

N° d'ordre : 05/2014-D/GC

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTÉ DE GÉNIE CIVIL



THÈSE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de DOCTORAT EN SCIENCES

En GENIE CIVIL

Spécialité : CONSTRUCTION

Par **SI BACHIR DJAFFAR**

INGÉNIEUR D'ÉTAT EN GÉNIE CIVIL, ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

THÈME

COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES BITUMES MODIFIÉS
PAR DES POLYMÈRES : INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT

Soutenue publiquement, le 09 Février 2014, devant le jury composé de :

M. CHEMROUK	Professeur à l'USTHB	Président
K. AIT MOKHTAR	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
A. BALI	Professeur à l'ENP	Examineur
M. BELACHIA	Professeur à l'Université de Skikda	Examineur
S. HADDADI	Professeur à l'USTHB	Examineur
M.N. OUDJIT	Professeur à l'USTHB	Examineur

Résumé

Le présent travail consiste à déterminer les propriétés physiques et rhéologiques de bitumes routiers purs et modifiés avant et après vieillissement afin de mieux comprendre le comportement du revêtement dans les conditions réelles d'exploitation des chaussées. A cet effet, des essais classiques, rhéologiques, ont été effectués sur un bitume 35/50 modifié par deux polymères à différentes teneurs, il s'agit du copolymère plastomère Styène-Ethylène-Butadiène-Styène (SEBS) et du copolymère élastomère Ethylène-Acétate de Vinyle (EVA).

Les résultats des essais rhéologiques effectués au moyen d'un rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR) ont montré que le comportement rhéologique des bitumes varie considérablement avec la teneur et la nature des polymères utilisés. Les résultats expérimentaux montrent que les bitumes modifiés, par leur susceptibilité thermique moindre, présentent de bien meilleures performances que les bitumes conventionnels, aussi bien vis-à-vis de la résistance à l'orniérage que celle à la fissuration par fatigue.

L'analyse des différents résultats rhéologiques a permis de faire ressortir que les bitumes modifiés par le SEBS possèdent des propriétés viscoélastiques linéaires légèrement supérieures aux bitumes modifiés par l'EVA.

L'étude expérimentale sur le vieillissement des bitumes et des bitumes modifiés a montré que l'influence du vieillissement sur les caractéristiques physiques et rhéologiques des bitumes est significative. En effet, l'ajout du polymère SEBS a un meilleur rendement que l'EVA dans la réduction des problèmes d'orniérage (déformations) après vieillissement.

ملخص

الدراسة الحالية تتمثل في تحديد الخصائص الفيزيائية والريولوجية لبيتومين نقية ومعدلة قبل وبعد قدمها من أجل تحسين فهم سلوك تغليف الطرق في ظروف التشغيل الفعلية. لهذا الغرض، أجريت التجارب التقليدية و الريولوجية على البيتومين 35/50 المعدلة من قبل اثنين من البوليمرات بنسب مختلفة، وهذا كوبوليمر الستايرين- الإيثيلين- البيوتاديين- الستايرين (SEBS) والبوليمرات الإيثيلين- خلات الفينيل (EVA) وقد أظهرت نتائج الاختبارات الريولوجية التي أجريت عن طريق القص الديناميكي مقياس غلفاني (DSR) أن سلوك ريولوجية البيتومين يختلف اختلافا كبيرا مع مضمون وطبيعة البوليمرات المستخدمة. تظهر النتائج التجريبية أن البيتومين المعدلة أقل قابلية الحرارية يستطيعون أداء أفضل بكثير من البيتومين التقليدية، سواء مع مقاومة التحدد تكسير من التعب. يساعد تحليل النتائج الريولوجية المختلفة لتسليط الضوء على البيتومين المعدلة SEBS لها خصائص اللزجة الخطية أعلى قليلا من البيتومين المعدلة EVA. أظهرت دراسة تجريبية على البيتومين والبيتومين المعدلة أن تأثير قدمها على الخصائص الفيزيائية والريولوجية كبير. في الواقع، إضافة البوليمر SEBS يتفوق على البوليمر EVA في الحد من مشاكل التحدد (تشوهات) بعد قدمها.

Summary

The present work is to determine the physical and rheological properties of pure and modified road bitumen before and after ageing in order to understand better the behavior of the coating in actual operating pavement conditions. For this purpose, conventional and rheological testing was performed on a 35/50 bitumen modified polymers by two types of polymers, the plastomer copolymer Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) and the elastomeric copolymer Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) at different concentrations.

The results of the rheological tests conducted by means of a Dynamic Shear Rheometer (DSR) have shown that the rheology of asphalt varies greatly with the content and the nature of the polymers used. The experimental results show that the modified bitumen, by their lower thermal susceptibility, has much better performance than conventional bitumen, both with respect to resistance to rutting than to fatigue cracking.

The analyses of different rheological results showed that the modified SEBS bitumen has linear viscoelastic properties slightly higher than the EVA modified bitumen.

The experimental study on the ageing of bitumen and modified bitumen showed that the influence of aging on physical and rheological characteristics of bitumen is significant. In fact, the addition of SEBS polymer has a better performance than EVA in reducing rutting problems (deformations) after ageing.

Remerciements

Je désire témoigner, en premier lieu, de ma profonde reconnaissance envers ma directrice de thèse, le professeur K. AIT MOKHTAR, qui m'a accueilli au sein de son équipe et pour m'avoir proposé un sujet particulièrement intéressant qui répond à un problème très pratique. Je la remercie pour son soutien continu, sa confiance et ses conseils, qui ont largement contribué à la réussite de cette thèse.

Je remercie les membres du jury, les professeurs M. CHEMROUK, S. HADDADI, M.N. OUDJIT, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à la lecture de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement les professeurs A. BALI et M. BELLACHIA d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner avec attention ce travail.

Je remercie mon ami S. DEKHLI qui a contribué, par sa bonne humeur, à instaurer une ambiance de travail remarquable.

Je désire remercier également mon ami le professeur M. HAZI de l'Université de Compiègne pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude envers celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma femme et mes enfants pour leur encouragement, leur soutien, leur patience et leur compréhension.

J'aimerais finalement adresser une pensée toute particulière pour mon père, à qui je dédie ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	I
REMERCIEMENTS	II
TABLE DES MATIERES	III
LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX	V
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I : REVUE DE LA LITTERATURE	3
INTRODUCTION	4
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES BITUMES	5
1.1. INTRODUCTION	5
1.2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU BITUME	5
1.2.1. Analyse élémentaire du bitume	5
1.2.2. Séparation par précipitation	6
1.2.3. Séparation par chromatographie d'absorption	6
1.2.4. Chromatographie sur gel perméable (GPC)	6
1.2.5. Chromatographie sur baguette de silice (IATRASCAN)	6
1.3. STRUCTURE DU BITUME	9
1.3.1. Description de la structure colloïdale du bitume	9
1.3.2. Description de la structure sol/gel du bitume	10
1.3.3. Vitrification	11
1.3.4. Cristallisation	12
1.3.5. Indice d'instabilité colloïdal	12
CHAPITRE 2 : RHEOLOGIE DES BITUMES	13
2.1. DEFINITION DE LA RHEOLOGIE	13
2.2. CONSISTANCE DES BITUMES	13
2.3. NOMOGRAPHIE DE VAN DER POEL	14
2.4. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DU BITUME	16
2.5. ANALYSE VISCOELASTIQUE DYNAMIQUE (DMA)	16
2.6. RHEOMETRE A CISAILLEMENT DYNAMIQUE (DSR)	19
2.7. PRINCIPE D'EQUIVALENCE TEMPS-TEMPERATURE	21
2.8. REPRESENTATIONS DES RESULTATS RHEOLOGIQUES	23
2.8.1. Courbes isothermes	24
2.8.2. Courbes isochrones	24
2.8.3. Espace de Black	24
2.8.4. Plan Cole-Cole	25
2.8.5. Courbes maitresses	25

2.9. SPECIFICATIONS DES BITUMES	26
2.9.1. Classification des bitumes selon SHRP	27
2.9.1.1. Spécifications relatives à l'orniérage	28
2.9.1.2. Spécifications relatives à la fatigue	29
2.9.1.3. Spécifications relatives à la fissuration thermique	29
2.9.2. Spécifications algériennes selon le CTTTP	30
2.9.3. Comparaison entre les spécifications selon SHRP et CTTTP	30
CHAPITRE 3 : LES BITUMES POLYMERES	32
3.1. INTRODUCTION	32
3.2. DOMAINES D'EMPLOIS DES BITUMES MODIFIES	33
3.3. OBJECTIFS DE LA MODIFICATION	34
3.4. ESSAIS DE CARACTERISATION DES BITUMES MODIFIES	34
3.4.1. Méthodes d'analyse physico-chimiques	35
3.4.2. Indicateurs traditionnels pour la caractérisation des liants bitumineux	36
3.4.3. Méthodes d'essais spécifiques au liant bitumineux	37
3.5. POLYMERES UTILISES POUR LA MODIFICATION DES BITUMES	38
3.5.1. Les élastomères	38
3.5.2. Les plastomères	39
3.6. MECANISME DE LA MODIFICATION	40
3.7. COMPATIBILITE BITUME-POLYMERE	41
3.8. PERFORMANCES DE LA MODIFICATION	43
PARTIE II : ETUDE RHEOLOGIQUE EXPERIMENTALE	50
INTRODUCTION	51
CHAPITRE 4 : CARACTERISTIQUES CONVENTIONNELLES DES BITUMES MODIFIES	52
4.1. INTRODUCTION	52
4.2. MATERIAUX UTILISES	52
4.2.1. Le bitume	52
4.2.2. Les polymères	52
4.2.3. Préparation des bitumes modifiés	53
4.3. PROGRAMME EXPERIMENTAL	53
4.3.1. Essais conventionnels empiriques	53
4.3.1.1. Pénétrabilité (ASTM D5)	53
4.3.1.2. Température de ramollissement Bille Anneau (ASTM D36)	54
4.3.2. Résultats	55
4.3.2.1. Consistance	55
4.3.2.2. Indice de modification	56
4.3.2.3. Susceptibilité thermique	58
4.3.2.4. Stabilité au stockage	59
4.4. CONCLUSION	60

CHAPITRE 5 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUES DES BITUMES MODIFIES	62
5.1. INTRODUCTION	62
5.2. PROGRAMME EXPERIMENTAL	62
5.2.1. Préparation et géométrie des éprouvettes	63
5.2.2. Le rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR)	63
5.2.2.1. Mode opératoire	64
5.2.3. Exploitation des résultats rhéologiques	65
5.2.3.1. Exploitation des isochrones du module complexe	65
5.2.3.2. Exploitation des isochrones de l'angle de phase	66
5.2.3.3. Exploitation des isochrones de $(G^*/\sin \delta)$	67
5.2.3.4. Analyse comparative des isochrones des BmP-SEBS et des BmP-EVA	68
5.2.3.5. Exploitation du diagramme de Black	70
5.2.3.6. Exploitation du diagramme Cole-Cole	72
5.2.3.7. Exploitation des courbes maitresses du module complexe	73
5.2.3.8. Exploitation des courbes maitresses de l'angle de phase	75
5.3. CONCLUSION	76
PARTIE III : ETUDE EXPERIMENTALE DU VIEILLISSEMENT	78
CHAPITRE 6 : PROGRAMME EXPERIMENTAL	79
6.1. INTRODUCTION	79
6.2. MECANISME DE VIEILLISSEMENT	79
6.3. EVOLUTION DU VIEILLISSEMENT AU COURS DU TEMPS	80
6.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	80
6.4.1. Essais de simulation du vieillissement	81
6.4.1.1. Essai RTFOT "Rolling Thin Film Oven Test" (ASTM-D2872)	81
6.4.1.2. Essai PAV "Pressure Aging Vessel" (AASHTO PP1)	82
6.4.1.3. Teneur en Asphaltène	82
6.4.2. Paramètres d'essais retenus	83
CHAPITRE 7 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DU BITUME APRES VIEILLISSEMENT	84
7.1. INTRODUCTION	84
7.2. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU BITUME	84
7.2.1. Caractéristiques physiques du bitume	84
7.2.2. Caractéristiques chimiques du bitume	85
7.3. CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DU BITUME	85
7.3.1. Exploitation des isochrones du module complexe G^*	86
7.3.2. Isochrone de l'angle de phase δ	86
7.3.3. Exploitation des isochrones de G' et de G''	87
7.3.4. Exploitation du diagramme de Black	88

7.4. SPECIFICATIONS DU BITUME	90
7.4.1. Classification selon la Norme NF EN 12591 et selon le CTTTP	90
7.4.2. Classification selon SHRP	90
7.5. CONCLUSION	90
CHAPITRE 8 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES BITUMES MODIFIES APRES VIEILLISSEMENT	92
8.1. INTRODUCTION	92
8.2. CARACTERISTIQUES CONVENTIONNELLES DES BITUMES MODIFIES	92
8.2.1. Pénétrabilité	93
8.2.2. Température de ramollissement	93
8.2.3. Susceptibilité thermique	94
8.2.4. Indices de vieillissement	95
8.3. CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES BITUMES MODIFIES	96
8.3.1. Exploitation des isochrones du module complexe	96
8.3.2. Exploitation des isochrones de l'angle de phase	97
8.3.3. Exploitation des isochrones de G' et G''	99
8.3.4. Exploitation des diagrammes de Black	100
8.3.5. Exploitation des diagrammes de Cole-Cole	101
8.3.6. Propriétés des bitumes selon les critères SHRP	102
8.4. CONCLUSION	103
CONCLUSION GENERALE	105
PERSPECTIVES DE RECHERCHE	108
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	109

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Organigramme du fractionnement SARA	7
Figure 1.2. Schéma simplifié de la structure colloïdale du bitume	9
Figure 1.3. (a) Coupe d'un modèle de micelles d'asphaltènes (b) Macrostructure des asphaltènes	10
Figure 1.4. Structure sol/gel du bitume	10
Figure 2.1. Nomographe de Van der Poel pour la détermination du module de rigidité d'un bitume	15
Figure 2.2. Réponse viscoélastique à l'application d'un chargement	16
Figure 2.3. Fonction contrainte-déformation	17
Figure 2.4. Comportement viscoélastique du bitume	19
Figure 2.5. Configuration et cycle de charges du rhéomètre à cisaillement dynamique	20
Figure 2.6. Définition du module complexe	21
Figure 2.7 : Module complexe et courbe maîtresse d'un bitume	26
Figure 3.1. Spectre infrarouge d'un bitume modifié par un polymère SBS	35
Figure 3.2. Chromatogrammes d'un bitume modifié par un polymère montrant la dégradation du polymère à haute température	36
Figure 3.3. Séparation en groupes génériques par chromatographie IATROSCAN en fonction du temps d'élution (As = Asphaltènes, R = Résines, A = Aromatiques et S = Saturés)	36
Figure 3.4. Observation de la microstructure d'un bitume modifié par un polymère en microscopie de fluorescence (plage observée : 0.5x0.7 mm) Gauche : bitume modifié par 5% de SBS – Droite : bitume modifié par 7% d'EVA	37
Figure 3.5. Effet de la modification polymère sur la structure colloïdale du bitume : bitume original (gauche) et BmP correspondant avec augmentation de la teneur en asphaltènes de la matrice (droit)	41
Figure 3.6. Courbes maîtresses du module complexe et de l'angle de phase à 25°C des bitumes modifiés par l'EVA	44
Figure 3.7. (a) SEBS3%, (b) SEBS5%, (c, d) SEBS 5% après le test de stabilité au stockage (haut, bas)	45
Figure 3.8. Diagramme de Black (température de référence = 0°C)	45
Figure 3.9. Microscopie à fluorescence des BmP-SEBS (a) et des BmP-EVA (b)	46

Figure 3.10. Viscosité des différents échantillons à trois températures	47
Figure 3.11. Courbes maitresses du module complexe des différents échantillons à la température de référence de 25°C	47
Figure 3.12. Courbes maitresses de l'angle de phase des différents échantillons à la température de référence de 25°C	48
Figure 3.13. Effet de la teneur en EVA sur le paramètre d'orniérage	48
Figure 3.14. Effet de la teneur en EVA sur le paramètre de la fissuration par fatigue après vieillissement au PAV	49
Figure 3.15. Effet de la teneur en EVA sur les valeurs de la rigidité (S) et de la pente (m) après vieillissement au PAV	49
Figure 4.1. Appareillage et principe de l'essai de pénétrabilité à l'aiguille	54
Figure 4.2. Appareillage et principe de l'essai de la température bille et anneau	54
Figure 4.3. Pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère	55
Figure 4.4. Température de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère	56
Figure 4.5. Indice de pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère	57
Figure 4.6. Indice de modification de la température de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère	57
Figure 4.7. Indice de pénétrabilité en fonction de la nature et de la teneur en polymère	59
Figure 5.1. Rhéomètre à cisaillement dynamique	64
Figure 5.2. Echantillon arasé	64
Figure 5.3. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en SEBS	66
Figure 5.4. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en EVA	66
Figure 5.5. Isochrones de δ à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en SEBS	67
Figure 5.6. Isochrones de δ à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en EVA	67
Figure 5.7. Courbe de $G^*/\sin \delta$ en fonction de la température à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en SEBS	68

Figure 5.8. Courbe de $G^*/\sin \delta$ en fonction de la température à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en EVA	68
Figure 5.9. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} comparés d'un bitume pur 35/50, d'un bitume à 5% de SEBS et d'un bitume à 5% d'EVA	69
Figure 5.10. Isochrones de (δ) à 10 rads^{-1} comparés d'un bitume pur 35/50, d'un bitume à 5% de SEBS et d'un bitume à 5% d'EVA	69
Figure 5.11. Courbes de $G^*/\sin(\delta)$ à 10 rads^{-1} comparés d'un bitume pur 35/50, d'un bitume à 5% de SEBS et d'un bitume à 5% d'EVA	70
Figure 5.12. Espace de Black du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en SEBS	71
Figure 5.13. Espace de Black du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en EVA	71
Figure 5.14. Diagramme Cole-Cole bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en SEBS	72
Figure 5.15. Diagramme Cole-Cole bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en EVA	73
Figure 5.16. Courbes maitresses de G^* du bitume de base et du bitume modifié	74
Figure 5.17. Courbes maitresses de G^* du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en SEBS	74
Figure 5.18. Courbes maitresses de δ du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en EVA	75
Figure 5.19. Courbes maitresses de δ du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneur en SEBS	76
Figure 6.1. Vieillissement de l'enrobé bitumineux au cours du temps	80
Figure 6.2. Essai RTFOT "Rolling Thin Film Oven Test"	81
Figure 6.3. Essai PAV "Pressure Aging Vessel"	82
Figure 7.1. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV	86
Figure 7.2. Isochrones de δ à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV	87
Figure 7.3. Isochrones de G' à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV	88
Figure 7.4. Isochrones de G'' à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV	88
Figure 7.5. Espace de Black du bitume de base après vieillissement au RTFOT et PAV	

	89
Figure 7.6. Diagramme Cole-Cole du bitume de base après vieillissement au RTFOT et PAV	89
Figure 8.1. Pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en SEBS avant et après vieillissement	93
Figure 8.2. Pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en EVA avant et après vieillissement	93
Figure 8.3. Point de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en SEBS	94
Figure 8.4. Point de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en EVA	94
Figure 8.5. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% de SEBS	96
Figure 8.6. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA	96
Figure 8.7. Isochrones de $\text{Tan}(\delta)$ à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% de SEBS	98
Figure 8.8. Isochrones de $\text{Tan}(\delta)$ à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA	99
Figure 8.9. Isochrones de G' à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA	99
Figure 8.10. Isochrones de G'' à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA	100
Figure 8.11. Diagramme de Black pour le bitume modifié à 5% d'EVA	100
Figure 8.12. Diagramme de Black pour le bitume modifié à 5% de SEBS	101
Figure 8.13. Diagramme Cole-Cole pour le bitume modifié à 5% de SEBS	101
Figure 8.14. Diagramme Cole-Cole pour le bitume modifié à 5% d'EVA	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Types structuraux des bitumes en fonction de leur composition	11
Tableau 2.1 Spécifications SHRP	28
Tableau 2.2. Caractéristiques des bitumes selon les spécifications du CTTP	30
Tableau 3.1. Nomenclature des échantillons	47
Tableau 4.1. Composition chimique du bitume de base (SARA)	52
Tableau 4.2. Principales caractéristiques physiques et chimiques des polymères SEBS et EVA	53
Tableau 4.3. Caractéristiques physiques du bitume de base et des bitumes modifiés	55
Tableau 4.4. Influence de la modification sur la stabilité au stockage des BmP-EVA	60
Tableau 4.5. Influence de la modification sur la stabilité au stockage des BmP-SEBS	60
Tableau 7.1. Caractéristiques physiques du bitume de base après vieillissement	84
Tableau 7.2. Composition chimique (SARA) du bitume après vieillissement	85
Tableau 7.3. Spécifications NF EN 12591 et CTTP	90
Tableau 7.4. Spécifications SHRP	90
Tableau 8.1. Consistance du bitume de base et des bitumes modifiés (SEBS) après vieillissement	92
Tableau 8.2. Consistance du bitume de base et des bitumes modifiés (EVA) après vieillissement	92
Tableau 8.3. Variation de l'indice de vieillissement des bitumes modifiés (SEBS)	95
Tableau 8.4. Variation de l'indice de vieillissement des bitumes modifiés (EVA)	95
Tableau 8.5. Indices de vieillissement du module complexe G^* des BMP à 5% de polymère	97
Tableau 8.6. Angles de phase δ des BMP à 5% de polymère	98
Tableau 8.7. Températures optimales du bitume et des BmP	102

Introduction Générale

L'histoire des routes illustre l'évolution des matériaux et des techniques utilisées pour faire face à l'évolution du trafic. Le défi de la durabilité des chaussées est constamment réactualisé compte tenu de cette évolution et des nouvelles perspectives envisagées pour les structures de chaussées routières. Pour assurer leur rôle de voie de liaison, les chaussées doivent présenter des propriétés permettant la circulation des usagers dans les conditions optimales de sécurité et de confort.

