultats précédents n'est pas très aisée. Le principal problème est la comparaison des différents enrobés entre eux : malgré l'utilisation d'une même formulation avec les mêmes granulats et une même compacité, la différence de consistance des bitumes entraîne nécessairement une différence du comportement de l'enrobé, indépendante de la qualité intrinsèque du liant. Il devient dès lors difficile de comparer le comportement à 20°C après traitement de type 1, par exemple, de A(5) et A ou de G(5) et G. A(5) et A ont des pénétrations très différentes qui influent sur le comportement de l'enrobé.

C'est pourquoi nous avons d'une part fait des essais, à titre indicatif, sur un bitume 80/100 (pour avoir une autre référence de pénétration que 100/130 et 180/220 pour les bitumes purs) et d'autre part traité les résultats non pas en brut mais en relatif. Ainsi, pour chaque enrobé, le rapport des modules sécants (respectivement des contraintes maximales) entre 10°C et 20°C est calculé. La susceptibilité thermique de l'enrobé est alors déterminée et notamment son évolution en fonction des traitements thermiques.

L'état du liant au sein de l'enrobé n'est également pas facile à maîtriser. Malgré les précautions prises lors de sa réalisation, nous n'avons aucun moyen de contrôle pour déterminer les propriétés du bitume après enrobage. L'essai de récupération pratiqué actuellement sur les bitumes purs ne nous semble pas vraiment applicable aux liants modifiés car il nécessite un passage par solvant qui modifie certainement les propriétés réelles du liant.

Nous nous sommes donc limités à définir des tendances.

II.3.2. Comparaison des évolutions de modules et contraintes

Le tableau XXXIV est la compilation des tableaux XXIX à XXXIII et présente les rapports de module et de contrainte maximale entre 10°C et 20°C pour chaque enrobé et chaque type de traitement thermique.

		type 1	type 2	type 3	type 3'	type 4
A(5)	Module 10/20	1,7	1,5	1,6	1,2	1,5
A(5)	σ max 10/20	3,0	3,1	2,4	2,2	2,6
A	Module 10/20	2,2	-	-	-	3,4
A	σ max 10/20	4,1	-	-	-	4,3
G(5)	Module 10/20	2,0	3,4	-	-	2,1
G(5)	σ max 10/20	3,0	3,5	-	-	2,1
G	Module 10/20	2,7	-	-	-	3,2
G	σ max 10/20	3,9	-	-	-	4,4
80/100	Module 10/20	2,2	-	-	-	-
80/100	σ max 10/20	3,6	-	-	-	-

Tableau XXXIV : Susceptibilité thermique des divers enrobés en fonction des traitements thermiques

La susceptibilité thermique est plus importante pour un bitume pur tel que A ou G que pour des liants modifiés A(5), G(5) : le facteur multiplicatif de la contrainte maximale entre 10 et 20°C est autour de 3 pour les liants modifiés tandis qu'il oscille autour de 4 pour les bitumes purs. La tendance est moins nette avec les modules.

Par ailleurs, les bitumes purs semblent évoluer plus rapidement en fonction des traitements thermiques que les liants modifiés (tableau XXV et XXXVI).

$\sigma_{\max 10/20}$	A	A(5)
type 1	4,1	3
type 4	4,3	2,6

Tableau XXXV : Comparaison des rapports des $\sigma_{\max 10/20}$ de A et A(5)

module 10/20	A	A(5)
type 1	2,2	1,7
type 4	3,4	1,5

Tableau XXXVI : Comparaison des rapports des modules 10/20 de A et A(5)

On remarque la même tendance pour G et G(5)

Examinons plus précisément le cas de A(5) en fonction des traitements thermiques subis. C'est le seul à avoir été étudié complètement.

D'après les courbes 21, les traitements thermiques ont principalement pour effet de durcir le liant. Le moins consistant est le liant de l'enrobé trempé puis celui de l'enrobé classique, justifié par la courbe de refroidissement au cœur de l'enrobé (annexe E6) : le refroidissement d'un enrobé classique est lent et provoque ainsi le durcissement du liant s'y trouvant. Par contre, le stockage cinq jours à 160°C du liant en masse ne modifie pas considérablement le comportement de l'enrobé, ses contraintes maximales sont un peu plus élevées que pour l'enrobé classique, mais sans augmentation de la fragilité (les courbes sont juste translatées, du type 1 au type 4). Par ailleurs, les rapports des modules et des contraintes n'augmentent pas, la susceptibilité thermique n'est donc pas augmentée.

En fait, le traitement thermique le plus actif est le stockage même de l'enrobé, d'abord 2 heures puis 4 heures : les courbes 3 et 3' sont beaucoup plus élevées que les autres et se

distinguent notamment par une petite augmentation de la fragilité , surtout après 4 heures de stockage ; la cassure se propage presque instantanément au sein de l'éprouvette une fois qu'elle est amorcée (deuxième partie de la courbe après passage de la contrainte maximale). Ceci s'explique parfaitement par le fait que le liant se trouve en film très mince lors du stockage puisqu'il enrobe les granulats. Il est donc beaucoup plus sensible au vieillissement (donc durcissement) à haute température. Ce stockage de l'enrobé n'a cependant pas d'incidence sur la susceptibilité thermique du matériau : les rapports des modules et des contraintes entre 10 et 20°C n'augmentent pas et auraient même tendance à diminuer (tableau XXXIV).

En conclusion, les divers traitements thermiques affectent naturellement le comportement de l'enrobé A(5), notamment à cause du durcissement plus ou moins important du liant mais ne semblent pas augmenter la susceptibilité thermique du matériau et le faire tendre vers le comportement d'un enrobé au bitume pur.

En ce qui concerne G(5), seuls trois types de traitements thermiques ont été testés. G(5) constitue en tant que liant modifié un cas un peu particulier de par son comportement vis-à-vis des traitements thermiques (chap.IV) et il nous a été plus difficile de cerner au sein de l'enrobé le comportement du liant et de transposer les phénomènes observés. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour G(5).

II.4. CONCLUSION

Les traitements thermiques ont pour effet général de durcir dans une certaine mesure l'enrobé, d'autant plus qu'ils agissent sur un film mince de liant, donc sur l'enrobé lui-même. Par ailleurs, si la différence de susceptibilité thermique mise en évidence entre bitumes purs et liants modifiés est acceptable, les traitements thermiques ne semblent pas atténuer cette différence favorable aux liants modifiés.

Comme nous nous y attendions, les essais réalisés n'ont permis de donner que de simples tendances mais elles nous semblent encourageantes. Elles permettent de montrer que des essais simples sur enrobés sont réalisables avec une bonne reproductibilité. La méthode utilisée est certainement à optimiser, que ce soit par la forme de l'éprouvette (élancement plus important ?), les vitesses de traction ou les températures d'essai, en testant également d'autres formulations.

III - CONCLUSION DU CHAPITRE

L'approche du comportement de l'enrobé n'est pas facile et demande certainement des études approfondies. Les modifications observées sur un liant modifié seul se retrouvent jusque dans les mastics, tant pour les propriétés classiques (TBA), mécaniques ou micromorphologiques, que pour la susceptibilité vis-à-vis des traitements thermiques, ce qui peut se traduire, dans certains cas, par une baisse sensible des performances. Au-delà du mastic, la maîtrise des propriétés de l'enrobé, même en tant que microbéton, devient très délicate : le liant est fortement minoritaire ($\leq 7\%$) et l'influence des traitements thermiques sur le liant au sein de l'enrobé est difficile à cerner. Quelques tendances ont été dégagées et il ressort que l'effet principal est le durcissement du liant.

Cependant, les essais réalisés ne sont qu'une approche. La méthode choisie n'a pas permis de définir clairement l'incidence du traitement thermique sur l'enrobé mais nous semble une voie intéressante à explorer. Il faudrait, de plus, pouvoir y associer une parfaite maîtrise de la récupération du liant de façon à pouvoir tester directement ses réelles propriétés.

CONCLUSION GENERALE

Le but de cette étude était de déterminer l'influence, sur les propriétés générales de liants modifiés à usage routier, de la nature de bitumes sélectionnés pour leur élaboration ; les autres paramètres de fabrication étant maintenus constants.

Il est indéniable que le bitume de base influe considérablement sur les propriétés des liants modifiés. Jusqu'à présent, cette influence n'avait pas été étudiée de manière précise. Par une étude systématique basée sur les essais classiques des bitumes routiers mais aussi sur des méthodes spécifiques aux liants modifiés, nous avons montré qu'il existe une relation entre la composition générique des bitumes de base, les propriétés mécaniques et la micromorphologie des liants modifiés. Connaissant le taux d'asphaltènes d'un bitume, il nous est désormais possible de prévoir le type de comportement mécanique (viscoélasticité plus ou moins marquée) et de micromorphologie (telle qu'observée par microscopie optique) d'un liant à 5 % de SBS pour des conditions de fabrication déterminées. La réalisation d'un liant modifié performant passe donc non seulement par le choix de la nature et du taux de polymère mais aussi par celui du bitume. Notre étude apporte des éléments pour guider ce choix, permettant l'optimisation des formulations et allant plus loin que les simples questions de "compatibilité".

Malgré l'emploi de bitumes dits "compatibles", les liants modifiés que nous avons étudiés sont des systèmes biphasiques, susceptibles d'évolutions entre la fabrication et la mise en oeuvre, et finalement hors équilibre thermodynamique dans leur plage normale de températures d'utilisation. Le bitume de base a une influence sur la stabilité thermique des liants modifiés : il conduit, selon sa composition générique, à des liants qui décantent de manière plus ou moins accentuée ou qui subissent une transformation suivie ou non de décantation, ces évolutions aboutissant à une baisse sensible des performances.

Le choix du bitume détermine donc non seulement les propriétés mécaniques et la micromorphologie des liants modifiés, mais également leur évolution au cours de l'histoire thermique, plus ou moins complexe, qu'ils subissent avant leur mise en place sur la route.

Il convient alors de s'interroger sur les propriétés réelles des enrobés préparés à partir de ces liants et soumis à des traitements thermiques plus ou moins bien maîtrisés. Une première approche du problème permet de conclure tout d'abord que l'ajout de fines ne modifie pas notablement les propriétés des liants : on retrouve sur les mastics l'influence des bitumes de base et celle des traitements thermiques. Par ailleurs, l'étude d'enrobés à base de ces liants montre la diminution de la susceptibilité thermique due à l'adjonction de polymère. Les

phénomènes d'instabilité thermique et les baisses de performances consécutives observés sur les liants n'altèrent pas les propriétés des enrobés étudiés.

Cette étude a également été l'occasion de souligner le rôle important que joue l'histoire thermique des échantillons sur les résultats d'essais auxquels sont soumis les liants modifiés. Des précautions sont nécessaires pour les tester de façon significative et la méthodologie des essais classiques se révèle souvent insuffisante. Un liant modifié ne se comporte pas comme un bitume pur ; les normes et modes opératoires jusqu'à présent appliqués doivent être aménagés pour sa qualification. Il faut donc être très prudent quant à l'énoncé de résultats concernant des contrôles *à posteriori*.

Suite à cette étude, nous avons un regard un peu nouveau sur les liants modifiés : ils peuvent être performants, certes, mais pour réellement maîtriser leurs performances, tous les paramètres doivent être contrôlés, que ce soient les produits de base (nature et taux de polymère, composition des bitumes ...), les conditions de fabrication et l'histoire thermique au cours du stockage et la mise en oeuvre. Notre étude a permis de montrer comment le choix du bitume de base influe sur la maîtrise des performances de liants modifiés par des SBS : il ne faut pas se contenter de juger un liant en fin de fabrication mais il faut le suivre jusqu'à son application sur la route pour juger de sa compétence.

La sensibilité des liants modifiés vis-à-vis de leurs conditions de fabrication et de leurs traitements thermiques ultérieures pose des problèmes aussi bien au formulateur qu'au laboratoire de contrôle :

- pour une entreprise routière, il est parfois difficile de s'assurer, entre autre, que le bitume de base utilisé pour la fabrication est constant. Il peut être alors préférable, pour elle, de se tourner vers des liants modifiés peu sensibles aux éventuels écarts de paramètres de fabrication ou de mise en oeuvre plutôt que vers des liants très performants mais difficiles à maîtriser.

- pour les laboratoires de contrôle, il est mal aisé de savoir si les performances du liant testé en laboratoire sont réellement celles du liant sur la chaussée. Il leur est délicat de juger de la qualité et de la compétence du produit s'ils ne sont pas, au moins, en possession d'informations complémentaires et précises concernant la fabrication et l'utilisation de ce liant modifié.

Plusieurs ouvertures se présentent pour compléter ce travail :

- concernant les liants eux mêmes, après avoir cerné l'influence du bitume de base dans le cas des SBS, il serait intéressant d'appliquer la même méthodologie à l'étude d'autres paramètres tels que la nature du polymère, le processus de fabrication ...

- concernant la détermination des caractéristiques des liants, il est nécessaire de développer et d'aménager des essais classiques, mécaniques ou rhéologiques, significatifs des liants modifiés.

- compte tenu des difficultés qu'il y a à juger de la compétence de tels liants vis-à-vis de leur utilisation routière, une voie particulièrement intéressante à approfondir est celle d'essais simples sur enrobés permettant d'associer plus directement notre connaissance des propriétés des liants modifiés aux performances des enrobés dans lesquels ils sont utilisés.

L'augmentation de l'utilisation des liants modifiés en construction routière, simultanée à la croissance des exigences concernant la qualité, rend nécessaire un développement des recherches passant par ces différentes étapes.

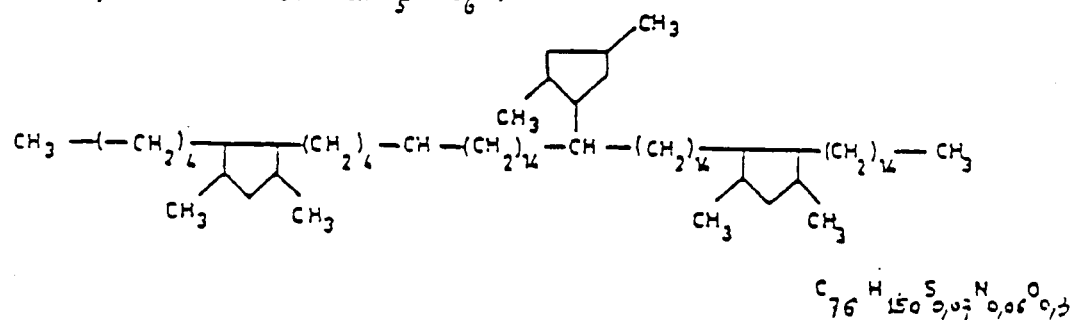
ANNEXES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE B 1

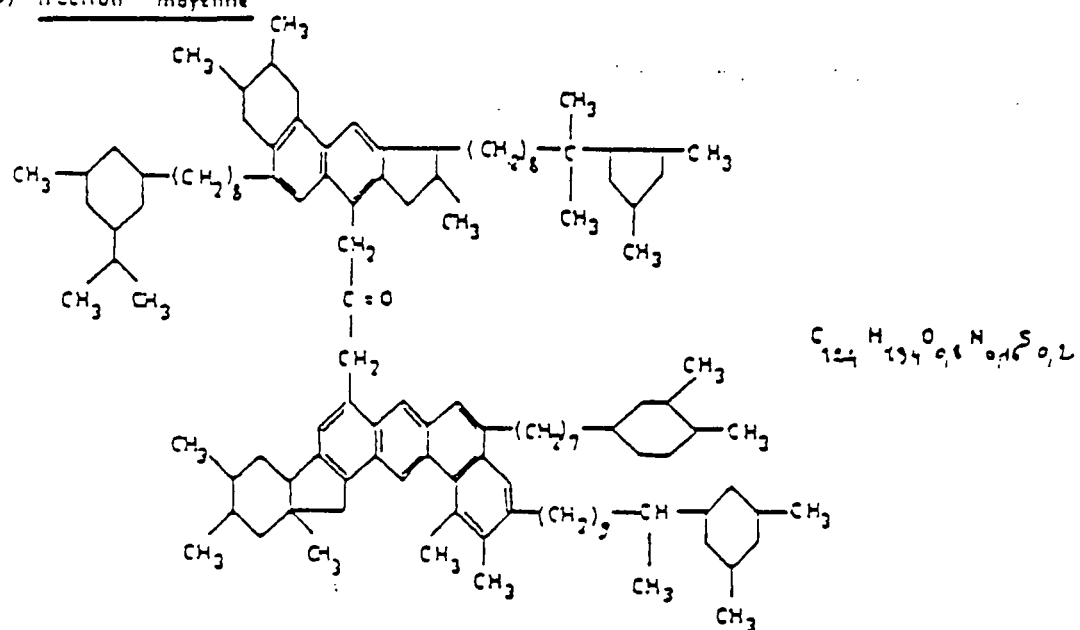
Structures proposées pour les maltènes (huiles) d'après GARDNER, HARTMANN et JONES [14]

a) fraction légère

les cycles saturés sont en C₅ ou C₆.