La croissance économique de l'Algérie a engendrée un développement très important des moyens et des infrastructures de transport, même dans les zones à climat spécifique, telles que les régions sahariennes chaudes ou à climat continental et les régions froides. Cependant les aspects dimensionnement et optimisation du choix des matériaux routiers, en particulier le liant bitumineux, reste pratiquement limité. Il suffit d'observer la surface de certaines chaussées pour constater qu'elles sont parfois le siège de graves dégradations dès les premières années de mise en service. Ce phénomène s'est en plus aggravé par l'intensification du trafic et des charges supportées par les structures de chaussée, étant due en particulier à l'accroissement du trafic poids lourds.

Pour réduire la portée de ces phénomènes, diverses techniques ont été entreprises; parmi lesquelles, la modification des liants avec des polymères. Cette opération permet d'améliorer les performances des liants bitumineux et de réduire la fréquence des opérations d'entretien des routes. L'ajout de polymères modifie le comportement du bitume en diminuant sa susceptibilité thermique et en élargissant son intervalle de plasticité, autrement dit la plage de températures à l'intérieur de laquelle les enrobés conservent leurs performances mécaniques de résistance à l'orniérage et à la fissuration de fatigue et/ou thermique. Le bitume modifié aux polymères (PMB) possède aussi une plus grande cohésivité et une plus forte adhésivité c'est-à-dire une meilleure tenue des granulats à l'arrachement dans les enduits superficiels ou les enrobés minces et diminuent les risques de désenrobage par l'eau dans les enrobés ouverts.

Les bitumes modifiés, qui apportent aux chaussées une durée de vie supplémentaire de l'ordre de 30 %, à condition d'être bien formulés et bien appliqués, représentent donc une solution technique avantageuse, malgré un surcoût à la fabrication. Ils devraient donc, en toute logique, connaître en Algérie de nouveaux développements, à condition que soient adoptées les nouvelles normes fondées sur les performances.

Il apparaît donc nécessaire d'approfondir les connaissances concernant les propriétés physiques et rhéologiques des bitumes modifiés, ainsi que leur évolution dans le temps, qui permettra à terme de garantir des durées de vie de chaussées toujours plus longues pour réduire les interventions d'entretien, minimiser les perturbations du trafic et optimiser les coûts d'exploitation.

Cette étude décrit le comportement rhéologique avant et après vieillissement d'un bitume 35/50 modifié par deux polymères à différentes teneurs, le copolymère plastomère Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène (SEBS) et le copolymère élastomère Ethylène-Acétate de Vinyle (EVA).

Le premier objectif de ce travail est d'acquérir les résultats expérimentaux rhéologiques des bitumes et des bitumes modifiés et de voir leur évolution dans le domaine des températures de service pour prédire le comportement des enrobés sur route vis-à-vis des phénomènes d'orniérage, de fissuration.

Le deuxième objectif de cette étude est de décrire la simulation en laboratoire du mécanisme de vieillissement à court et long terme et d'étudier la modification des caractéristiques viscoélastiques des liants étudiés après vieillissement pour mieux maîtriser les effets de ce dernier et de prévoir ainsi l'évolution du bitume pendant l'enrobage et in situ.

A cet effet, nous avons divisé notre thèse en trois parties :

Une première partie entièrement consacrée à une étude bibliographique sur les propriétés physiques et chimiques du bitume, et particulièrement sur leur rhéologie. Les polymères utilisés et le mode de préparation des bitumes modifiés ont été décrits. Un état de l'art des principaux travaux dans ce domaine y est également présenté.

La deuxième partie présente l'étude expérimentale du comportement rhéologique et des propriétés physiques des bitumes au moyen de la mesure des modules et ce dans le but de prédire les performances des bitumes. Dans cette partie une présentation des matériaux et des techniques d'essais utilisées avec une attention particulière pour la méthode d'analyse viscoélastique dynamique à l'aide du rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR) a été faite. Les caractéristiques physiques et les propriétés viscoélastiques du bitume et des bitumes modifiés ont été évaluées à partir d'essais conventionnels empiriques et de l'essai dynamique. Une analyse critique des deux polymères utilisés en se basant sur les caractéristiques rhéologiques obtenues a été faite. Des comparaisons entre les différentes courbes ont conduit à des constatations très utiles sur l'effet de la modification des bitumes par les polymères.

La troisième partie a consisté également en une étude expérimentale sur le vieillissement des bitumes et des bitumes modifiés au moyen des essais normalisés RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) pour le court terme en centrale d'enrobage et PAV (Pressure Aging Vessel) pour le long terme en service. La caractérisation des liants s'est appuyé sur les essais classiques empiriques (Pénétrabilité et TBA) et rhéologiques plus rationnel (Rhéomètre à cisaillement dynamique) afin d'expliquer le mécanisme du vieillissement du bitume de base et des bitumes modifiés. Les résultats obtenus ont permis de quantifier les changements apportés par la modification sur les propriétés viscoélastiques des bitumes.

Partie I

Revue de la littérature

Introduction

Cette revue de la littérature couvre les domaines spécifiques qui influencent ou sont impliqués dans la mesure des propriétés physique et des caractéristiques rhéologiques des bitumes et des bitumes modifiés.

Dans la première section on présente les connaissances actuelles sur la composition, la structure et les propriétés du bitume, et comment cette organisation se répercute sur la rhéologie. Une description succincte des techniques utilisées pour la caractérisation chimique des bitumes est présentée.

Dans la deuxième section, on traite de la rhéologie des bitumes. Une description des principaux essais conventionnels utilisés est présentée. L'analyse viscoélastique des bitumes à l'aide d'un rhéomètre à cisaillement dynamique a été détaillée. Le mode de représentation des résultats rhéologiques a été donné. De plus, les spécifications des bitumes ont été analysées.

Dans la troisième section on donne quelques repères historiques sur le développement des bitumes modifiés. On explique brièvement quels sont les objectifs recherchés avec ces liants bitumineux modifiés par rapport à l'emploi de bitumes purs traditionnels. On présente les différents agents de modification des bitumes, les propriétés des bitumes modifiés et leurs méthodes de modification. Une analyse détaillée sur les bitumes modifiés par les copolymères Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène (SEBS) et l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) est présentée.

Enfin, Dans la dernière section on décrit le phénomène du vieillissement par des essais de simulation au vieillissement (RTFOT et PAV). Cette section constitue la base pour la compréhension du mécanisme de vieillissement des bitumes et des bitumes modifiés.

Chapitre 1

Généralités sur le bitume

1.1. Introduction

Le bitume se définit comme un matériau complexe non volatile existant dans la nature ou produit essentiellement via une distillation fractionnée non-destructive du pétrole brut. Les bitumes sont considérés comme des mélanges d'hydrocarbures, distincts par leur masse, leur degré d'aromaticité, le nombre et la nature de leurs groupements polaires. Le bitume est surtout composé de carbone et d'hydrogène, d'où leur nom d'hydrocarbure. Le bitume est un matériau dont la souplesse d'emploi, les propriétés essentielles d'adhérence, de plasticité, d'élasticité, d'insolubilité dans l'eau et d'inertie à de nombreux agents chimiques lui ont valu un développement important en construction routière et industrielle. Il possède un grand pouvoir agglomérant. Il se présente, à la température, sous l'aspect d'un liquide viscoélastique de couleur noire. Il est liquide à chaud, à des températures supérieures à 80°C.

1.2. Caractéristiques chimiques du bitume

Devant la complexité de déterminer la composition exacte des bitumes, de nombreux chercheurs [1] ont eu recours à différentes méthodes chimiques et physico-chimiques afin d'obtenir une meilleure connaissance de la constitution de ces liants hydrocarbonés. Plus récemment, le développement des techniques de chimie analytique a permis de mieux définir et caractériser ses fractions, mais la séparation des bitumes en maltènes et asphaltènes est encore très largement acceptée, avec toutefois des méthodes d'obtention différentes qui seront précisées plus loin.

1.2.1. Analyse élémentaire

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination, à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme, de différentes teneurs élémentaires telles que le carbone C, l'hydrogène H, l'azote N, l'oxygène O et le soufre S. La composition élémentaire du bitume dépend principalement de sa provenance (source du pétrole). Il est majoritairement formé de carbone (80 à 87%) et d'hydrogène (8-12%). En outre, il contient une quantité non négligeable d'hétéroatomes tels que le soufre (0-9%), l'azote et oxygène (0-2%) [2]. Des traces de métaux tels que le vanadium, le nickel et le fer sont aussi présentes. Les hétéroatomes jouent un rôle très important sur les propriétés chimiques et physiques du bitume, du fait de leur polarité élevée qui permet d'associer

des molécules par des liaisons intra et intermoléculaires, induisant un durcissement du bitume [3, 4].

Le bitume se caractérise par l'existence d'espèces chimiques non miscibles, au sein d'un milieu quasi homogène. Suite à la complexité de sa chimie, il n'est pas possible de donner la formule chimique exacte d'un bitume, et c'est pourquoi des structures moléculaires moyennes sont proposées.

Une façon de simplifier la description de cette variété moléculaire consiste à séparer le bitume en différentes fractions (classes ou composés) par des techniques chromatographiques, selon leur solubilité dans des solvants polaires, aromatiques ou non polaires.

1.2.2. Séparation par précipitation

La séparation par solvant la plus utilisée est celle qui permet de séparer les bitumes en asphaltènes et en maltènes : les asphaltènes constituent la partie insoluble des bitumes dans les solvants de type n-alcanes, les maltènes la partie soluble. Ces derniers sont séparés en résines, hydrocarbures aromatiques et saturés (huile) par précipitation sélective ou par chromatographie d'adsorption.

1.2.3. Séparation par chromatographie d'adsorption

Les techniques chromatographiques ont été les plus utilisées pour l'étude chimique des bitumes. Dans la plupart des méthodes, les asphaltènes sont préalablement séparés des maltènes par précipitation. La chromatographie est alors faite sur la fraction malténique en solution dans les solvants de type n-alcane. C'est la méthode de fractionnement sur colonne d'alumine mise au point par Corbett [5] pour séparer plus en avant les maltènes en composés saturés, aromatiques et résines, selon leur solubilité dans des éluants choisis pour leur polarité et aromaticité croissantes : n-heptane, benzène et un mélange de 50/50 de benzène et de méthanol respectivement.

1.2.4. Chromatographie sur gel perméable (GPC)

La GPC est une technique qui permet d'obtenir une image de la répartition des tailles moléculaires. Elle est suffisamment précise pour classer les bitumes du point de vue leur structure, mais ce n'est qu'en association avec d'autres paramètres, telles que les propriétés rhéologiques et mécaniques, qu'on peut décrire le comportement du liant dans un enrobé. La

Chromatographie sur gel perméable est utilisée pour la séparation de composés ayant des tailles moléculaires très différentes (espèces présentes dans la phase malténique comme les bitumes), en fonction de la polarité des solvants d'élution utilisés [6].

1.2.5. Chromatographie sur baguette de silice (IATROSCAN)

La chromatographie sur baguette de silice (IATROSCAN) est une technique qui est fréquemment utilisée pour déterminer la composition chimique des bitumes. Ce type de chromatographie permet de séparer les bitumes selon les quatre grandes familles de

produits représentés précédemment. Cette technique d'analyse donne des résultats reproductibles, ce qui permet d'établir des comparaisons efficaces entre les bitumes. Ainsi les bitumes sont habituellement décomposés en 4 familles :

- Les dérivés saturés qui sont élués par un solvant peu polaire comme l'heptane
- Les dérivés aromatiques extraits par le toluène
- Les résines extraites par le CHCl_3 / méthanol
- Les asphaltènes qui restent adsorbées sur le lit d'alumine

Les trois premières fractions forment une phase appelée maltène, qui est une huile noire très visqueuse.

Bien que la composition exacte de chacune de ces fractions dépende énormément de la nature du brut, il y a un certain nombre de points communs entre les diverses familles génériques issues de bitumes d'origines différentes. De plus, d'autres techniques de séparation ont été utilisées pour caractériser les bitumes, mais elles apportent au final une information assez proche de celle obtenue par la méthode SARA [7, 8]. Un organigramme du fractionnement SARA est présenté dans la Figure 1.1.

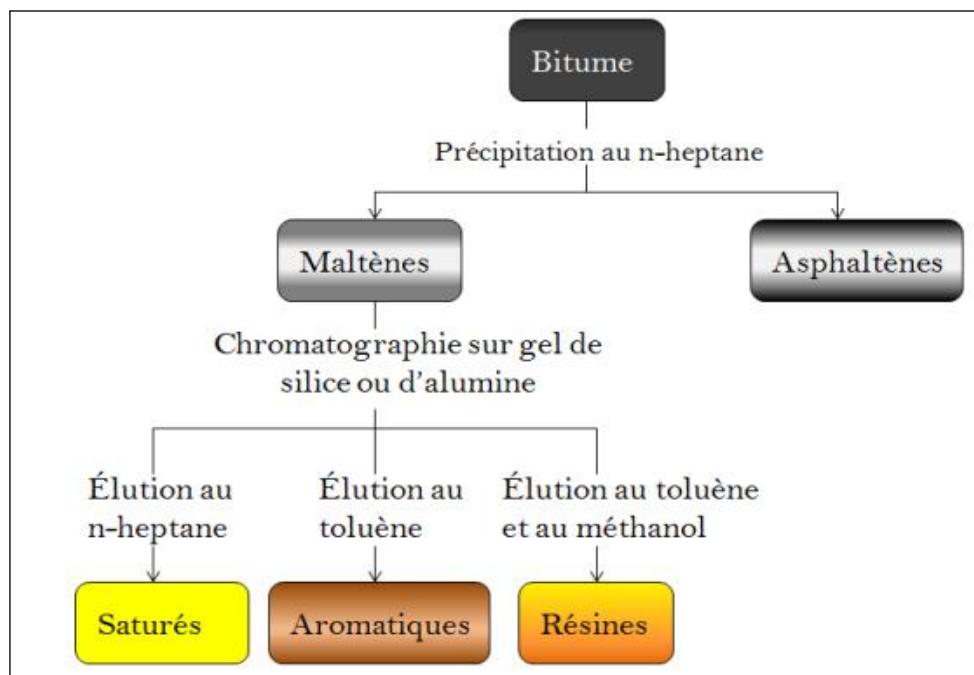


Figure 1.1. Organigramme du fractionnement SARA

a- Les saturés

Ce sont des huiles visqueuses non polaires de couleur paille ou blanche [9]. Ils sont essentiellement composés de carbone et d'hydrogène avec un rapport H/C qui varie de 1,9 à 2 [10], les autres éléments sont à l'état de traces. Les saturés ont de faibles masses molaires, autour de 600 g/mol et comportent un faible pourcentage d'alcane linéaires pouvant cristalliser [11, 12]. Ils incluent à la fois des composés saturés

paraffiniques et non paraffiniques. Les saturés peuvent être présent de 5 à 20% dans les bitumes.

b- Les aromatiques

Les aromatiques sont des liquides visqueux de couleur marron. Ils contiennent une quantité importante de carbone et d'hydrogène sous forme de noyaux aromatiques condensés associés à des cycles naphthéniques et à des chaînes aliphatiques avec un rapport H/C voisin de 1,5 [10]. Les aromatiques sont les fractions présentes en majorité et constituent 40 à 65 % du bitume total. Leur vitrification se produit ainsi pour des températures de l'ordre de -50 à -10°C , suivant la nature du brut, ce qui correspond aux températures de transition vitreuse des bitumes [13]. Leur masse moyenne est généralement autour de 800 g/mol et ils sont peu différents d'une huile minérale de forte viscosité.

c- Les résines

Les résines se présentent sous formes solides ou semis solides de couleur brun-noir, et comme les asphaltènes, elles sont composées de carbone et d'hydrogène, mais contiennent de plus de faibles quantités d'oxygène, de soufre et d'azote. Le rapport H/C est de 1,3 à 1,4. Elles sont peu nombreuses, leur teneur habituelle dans les bitumes routiers se situe dans une fourchette de 13 à 25% [9]. Elles ont un rôle essentiel vis-à-vis de la stabilité colloïdale du bitume. Ce sont des agents de dispersion ou de peptisation des asphaltènes. Elles se rapprochent des asphaltènes et en diffèrent surtout par leur plus faible masse, proche de 1100 g/mol [14]. Elles ont un rôle tensioactif qui permet de stabiliser la dispersion d'asphaltènes dans la matrice maltène [13].

d- Les asphaltènes

Les asphaltènes contribuent largement à la couleur noire du bitume. Ils représentent généralement entre 5 et 20 % de la masse du bitume et forment la partie insoluble du bitume dans les n-alcanes (heptane ou pentane). Ce sont des molécules polaires de masse molaire estimée entre 800-4000 g/mol) [5, 9]. Ces matériaux contiennent du carbone, de l'hydrogène mais aussi de l'azote, du soufre et de l'oxygène. Les asphaltènes contribuent largement aux propriétés rhéologiques du bitume : leur augmentation conduit à un bitume plus dur et plus visqueux.

D'après la littérature, les molécules d'asphaltènes possèdent entre trois et vingt cycles aromatiques fusionnés les uns aux autres, et le diamètre de ces molécules est de l'ordre de 10 à 22 Å. Ces structures aromatiques condensées portent des chaînes latérales alkyles dont la taille varie entre 4 et 20 atomes de carbone [15-18].

Grâce au système relativement conjugué d'une molécule d'asphaltène, les interactions π - π entre ces molécules peuvent conduire à la formation d'agrégats d'asphaltènes [19]. La teneur en asphaltènes par rapport aux autres constituants, ainsi que les proportions des

fractions dans la phase maltène ont un effet significatif sur les propriétés viscoélastiques des bitumes.

1.3. Structure du bitume

Le grade des bitumes issus d'un même brut varie en fonction des teneurs en asphaltènes et en saturés : un bitume dur est très asphalténique, par rapport au grade mou plus riche en huiles saturées [20]. Aussi il convient de préciser comment, une fois associés, ces molécules s'organisent.

1.3.1. Description de la structure colloïdale du bitume

Le bitume peut être décrit comme une substance colloïdale, dans laquelle les phases dispersées, constituant des asphaltés sont couvertes par une couche protectrice de résines. Ce complexe appelé micelle est dispersé dans une phase continue de maltènes qui constituent un mélange de huile aromatique et saturé [12, 13]. Cette structure a été proposée dès les années 1920 par Nellensteyn, qui fut ainsi le premier à décrire le bitume comme une suspension colloïdale [21]. Grâce au développement des techniques rhéologiques, le bitume est maintenant décrit comme une suspension colloïdale à haute température, constituée de particules d'asphaltènes agrégées, dispersées dans une matrice maltène vitrifiable à basse température [13].

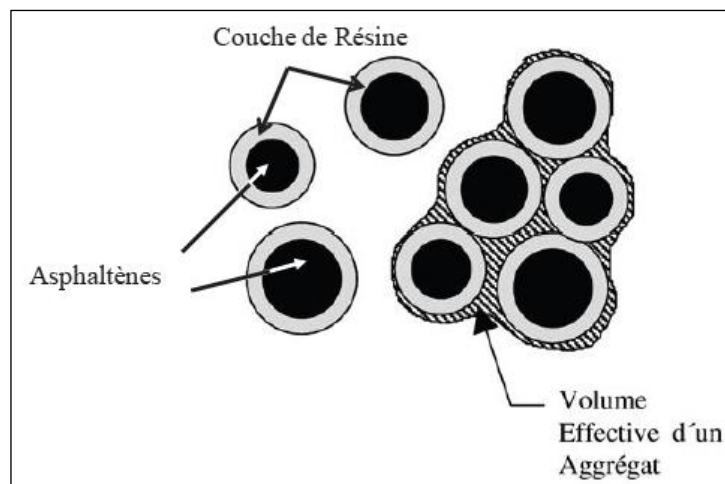
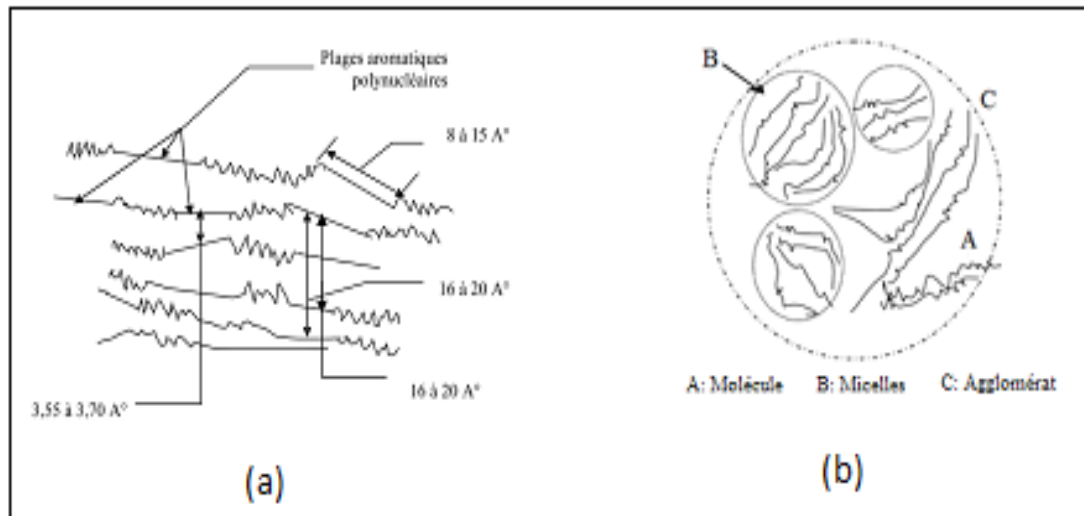


Figure 1.2. Schéma simplifié de la structure colloïdale du bitume [13].