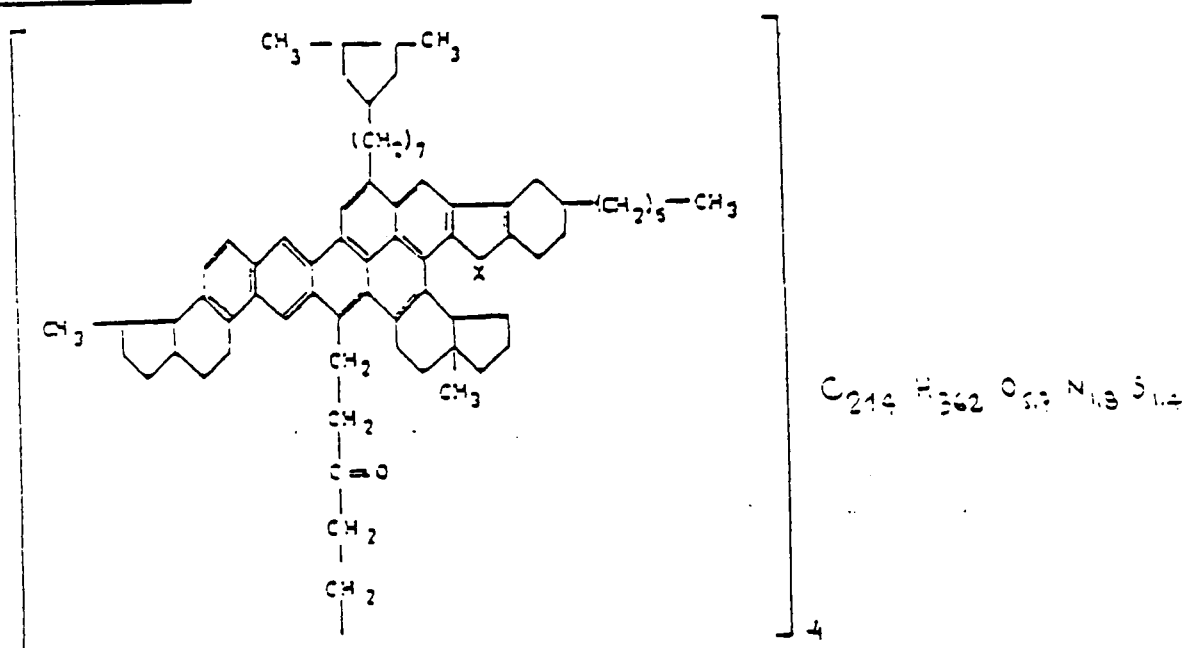
b) fraction moyenne



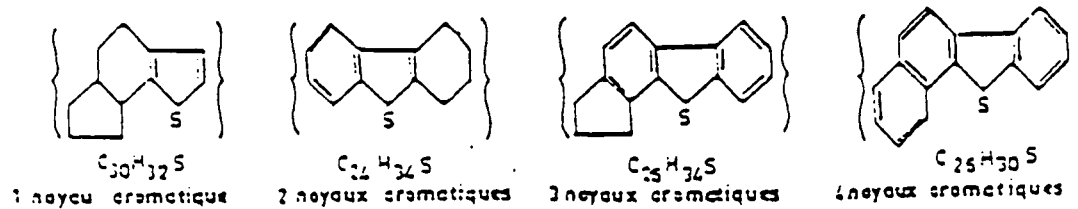
ANNEXE B 1 (suite)

Structures proposées pour les maltènes (résines) d'après GARDNER, HARTMANN et JONES [14]

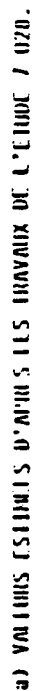
c) fraction lourde.



d) motifs acénténo-aromatiques sulfurés



Paramètres de solubilité de différents polymères et aptitude à leur compatibilité avec le bitume d'après ZENKE [34]



ANNEXES EXPERIMENTALES

ANNEXE E 1

Caractéristiques du copolymère linéaire triséquencé styrène - butadiène - styrène : CARIFLEX TR.1101 M [28]

CARACTERISTIQUES

Caractéristiques	Méthodes d'essai	Unité	Valeurs types
Teneur en styrène	SM* (infrarouge)	% en masse	31
Matières volatiles	SMS* 2404	% en masse	0,3
Cendres	ISO 247-B	% en masse	4,0
Matières extractibles	ASTM D1416	% en masse	1,0
Viscosité en solution**	SMS* 2406	Pa.s	4,0
Indice de fluidité 200 °C/5 kg	ISO 1133	g/10 min	<1
Masse volumique	ISO 2781	Mg/m ³	0,94
Dureté†, Shore A, 30 s	ASTM D2240		72
Résistance à la rupture‡	ISO 37	MPa	33
Module à 300%‡	ISO 37	MPa	2,9
Allongement à la rupture‡	ISO 37	%	880

*Méthode Shell.

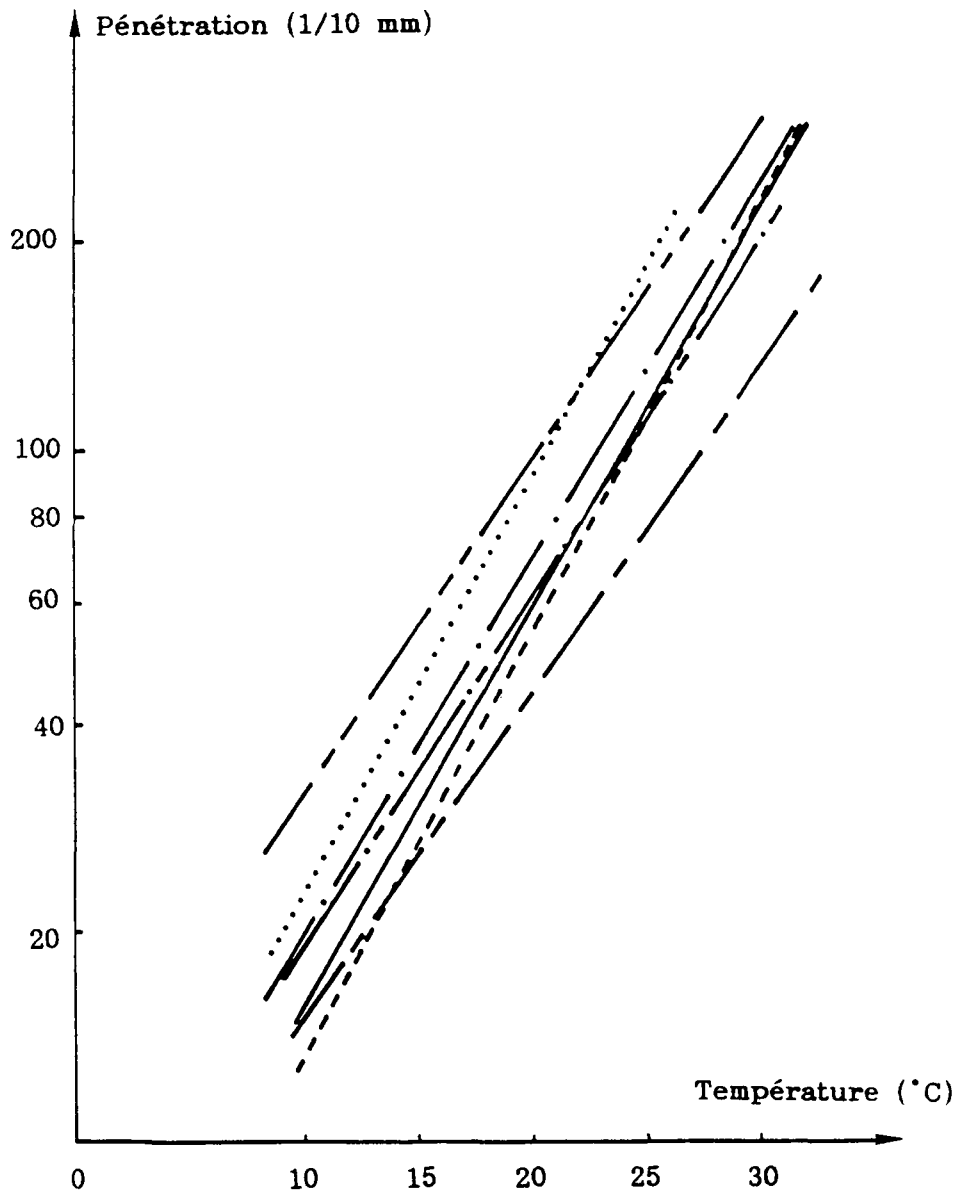
**Mesurée sur une solution à 25% en masse dans du toluène à 25°C avec un viscosimètre Brookfield, modèle LVF ou LVT.