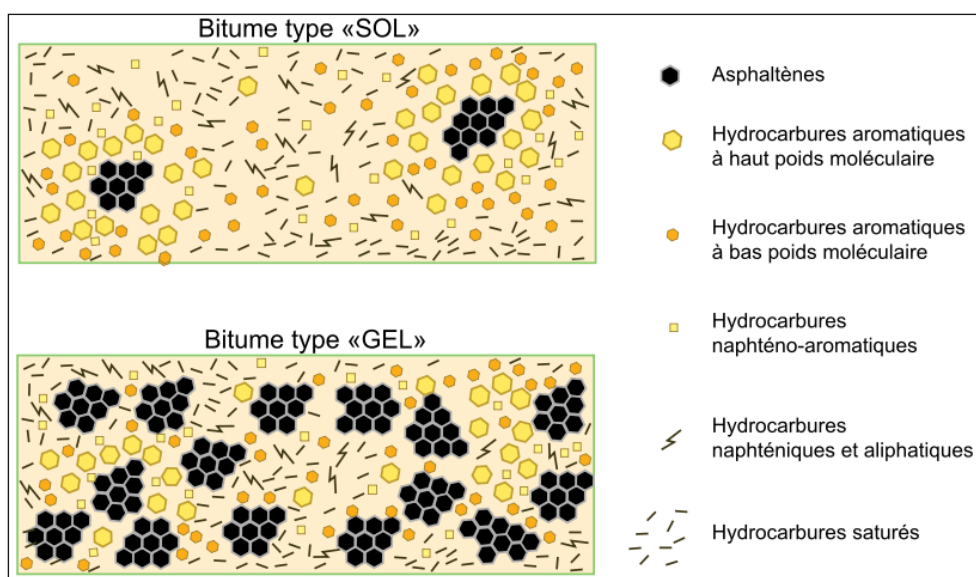
En effet, les asphaltènes ne sont pas solubles dans les huiles saturées mais la présence des résines dont la masse molaire et surtout la structure chimique sont intermédiaires entre celles des huiles et des asphaltènes, permet d'envelopper ces derniers d'une couche protectrice (couche de solvation) qui leur permet de rester en suspension dans la phase maltène sans flocculer [22]. Les asphaltènes sont ainsi peptisés par les résines.

Yen [23] a proposé une structure pour représenter les micelles d'asphaltènes. Selon cet auteur, les molécules d'asphaltènes peuvent exister sous forme de micelles ou sous forme de paquets de micelles qu'on appelle agglomérats.



1.3.2. Description de la structure sol/gel du bitume

Le comportement "gel" ou "sol" des bitumes est gouverné par les saturés et les aromatiques. La structure qui correspond à la majorité des bitumes routiers est intermédiaire entre les structures de type gel et sol. Les divers agrégats de micelles ou les diverses formations structurales d'asphaltènes baignent dans un milieu continu plus structuré par les résines que ne l'est le milieu de type sol, mais moins que celui de type gel (Figure 1.4).



- La structure sol est une suspension diluée et stabilisée d'asphaltènes dans un milieu dispersant fortement structuré par des résines. Dans cette configuration, les asphaltènes ne sont pas en interaction et le comportement du liant est pratiquement Newtonien.
- Dans la structure gel, l'édifice structural est assuré par un squelette d'asphaltènes. A température ambiante, ces asphaltènes conduisent à une structuration du bitume par l'intermédiaire de leurs groupements polaires. Les bitumes gel possèdent les caractéristiques des liquides non newtoniens et présentent un seuil d'écoulement.
- Une structure intermédiaire est la structure sol/gel à laquelle appartient la majorité des bitumes. Dans ce cas, les divers agrégats de micelles ou de diverses formations structurales d'asphaltènes baignent dans un milieu plus structuré que ne l'est le milieu sol mais moins structuré que le milieu gel.

Le degré de peptisation des asphaltènes influe de façon importante sur la viscosité du bitume, ce qui conduit à des viscosités plus faibles pour les bitumes de type sol (asphaltènes bien peptisés) que les bitumes de type gel [24]. De plus, la teneur en asphaltènes a une incidence très importante sur les propriétés rhéologiques d'un bitume : leur augmentation conduit au durcissement du bitume qui devient plus visqueux, de plus faible pénétration et de point de ramollissement (TBA) plus élevé. [25].

Suivant le caractère sol ou gel du bitume, ses propriétés diffèrent : les bitumes sol présentent une excellente résistance aux sollicitations rapides mais sont plus sensibles que les bitumes gel aux sollicitations lentes ainsi qu'aux variations de température.

Néanmoins, avec le développement des techniques rhéologiques et analytiques modernes, il a été montré [13] qu'un bitume sol a un comportement de bitume gel dès que la température est suffisamment faible et inversement, le bitume gel devient sol pourvu que la température soit suffisamment élevée. Malgré ces contradictions, la notion de bitumes sols ou gels reste très largement utilisée dans la profession [13].

Par divers travaux [26, 27], trois groupes pour classer les bitumes selon leur composition, ceci après avoir obtenu de bonnes corrélations entre le comportement rhéologique et la composition génériques des liants bitumineux. Ces classes de bitume ont été associées aux différentes structures sol, gel et sol/gel (tableau 1.1).

Tableau 1.1. Types structuraux des bitumes en fonction de leur composition [41]

Type de bitume	Asphaltènes (%)	Résines (%)	Huiles (%)
Gel	> 25	< 24	> 50
Sol	< 18	> 36	< 48
Sol/Gel	21 à 23	30 à 34	45 à 49

1.3.3. Vitrification

Outre la phase formée par les asphaltènes et les résines peptisantes, le bitume comprend aussi une phase huileuse, les maltènes qui ne cristallisent pas mais vitrifient à basse

température [28]. Cela s'observe aisément par calorimétrie différentielle. La température de transition vitreuse d'un bitume se situe entre -50°C et -10°C [29] et s'étale sur une dizaine de degrés.

1.3.4. Cristallisation

Les paraffines sont naturellement présentes dans les bitumes, en quantité qui dépend essentiellement de l'origine du brut. Les paraffines qui ont un rôle néfaste, par fusion brutale à des températures de 40 à 60°C sont les paraffines cristallisables [30]. Ce sont des alcanes linéaires de masse molaire faible. Leur effet sur les propriétés d'un bitume est généralement néfaste car elles induisent une forte susceptibilité thermique ainsi que des problèmes d'adhésivité liant/granat. Les techniques calorimétriques sont les mieux adaptées pour différencier ce type de paraffines parmi les dérivés saturés. Le rôle particulier des paraffines sur les propriétés physiques et rhéologiques a été appréhendé par les travaux de Pfeiffer [31].

1.3.5. Indice d'instabilité colloïdal

Pour relier les propriétés des bitumes à leur constitution chimique, de nombreuses études ont été réalisées. En 1953, Traxier et Schweyer [32] ont analysé des bitumes de différentes natures, aromatique, naphénique et paraffinique et ont étudié leur changement durant la distillation sous vide et pendant le procédé de soufflage. Gaestel et al [33] considèrent trois principaux constituants: les asphaltènes, l'huile à tendance paraffinique et naphénique et le peptisant à caractère aromatique. Ils ont établi une relation entre les principales propriétés rhéologiques des bitumes et l'indice d'instabilité colloïdale :

$$Ic = \frac{\text{Asphaltènes+Saturés}}{\text{Résines+Aromatiques}} \quad (1)$$

Plus la valeur de l'indice d'instabilité colloïdal est élevée, moins les asphaltènes sont peptisés dans la phase malténique et plus le bitume est de type gel et sa stabilité colloïdale est médiocre. De même, un bitume avec un faible IC conduit à une structure plus homogène dont l'énergie de cohésion est plus grande. Dans le cas d'un BmP, les meilleures performances sont obtenues pour un IC de 0,3.

Les changements significatifs des propriétés rhéologiques des bitumes résiduels ainsi que leur cohésivités sont obtenus pour des IC supérieurs à 0,5. Un bitume avec un IC plus faible est préférable pour ne pas altérer ses propriétés.

Chapitre 2

La rhéologie des bitumes

2.1. Définition de la rhéologie

La rhéologie (du grec *rheo*, coulé et *logos*, étude) est l'étude de la déformation et de l'écoulement des corps sous l'influence des contraintes qui leur sont appliquées.

Le bitume est un matériau viscoélastique c'est-à-dire que son comportement mécanique varie avec les conditions de sollicitations : vitesse, temps de chargement. Il est également thermiquement susceptible. Son comportement est celui d'un solide élastique pour un faible temps d'application de la charge et une basse température. Pour un long temps d'application de charge et une haute température, le bitume a un comportement d'un liquide visqueux. Enfin, pour les temps de charge et les températures intermédiaires, le bitume a un comportement viscoélastique.

Afin de caractériser l'évolution des bitumes depuis l'état liquide jusqu'à celui d'un solide viscoélastique, l'essai de mesure du module complexe est le plus approprié [34-36]. Il permet de déterminer les caractéristiques intrinsèques du matériau (module et angle de phase) pour un grand nombre de couples température / fréquence.

Les essais conventionnels tels que la pénétrabilité ou la température de ramollissement ne permettent plus de déterminer les caractéristiques des bitumes que pour une température et un temps de charge donnés.

Connaître le comportement rhéologique des liants sert, indirectement, à deux usages :

- donner des informations sur la structure des bitumes purs et des bitume-polymères;
- prévoir le comportement des enrobés bitumineux : leur propre comportement rhéologique, mais aussi leur résistance aux modes de dégradation, déformation permanente, fissuration par fatigue, résultat du trafic lourd ou par fatigue thermique, fissuration par retrait à basse température.

L'un des moyens d'accéder à la rhéologie des bitumes consiste à réaliser des essais dynamiques en traction ou en cisaillement.

2.2. Consistance des bitumes

Les essais de caractérisation de la consistance des liants bitumineux sont largement documentés dans la littérature.

Les essais classiques permettent de faire une sélection préliminaire des bitumes. Ces essais tendent à caractériser la consistance du liant et son évolution en fonction de la température. Du point de vue technologique, le passage de la zone élastique à la zone médiane peut être défini par la température de fragilité, celui de la zone médiane à la zone fluide par la température de ramollissement. Mais en réalité les limites des zones de comportement dépendent étroitement des conditions thermomécaniques des essais de caractérisation. La consistance dans la zone intermédiaire peut être caractérisée par la pénétration à diverses températures.

Pour caractériser ces qualités, et pour vérifier si un bitume donné répond aux spécifications requises, différentes méthodes d'essais ont été mises au point.

- la pénétration, dans le domaine quasi solide (viscoélastique),
- le point de ramollissement, au début du domaine fluide,
- le point de Fraass, dans le domaine fragile (élastique).
- la viscosité, dans le domaine fluide.

Seuls les résultats des essais de viscosité pouvaient être exprimés en unités rationnelles, mais l'introduction du module de rigidité pour caractériser tous les domaines ci-dessus a présenté une nette amélioration.

La combinaison graphique de ces caractéristiques empiriques donne en effet, une image claire du type de liant.

2.3. Nomographe de Van der Poel

Van der Poel [37] a établi sous forme d'abaques une correspondance entre les essais rhéologiques simples (Pénétrabilité, TBA, température de fragilité Fraass) et les niveaux des modules élastiques et des fréquences de sollicitation :

La température de ramollissement (TBA) est la température d'iso-consistance correspondant à un module de 10^4 Pa pour un temps de charge de 0.4 s et à une pénétrabilité de 800 dixièmes de millimètre.

La température de fragilité (Fraass) est la température d'iso-consistance correspondant à un module de 10^8 Pa pour un temps de charge de 11 s et à une pénétrabilité de 1.25 dixièmes de millimètre.

De même, les abaques de Van der Poel permettent de calculer le module pour un temps de charge de 5 secondes correspondant à la pénétrabilité mesurée à 25 C. Van der Poel a constaté que le module de rigidité pouvait être défini en fonction des grandeurs suivantes :

- la consistance du bitume,
- la susceptibilité thermique du bitume,

- le temps de charge pour lequel se fait la détermination du module de rigidité
- la température à laquelle se fait la détermination du module de rigidité.

Le module de rigidité pourrait donc être estimé en introduisant dans le nomographe les informations suivantes :

- Température
- Température de ramollissement bille et anneau
- Indice de pénétrabilité (IP)
- la durée d'application de l'effort.

La variation du module de rigidité des bitumes en fonction de ces quatre paramètres a été traduite sous forme d'un abaque (Fig.2.1) d'utilisation rapide.

Il ne prétend pas indiquer le comportement d'un bitume particulier, mais seulement le comportement moyen d'une variété donnée en fonction de la dureté et de l'indice IP. Ce moyen d'évaluation est utilisé seulement pour les applications routières traditionnelles aux bitumes simples [19].

La précision obtenue dans la détermination du module de rigidité à partir du nomographe est de l'ordre d'un facteur 2 (50%) [19 , 37].

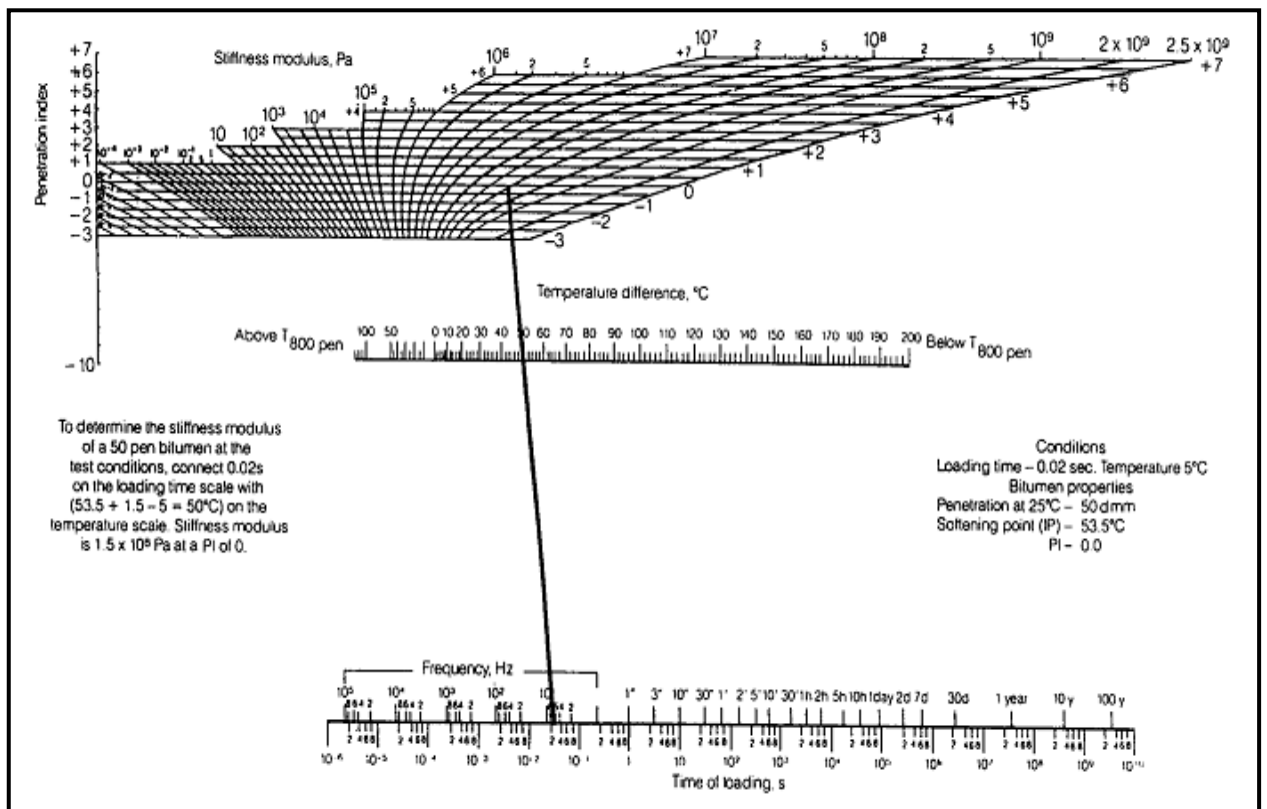


Figure 2.1. Nomographe de Van der Poel pour la détermination du module de rigidité d'un bitume [37].

2.4. Comportement viscoélastique du bitume

D'un point de vue rhéologique, le bitume se comporte de façon générale comme un corps viscoélastique : suivant les conditions de sollicitation, son comportement est celui [38]:

- d'un solide élastique pour un faible temps d'application de la charge et une basse température,
- d'un liquide visqueux pour un long temps d'application de charge et une haute température.
- d'un caractère viscoélastique pour les temps de charge et les températures intermédiaires.

A ces températures intermédiaires le bitume présente donc à la fois un comportement élastique et visqueux et affiche une relation de dépendance du temps entre la contrainte appliquée et la déformation résultante [39]. La gamme des températures intermédiaires et des temps de chargement, au cours de laquelle le comportement viscoélastique se produit, correspond aux conditions typiques rencontrées en service.

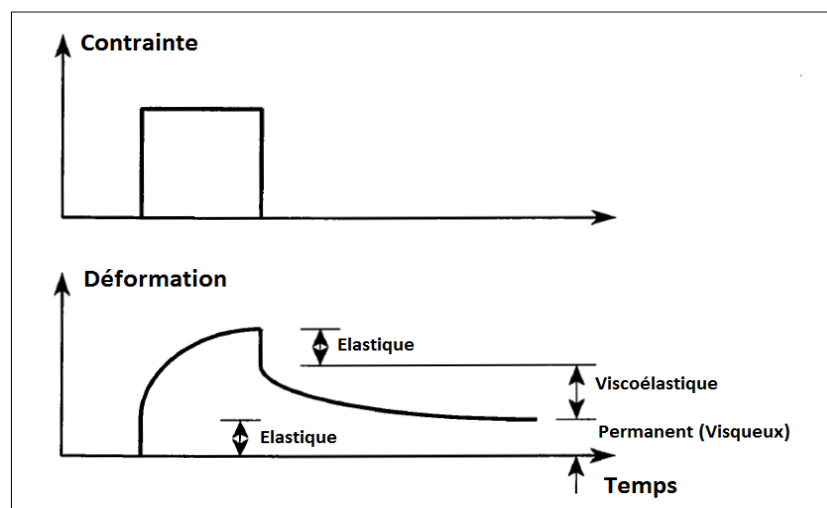


Figure 2.2. Réponse viscoélastique à l'application d'un chargement.

2.5. Analyse viscoélastique dynamique (DMA)

Il est plus courant dans la pratique que les matériaux des structures subissent des sollicitations dynamiques au lieu de sollicitations statiques ou quasi-statiques. Toutes ces sollicitations, qu'elles soient des vibrations, des chocs ou des chargements rapides, peuvent se ramener, via des transformées de Fourier, à une superposition de sollicitations sinusoïdales simples. Dans ce cas, la notion de vitesse de chargement est remplacée par celle de fréquence de la sollicitation.

La caractérisation du comportement du matériau se fait par l'étude de ces phénomènes vibratoires, et plus particulièrement en régime permanent sinusoïdal. La représentation des propriétés mesurées se fait dans l'espace complexe.

La caractérisation du comportement du bitume dans le domaine fréquentiel se fait grâce à l'essai dit de module complexe. Il s'agit d'appliquer à une éprouvette de bitume, pour une température T donnée, une sollicitation sinusoïdale de fréquence $f = \omega/2\pi$ dans le domaine des petites déformations. Dans le cas d'un comportement viscoélastique linéaire, une réponse à une telle sollicitation est également une sinusoïde mais déphasé d'un angle δ [39].

En dynamique, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale avec une fréquence de chargement ω (rad/sec) représentée par les notations complexes suivantes:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2)$$

Avec : ε^* = déformation sinusoïdale d'amplitude ε_0
 ω = fréquence angulaire (rad/s)
 i = racine carré de - 1

La déformation sinusoïdale peut être représentée par l'expression suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

Dans le cas d'un comportement viscoélastique linéaire, une réponse à une telle sollicitation est également une sinusoïde mais déphasé d'un angle δ (fig. 2.3). La réponse en contrainte enregistrée est :

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (4)$$

Avec : σ^* = contrainte complexe d'amplitude σ_0
 δ = angle de phase (degrés)

La réponse en contrainte sinusoïdale peut être représentée par :

$$\sigma^* = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5)$$

L'angle de phase est un paramètre très important; il est égal à 0 pour les matériaux purement élastiques, et à 90° pour les matériaux purement visqueux.

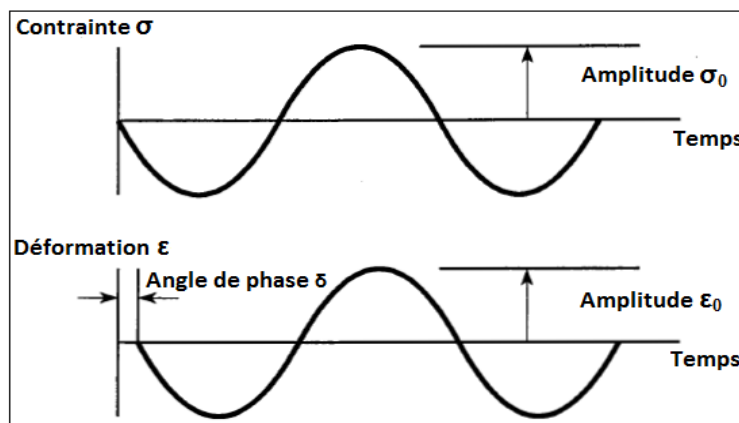


Figure 2.3. Fonction contrainte-déformation

On définit alors le module complexe :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad (6)$$

Où : $G^*(\omega)$ = module complexe (Pa)

La norme du module complexe est défini par :

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

Pour les matériaux viscoélastiques comme les bitumes, un des paramètres les plus importants est le module complexe G^* qui est relié aux deux modules dynamiques, le module élastique G' (composante élastique) et le module de perte G'' (composante visqueuse), par l'équation suivante :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (8)$$

Avec : $G'(\omega)$ = module de conservation (Pa)

$G''(\omega)$ = module de perte (Pa)

Le module complexe peut donc être représenté par :

$$G^* = G' + iG'' \quad (9)$$

Avec : $G' = |G^*| \cos \delta$ (10)

$$G'' = |G^*| \sin \delta \quad (11)$$

G' = la composante élastique du module complexe, appelé module de conservation. Il permet de quantifier l'énergie élastique emmagasinée;

G'' = la composante visqueuse du module ou module de perte. Il permet de quantifier l'énergie dissipée par frottement interne sous l'effet d'une sollicitation. Cette énergie dissipée se transforme en chaleur et va accroître la température au sein d'une éprouvette soumise à un chargement cyclique.