†Mesurée sur des plaques moulées par compression.

‡Déterminé sur un film de pur polymère par évaporation d'une solution dans du toluène.

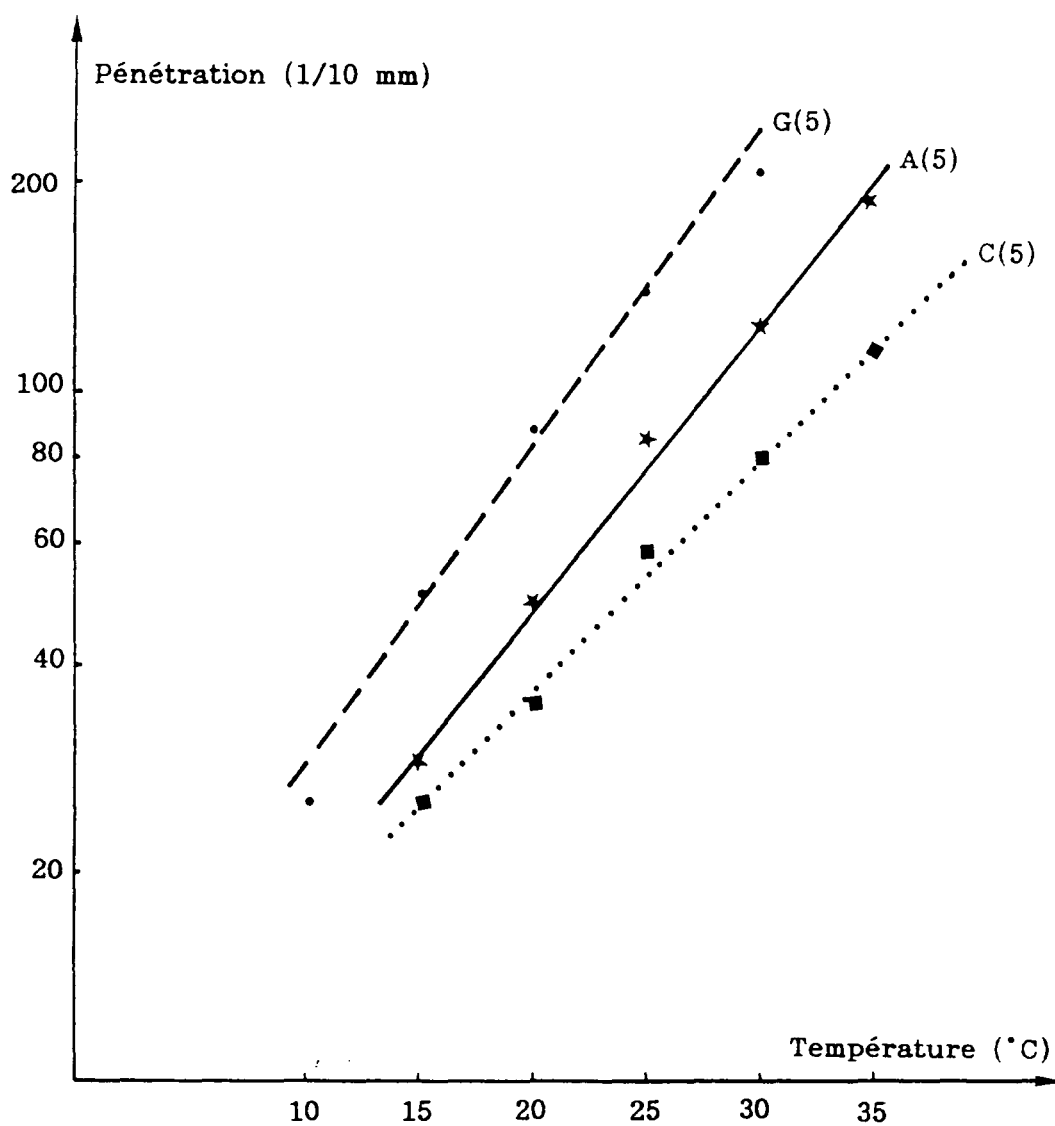
ANNEXE E 2

Courbes de pénétration en fonction de la température
des bitumes purs A,B,C,D,E,F et G



ANNEXE E 3

Courbes de pénétration en fonction de la température
des liants modifiés A(5), C(5) et G(5)



ANNEXE E 4

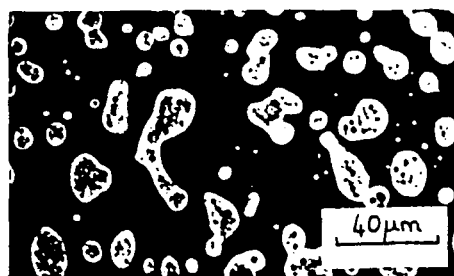
Influence des traitements thermiques sur C(5)

	Température de réchauffage			
	180°C	160°C	140°C	120°C
Refroidissement normal	87 ($\sigma = 1,5$)	76°C	70°C	63°C
Refroidissement lent	de 61°C à 83°C	87°C	88°C	81,5

Tableau XXXVII : Températures de ramollissement bille-anneau en fonction des températures de réchauffage et du mode de refroidissement

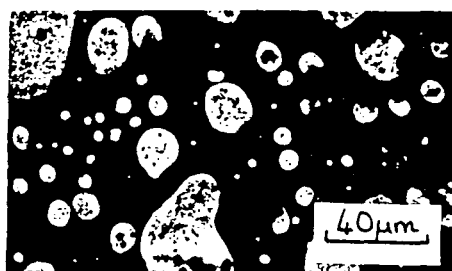
Voir micromorphologies Planche XII

Fabrication



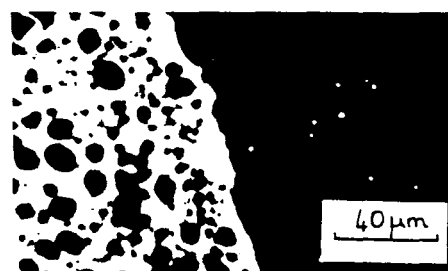
XII.1

Refroidissement "normal"



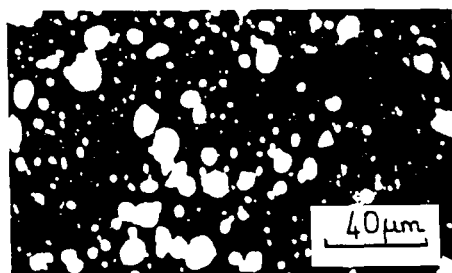
XII.2

180°C



XII.3

Refroidissement "lent"