La tangente de l'angle de phase δ peut être exprimée par le rapport de la contribution visqueuse à la contribution élastique :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (12)$$

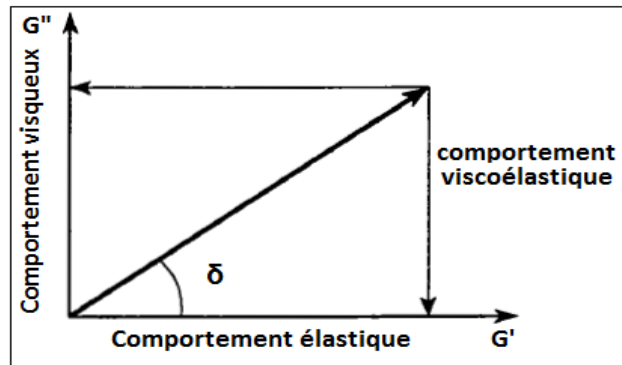


Figure 2.4. Comportement viscoélastique du bitume

On peut déduire aussi à partir de l'expression du module complexe celle de la viscosité complexe. On aura alors :

$$\eta^* = G^* / \omega \quad (13)$$

Avec : η^* = viscosité complexe, Pa.s

Il est possible aussi d'exprimer la viscosité complexe par ses deux composantes :

$$\eta^* = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} \quad (14)$$

η' est la partie réelle de la viscosité complexe appelé viscosité dynamique définit par :

$$\eta' = G' / \omega \quad (15)$$

η'' est la partie imaginaire de la viscosité complexe, respectivement, exprimées par :

$$\eta'' = G'' / \omega \quad (16)$$

On peut également exprimer le module en fonction de la complaisance par :

$$G^* = 1/J^* \quad (17)$$

Avec : j^* = complaisance complexe

En pratique, on impose des forces ou des déplacements et non pas des contraintes ou des déformations ce qui nécessite donc de faire intervenir un coefficient de forme destiné à relier la raideur, rapport de la force au déplacement, au module. Ce coefficient dépend du mode de sollicitation et de la géométrie du corps d'épreuve.

2.6. Rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR)

Les différents rhéomètres dynamiques peuvent être aussi bien utilisés pour l'étude de bitumes modifiés que de bitumes purs [40].

Le DSR est utilisé pour mesurer les propriétés viscoélastiques linéaires des liants bitumineux en utilisant un mode de chargement sinusoïdal. Les mesures de rigidité et de

viscosité peuvent être obtenues à différentes températures, différents niveaux de contrainte et de déformation et à des fréquences variables.

Le DSR impose une déformation de cisaillement variant de manière sinusoïdale sur l'échantillon placé entre deux disques parallèles. L'amplitude de la contrainte résultante est mesurée en déterminant le couple transmis à travers l'échantillon en réponse à la déformation appliquée. La contrainte et la déformation sont donc déterminés par :

$$\sigma = \frac{2 \tau}{\pi r^3} \quad (18)$$

Avec : σ = contrainte de cisaillement
 τ = couple de torsion
 r = rayon des disques parallèles

$$\gamma = \frac{\theta r}{h} \quad (19)$$

Avec : γ = déformation de cisaillement
 θ = déplacement angulaire
 h = épaisseur du bitume

L'essai au DSR est effectué sur une gamme de fréquences (nombre de cycles par seconde) et de températures. Un cycle complet de chargement est représenté sur la figure 2.5.

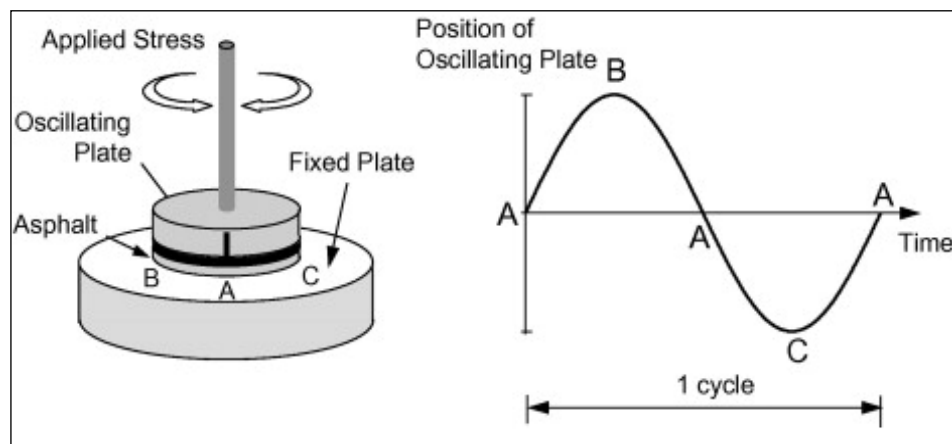


Figure 2.5. Configuration et cycle de charges du rhéomètre à cisaillement dynamique [41].

Le rhéomètre à cisaillement dynamique sert à mesurer le module complexe G^* et l'angle de phase δ du liant.

Le module complexe G^* est défini comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et la déformation de cisaillement. Tandis que l'angle de phase δ représente le retard de phase entre la contrainte de cisaillement et la déformation de cisaillement comme représenté sur la figure 2.6.

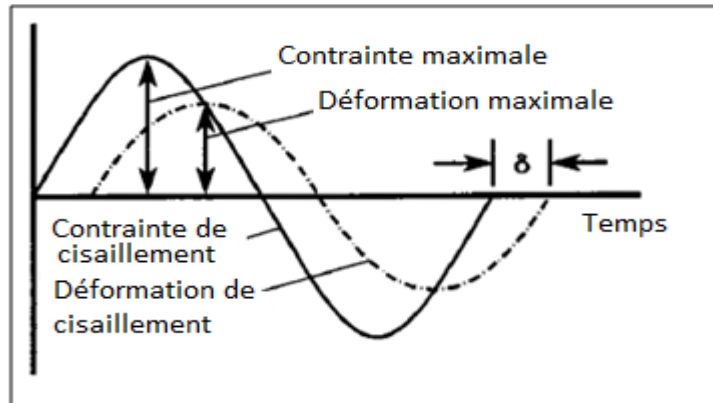


Figure 2.6. Définition du module complexe

Le module de cisaillement complexe et de l'angle de phase définissent la rigidité ou la résistance à la déformation par cisaillement du liant bitumineux sous une charge de trafic dans la zone viscoélastique linéaire, tandis que G' et G'' fournissent des informations sur les réponses élastiques et visqueuses du matériau.

Un liquide purement visqueux et un solide élastique idéal correspondent à des valeurs de δ de 90° et 0° , respectivement.

2.7. Principe d'Equivalence Temps-Température

Pour les polymères linéaires, qui sont les matériaux viscoélastiques pour lesquels les relations entre structure et propriétés sont les mieux connues, au moins pour les cas simples [42,43], temps et température sont équivalents. Aussi, augmenter le temps de charge (ou diminuer la fréquence) a le même effet sur les propriétés mécaniques qu'augmenter la température. L'origine de ce comportement est que la structure n'évolue pas avec la température et donc que la forme de la fonction de relaxation du matériau reste inchangée en fonction de la température. En parallèle, augmenter la température diminue la viscosité du système et donc tous ses temps de relaxation. Ainsi, la réponse complète d'un polymère linéaire, du domaine élastique vers le domaine visqueux, peut être explorée en jouant sur le paramètre temps de charge (ou fréquence) à température fixée ou sur le paramètre température à temps de charge fixe.

Afin de valider le PTT sur un matériau, il faut donc vérifier que sa fonction de relaxation est indépendante de la température. Le moyen utilisé par WLF [42,44] consiste à superposer les courbes module - fréquence obtenues à différentes températures et vérifier que la superposition est acceptable pour l'ensemble des fonctions (G' , G'' , etc.). Toutefois, l'expérience acquise sur les bitumes montre que l'indicateur le plus sévère est l'angle de phase [28] et il serait pertinent de vérifier l'applicabilité du PTT en se basant sur la superposition des courbes d'angle de phase.

Il existe un moyen simple et très sévère pour vérifier l'applicabilité du PTT, qui ne passe par la superposition des courbes expérimentales, mais utilise directement les données

brutes (et qui demande la prise en compte de facteurs de translation verticale pour plus de rigueur [45]).

Cette représentation, valorisée par Ramond et Such [46], consiste à tracer l'angle de phase en fonction du module du module complexe pour l'ensemble des points expérimentaux obtenus à toutes fréquences et températures (diagrammes de Black). Ce type de diagramme montre que les bitumes très paraffiniques ou très asphalténiques, ont des réponses rhéologiques qui dépendent de la température, avec une mauvaise superposition des isothermes dans un diagramme de Black [45, 46, 47], et donc une non-applicabilité du PETT, qui devrait interdire le tracé de courbes maîtresses.

Ces effets sont nettement moins marqués sur la plupart des bitumes commerciaux, peu asphalténiques et peu paraffiniques, mais apparaissent au cours du vieillissement, suite à l'augmentation de la teneur en asphaltènes qu'il génère [47]. C'est pourquoi les bitumes présentant des diagrammes de Black très perturbés sont généralement qualifiés de « structurés » [48], terme beaucoup plus pertinent que la notion de bitume « gel », parfois aussi utilisée.

Le principe de superposition temps-température décrit pour les matériaux viscoélastiques l'équivalence entre énergie thermique et énergie mécanique.

L'équivalence temps-température permet de construire des courbes maîtresses à partir des courbes expérimentales à diverses températures en choisissant une température de référence T_r puis en translatant les courbes obtenues aux autres températures T pour obtenir un bon recouvrement des courbes.

Il existe un facteur multiplicatif pour passer de $|G(T_i, f_i)|$ à $|G(T_r, f_r)|$ ou en échelle logarithmique un coefficient de translation $\log(a_T)$ tel que :

$$\log(|G(T_i, f_i)|) = \log(|G(T_r, f_r)|) + \log(a_T) \quad (20)$$

Avec :

$|G(T_i, f_i)|$ = la norme du module de cisaillement à une température et une fréquence données

$|G(T_r, f_r)|$ = la norme du module de cisaillement à la température de référence et pour la fréquence équivalente.

Il faudra choisir une température de référence T_r pour déterminer la fonction $a_T = f(T)$ en cumulant de part et d'autre de l'isotherme de référence les facteurs de glissement.

La dépendance en température des facteurs de glissement quantifie la susceptibilité thermique du matériau et peut être décrite à l'aide de l'équation de Williams Landel et Ferry (WLF) [49].

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_r)}\right) = -\frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (21)$$

Avec :

a_T = facteur de glissement à la température T

$\eta_0(T)$ = viscosité à la température T

$\eta_0(T_r)$ = viscosité à la température T_r

C_1, C_2 = Constantes qui sont fonctions de la température et de la nature chimique du matériau.

Pour les polymères, cette relation est applicable pour les températures comprises entre T_g (température de transition vitreuse) et $T_g + 100$. Pour les bitumes, cette équation est valable au dessus d'une température T_r voisine de la température de ramollissement.

Williams et al [44] ont proposé, que si la température de référence T_r est choisi convenablement pour chaque matériaux, on pourrait alors attribuer aux constantes C_1 et C_2 les valeurs universelles de 8.86 et 101.6 respectivement.

En dessous de la température T_r , le bitume devient élastique et par conséquent, les constantes C_1 et C_2 n'ont plus les mêmes valeurs.

Une autre équation peut être utilisée pour décrire la relation entre le facteur de translation et la température s'est l'équation d'Arrhenius :

$$\text{Log } a_T = \frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (22)$$

Avec :

ΔH = Energie d'activation pour l'écoulement qui peut être déterminée expérimentalement, (250 kJ/mol)

R = Constante des gaz parfaits, (8.314 J/°K-mol)

T = Température, °C

T_r = Température de référence ; °C

Dans le cas des polymères, on utilise l'équation du type Arrhenius à des températures supérieures à T_g+100 . Cette loi dépend d'un seul paramètre qui est l'énergie d'activation ΔH . Dans la zone de viscoélasticité linéaire, toutes ces équations sont applicables aux bitumes.

Les équations d'Arrhenius et de WLF sont basées sur des considérations théoriques et donc leurs paramètres donnent un aperçu de la structure moléculaire du bitume [50].

2.8. Représentations des courbes rhéologiques

A partir des résultats de module complexe, différentes représentations du comportement rhéologique sont couramment employées. Certaines valeurs issues du module complexe peuvent renseigner sur les propriétés d'usages des bitumes.

Les propriétés rhéologiques donnent des informations sur la structure des bitumes et des bitumes modifiés qui nous permettent de faire d'éventuelles prédictions sur le comportement des enrobés bitumineux.

2.8.1. Courbes isothermes

Pour chaque température, il est possible de tracer l'évolution de la norme du module complexe $|G^*|$ et de l'angle de phase δ en fonction de la fréquence de sollicitation.

A une température donnée, la pente d'une courbe isotherme renseigne sur la susceptibilité cinétique d'un bitume considéré (c'est-à-dire la variation de module avec la vitesse de sollicitation), tout accident de courbe correspond à priori à une variation d'état [51].

2.8.2. Courbes isochrones

Une autre approche de la caractérisation rhéologique des bitumes consiste à examiner la norme du module complexe $|G^*|$ et de l'angle de phase δ en fonction de la température pour une fréquence donnée. Le module complexe G^* est déterminé à une fréquence équivalente à celle endurée par le trafic routier.

Généralement, pour les bitumes purs, l'angle de phase augmente de façon continue ou tend vers une asymptote avec l'augmentation de température.

Le logarithme de l'isochrone de la partie imaginaires de la complaisance est généralement linéaire dans une large gamme de températures [52]. De plus, la variation de module en fonction de la température, pour une fréquence donnée permet d'apprécier la susceptibilité thermique.

Sa pente permet de chiffrer de façon simple la susceptibilité thermique. Sa valeur, à une température donnée semble être corrélée à la profondeur d'orniérage obtenue, à cette même température et pour une formule déterminée, à l'essai d'orniérage LPC.

L'isochrone de la partie imaginaire du module complexe indique que la température correspondant au maximum de G'' est une température de transition thermomécanique. Plus cette température est basse plus le domaine élastique et fragile est décalé vers les basses températures.

L'isochrone de l'angle de phase δ peut permettre, couplé avec un examen des courbes de Black, la mise en évidence d'une modification par comparaison avec le bitume de base. De plus, il permet de décrire pour une fréquence donnée l'étendue de sa variation entre 1° et 89° . Par ailleurs, la détermination des températures correspondant à quelques susceptibilités particulières du bitume, par exemple la susceptibilité à la fissuration peut être approchée par la valeur de températures obtenues pour des angles de déphasage δ égal à 27° et 45° [53].

2.8.3. Espace de Black

L'espace de black comporte en ordonnée l'angle de phase et en abscisse le logarithme de la norme du module complexe.

La représentation de Black couvre toute la gamme des températures et des fréquences testées sans nécessité de calcul préalable car la norme du module et l'angle de phase sont des valeurs obtenues expérimentalement.

L'espace Black facilite considérablement l'exploitation des mesures du module complexe. Il permet en particulier :

- La visualisation de tout le domaine viscoélastique depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide,
- la visualisation des états structuraux et leur évolution,
- la détection de certaines anomalies de mesures,
- l'évaluation des susceptibilités cinétique et thermique,
- la résistance à la fatigue à déformation imposée sans temps de repos ;
- l'apport des modifiants éventuels.

L'unicité de l'espace de Black (relation biunivoque entre l'angle de phase et le module complexe) implique, pour les bitumes purs, une structure simple.

Dans le cas des bitumes modifiés, la courbe de Black présente des discontinuités pour les mesures réalisées à des températures élevées. Elles correspondent à des modifications physicochimiques de la structure du liant. La comparaison des espaces de Black obtenus sur bitumes purs et modifiés permet souvent une mise en évidence simple de la modification.

Le rapport des modules correspondant à 45° et 0° (extrapolé) est lié globalement aux susceptibilités cinétique et thermique. Plus il est grand, moins le bitume est susceptible et mieux il résiste à la fatigue à déformation imposée sans temps de repos.

2.8.4. Plan Cole-Cole

Cette représentation consiste à porter la partie réelle du module complexe G' en abscisse et la partie imaginaire G'' en ordonnée.

Quelque soit le bitume testé (pur ou modifié), l'allure générale de la courbe est la même. Les principales différences entre les produits résident dans la valeur des pentes que présente cette courbe au voisinage de l'origine et dans la partie décroissante.

La représentation de Cole-Cole, très utilisée dans le domaine des enrobés, est peu utilisée dans celui des liants, son échelle linéaire ne permettant pas de couvrir un domaine assez large de température compte tenu de la grande variation de rigidité des liants en fonction de la température [54].

2.8.5. Courbes maitresses

Le comportement des bitumes change considérablement avec la température et /ou la fréquence. Comme les équipements disponibles ne nous permettent pas d'étudier les

comportements d'un matériau dans des zones technologiquement intéressantes et techniquement inaccessibles, on recourt au principe de superposition, principe qui est basé sur le fait que toutes les courbes isothermes ont la même allure et qu'il est possible de les superposer par translation horizontale ou verticale [43]. Les courbes maitresses nous permettent de prévoir le comportement d'un matériau dans des zones expérimentalement inaccessibles et de faire un résumé de ce comportement sur une seule courbe.

L'équivalence temps-température se traduit par la superposition des courbes de modules à différentes températures en fonction de la fréquence et permet de séparer l'influence du temps (fréquence) et celle de la température sur les propriétés rhéologiques (Figure 2.6). Ce principe est bien vérifié pour les bitumes purs peu structurés (tendant vers la structure "sol") et les bitumes faiblement modifiés.

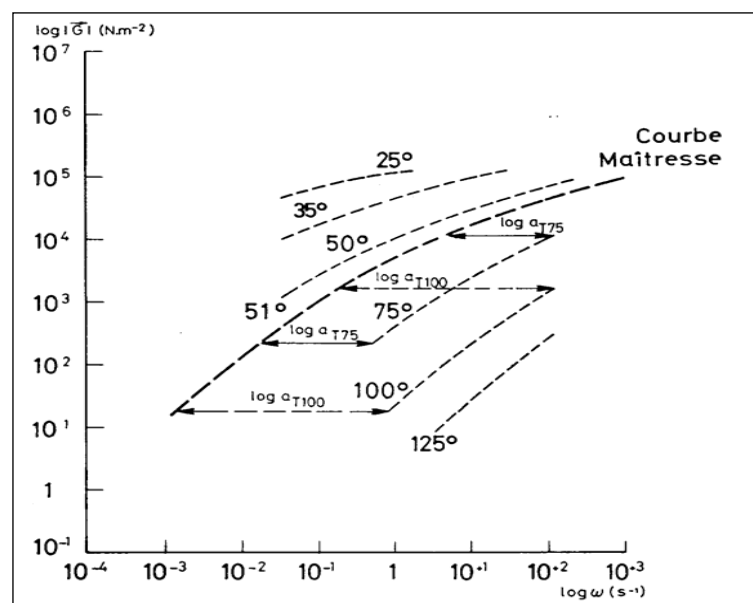


Figure 2.7 : Module complexe et courbe maîtresse d'un bitume

2.9. Spécifications des bitumes

Les spécifications ont pour objectif de permettre de s'assurer de la qualité du matériau au moyen d'un nombre limité d'essais, relativement simples, effectués selon des processus opératoires bien établis conduisant à des résultats reproductibles.

Les propriétés demandées aux bitumes pour garantir des chaussées durables sont essentiellement basées sur leur comportement rhéologique.

Depuis 1993, de nouveaux critères de performances des liants ont été mis au point par SHRP (Strategic Hyghway Research Program) [55]. Ces critères de performances assurent une caractérisation des bitumes plus complète que les tests classiques. Ces spécifications sont basées sur le comportement rhéologique de liants, vieillis ou non, pour

des conditions spécifiques de climat et de trafic. Ils tiennent compte des conditions extrêmes de températures et de contraintes auxquelles sont soumis les revêtements et permettent de porter un jugement approximatif sur le comportement des enrobés. Les critères SHRP sont aujourd'hui largement utilisés par des constructeurs de routes et d'autoroutes pour classer les bitumes selon leur grade de performance.

Une étude de validation du critère $G^*/\sin\delta$ adopté par SHRP a été menée à l'aide de plusieurs types d'orniéreurs (LPC, Hambourg, Georgia) [56] et par un essai accéléré en vraie grandeur sur quatre bitumes dont trois bitumes purs et deux bitumes modifiés. Un des bitumes est modifié avec un plastomère et l'autre avec un élastomère. Il a été montré que les bitumes modifiés possèdent une valeur de $G^*/\sin(\delta)$ et une résistance à l'orniérage plus élevées que celles des bitumes purs. Ainsi une corrélation entre la résistance à l'orniérage et la valeur de $G^*/\sin(\delta)$ a été établie. Choisir un liant selon les critères SHRP assure d'avoir un bitume plus résistant au phénomène d'orniérage qui est dû aux effets des hautes températures et à la fissuration qui est due au retrait thermique [57].

Les spécifications SHRP sont présentées comme applicable à la fois aux bitumes purs et aux liants modifiés.

2.9.1. Classification des bitumes selon SHRP (Grade de Performance)

Dans les spécifications SHRP (tableau 2.1), les bitumes sont classés sur la base de leur performance en déterminant l'intervalle de températures où le comportement est optimal.

Les classes de performances sont exprimées comme suit :

PG (H-L)

Où : PG = Grade de Performance

H (°C) = Température du bitume au dessus de laquelle il y a risque de déformation irréversible. Cette température est déterminée par un rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR).

L (°C) = Température du bitume en dessous de laquelle il y a risque de fissuration thermique. Cette température est déterminée par un rhéomètre de poutre en flexion (Bending Beam Rheometer, BBR).

L'intervalle entre H et L est la plage thermique optimal de service du bitume. Plus la somme des valeurs absolues des deux chiffres est grande, moins le bitume est thermiquement susceptible. Par exemple, le bitume PG 58-28 dont le total des deux chiffres est égal à 86 est moins susceptible qu'un bitume PG 52-22 dont le total est de 74) [58].

Tableau 2.1 Spécifications SHRP

Classe de comportement	PG 46-			PG 52-						PG 58-				PG 64-				PG 70-				PG 76-				PG 82-											
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	10	16	22	28	34
Moyenne des 7-jours température maximale ^(a) pour le dimensionnement, °C	46			52						58				64				70				76				82											
Température intermédiaire pour le dimensionnement, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13	31	28	25	22	19	16	34	31	28	25	22	19	37	34	31	28	25	40	37	34	31	28
Température minimale ^(a) pour le dimensionnement, °C	-34	-40	-46	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-46	-16	-22	-28	-34	-40	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-16	-22	-28	-34	-40	-10	-16	-22	-28	-34
Original Bitume												Original Bitume																									
Température du point d'enflammer, ASTM D92: Minimum, °C	230												230																								
Viscosité, ASTM D4402: ^(b) Maximum, 3.00 Pa·s, Température d'essai °C	135												135																								
Cisaillement annulaire: ^(c) G*/sinδ, @ 1.6 Hz Minimum, 1.00 kPa Température d'essai, °C	46			52						58				64				70				76				82											
Après RTFOT, ASTM D 2872												Après RTFOT, ASTM D 2872																									
Perte maximale de masse: pour-cent	1.00												1.00																								
Cisaillement annulaire: ^(c) G*/sinδ, @ 1.6 Hz Minimum, 2.20 kPa Température d'essai, °C	46			52						58				64				70				76				82											
Après RTFOT et PAV (Vieillessement à Pression)												Après RTFOT et PAV (Vieillessement à Pression)																									
Température pour PAV °C ^(d)	90			90						100				100				100(110)				100(110)				100(110)											
Cisaillement annulaire: ^(c) G*/sinδ, @ 1.6 Hz Maximum, 5.00 MPa Température d'essai, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13	31	28	25	22	19	16	34	31	28	25	22	19	37	34	31	28	25	40	37	34	31	28
Module de rigidité @ 60s: ^(e) S, Maximum, 300 MPa m-value, 0.300 Température d'essai, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	0	-6	-12	-18	-24
Allongement à la rupture: ^(f) Minimum, 1.00%, @ 1.0mm/min, Température d'essai, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	0	-6	-12	-18	-24

Les spécifications des liants utilisent des tests sur des liants non vieillis, vieillis à court terme et à long terme. Elles visent à lutter contre :

- l'orniérage,
- la fissuration par fatigue due au trafic,
- la fissuration thermique.

2.9.1.1. Spécifications relatives à l'orniérage

Les essais sont pratiqués sur le rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR) à la température maximum, T_{max} , à la fois sur le liant neuf et sur le liant vieilli après RTFOT. Le critère retenu pour fixer la spécification est l'inverse de la partie imaginaire (représentant la dissipation) de la complaisance complexe $1/J''$.

sachant que $1/J'' = 1/(J^* \sin \delta)$ et que $J^* = 1/G^*$, l'expression finale du critère retenu est : $G^*/\sin \delta$.

Deux limites minimales sont fixées à travers ce critère suivant que l'essai est pratiqué sur le liant neuf ou sur le liant vieilli après RTFOT pour assurer une résistance adaptée à la déformation permanente immédiatement après la construction de la chaussée.

- sur liant neuf, on devra avoir : $G^*/\sin \delta > 1$ kPa
- sur liant vieilli après RTFOT : $G^*/\sin \delta > 2.2$ kPa

2.9.1.2. Spécifications relatives à la fatigue

Les essais sont aussi pratiqués sur le DSR, qui permet d'obtenir, par mesure de la contrainte et de la déformation, le module complexe G^* et l'angle de phase δ , sur une plage de température allant des températures maximales aux températures intermédiaires. L'essai est pratiqué à une pulsation de 10 rad/s ce qui est représentatif d'un trafic de vitesse d'environ 100 km/h mais à température intermédiaire qui correspond à la moyenne des températures haute et basse augmentée de 4 °C)

La mesure est réalisée sur le liant vieilli après RTFOT et PAV. Le critère retenu est la partie imaginaire du module complexe : $G'' = G^* \sin \delta$, qui est lié à la dissipation d'énergie au cours de l'application d'une charge sinusoïdale.

Vouloir limiter les risques à la fissuration par fatigue revient à limiter cette valeur en fixant une valeur maximale telle que, après RTFOT et PAV pour prévenir le risque de fissuration par fatigue causée par un liant excessivement rigide.

$$G^* \sin \delta < 5 \text{ MPa}$$

2.9.1.3. Spécifications relatives à la fissuration thermique

Les essais sont pratiqués sur le liant vieilli après RTFOT et PAV à $T_{\min} + 10$ °C sur le BBR (Bending Beam Rheometer) qui mesure les caractéristiques de la rigidité du liant à basse température. Une rigidité maximale et une pente minimale de la déformation de fluage sont spécifiées pour prévenir une rigidité trop importante à basse température. Les spécifications sont :

- la valeur de la rigidité S du liant après RTFOT et PAV ne doit dépasser 300 MPa à la température basse augmenté de 10 °C après 60s de chargement ;
- la valeur de la pente m de la relation entre le logarithme de la rigidité et le logarithme du temps de chargement du liant après RTFOT et PAV doit dépasser 0.3 à la température basse augmenté de 10 °C après 60s de chargement ;

Si le liant testé présente un module supérieur à 300 MPa, mais inférieur à 600 MPa (tout en ayant une valeur de m répondant aux spécifications) ; il est nécessaire de vérifier à l'essai de traction direct (DTT) que la valeur de l'allongement à la rupture est supérieure à 1%.

Dans les spécifications SHRP on constate que :

- Les classes de bitumes sont équidistantes de 6 °C
- L'intervalle de TBA à l'intérieur d'une classe est de 6 °C
- L'augmentation minimale autorisée de la TBA lors de l'essai RTFOT, est de 6 °C pour le bitume le moins rigide du grade, alors qu'il est admis 2 °C pour tout bitume 35/50 et 50/70,
- La valeur maximale est acceptable pour un bitume vieilli.

2.9.2. Spécifications algériennes des bitumes

Tenant compte du climat algérien, du procédé de fabrication du bitume et de certains critères de performances des chaussées liées à l'orniérage, à la fatigue et à la fissuration à basse température, l'Organisme de Contrôle des Travaux publics "CTTP", après des études spécifiques in-situ et en laboratoire, recommande depuis 2004 de nouvelles limites de spécifications des bitumes. Ces limites de spécifications sont données selon deux groupes de bitumes à savoir, ceux fabriqués par soufflage [$1 < I_p < 3,5$] ainsi que par distillation directe [$-1 \leq I_p \leq +1$]. La différence entre ces spécifications pour les deux types de bitumes réside dans la limite de la température bille et anneau comme le montre le tableau 2.2 :

Tableau 2.2. Caractéristiques des bitumes selon les spécifications du CTTP.

Caractéristiques	Normes	Liants			
		20/30	40/50	60/70	80/100
Pénétrabilité à 25°C (1/10 mm)	NF T66-004	20 à 30	40 à 50	60 à 70	80 à 100
Température Bille et Anneau (°C)	NF T66-004	57 à 62	52 à 57	47 à 52	41 à 47
Température Bille et Anneau (°C) pour bitume soufflé	NF T66-004	62 à 68	57 à 61	52 à 56	46 à 51
Ductilité à 25°C (cm)	NF T66-006	≥ 25	≥ 60	≥ 80	≥ 80
Différence de TBA après RTFOT (ΔTBA) (°C)	ASTM D 2872-85	≤ 8	≤ 9	≤ 9	≤ 9
Perte de masse au chauffage (%)	ASTM D 2872-85	-	< 1	< 1	< 2
Point d'éclair (°C)	NF T60-118	≥ 250	≥ 230	≥ 230	≥ 230
Densité à 25°C	NF T66-007	1 à 1.1	1 à 1.1	1 à 1.1	0.07 à 1

Le réseau routier algérien subit d'importantes déformations de type fissuration et orniérage. Les spécifications concernant les bitumes et enrobés préconisés par le CTTP en 2004 ne permettent pas d'éviter ces déformations.

En effet, les spécifications actuelles se contentent de mesurer la consistance à 25°C et de vérifier que cette consistance évolue correctement vers les hautes températures. A partir de ces deux points, l'ensemble du comportement rhéologique du bitume est considéré comme cerné. Mais ces grandeurs utilisées ne présentent qu'indirectement et incomplètement les caractéristiques mécaniques du matériau liant.

Aussi une telle approche, valable pour comparer les bitumes purs, atteint ses limites lorsque les bitumes sont modifiés, car leur comportement rhéologique est alors fortement modifié, et ces deux points de mesure deviennent insuffisants pour prédire l'ensemble du comportement.

2.9.3. Comparaison entre les spécifications SHRP et CTTP

L'analyse des spécifications américaines proposés par le SHRP et les spécifications algérienne proposé par le CTTP montre qu'elles sont très différentes car :

Les spécifications américaines sont essentiellement basées sur le module complexe déterminé sous sollicitation sinusoïdales ou à partir de la fonction fluage. Elles prennent en compte l'évolution in situ en la simulant par le PAV ;

Les spécifications algériennes reposent principalement sur la température de ramollissement Bille et Anneau.

Néanmoins, les deux systèmes de spécification tendent à mieux définir le liant de base et à se prémunir contre diverses formes de déformations.

Chapitre 3

Les bitumes polymères

3.1. Introduction

Les liants modifiés sont des liants bitumineux dont les propriétés ont été modifiées par l'emploi d'un agent chimique qui, introduit dans le bitume de base, en modifie la structure chimique et/ou les propriétés physiques et mécaniques.

Le bitume pur lorsque son grade est bien choisi pour le produit bitumineux concerné (enrobé ou enduit) et dans une application donnée répond dans une grande majorité de cas à l'objectif qui est de garantir les propriétés d'adhésivité et les propriétés mécaniques souhaitées. Cependant, les conditions de trafic devenues de plus en plus agressives, alliées à des impératifs d'économie fixent certaines limites d'emploi des bitumes purs.

Dans ces conditions, une solution est de chercher à améliorer certaines caractéristiques du liant pour accroître les performances des produits bitumineux élaborés.

Les recherches d'amélioration des propriétés des bitumes par modification de sa structure ou par l'ajout d'additif sont anciennes. Mais c'est à une trentaine d'années que l'on peut faire remonter l'essor véritable de recherches, selon diverses directions, de produits et procédés permettant de modifier les caractéristiques et propriétés des bitumes à usage routier.

Vers la fin des années 50, aux Etats-Unis, on relève la réalisation des bitumes modifiés par des caoutchoucs incorporés sous forme de latex.

Des opérations du même genre furent effectuées en Europe ; des expérimentations eurent ainsi lieu en France en 1966. Mais ces applications, souvent réalisées à titre d'essai (planches expérimentales), furent généralement considérées comme insuffisamment au point, onéreuses et non indispensables malgré l'essor important des travaux publics durant la décennie 60. Les travaux de construction routière furent réalisés à cette époque avec des bitumes purs.

Le développement significatif des liants modifiés ou comportant des additifs avec des processus industrialisés et maîtrisés remonte dans les années 70 en Europe et particulièrement en Allemagne, en France et en Italie où des applications d'enrobés au bitume polymère ou des revêtements bitumineux à base de produits synthétiques introduits au niveau du malaxeur voient le jour [59].

Les recherches conduites par les laboratoires pétroliers et certains organismes comme le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées permirent alors la mise au point de bitumes modifiés adaptés aux applications routières avec de nouveaux polymères, les élastomères thermoplastiques.

L'augmentation de l'agressivité du trafic routier et d'autre part les crises pétrolières de 1973 puis de 1979 ont constitué des facteurs essentiels du développement des liants modifiés. En effet, la recherche d'économies sur les travaux de construction a conduit à rechercher des solutions innovantes en particulier dans le domaine de l'entretien des couches de roulement avec des revêtements d'épaisseur réduite (inférieure à 5 cm) et de plus grande durabilité.

Ces bitumes sont souvent désignés par l'acronyme BmP pour « Bitume modifié par des Polymères » ce qui donne, en anglais, PmB pour « *Polymer modified Bitumen* »

Avant cela, il est bon de préciser que différents modes de préparation des Bitumes Modifiés par des Polymères (BmP) existent. Ainsi, le polymère peut être ajouté directement au bitume, pour obtenir un BmP qui peut ensuite être utilisé pratiquement comme le serait un bitume « pur ». En parallèle, certains additifs, et notamment nombre de polyoléfinés, sont plutôt ajoutés en centrale d'enrobage, au même moment que les granulats.

Les objectifs recherchés par l'amélioration du liant dépendent bien entendu des domaines d'application et des techniques (enduits superficiels, tapis minces, enrobés drainants, couches de roulement pour routes à trafic intense, couche d'assise pour routes à trafic intense, membranes anti-fissures, chapes d'étanchéité d'ouvrages d'art, etc.).

3.2. Domaines d'emplois des bitumes modifiés

Les bitumes modifiés par des polymères sont essentiellement employés en couche de roulement pour assurer la sécurité et le confort des usagers et des riverains en augmentant la résistance à l'arrachement, la tenue à l'eau, en favorisant la cohésion et en réduisant l'orniérage et assurant la durabilité sous trafic élevé des caractéristiques de surface. Ceci a permis le développement d'enrobés bien adaptés aux besoins (enduits superficiels, tapis minces, enrobés ouverts et drainants, couches de roulement pour routes à trafic intense, membranes anti fissures, chapes d'étanchéité d'ouvrages d'art, etc.)

- Dans le cas des tapis d'enrobés minces, ultra-minces ou très minces (2 à 3 cm), l'objectif recherché est d'obtenir une épaisseur relativement importante du film du liant autour des gravillons afin d'assurer la durabilité de ces enrobés discontinus plus exposés aux actions de l'environnement et du trafic que les enrobés traditionnels plus fermés, tout en recherchant la suppression du phénomène de ressuage.

- Dans le cas des enrobés ouverts, drainants essentiellement, les objectifs visés sont l'amélioration de la cohésivité (permettant une meilleure tenue à la désagrégation) et de l'adhésivité aux granulats (pour diminuer les risques de désenrobage à l'eau).
- Pour les enrobés épais de 5 cm et plus, la préoccupation principale est la résistance à l'orniérage qui peut être traité par l'emploi des liants modifiés.
- Dans le cas des couches d'assise de chaussée, l'objectif peut être l'augmentation de la résistance à la fatigue de l'enrobé sous chargement répétés du trafic et l'apport d'une certaine flexibilité.
- Les liants modifiés par des polymères peuvent répondre à l'ensemble de ces objectifs, c'est –à-dire à la fois sur le plan des propriétés mécaniques à l'intérieur d'un intervalle de plasticité élargi et grâce à une réduction de la susceptibilité thermique.

3.3. Objectifs de la modification des bitumes

Pour améliorer le comportement des bitumes aux températures de service, des mélanges complexes de bitume et de polymère, ont été réalisés. Les performances de ces liants dits "modifiés" sont également meilleures aux basses températures où ces derniers gardent en grande partie leur élasticité.

Les modifications apportées visent à améliorer plusieurs caractéristiques des bitumes et ainsi s'approcher, le plus possible, du liant "idéal" qui devrait avoir :

- une cohésivité et une adhésivité améliorées
- une susceptibilité thermique très faible dans toute la plage des températures d'utilisation, soit de - 20°C à +60°C,
- une faible viscosité aux températures de malaxage, de mise en œuvre et de compactage des bétons bitumineux,
- une résistance élevée à la déformation permanente, à la rupture et à la fatigue
- une stabilité dans le temps et une résistance au vieillissement.

Il faut bien avouer que l'utilisation effective des bitumes modifiés dans la construction et l'entretien des routes n'est, au niveau mondial, qu'un pâle reflet de la place importante qu'ils tiennent dans la littérature technique.

3.4. Essais pour la caractérisation des bitumes modifiés

La plupart des essais et techniques d'études utilisés pour les bitumes purs peuvent être employés pour la caractérisation des liants modifiés. Il est cependant nécessaire, dans certains cas, d'adapter certains aspects des modes opératoires.

Les principales méthodes les plus appropriées à l'étude des bitumes modifiés par des polymères sont :

- les méthodes d'analyse physico-chimique ;
- les indicateurs traditionnels de caractérisation des liants bitumineux en se limitant aux
- aspects spécifiques aux liants modifiés et bitumes spéciaux ;
- les méthodes d'essais spécifiques aux liants modifiés ;
- les essais rhéologiques et les essais mécaniques pour caractériser la rupture.

3.4.1. Les méthodes d'analyse physico-chimique

L'analyse des bitumes modifiés avec des polymères peut être effectuée avec les mêmes outils analytiques que pour les bitumes purs : méthodes spectrométriques et chromatographiques, analyse calorimétrique différentielle...

Cependant, l'utilisation de ces méthodes et l'exploitation qui est faite des résultats diffèrent en général par les objectifs visés.

La Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée pour détecter et analyser les bandes d'oxydation chimique des bitumes. Avec des bitumes modifiés par des polymères, on l'applique à l'identification et au dosage des polymères ajoutés au bitume (Figure 3.1).

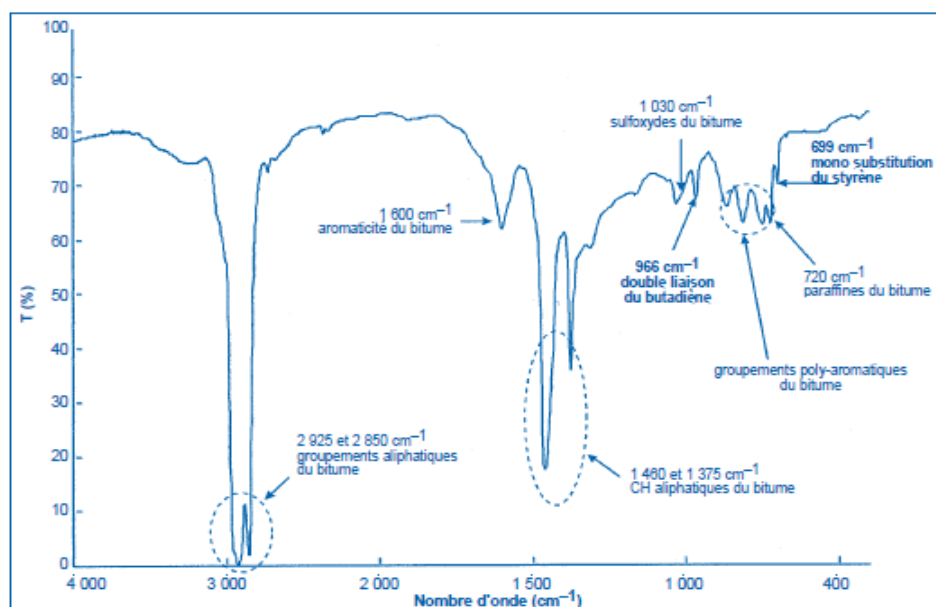


Figure 3.1. Spectre infrarouge d'un bitume modifié par un polymère SBS [60]

La figure 3.2 représente le chromatogramme d'un bitume modifié par un polymère à l'aide de la technique de chromatographie d'exclusion sur gel d'alumine (GPC) [60] qui permet d'isoler la fraction polymère et de procéder ensuite à son identification précise par spectroscopie infrarouge.

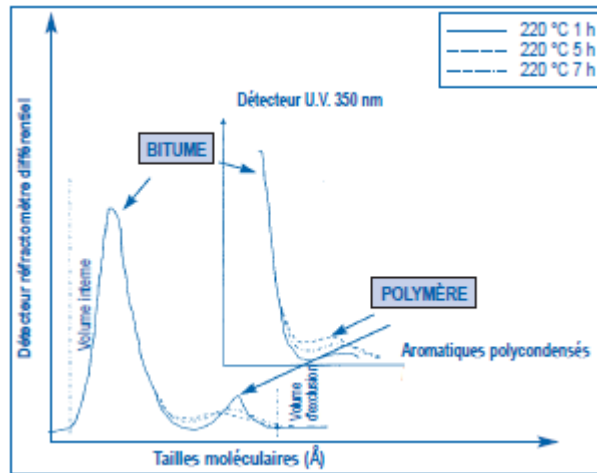


Figure 3.2. Chromatogrammes d'un bitume modifié par un polymère montrant la dégradation du polymère à haute température.

La technique de séparation en groupes génériques [61] fractionnement sur colonne d'alumine ou chromatographie sur baguette de silice (méthode Iatroscan), très utilisée pour la caractérisation des bitumes purs (Figure 3.3), présente moins d'intérêt en pratique pour l'étude du bitume une fois modifié par des polymères. L'essai peut être réalisé pour déterminer avec quelles fractions le polymère réagit. A signaler qu'en général le polymère précipite totalement avec les asphaltènes dans le n-heptane.

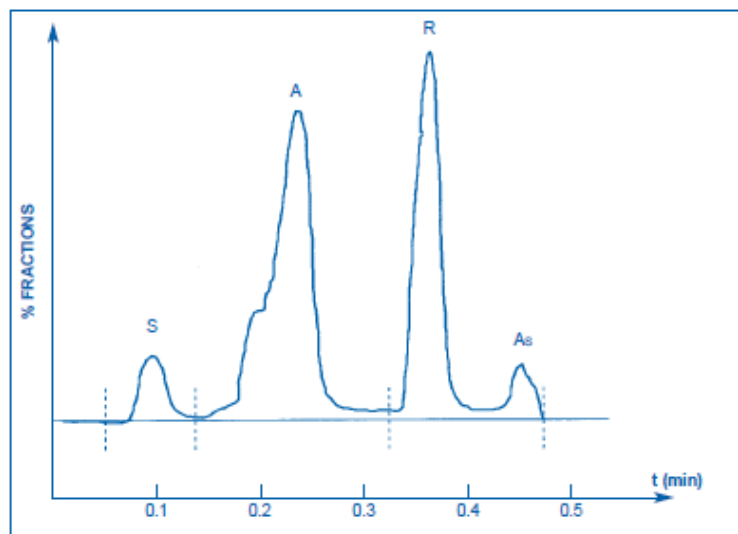


Figure 3.3. Séparation en groupes génériques par chromatographie IATROSCAN en fonction du temps d'élution (As = Asphaltènes, R = Résines, A = Aromatiques et S = Saturés)

3.4.2. Indicateurs traditionnels pour la caractérisation des liants bitumineux

La détermination de la pénétrabilité à 25 °C ne pose pas en général de problème pour la plupart des mélanges à base de SBS et EVA. Pour ces cas, la répétabilité de cet essai est comparable avec celle obtenue avec des bitumes purs.