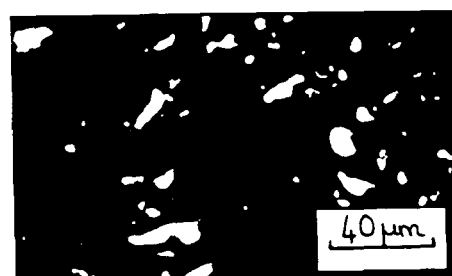


XII.4

160°C



XII.5



XII.6

140°C



XII.7



XII.8

120°C



XII.9

PLANCHE XII

Micromorphologie de C(5) en fonction des traitements thermiques

ANNEXE E 5

Evolution de X(5), Y(5) et B(5)
en fonction des traitements thermiques

		X(5)	Y(5)	B(5)
Refroidissement normal	180°C	59	88	62
Refroidissement normal	120°C	62	59	-
Refroidissement lent	180°C	44	90	48
Refroidissement lent	120°C	84	81	-

Tableau XXXVIII : Températures bille-anneau en fonction de la température de réchauffage et du mode de refroidissement

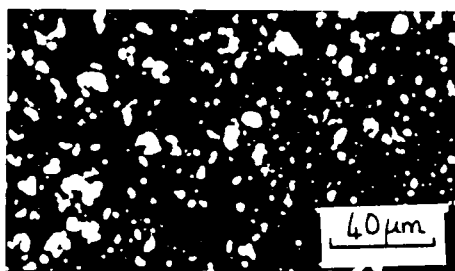
Voir micromorphologies Planche XIII

Refroidissement "normal"



XIII.1

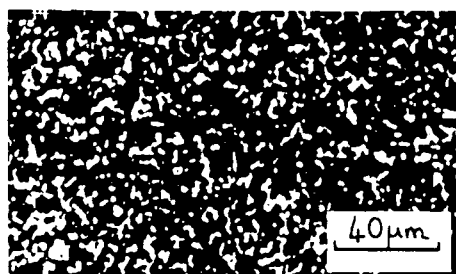
180°C



XIII.3

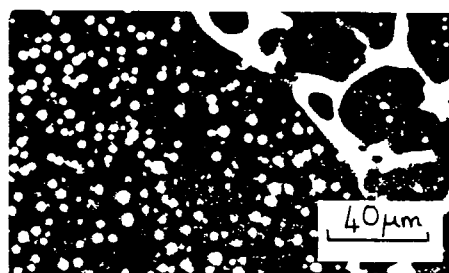
120°C

Liant X(5)



XIII.5

180°C



XIII.6



XIII.7

120°C



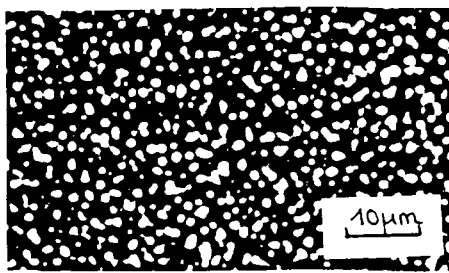
XIII.8

Liant Y(5)



XIII.9

180°C



XIII.10

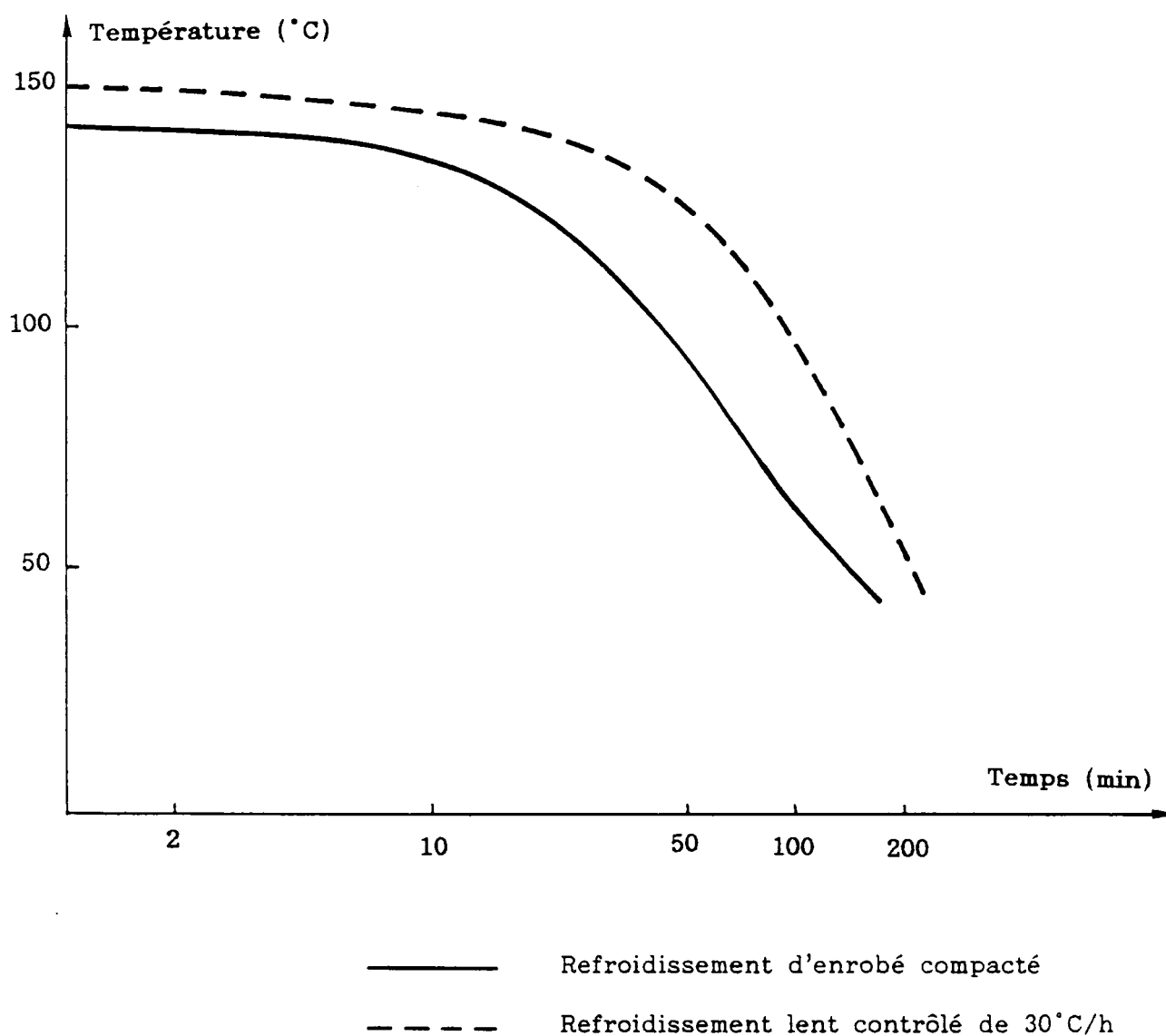
Liant B(5)

PLANCHE XIII

Micromorphologie de X(5), Y(5) et B(5) en fonction des traitements thermiques

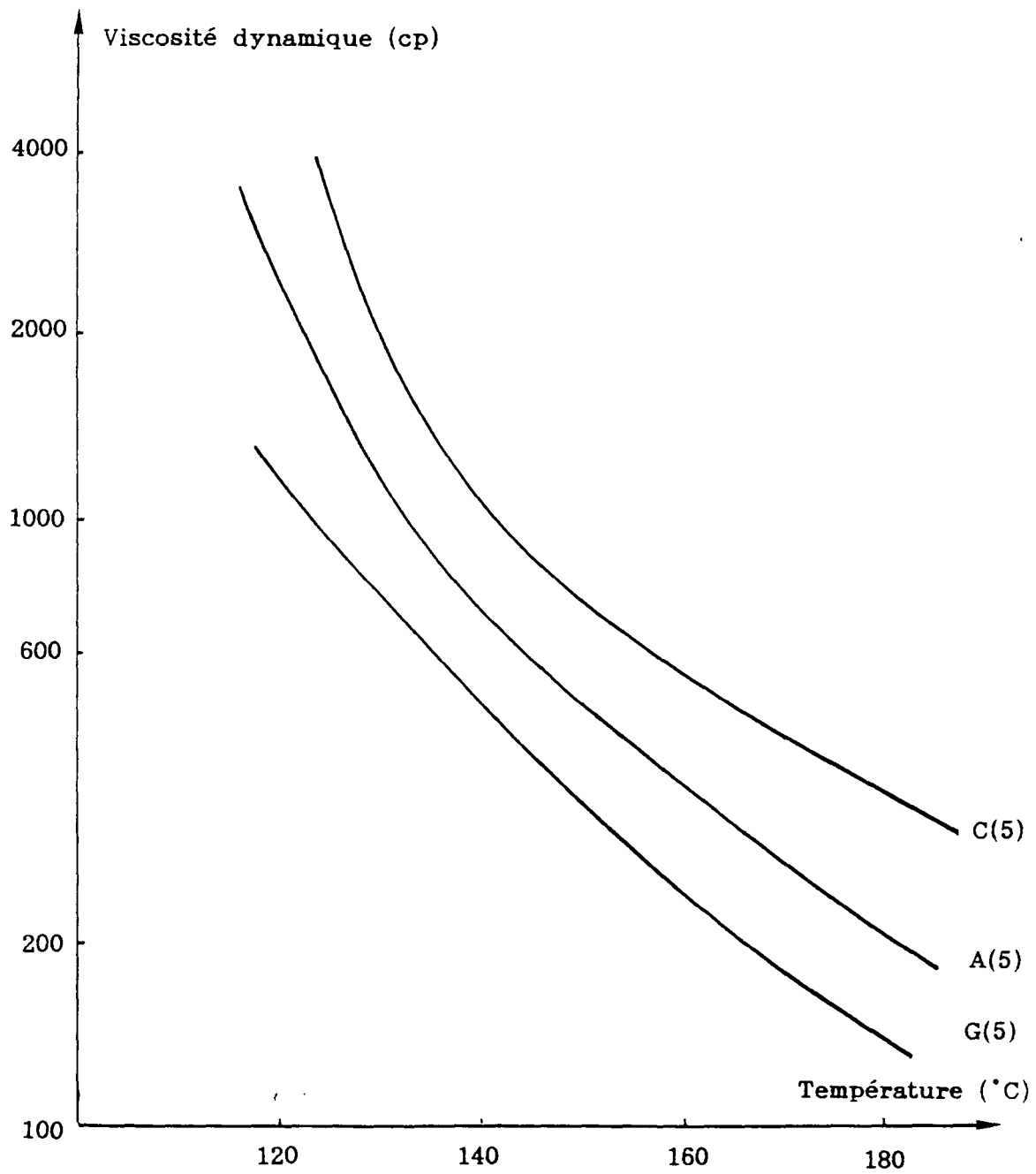
ANNEXE E 6

Comparaison du refroidissement d'enrobé compacté
à la PCG(coeur de l'éprouvette) et du refroidissement lent
imposé lors des essais (30°C/heure en étuve programmée)



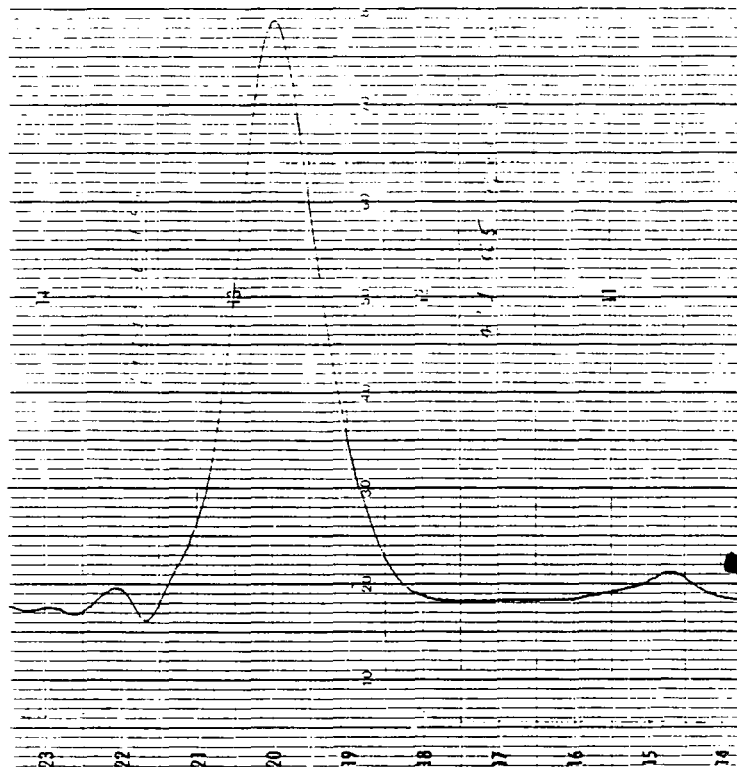
ANNEXE E 7

Courbes de viscosités dynamiques de A(5), C(5) et G(5)



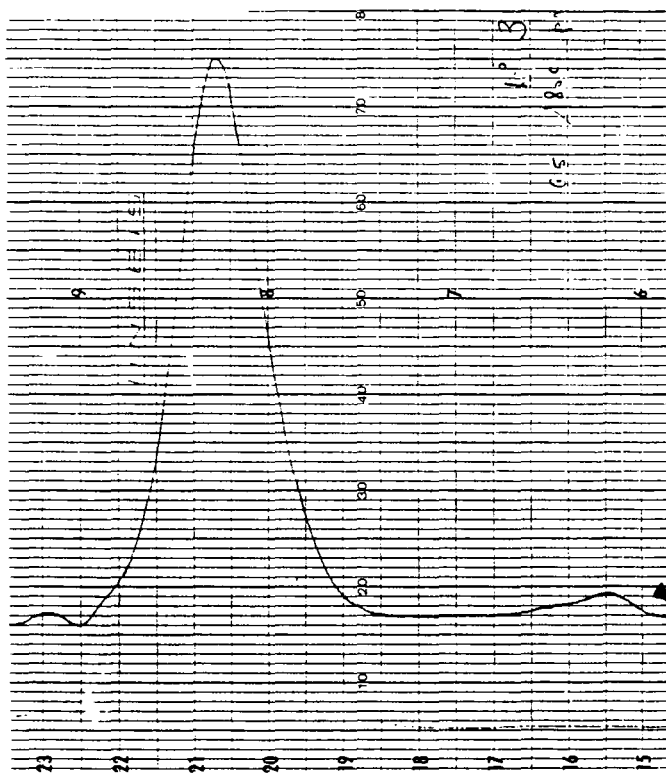
ANNEXE E 8

GPC du liant G(5)



Après fabrication

Polymère SBS



Après refroidissement lent

Polymère SBS

ANNEXE E 9

Evolution de G(7) en fonction des traitements thermiques

	Fabrication	180°C	160°C	140°C
Refroidissement normal	90°C	90,5°C	91°C	90°C
Refroidissement lent	-	de 83 à 89°C	89°C	89°C

Tableau XXXIX : Températures de ramollissement bille-anneau
en fonction de la température de réchauffage
et du mode de refroidissement du liant

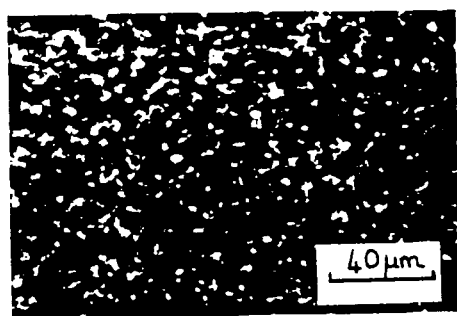
Voir micromorphologies Planche XIV

Fabrication



XIV.1

Refroidissement "normal"



XIV.2

180°C

Refroidissement "lent"