Les résultats de l'essai de la détermination de la température de ramollissement bille et anneau cet essai peuvent être perturbés dans les cas d'instabilité du bitume modifié. Si cet essai peut conserver un intérêt pour un contrôle de conformité, avec les bitumes-polymères, la température de ramollissement bille-et-anneau (TBA) n'est plus un critère pertinent pour juger du comportement à température élevée des mélanges bitumineux.

Comme pour les bitumes purs, l'indice de pénétrabilité calculé à partir de la détermination de la mesure de la pénétration à cinq températures (I.P. LCPC) semble bien définir la susceptibilité thermique des liants modifiés autour des températures moyennes de service. Les relations entre log (péné.) et température peuvent ne plus être linéaires pour de forts niveaux de modification.

L'essai du Point de fragilité Fraass dont la reproductibilité est déjà médiocre pour les bitumes purs, est encore plus délicat à réaliser avec des liants modifiés car le paramètre réchauffage du liant pour confectionner la lame soumise à essai est mal contrôlé. Le plus souvent on ne constate qu'une faible différence entre les points de Fraass des liants modifiés et ceux de leur bitume de base.

3.4.3. Les méthodes d'essais spécifiques aux liants modifiés

Il existe également deux méthodes d'étude spécifiques aux bitumes modifiés couramment utilisées :

- les techniques d'observation microscopique pour connaître l'état de dispersion de la phase polymère dans le bitume ou l'émulsion ;
- l'essai de stabilité au stockage qui fournit des indications utiles pour les précautions à prendre lors du stockage et du transport des bitumes modifiés.

La figure 3.4 représente une observation au microscope à fluorescence d'un BMP-SBS et d'un BMP-EVA. Cette technique est basée sur le principe que les polymères, gonflés par certains composants du bitume auquel ils sont ajoutés, sont fluorescents lorsqu'ils sont éclairés par une lumière ultraviolette. Ils réémettent une lumière jaune-vert alors que la phase bitume restante apparaît noire.

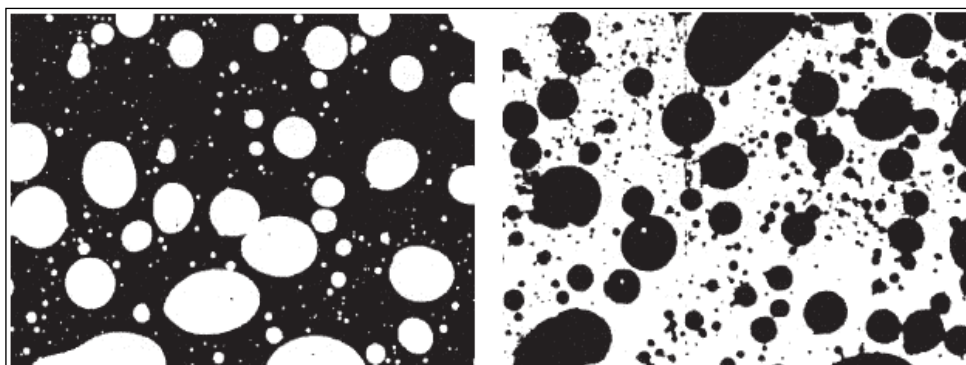


Figure 3.4. Observation de la microstructure d'un bitume modifié par un polymère en microscopie de fluorescence (plage observée : 0.5x0.7 mm) [62].
Gauche : bitume modifié par 5% de SBS – Droite : bitume modifié par 7% d'EVA.

3.5. Les polymères utilisés pour la modification des bitumes

Les polymères constituent la famille d'agents modifiants chimiques la plus utilisée pour la modification des bitumes. Ils se présentent sous la forme de macromolécules caractérisées par la répétition, un très grand nombre de fois, du même groupe d'atomes, motif constitutif formé d'un ou de plusieurs monomères.

Pour qu'un polymère soit efficace, il faut qu'il soit compatible avec la matrice bitumineuse. Le

Polymère doit améliorer la résistance du bitume à des températures élevées sans pour autant le rendre trop visqueux à la température de malaxage ou bien trop rigide à des températures basses. Si ce bitume est appelé à être utilisé dans le pavage des routes, il doit être capable de se malaxer dans des équipements conventionnels. Dans tous les cas, le bitume doit être disponible, moins coûteux et stable pendant le stockage et l'application. Les problèmes majeurs que posent les bitumes modifiés avec des polymères résident dans la mauvaise solubilité de certains polymères dans la matrice bitumineuse qui peut conduire à la séparation de phases.

Le choix de polymères pour modifier les bitumes est restreint à quelques familles chimiques, essentiellement les élastomères et les plastomères :

- Les plastomères qui se distinguent, aux températures d'usage, par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience.
- Pour les élastomères, la déformation élastique s'accompagne d'une déformation permanente qui peut être relativement importante. Il convient toutefois de noter qu'entre ces deux situations on observe une gamme de matériaux dont le caractère élastomère ou plastique est gradué suivant la proportion des phases souple et rigide présentes dans la matrice du polymère.

La modification du bitume peut être obtenue avec d'autres agents modifiants que les polymères de synthèse, il s'agit notamment de la poudrette de caoutchouc et des latex.

3.5.1. Les élastomères

La modification des bitumes par des élastomères conduit à des liants appelés bitumes élastomères. Généralement, le bitume élastomère est obtenu par simple mélange physique [63, 64 65], mais il peut être également réticulé [66]. Tant pour les mélanges physiques que pour les réticulés, différents types d'homopolymères ou de copolymères peuvent être employés. Les plus courants dans le domaine routier appartiennent aux familles des copolymères styrène-butadiène.

Ce sont des composés naturels ou synthétiques présentant l'élasticité du caoutchouc à la température ambiante. Ils résistent bien à l'influence des produits tels que les huiles, les essences et sont insensibles à l'eau. Ils résistent également bien à l'oxygène et au rayonnement solaire; donc au vieillissement naturel.

Les plus courants dans le domaine routier appartiennent aux familles des copolymères styrène-butadiène. Il s'agit :

- des copolymères Styrène-isopropène-styrène (SIS)
- des copolymères Styrène-Butadiène (SB)
- des copolymères Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène (SEBS)
- des copolymères Styrène-Butadiène-Styrène (SBS)

Les polymères SBS sont les plus utilisés comme agent modifiant dans les bitumes. Au fur et à mesure que la température s'élève, les SBS se comportent comme des corps plastiques. Lors du refroidissement, le comportement est à nouveau élastique; le phénomène est donc parfaitement réversible. Ils ont l'avantage de se comporter comme des thermoplastiques aux températures de mise en œuvre et comme un caoutchouc vulcanisé. Toutefois leur inconvénient réside sur leur coût onéreux.

Dans le cas des copolymères triblocs styrène-(éthylène-co-butylène)-styrène (SEBS), qui sont obtenus par simple hydrogénation de SBS, ils offrent au bitume modifié des performances similaires à celles de SBS. De plus, les SBS, comme tous les caoutchoucs insaturés, est sujette au vieillissement, ce qui limite la possibilité de recycler la chaussée en fin de vie. Cependant, la saturation de la double liaison rend le SEBS plus rigide que le SBS. En conséquence, il s'est avéré que le bitume modifié par le SEBS donne de meilleurs résultats dans l'amélioration de la résistance à l'orniérage que le SBS, mais moins efficace dans l'amélioration des propriétés de fatigue à des températures intermédiaires [67].

Becker et al. [68] ont constaté que les BmP à base de SEBS préparés par l'utilisation d'un bitume de faible grade sont plus stables que ceux correspondants au bitume préparé avec le SBS. Lorsqu'il est utilisé dans la modification du bitume, le SEBS est beaucoup plus résistant à la dégradation thermique par rapport au SBS [69].

3.5.2. Les plastomères

Les polymères plastomères s'associent avec le bitume à la température ambiante en augmentant sa viscosité. Cependant, ils ne confèrent pas, d'une manière significative, de déformation élastique au bitume par contre ils peuvent se séparer pendant le chauffage. Plus le polymère est finement dispersé en gardant sa structure spéciale, plus le mélange est stable. Les plastomères sont caractérisés par le ramollissement durant le chauffage et par le durcissement durant le refroidissement.

Dans le domaine routier on rencontre essentiellement des copolymères d'éthylène :

- EVA (copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle),
- EMA (copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle)
- EBA (copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle).

Les copolymères d'éthylène sont souvent qualifiés de "semi-cristallins". En effet les séquences polyéthylène sont susceptibles de co-cristalliser pour former des domaines qui constitueront en quelque sorte des "nœuds" de réticulation conduisant à une vulcanisation physique du matériau. La cristallinité est directement liée à la teneur en comonomère.

Les copolymères d'EVA sont largement utilisés dans ce domaine. Ce sont des matériaux thermoplastiques avec une structure statistique dont les propriétés sont contrôlées par le poids moléculaire d'EVA et la teneur en vinyle acétate dans le copolymère [70, 71]. Les groupements de vinyle acétate rompent l'arrangement des paquets serrés des segments de polyéthylène pour former des régions non-cristallines et amorphes. Les résultats obtenus par Bonnot et Pérez [72] montrent que l'addition d'EVA améliore la résistance à la déformation du bitume et augmente sa cohésivité. Le bitume devient plus flexible à froid et moins fluide à chaud [73].

3.6. Mécanisme de la modification

Différentes procédures ont été développées pour produire les bitume-polymères. Les principaux facteurs influençant le taux de dispersion des polymères dans la matrice bitumineuse sont les dimensions des particules de polymère, la température et le cisaillement appliqué aux mélanges.

La température de mélange est généralement comprise entre 150°C et 200°C ou plus. La durée de mélange varie de quelques minutes à quelques heures. La durée optimale de mélange est atteinte quand les propriétés désirées du bitume-polymère, telles que le point de ramollissement, la pénétration et la viscosité deviennent constantes. Les BmP ne sont pas produits dans les raffineries à l'aide de moyens spéciaux, mais par des compagnies spécialisées dans la construction des routes.

Dans ce cas des mélange physique du bitume avec les polymères, la modification du bitume s'opère par mise en contact du bitume et du polymère à une température supérieure à la température de fusion du polymère avec un malaxage approprié pour provoquer un mélange intime des différentes phases. Pour comprendre les interactions entre le bitume et les polymères, il faut considérer :

- la nature du bitume,
- le caractère hétérophasique de ces polymères.

Les bitumes sont des mélanges complexes d'hydrocarbures possédant des compositions chimiques et des poids moléculaires variés. La structure des bitumes communément admise est celle d'une suspension colloïdale où la phase dispersée, les asphaltènes, est recouverte d'une couche de résines polaires formant des "micelles" immergées dans une phase continue malténique. Cette dernière est elle-même constituée d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques et saturés.

Les mélanges de bitume et d'élastomères du type styrène-butadiène-styrène (SBS) ou de plastomères de type éthyle-vinyle-acétate (EVA) sont à l'échelle de la microstructure, des systèmes à deux phases qui sont composées (Figure 3.5), [74] :

- d'une phase riche en polymère qui contient le polymère et une partie des maltènes du bitume absorbée par le polymère ;

- d'une phase riche en asphaltènes contenant tous les constituants du bitume qui n'ont pas été absorbés par le polymère, en particulier les asphaltènes.

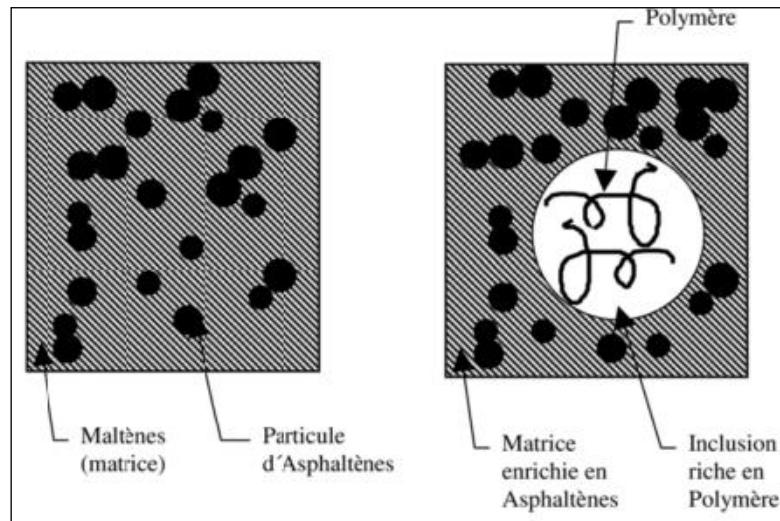


Figure 3.5. Effet de la modification polymère sur la structure colloïdale du bitume : bitume original (gauche) et BmP correspondant avec augmentation de la teneur en asphaltènes de la matrice (droit), [74].

Dans le cas où la phase dispersée de la Figure 2.1 devient la phase continue peut être traité de manière similaire, même si de tels BmP ne sont obtenus qu'avec des teneurs en polymères généralement supérieures à 7 % massique, ce qui rend leur coût prohibitif vis-à-vis d'une application routière classique, mais permet d'obtenir d'excellents produits d'étanchéité.

Concernant le volume des deux phases : les polymères tels que SBS et EVA peuvent absorber des constituants du bitume jusqu'à environ 9 fois leur volume, mais cette capacité d'absorption décroît avec l'augmentation de la concentration.

La modification des propriétés des bitumes par addition de polymère est souvent expliquée par le gonflement du polymère par les huiles du bitume. En conséquence du gonflement du polymère, la quantité de phase dispersée est de l'ordre de 4 à 10 fois supérieure à celle de polymère introduit. Aussi, le polymère mobilise une quantité importante d'aromatiques, provoquant la concentration des asphaltènes en phase continue.

3.7. Compatibilité Bitume-Polymère

Qualifier d'incompatible un bitume qui ne conduirait pas à un mélange à une seule phase impliquerait trop rapidement que ces bitumes ne sont pas adaptés pour être modifiés par des polymères. L'appréciation de compatibilité est pour partie attachée aux performances du produit, mais principalement à des problèmes pratiques.

La compatibilité bitume-polymère est un facteur essentiel régissant les propriétés d'un BmP. Elle s'exprime directement par le taux de gonflement du polymère et dépend à la fois du bitume utilisé et du polymère choisi.

Comme précisé en introduction, le choix de polymères pour modifier les bitumes est restreint à quelques familles chimiques, essentiellement les plastomères et les élastomères [53]. Les problèmes majeurs qui se posent durant la préparation et l'utilisation des mélanges bitume polymères (BmP) sont la dispersion du polymère dans le bitume et la stabilité des mélanges obtenus.

Comme chaque bitume possède une composition chimique propre qui dépend de l'origine de son brut et dans une moindre mesure, du procédé de raffinage, composition qui est généralement insuffisamment définie pour prédire une compatibilité avec tel ou tel polymère, le meilleur moyen de tester la compatibilité d'un couple bitume-polymère demeure l'essai de laboratoire. Pourtant, certains chercheurs ont formalisé la notion de compatibilité bitume-polymère selon des principes généraux qui permettent d'anticiper grossièrement l'aptitude d'un bitume à former de bons BmP [75,76] :

- Une forte teneur en asphaltènes diminue la compatibilité bitume-polymère
- L'aromaticité des maltènes doit se situer dans une gamme optimale pour garantir une bonne compatibilité.

Des bitumes plus compatibles nécessitent en général moins de polymère pour établir une phase polymère continue. Cette quantité dépend des interactions entre le polymère et le bitume, le polymère pouvant absorber plusieurs fois son volume en composants du bitume.

De manière beaucoup plus pragmatique, Bonemazzi et collaborateurs ont proposé d'utiliser un essai d'absorption d'huile aromatique pour anticiper le gonflement de polymères par le bitume [77]. Aussi, le taux de gonflement du polymère dans le bitume, exprimé comme le volume de phase riche en polymère obtenue pour un volume de polymère introduit, reste le meilleur moyen de quantifier la compatibilité.

Par ailleurs, le bitume qui convient pour le mélange avec du SBS devrait avoir une haute teneur en aromatiques et une faible concentration en asphaltènes. Les tests menés sur des mélanges obtenus avec des fractions de bitume ont montré une incompatibilité des polymères dans les asphaltènes, et une bonne dispersion dans les aromatiques et les résines [78]. La teneur en asphaltènes semble être le paramètre chimique le plus important pour les bitumes modifiés avec EVA [79].

Il existe une relation complexe entre la composition chimique des bitumes routiers, leur structure colloïdale et leurs propriétés physiques et rhéologiques. Toute modification portée à la composition chimique de la matrice bitumineuse par un moyen physique ou chimique conduit automatiquement à la modification de sa structure [80]. Le mélange à chaud des bitumes et des polymères conduit à :

- Un mélange hétérogène; le polymère et le bitume sont incompatibles. Les phases se séparent et les performances d'un bitume routier ne sont pas atteintes.
- Un mélange homogène; parfaite compatibilité (cas rare). Dans ce cas, les huiles du bitume recouvrent totalement le polymère et anéantissent toutes les interactions intermoléculaires. Le liant est extrêmement stable, mais la modification de ses propriétés d'usage est très faible par rapport à celle du bitume initial. Seule sa viscosité est augmentée. Ceci n'est donc pas le résultat recherché.
- Un mélange micro-homogène constitué de deux phases distinctes finement imbriquées. C'est le cas de la compatibilité recherchée qui permet de confier au bitume des propriétés réellement modifiées. Dans un tel système, le polymère compatible gonfle en adsorbant une partie des fractions huileuses du bitume pour former une phase polymère distincte de la phase bitume résiduelle constituée des fractions lourdes du liant (le restant des huiles, les résines et les asphaltènes).

La compatibilité du mélange bitume/polymère peut aussi s'apprécier à partir d'essais rhéologiques qui montreront jusqu'à quel point la modification du bitume conduit à des propriétés rhéologiques améliorées.

Un autre problème est celui du vieillissement : pendant la fabrication, la mise en œuvre et dans la chaussée, le liant vieillit par effets thermiques et de réactions d'oxydation. Ces processus de vieillissement peuvent modifier la compatibilité bitume/polymère et conduire à des changements de morphologie de la phase. Le bitume a un rôle déterminant pour tous les aspects du vieillissement. Il peut protéger le polymère de sévères dégradations s'il réagit plus rapidement avec l'oxygène ambiant. Les réactions de greffage qui se produisent par vieillissement dépendent aussi de la nature du bitume.

3.8. Performances de la modification

Depuis que les polymères sont disponibles en grandes quantités, les chercheurs se sont efforcés de produire des matériaux ayant des propriétés supérieures en modifiant des matériaux bitumineux avec des polymères. Nombreux sont les facteurs déterminant les propriétés rhéologiques de ces systèmes et ils sont encore si peu connus qu'en beaucoup de cas l'empirisme prédomine dans la recherche de la formulation optimale. De plus, les systèmes susceptibles d'être étudiés et d'être appliqués ultérieurement en pratique sont très divers.

Grace au progrès réalisé dans la chimie des polymères on dispose aujourd'hui de bon nombre de polymères à propriétés élasto-thermoplastiques qui pourraient être mélangés au bitume afin de produire un liant de qualité supérieure.

A ce jour, il existe une bibliographie importante dans le monde décrivant les performances des bitumes modifiés par les polymères. Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques travaux de recherche effectués sur les caractéristiques rhéologiques et la morphologie des bitumes modifiés par les polymères SBS, SEBS et EVA.

G.D. Airey [81]. L'étude a portée sur trois bitumes (A, B et C) de différentes provenances modifiés par le polymère EVA à différentes teneurs. La morphologie, les propriétés thermiques et les caractéristiques rhéologiques des PmB-EVA ont été analysé en utilisant le microscope à fluorescence, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et le rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR). Les résultats montrent que la modification par le polymère EVA augmente la rigidité et l'élasticité du liant aux températures de service élevées et aux basses fréquences de chargement. Le degré de modification dépend du bitume de base, de la compatibilité bitume-polymère et de la teneur en polymère.

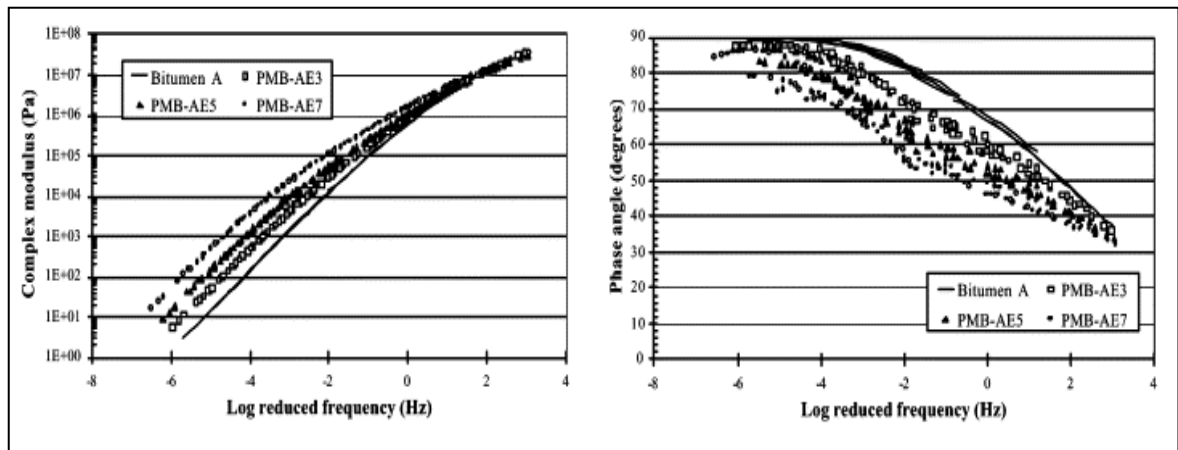


Figure 3.6. Courbes maitresses du module complexe et de l'angle de phase à 25°C des bitumes modifiés par l'EVA

G. Polacco et al [82] se sont intéressé à la modification des bitumes par l'addition du polymère SEBS à différentes teneurs. Différents bitumes polymères ont été préparés par addition du copolymère SEBS au bitume de base et ont été caractérisés d'un point de vue rhéologique.