XIV.3

PLANCHE XIV

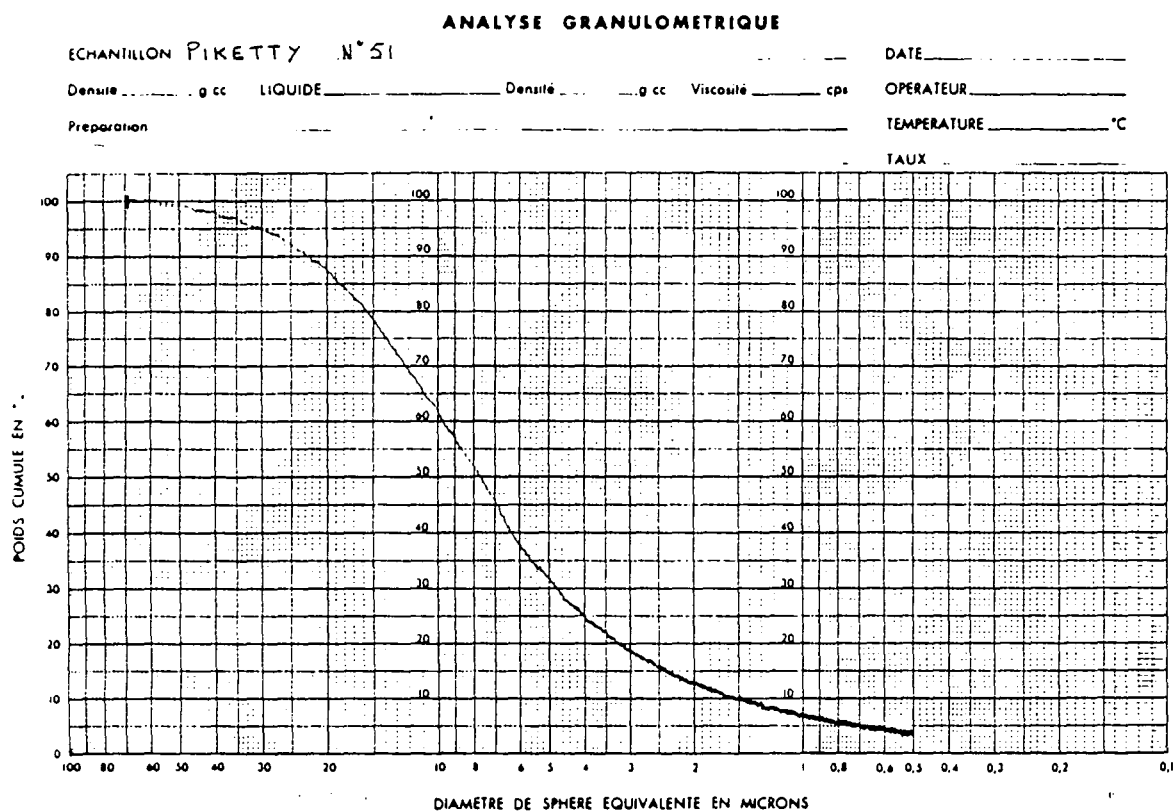
Micromorphologie de G(7) en fonction des traitements thermiques

ANNEXE E 10

Caractéristiques du filler calcaire PIKETTY

- masse volumique réelle $2,70 \text{ g/cm}^3$
- surface spécifique Blaine $2688 \text{ cm}^2/\text{g}$
- indice des vides Rigden $35,0 \%$
- pouvoir absorbant $56,5 \text{ g}$

Courbe granulométrique (méthode du sedigraph)



LEXIQUE

DIAGRAMME DE HEUKELOM [39]

Ce diagramme permet de rassembler tous les essais concernant les variations de la pénétration et de la viscosité des bitumes en fonction de la température. On utilise aussi, dans un tel diagramme, les pénétrations obtenues à différentes températures, la température de bille-anneau (qui a une pénétration de 800) ...

Pour des bitumes d'indice de pénétrabilité $IP < 0,5$, les deux segments de droites représentatifs (Pénétration = $f(\text{température})$ et Viscosité = $f(\text{température})$) sont alignés. Pour des bitumes soufflés ($IP > 0,5$), les deux segments se coupent en un point voisin de $T_{800 \text{ Pen}}$ (température de pénétration 800).

Remarque : Pour un mélange bitume-polymère, on n'obtient pas en général de droites dans le diagramme de HEUKELOM.

ENDUIT [51]

Technique routière de réalisation d'un revêtement superficiel mince consistant en un répandage de liant hydrocarboné suivi de gravillonnage et cylindrage.

ENROBE [51]

Mélange de pierres ou gravillons, de sable, avec ou sans fines (filler) et d'un liant hydrocarboné. Les enrobés se divisent en deux catégories suivant qu'ils sont mis en place (à l'aide de finisseur) et compactés ou suivant qu'ils sont coulés et caractérisés alors par un pourcentage de vides pratiquement nul (asphalte coulé, par ex.)

INDICE DE PENTRABILITE [39]

Il permet de classer les bitumes suivant leur susceptibilité à la température. Plus il est élevé en valeur algébrique, moins le bitume est susceptible.

Ainsi :

- les bitumes très susceptibles à la température ont un indice fortement négatif,
- les bitumes de type distillation directe, moyennement susceptibles, ont un indice voisin de 0,
- les bitumes soufflés, peu susceptibles, ont un indice nettement positif.

Une des méthodes de détermination se fait à partir de la mesure du point de ramollissement et d'une pénétration.

Si on mesure la pénétration des bitumes à la température de leur point de ramollissement, on trouve qu'en moyenne cette valeur est de 800.

L'indice de pénétrabilité I.P. est alors déterminé par :

$$\frac{\log 800 - \log P_{25}}{T_{BA} - 25} = \frac{1}{50} \times \frac{20 - IP}{10 + IP} \quad (\text{à partir de PFEIFFER et VAN DORMAAL})$$

T_{BA} = température bille-anneau

LIANT[51]

Soit un bitume ou un goudron ou encore un matériau tel qu'un bitume fluidifié, un bitume fluxé, une émulsion de bitume, un liant mixte (composé ou modifié), un liant fillérisé. RILEM BM 1 - 1978.

LIANT MODIFIE [51]

Un liant bitumineux ou un goudron dans lequel on a incorporé un élastomère du caoutchouc, une matière thermoplastique, ou une résine thermodurcissable synthétique. RILEM BM 1 - 1978 (F).

MASTIC[51]

Mélange de fines (filler) et d'un liant hydrocarboné. CT - AIPCR / CT-RILEM.

PENETRATION (NFT 66.004) [39]

La caractéristique désignée sous ce nom représente, exprimée en dixièmes de millimètres, la mesure de la pénétration dans un échantillon de bitume, au bout d'un temps de 5 secondes, d'une aiguille type dont le poids, avec son support et éventuellement avec une charge additionnelle, est de 100 g.

La pénétration la plus couramment utilisée est celle qui est mesurée à 25°C.

A une température donnée, plus un bitume est dur, plus la valeur de sa pénétration est faible.

Une température repère intéressante pour un bitume, est celle pour laquelle sa pénétration est 800. Celle-ci est en général très voisine du point de ramollissement bille et anneau, défini plus loin.

POINT DE FRAGILITE FRAASS [39]

Un film de bitume de 0,5 mm d'épaisseur, déposé sur une lame d'acier, est soumis à des flexions répétées à température décroissante.

Le point de fragilité FRAASS est la température à laquelle le film de bitume se fissure. Il correspond à la température à laquelle la pénétration d'un bitume de distillation directe est de 1,3.

POINT DE RAMOLLISSEMENT

Les bitumes n'ont pas de point de fusion franc; leur consistance décroît progressivement lorsque la température s'élève. Pour cette raison, la détermination du point de ramollissement doit être faite suivant des méthodes nettement définies, par exemple la méthode "Bille et Anneau" selon la norme française T 66-008.

Cette méthode consiste à placer une bille d'acier sur un petit disque de bitume contenu dans un anneau de métal. L'ensemble est chauffé à vitesse constante. Le point de ramollissement "bille et anneau" (T_{BA}) est la température à laquelle le poids de la bille imprime à l'échantillon une déformation verticale définie.