Il à été trouvé que le mélange stable peut être obtenu si la teneur en polymère était maintenue en dessous de 4% en poids, tandis que pour une teneur en polymère élevée les matériaux tendent à se séparer en phase durant le stockage à haute température. En particulier, pour la teneur de 5%, qui est représente une concentration où les bitumes modifiés ont des propriétés essentielles et peuvent être considéré comme stable.

A faible teneur en polymère la modification par le SEBS affecte principalement l'amplitude des modules, mais ne change pas réellement le comportement viscoélastique. Contrairement, à forte teneur en polymère, une phase riche en polymère gonflé crée un réseau qui influence de manière significative la dépendance en fréquence (température) des propriétés viscoélastiques.

Cependant, dans ce cas le matériau devient instable et tend à donner une séparation de phase macroscopique s'il est stocké à haute température.

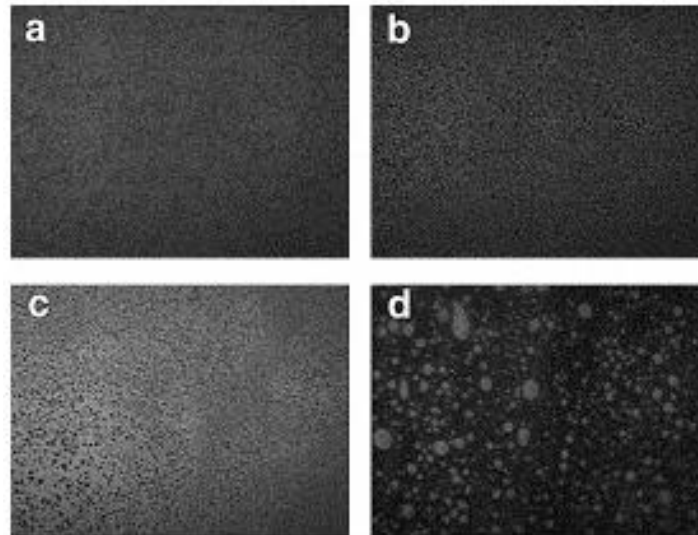


Figure 3.7. (a) SEBS3%, (b) SEBS5%, (c, d) SEBS 5% après le test de stabilité au stockage (haut, bas)

L'examen du diagramme de Black, montre que la courbe du BmP à 2 % en SEBS semble presque superposée à celle du bitume de base et une légère différence est appréciable pour les angles de phases situés entre 60° et 80°. La différence entre les courbes devient de plus en plus importante pour des teneurs en polymère élevées.

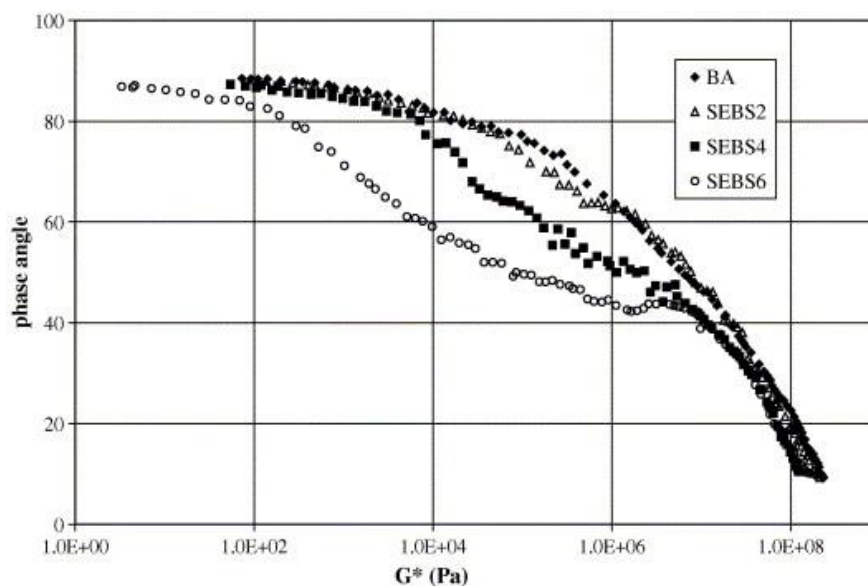


Figure 3.8. Diagramme de Black (température de référence = 0°C)

B. Sengoz et G. Isikyakar [83] ont étudiés les propriétés et la morphologie des bitumes modifiés par l'EVA et le SBS en utilisant les essais conventionnels empiriques et la méthode de la microscopie à fluorescence. Les résultats indiquent que les propriétés classiques et la morphologie des bitumes modifiés dépendent de la nature et de la teneur en polymère.

De plus, les résultats des essais conventionnels ont permis de quantifier la différence dans les propriétés des BmP-EVA et des BmP-SBS. Cependant les bitumes-SBS ont montrés un degré d'amélioration plus important que les bitumes-EVA avec une différence plus prononcée aux teneurs en polymères élevées.

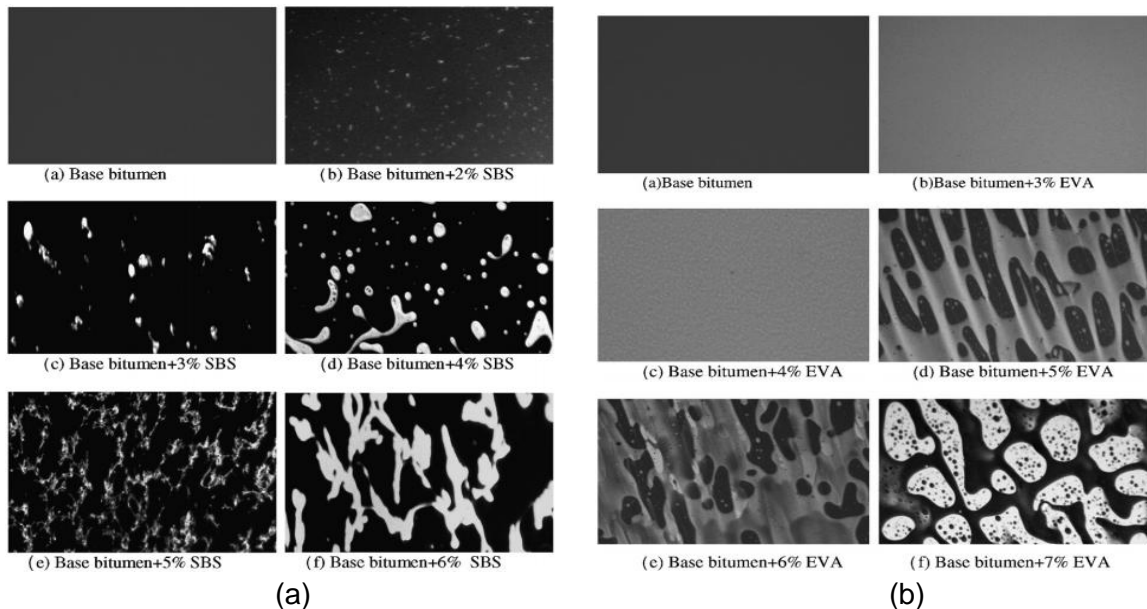


Figure 3.9. Microscopie à fluorescence des BmP-SBS (a) et des BmP-EVA (b).

La morphologie des bitumes modifiés est le résultat de l'effet mutuel du polymère et du bitume et elle est spécialement influencée par la nature du polymère et sa teneur. La microscopie à fluorescence des deux bitumes modifiés montre une phase continue riche en polymère pour les teneurs supérieures à 5% avec une phase de bitume dispersée tandis que pour les teneurs inférieures à 5% on observe une phase continue riche en bitume avec une phase de polymère dispersée.

G. Liu et al [84] ont examinés les propriétés de vieillissement des bitumes modifiés avec les polymères de styrène-butadiène- styrène (SBS) au laboratoire et sur le terrain. Le PmB-SBS d'origine avait été gardé pendant 23 ans au laboratoire et le liant vieilli sur terrain a été extrait de la chaussée après un temps de service de 22 ans. Le test de vieillissement a été réalisé pour simuler le vieillissement à court et long terme du liant d'origine dans le laboratoire. Le rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR) a été utilisé pour caractériser la viscosité et la réponse dynamique du liant d'origine et des liants âgés. La chromatographie à perméabilité de gel (CPG) a été adoptée pour analyser la distribution des masses moléculaires de tous les liants. Les résultats indiquent que :

- Le liant âgé de 22 ans extrait de la chaussée avait une viscosité plus élevée que le liant du laboratoire âgé de 9 jours,
- Le liant extrait de la chaussée a une réponse dynamique similaire avec le liant du laboratoire après un vieillissement simulé de 5 jours. En général, le vieillissement réel des bitumes est très complexe et difficilement imité par le vieillissement de laboratoire. Les deux paramètres rhéologiques et chimiques de bitume sont nécessaires pour élaborer la relation entre le vieillissement en laboratoire et sur le terrain.

Tableau 3.1. Nomenclature des échantillons

Binders	Code
Oriaine	V
Vieillessement à court terme	S
1 jour de vieillissement	L1
2 jours de vieillissement	L2
5 jours de vieillissement	L5
9 jours de vieillissement	L9
Vieillessement sur terrain	L field

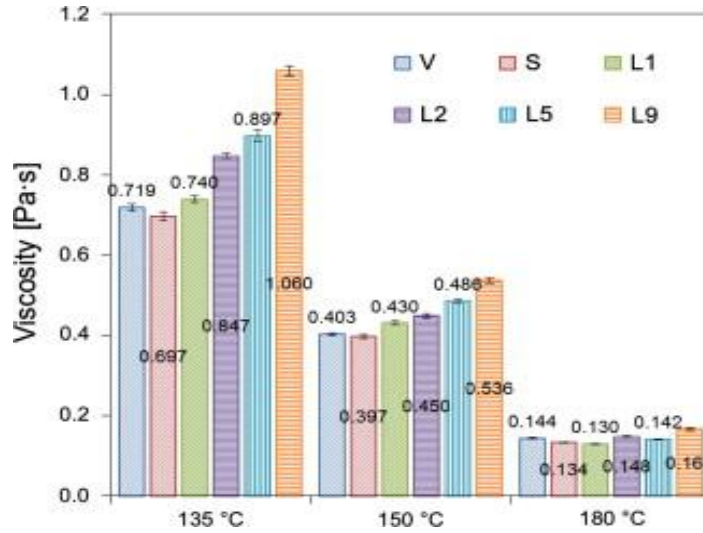


Figure 3.10. Viscosité des différents échantillons à trois températures.

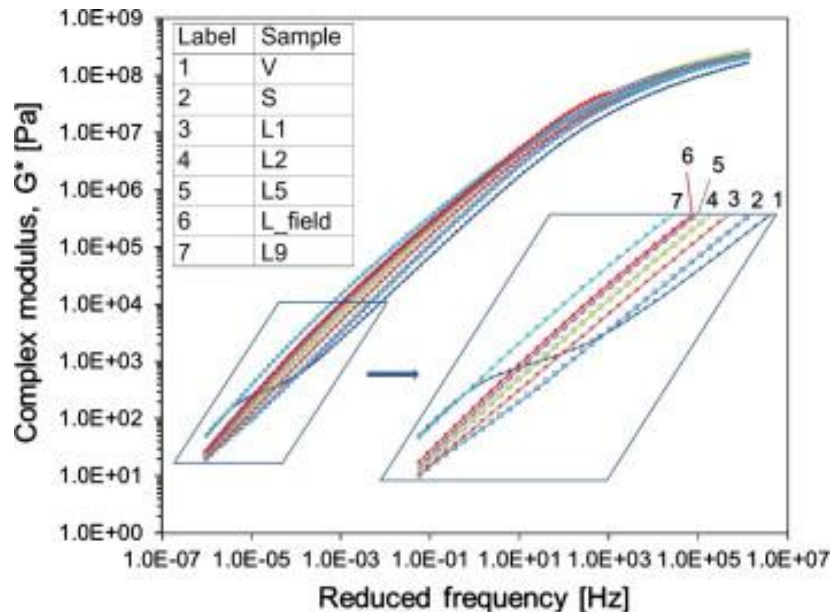


Figure 3.11. Courbes maitresses du module complexe des différents échantillons à la température de référence de 25°C.

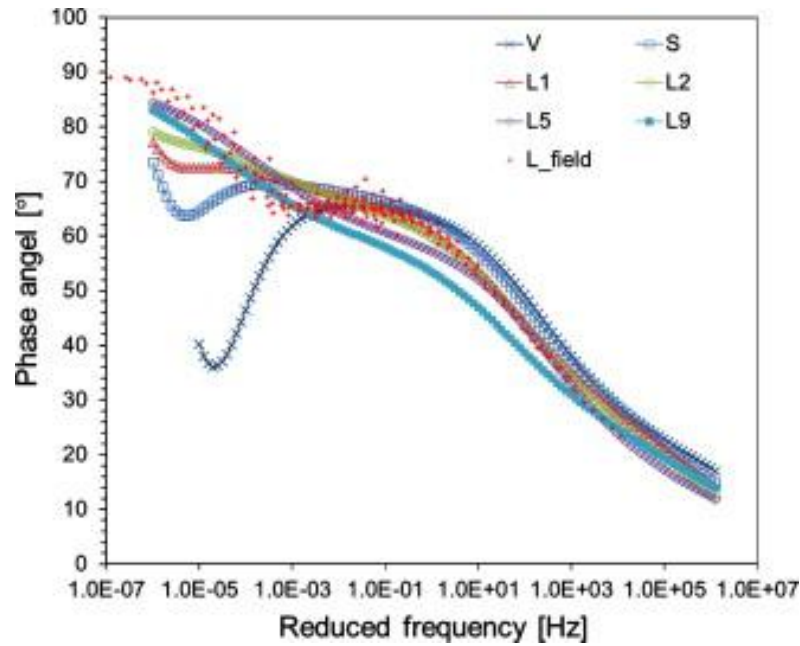
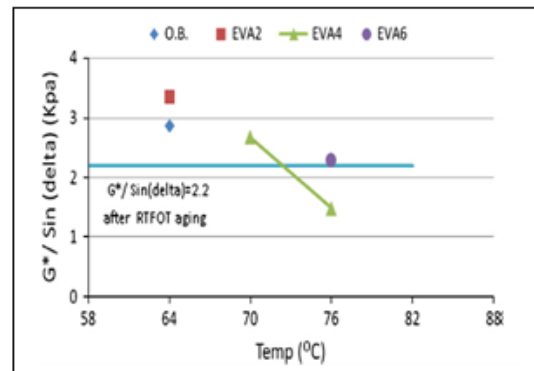
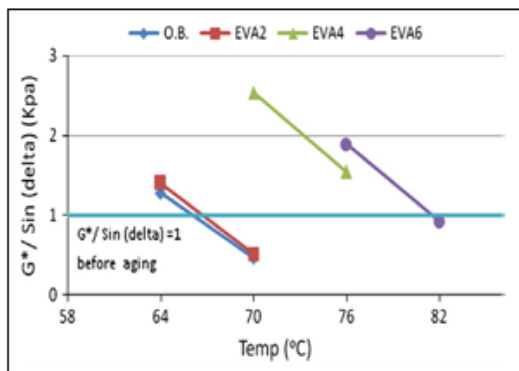


Figure 3.12. Courbes maitresses de l'angle de phase des différents échantillons à la température de référence de 25°C.

M. Ameri et al [85] ont examinés la conformité des bitumes modifiés avec l'EVA à différentes teneurs. L'examen des mélanges testés en conformité avec les spécifications SHRP indique :

- Les bitumes modifiés par l'EVA ont une meilleure résistance à l'orniérage et à la fissuration par fatigue que le bitume de base.
- L'effet de l'EVA sur la résistance à la fissuration a basse température dépend du pourcentage en EVA.
- A la faible et moyenne teneur en EVA (2% et 4%) ; les bitumes modifiés ont une meilleure résistance à la fissuration à basse température que le bitume de base.



a) Avant RTFOT

b) Après RTFOT

Figure 3.13. Effet de la teneur en EVA sur le paramètre d'orniérage.

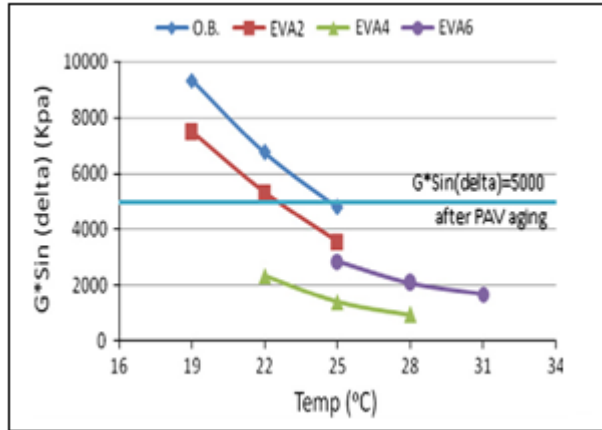


Figure 3.14. Effet de la teneur en EVA sur le paramètre de la fissuration par fatigue après vieillissement au PAV

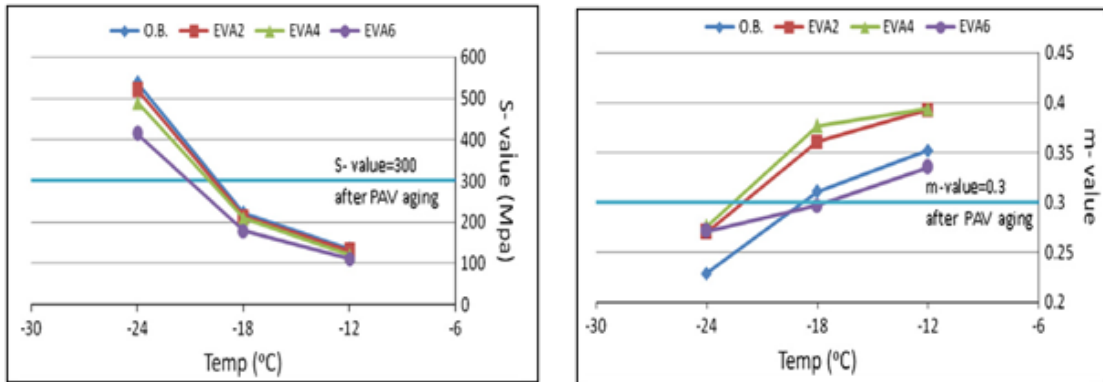


Figure 3.15. Effet de la teneur en EVA sur les valeurs de la rigidité (S) et de la pente (m) après vieillissement au PAV.

Partie II

Etude rhéologique expérimentale

Introduction

L'étude expérimentale a été réalisée sur un bitume pur de classe 35/50, commercialisé par Naftal Algérie, souvent utilisé en Algérie pour les enrobés de couche de roulement qui sont exposés aux effets thermiques, et des bitumes modifiés par un élastomère (SEBS) et un plastomère (EVA) à différentes teneurs en polymère (3, 5 et 7%).

Dans cette partie expérimentale, nous allons présenter les différents matériaux étudiés en précisant le cas échéant leur mode de préparation. Ensuite, nous allons décrire les principaux essais utilisés pour la caractérisation conventionnelle des bitumes (Pénétrabilité et température de ramollissement) ainsi que l'essai au rhéomètre à cisaillement dynamique pour la caractérisation des propriétés rhéologiques des bitumes et des bitumes modifiés en présentant pour chaque essai le dispositif, le mode opératoire et les procédures d'exploitation des résultats.

L'objectif de cette partie est de quantifier l'effet de la modification sur les propriétés physiques et rhéologiques des bitumes modifiés par le SEBS et l'EVA à partir des résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre 4

Caractéristiques conventionnelles des bitumes modifiés

4.1. Introduction

Pour répondre aux spécifications routières et industrielles, on prépare de nombreuses variétés de bitumes avec différentes propriétés mécaniques. Pour caractériser ces qualités, et pour vérifier si un bitume donné répond aux spécifications requises, différentes méthodes d'essais ont été mises au point.

Ce chapitre présente les résultats des essais conventionnels (Pénétrabilité, température Bille et Anneau et la stabilité au stockage) effectués sur le bitume 35/50 et les bitumes modifiés par les polymères SEBS et EVA à différentes teneurs. Ces résultats serviront à l'évaluation des caractéristiques classiques empiriques des liants étudiés afin de prédire l'effet de la modification sur la consistance des bitumes modifiés.

4.2. Matériaux utilisés

4.2.1. Le bitume

Il s'agit d'un bitume de classe 35/50 commercialisé par la Naftal Algérie dont les caractéristiques chimiques sont données dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Composition chimique du bitume de base (SARA)

Composants du bitume	Asphaltènes (%)	Resines (%)	Saturées (%)	Aromatiques (%)	Indice Colloïdal
Valeurs	10.3	44.6	8.7	36.4	0.234

4.2.2. Les polymères

Les deux polymères utilisés dans la modification du bitume sont l'élastomère Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène (SEBS) : le Kraton G1652 et l'éthylène-acétate de vinyle ou EVA (de l'anglais *Ethylene-vinyl-acetate*) issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle.

Les principales caractéristiques physiques et chimiques des deux polymères données par le fabricant sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 4.2. Principales caractéristiques physiques et chimiques des polymères SEBS et EVA

Propriétés	Polymère	
	SEBS	EVA
Aspect physique	Poudre	Granulaire
Type de structure moléculaire	Linéaire	Linéaire
% en Acétate de vinyle	/	18
% en Polystyrène	30	/
Densité (ASTM D-792)	1.18 g·cm ⁻³	0.939 g·cm ⁻³
Viscosité	1.35 Pa.s	1.25 Pa.s
Résistance à la traction (ASTM D-412)	31 MPa	31 MPa
Allongement à la rupture (ASTM D-412)	500 %	>800 %
Dureté, shore (A) (ASTM D-2240)	75	90
Indice de fluidité 230°C, 5 kg (ASTM D-1238)	10g/10 min	1-2g /10 min

4.2.3. Préparation des bitumes modifiés

Les bitumes modifiés ont été préparés à partir du bitume 35/50 et de deux polymères, le SEBS et l'EVA. Les mélanges de polymères en différentes proportions (3, 5 et 7% en poids) ont été effectués dans un mélangeur conçu dans notre laboratoire à une température de 180°C avec un taux de cisaillement de 600 tr/min. Initialement, 600 g de bitume ont été chauffés à l'état liquide et versé dans un flacon sphérique de 2000 ml. Quand la température atteint 175 ° C, on ajoute lentement, les copolymères SEBS ou EVA au bitume, empêchant ainsi toute formation d'agrégats polymère au cours du processus de mélange. Le mélange est ensuite poursuivie jusqu'à 180 °C pendant 2 h pour produire des bitumes modifiés aux polymères (BmP).