TAUX DE GONFLEMENT D'UN MELANGE BITUME-POLYMER [33]

Après centrifugation d'un mélange bitume-polymère et séparation des deux phases, on définit le taux de gonflement comme le rapport, en pourcentage, de la phase polymère gonflé du liant élaboré à la teneur en polymère du liant modifié.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] TOTAL Compagnie Française de Raffinage "Les bitumes"
- [2] Source GPB
- [3] ESSO Document interne - Mont Saint Aignan
- [4] B.BRULE, "Application à la CLHP à la détermination rapide de la composition des bitumes par groupes génériques", Rapport interne LCPC, 1982.
- [5] GAESTEL C., SMADJAR R., LAMMIHAN K.A., "Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers" Revue Générale des Routes et Aérodrômes, 466, 1971, p.85-94.
- [6] CORBETT L.W., "Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution - adsorption chromatography and densimetric characterization", Anal. Chem., 1969, 41, 4, p.576-579.
- [7] BESTOUGEFF M.A., C.R. Acad. Sc., 1966, t.262, p.577.
- [8] SUATONI J.C., GARBER H.R., DAVIS B.E., "Hydrocarbon Group Types in Gazoline - Range materials by HPLC", J.of Chromatography Sci. 1975, 13,p.367-371.
- [9] REICHERT C., GRANT L., "Liquid Chromatography Chemical Class Analysis of Bitumen and Heavy Petroleum Crudes", ACS, Division of Fuel Chemistry, 1978, 23, 2, p.72-75.
- [10] SUZUKI Y., TAKENCHI T., "Rapid Analysis of Fuel Oil Constituents", Meeting annuel de la Société Japonaise pour l'Analyse chimique, 47, 1972.
- [11] BRULE B. "Contribution de la GPC à la caractérisation qualitative et quantitative des bitumes. Structure colloïdale, "Thèse Docteur-Ingenieur, Université de Paris VI, 1977.
- [12] BRION Y. "Structure colloïdale des bitumes - Relations entre composition - structure - comportement", Rapports des Laboratoires, PC 4, Juin 1984.

- [13] SERGIENKO S.R., DAVYDOV E.R., DELONE I.O., TETERINA M.P.,
"Composition et Propriétés de composés à hauts poids moléculaires de Pétroles bruts"
Gostroptekhizdat, 1956, S.22.
- [14] GARDNER R.A.HARDMAN H.F., JONES A.L., WILLIAMS R.D.,
J.Chem. Eng. Data, 1959, 4, 155.
- [15] WITHERSPOON P.A., WINNIFORD R.S., "Fundamental Aspects of Petroleum
Geochemistry", 1967, Elsevier Ed., Champ.6.
- [16] BESTOUGEFF M.A., MOUTON Y., "Bitumes et Enrobés bitumineux",
Bull. Liaison des LPC, Dec. 1977, Spécial V, p.79-88.
- [17] YEN T.F., Div. Petrol. Chem. Prepints, ACS, 1972, 17-4-F 102
- [18] YEN T.F., GERDMAN J.G., POLLACK S.S., Anal. Chem., 1961, 33, p.1587.
- [19] BRULE B., "Liants modifiés par les polymères pour les enduits et enrobés spéciaux"
Rapport des Laboratoires, PC 6, Fév.1986, p.8.
- [20] KOLBANOVSKAJA A.S., MIHAJLOV V.V., "Les bitumes routiers"
Transport, Moscou, 1973.
- [21] DRON R., BESTOUGEFF M.A., VOINOVITCH I.A., Rapport de Recherche LCPC,
Mars 1978, n°75.
- [22] BARTH E.J., "Asphalt Science and Technology", Gordon and Breach,
New-York, 1962.
- [23] JEROME R. et FAYT R., "Les systèmes macromoléculaires hétérophasés, sources de
diversification des matériaux polymères traditionnels", L'Actualité chimique, Sept.80.
- [24] ENGEL R., "Mélanges Bitumes-Polymères : préparation, carctérisation et étude de
leur stabilité", Thèse Université Haute-Alsace, 1985. p.58.
- [25] WANG, XIUNGYA,LIU ZHAOWEI, "Control of the polymerization rate and
synthesis of Linear SBS thermoplastic elastomers", Chem. Eng. Res. Inst., Lanzhou.
Chem.Ind. Corp., Lanzhou, Peop.Rep.China Hecheng Xian. gjioo Gongye,
1984, 7(2), 99-105.

- [26] WANG, XIUNGYA, LIU ZHAOWEI, "Synthesis and properties of radial SBS block copolymers", Hecheng Xiangjiu Gongye, 1984 7(3), 171-175.
- [27] SIGWALT P., "Relations entre les méthodes de synthèse, la structure des composés macromoléculaires et leurs caractéristiques plastiques ou caoutchoutiques" RGCP, vol.52, n°4, 1975, p.257-259.
- [28] Notice technique, Cariflex TR, Elastomères Shell.
- [29] OCDE, "Liants routiers et économies d'énergie" Rapport réalisé par l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques, 1984, p.66 à 88.
- [30] MEYNARD J.Y., NICOLAS Y., "Les mélanges élastomères bitume et leur emploi dans l'étanchéité des ouvrages de génie civil", Revue Générale des Routes et des Aérodrômes n°574, 1981, 44-56.
- [31] Notice technique "Rubbers for Bitumen Modification", Finaprene.
- [32] KRAUS G., ROLLMAN K.W., "Morphology and Mechanical Behaviour of Bitumen Modified with S.B. Block Polymers", Int.Rubber Conference, Nürnberg, Germany, Sept.80.
- [33] BRION Y. et BRULE B., "Etude des mélanges bitumes-polymères : Composition - Structure - Propriétés" Rapports des Laboratoires, Juillet 1986.
- [34] ZENKE G., "Verbesserung des Vermungswiderstandes von Asphalt durch polymermodifiziertes Bitumen", Strasse und Autobahn, Heft 11/1984.
- [35] WIEDMANN W., BLENKE H., "Dispergieren in Gradienter - Impulsverfahren", Chemie Anlagent Verfahren, 4, p.82, 1976.
- [36] KRAUS G., "Modification of Asphalt by Block Polymers of Butadien and Styren", ACS, Philadelphie, Mai 1982.
- [37] ZENKE G., "Polymer - modifizierte Stra Benbaubitumen in Spiegel von literaturergebnissen - Versuch eines Resümes", die Asphaltstrasse, Heft 1/1985, 4/1985, 6/1985.

- [38] MARECHAL J.C., GHALEB M., BONNET D., "Vieillissement des Revêtements d'Etanchéité en Bitume Elastomère SBS", CSTB, n°237, Cahier 1831, mars 1983.
- [39] SHELL FRANCAISE, Les bitumes, "Techniques et utilisations" .
- [40] ZENKE G., "Verbesserung des verformungswiderstandes durch polymermodifizierte bitumen", 1.Teil. Lieferung(Dez.1978) Mikromorphologie polymermodifiziertes Bitumen.
- [41] BRULE B. et DRUON M. "La microscopie de fluorescence appliquée à l'observation des bitumes thermoplastiques". Bull.Liaison Labo P.et Ch. 79, Sept-Oct.1975.
- [42] RILEM 88., Dubrovnik, Octobre 1988.
- [43] VILLAS Construct , "Mixing technologies for bitumen with polymers", Fiche technique.
- [44] Mode opératoire interne LCPC.
- [45] Mode opératoire interne LCPC, Laboratoire d'analyses organiques.
- [46] RAMOND G. et PASTOR M., "Etude rhéologique des bitumes-polymères fabriqués en laboratoire", Rapport interne LCPC, Mai 1989.
- [47] VANISCOTE J.C. et BRULE B., "Caractérisation des liants modifiés pour enduits superficiels", Rapports des Laboratoires, CR 9, Juin 1987.
- [48] RAMOND G. et PASTOR M., "Etude rhéologique de quelques mastics", Compte-rendu d'essai, FAER 1.33.41.5, Décembre 1987.
- [49] FAUGEROU C., "Malaxeur Henry - Mise au point d'une procédure de malaxage pour mastics bitumineux", Compte-rendu d'essai. FAER 1.33.41.3, Novembre 1983.
- [50] DRUON M., "Amélioration des liants routiers par des élastomères de synthèse", CNAM, Mémoire de thèse, Juin 1976.
- [51] HUET J., "Terminologies et dictionnaire se rapportant aux matériaux hydrocarbonés", Centre de Recherches Routières (Belgique), 1983, en cours de révision.