Pour confirmer la dispersion uniforme des polymères dans la matrice bitume, le mélange est passé à travers un tamis ASTM 100 #. Les mélanges ainsi préparés ont été placés dans des contenants métalliques et refroidis à la température ambiante, recouverte d'une feuille d'aluminium et conservés pour les essais.

4.3. Programme expérimental

Les caractérisations traditionnelles et la classification des liants bitumineux reposent sur deux essais normalisés empiriques (pénétrabilité et température bille et anneau) qui ont l'avantage d'être simples, reproductibles et largement répandus.

4.3.1. Essais conventionnels empiriques

4.3.1.1. Pénétrabilité (ASTM D5)

La pénétrabilité du bitume représente la mesure de la pénétration (exprimée en dixièmes de millimètres) dans un échantillon de bitume, au bout d'un temps de 5 secondes, d'une aiguille dont le poids avec son support est de 100g. La pénétrabilité la plus couramment

utilisée est celle mesurée à 25°C. La pénétrabilité exprimée en 1/10^{ème} de millimètre permet directement de caractériser la consistance. Dans ces conditions, plus un bitume est dur, plus la valeur de sa pénétrabilité est faible.

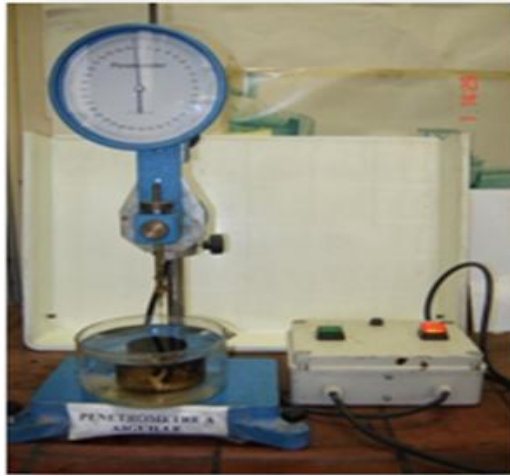


Figure 4.1. Appareillage et principe de l'essai de pénétrabilité à l'aiguille

L'essai de pénétrabilité peut être considéré comme une mesure indirecte de la viscosité du bitume à 25°C.

La détermination de la pénétrabilité à 25°C ne pose pas en général de problème pour la plupart des mélanges à base de SBS et EVA. Pour ces cas, la répétabilité de cet essai est comparable avec celle obtenue avec des bitumes purs.

4.3.1.2. Température de ramollissement Bille Anneau (ASTM D36)

C'est la température à laquelle s'enfonce une bille à travers un anneau de bitume dans des conditions définies de fabrication et d'essai. Par voie de conséquence, il s'agit de la température à laquelle le bitume étudié atteint un certain degré de ramollissement. Les résultats de cet essai peuvent être perturbés dans les cas d'instabilité du bitume modifié.



Figure 4.2. Appareillage et principe de l'essai de la température bille et anneau

4.3.2. Résultats

4.3.2.1. Consistance

La consistance des bitumes est déterminée à l'aide de l'essai de pénétrabilité et de l'essai de température Bille et Anneau (TBA).

Les effets de la nature et de la teneur en polymère sur les caractéristiques physiques des bitumes modifiés sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 4.3. Caractéristiques physiques du bitume de base et des bitumes modifiés

Propriétés	Bitume de base	Bitumes modifiés					
		EVA (% en poids)			SEBS (% en poids)		
		3	5	7	3	5	7
Pénétration (25°C; 0.1 mm)	41	20	18	17	18	15	13
Point de ramollissement (°C)	52	63,8	68,7	75,3	64,8	70,4	78,9
Indice de Pénétration (IP)	-1,16	-0,21	0,39	1,26	-0,23	0,33	1,28

Les résultats d'analyses classiques représentés par les figures 4.3 et 4.4 montrent que la modification change les propriétés des bitumes.

En effet, La figure 4.3 montre que la pénétrabilité des bitumes diminue avec l'augmentation de la teneur en polymère quelque soit la nature du modifiant et qu'elle est toujours plus petite que celle du bitume de base. De plus, pour une faible teneur en polymère (3%) on constate que la valeur de pénétrabilité chute de près de moitié, ce qui signifie que l'effet de la modification est très important.

En effet, le mélange de polymères au bitume conduit souvent à une augmentation de la cohérence des bitumes modifiés qui signifie une grande résistance à la déformation de la chaussée. Cela est dû sans doute à la diffusion de maltènes dans la phase polymère provoquant un gonflement et également à des interactions entre les polymères et des molécules polaires d'asphaltènes [86].

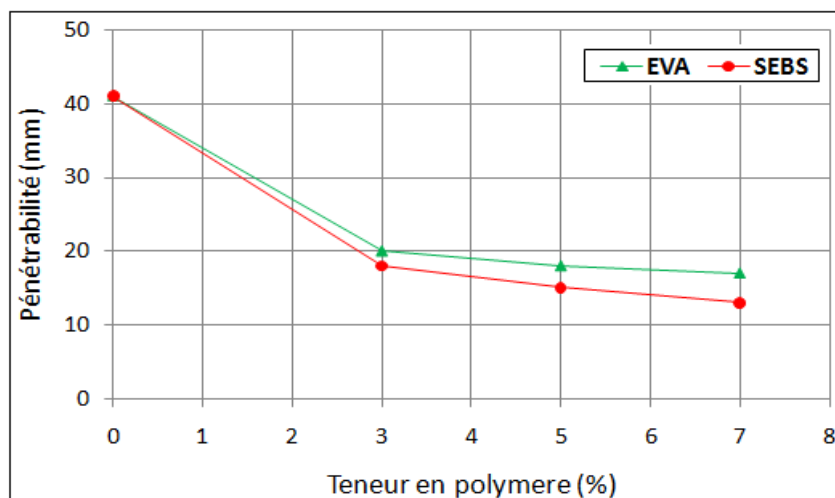


Figure 4.3. Pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère.

Cependant, il est à noter que la pénétrabilité semble être légèrement affectée par la nature du polymère, avec une légère différence dans les valeurs de pénétrabilité des BmP-EVA et des BmP-SEBS. En outre, le SEBS présente des valeurs de pénétrabilité inférieures à celles de l'EVA dans les formulations des bitumes modifiés indiquant ainsi une meilleure résistance à la déformation.

La figure 4.4 montre que la température de ramollissement des bitumes augmente en fonction de la quantité du polymère ajouté et quelque soit la nature du polymère. De plus, la modification augmente la température de ramollissement. D'une façon générale, la structuration des bitumes par l'adjonction de polymères est à lier avec celle de l'accroissement de la teneur en asphaltènes.

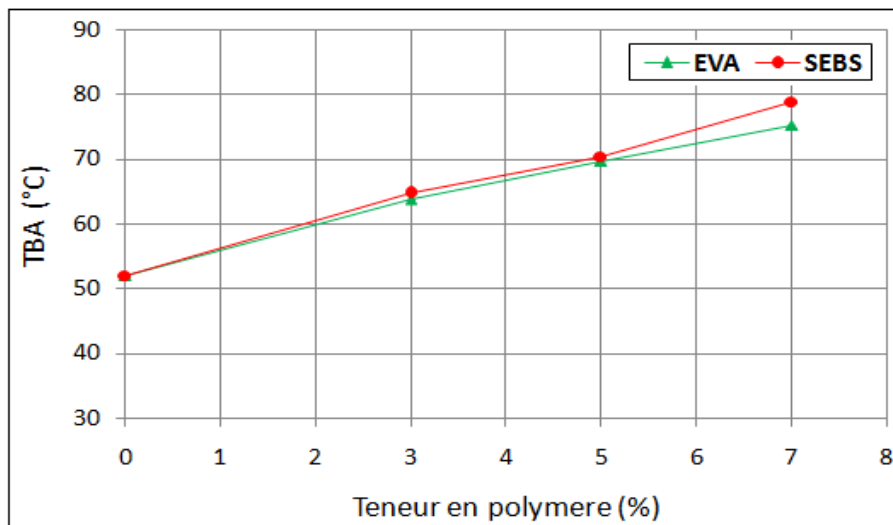


Figure 4.4. Température de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère.

En présence des polymères et à une certaine teneur, la matrice bitumineuse, appauvrie en huiles, sa cohésion et son élasticité se trouvent augmentés. L'augmentation du point de ramollissement qui est un indicateur de l'effet de dureté du BmP est favorable, car les valeurs élevées de ce point induisent une faible susceptibilité du bitume à la déformation permanente (orniérage).

Cependant, les valeurs de point de ramollissement restent légèrement supérieures pour les BmP-SEBS, ce qui laisse penser que les BmP à base de SEBS présentent une meilleure tenue à l'orniérage que le BmP-EVA.

4.3.2.2. Indice de modification

La modification apportée par les polymères au bitume de base peut être également évaluée au moyen de l'indice de modification exprimé par [58]:

$$\text{Indice de modification} = \frac{P_{\text{Bitume modifié}}}{P_{\text{Bitume de base}}} \quad (23)$$

Où : $P_{\text{Bitume de base}}$ = Propriétés mesurées sur le bitume de base
 $P_{\text{Bitume modifié}}$ = Propriétés mesurées sur le bitume modifié

Les indices de modification de la pénétrabilité et de la température de ramollissement, déterminés à partir de l'équation 23, sont représentés dans les figures 4.3 et 4.4. Les données présentées sur ces figures ne visent pas à présenter une relation de la modification en fonction de la teneur en polymère, mais simplement pour mieux comprendre le processus de modification.

La figure 4.5 montre que la tendance des indices de modification de la pénétrabilité est la même pour les deux BmP avec cependant des valeurs d'indices de modification des BmP-EVA légèrement supérieures à celles des BmP-SEBS pour les teneurs en polymères élevées. Ce qui signifie que le degré de la modification sur la pénétrabilité des BmP-SEBS est plus important que sur les BmP-EVA.

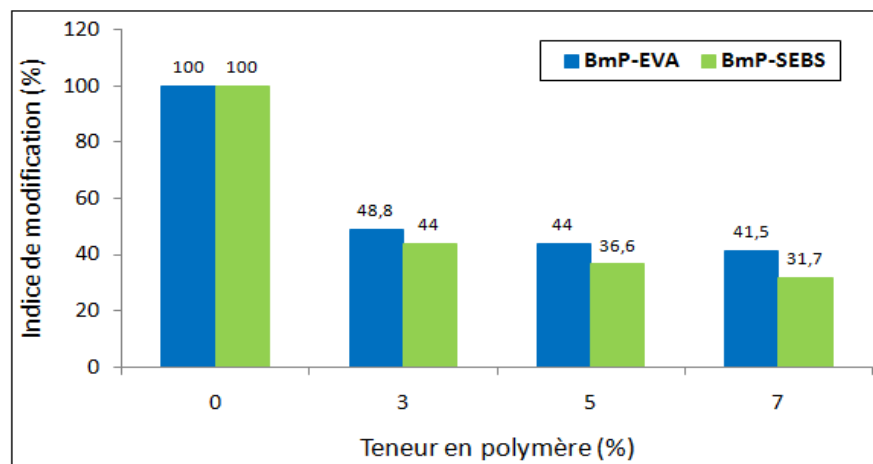


Figure 4.5. Indice de pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère.

De même, la figure 4.6 montre une légère augmentation des indices de modification des BmP-SEBS par rapport aux BmP-EVA particulièrement pour des teneurs en polymères élevées. Ce qui signifie que le degré de la modification sur la température de ramollissement est plus important pour les BmP-SEBS.

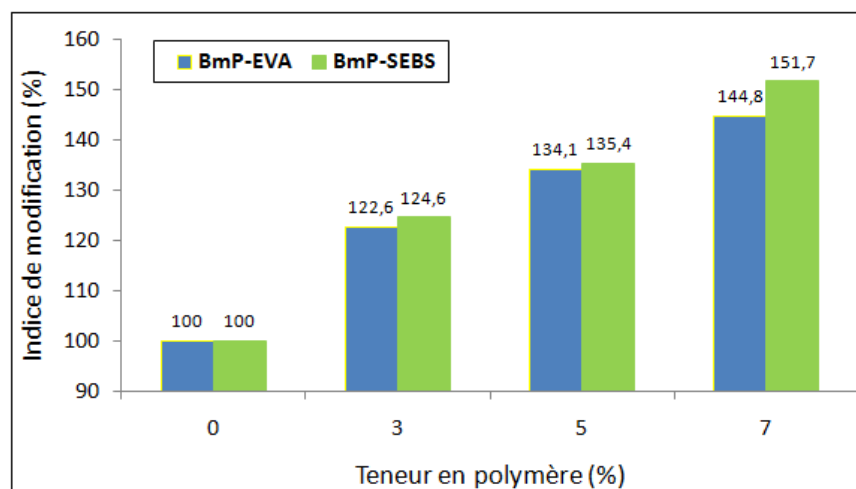


Figure 4.6. Indice de modification de la température de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en polymère.

Les indices de modifications indiquent clairement que l'ajout de polymère au bitume améliore sa consistance et que le degré de modification augmente avec la teneur en polymère. De plus le degré de modification sur la mesure de la pénétrabilité est plus important que sur la température de ramollissement. Donc le degré de modification diffère d'une propriété à une autre.

4.3.2.3. Susceptibilité thermique

Bon nombre de problèmes observés sur la chaussée en résulte clairement de la grande dépendance température-variations-consistance, la température de susceptibilité est souvent proposée comme moyen de caractérisation du bitume. En revanche, on rencontre des difficultés majeures dans l'analyse et l'interprétation de ce paramètre. Les propriétés rhéologiques du bitume sont fonctions du temps de chargement et de la température, la susceptibilité thermique est un paramètre basé sur des mesures à différentes températures, mais aussi sous les mêmes temps de chargement. En revanche, ce paramètre sera confondu avec le temps de chargement comme c'est le cas avec la TBA, la pénétrabilité, ... les mesures sont combinées pour créer une température et un IP.

La susceptibilité thermique des bitumes routiers est représentée par un indice appelé indice de pénétrabilité (IP) exprimé par la relation suivante [87] :

$$IP = \frac{1952 - 500 \times \log(\text{Pen}_{25}) - 20 \times \text{TBA}}{50 \times \log(\text{Pen}_{25}) - \text{TBA} - 120} \quad (24)$$

Pfeiffer et van Doormaal [87] ont défini la susceptibilité thermique des bitumes en se basant sur l'indice de pénétrabilité et ont précisé que cet indice peut prendre des valeurs de -3 pour les bitumes très susceptibles à +7 pour les bitumes à faible susceptibilité thermique.

Pour les bitumes de type « gel » les indices de pénétrabilité sont positifs par contre pour les bitumes de type « sol » ils sont négatifs.

Les résultats de la figure 4.7 montrent que les bitumes modifiés sont thermiquement moins susceptibles que le bitume de base. De plus, la modification des bitumes augmente l'indice de pénétrabilité des bitumes et par conséquent diminue leur susceptibilité thermique.

Cela montre clairement que la modification par les polymères induit un comportement élastique caoutchouteux qui confère au bitume une meilleure résistance à la fissuration à basse température et la déformation permanente [88].

Les indices de pénétrabilité des deux BmP restent sensiblement les mêmes. Donc ils présentent la même résistance au changement de température pour toutes les teneurs.

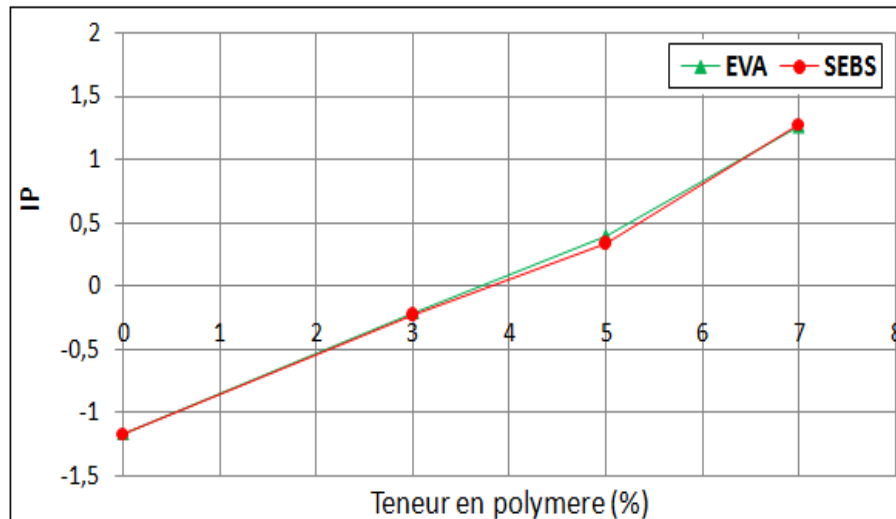


Figure 4.7. Indice de pénétrabilité en fonction de la nature et de la teneur en polymère

4.3.2.4. Stabilité au stockage

Durant le stockage à haute température, le polymère ne doit pas se séparer de la phase bitumineuse et le mélange ne doit pas changer excessivement de consistance. La stabilité au stockage a peu d'intérêt pour les manufacturiers des produits industriels, notamment les membranes, et pour les opérations de mélange qui s'effectuent juste avant l'application du béton bitumineux sur les routes.

Il est bien connu que certains liants peuvent faire l'objet d'une ségrégation ou présenter des phénomènes d'évolution à long terme, même en étant stockés à des températures relativement basses. Le problème de stockage et de réchauffage est plus critique dans le cas des bitumes modifiés aux polymères. Les bitumes modifiés aux polymères sont sujets à une évolution dans la masse après refroidissement et stockage pendant plusieurs semaines à la température ambiante.

La stabilité au stockage des liants modifiés est une caractéristique d'usage extrêmement importante. Ces Liants étant constitués de deux phases distinctes, ils sont soumis aux mêmes principes physiques que ceux qui régissent le crémage ou la sédimentation des émulsions de bitume (loi de Stokes) [89]. En effet, la vitesse de déplacement d'une particule dispersée est d'autant plus grande que le diamètre de la particule est important, la différence de densité des deux phases est grande, la viscosité de la phase continue est faible.

Pour déterminer la stabilité des bitumes, on a utilisé la méthode décrite dans les travaux d'Ouyang et al (90). Cette méthode consiste à remplir des tubes en aluminium avec du bitume, puis placer ces derniers verticalement dans un four à 160°C pour une durée de 48 heures. Après refroidissement, le tube est divisé en trois parties égales; le point de ramollissement est déterminé pour les parties du haut et du bas.

Si la différence entre les points de ramollissement des parties est inférieure à 2,5°C le bitume-polymère est considéré comme stable [91], c'est-à-dire qu'il ne nécessitera pas d'agitation en continu durant son stockage et sa manipulation.

Ainsi, si cet essai fournit des indications utiles pour les précautions à prendre lors du stockage et du transport des bitumes modifiés, il n'est pas recommandé de l'interpréter en termes de performances.

Les résultats de la stabilité au stockage des bitumes modifiés sont représentés dans les tableaux 4.4 et 4.5.

Tableau 4.4. Influence de la modification sur la stabilité au stockage des BmP-EVA.

Teneur en EVA (% en poids)	Point de ramollissement °C			Commentaires
	Haut	Bas	Différence	
3	70,2	68,8	1,4	Stable
5	73,3	71,1	2,3	Stable
7	84,5	75,1	9,3	Instable

Tableau 4.5. Influence de la modification sur la stabilité au stockage des BmP-SEBS.

Teneur en SEBS (% en poids)	Point de ramollissement °C			Commentaires
	Haut	Bas	Différence	
3	64,2	63,1	1,1	Stable
5	79,1	77,1	2,0	Stable
7	89,7	80,9	8,8	Instable

Il est à noter que la stabilité au stockage des bitumes modifiés est fortement influencée par la nature et la teneur en polymère. L'instabilité de ces bitumes modifiés aux fortes teneurs en polymères peut être causée par l'augmentation de la quantité d'asphaltènes et la formation d'agglomérats qui entraînent une séparation de phases. Cependant, jusqu'à un taux de 5% en poids, les BmP reste stable.

Les résultats mentionnés ci-dessus suggèrent que la teneur de 5% en polymère est probablement la limite supérieure en dessous de laquelle une assez bonne stabilité au stockage peut être réalisée.

4.4. Conclusion

Les résultats d'analyses classiques montrent que la modification change les propriétés des bitumes. En effet, la pénétrabilité des bitumes diminue par contre le point de ramollissement augmente avec l'ajout des polymères. Le degré d'influence varie en fonction de la nature et de la quantité du modifiant ajouté.

Les BmP-SEBS présentent des valeurs de pénétrabilité légèrement inférieure aux BmP-EVA ce qui signifie une meilleure résistance à la déformation de la chaussée.

Cependant, les valeurs de point de ramollissement restent légèrement supérieures pour les BmP-SEBS, ce qui laisse penser que les BmP à base de SEBS présentent une meilleure tenue à l'orniérage que le BmP-EVA.

L'indice de pénétrabilité indique un comportement relativement similaire des bitumes modifiés vis-à-vis de la susceptibilité thermique.

Il est à noter que la stabilité au stockage des bitumes modifiés est fortement influencée par la nature et la teneur en polymère. Les résultats de la stabilité au stockage suggèrent que la teneur de 5% en polymère est probablement la limite supérieure en dessous de laquelle une assez bonne stabilité au stockage des bitumes modifiés peut être réalisée.

Chapitre 5

Caractérisation rhéologiques des bitumes modifiés

5.1. Introduction

Les essais usuels nécessitent plusieurs appareillages normalisés ne travaillant que dans un étroit domaine de rigidité. Ils ne déterminent chacun qu'une rigidité conventionnelle pour une température et un temps de charge donné.

Leurs résultats ne peuvent donc être liés que par des relations empiriques. Par rapport à ce type d'essai le module complexe présente l'avantage d'être mesurable dans une large gamme de température et de fréquence, de donner des résultats intrinsèques c'est-à-dire théoriquement indépendants de l'appareillage utilisé et du type de sollicitation, de mesurer deux caractéristiques (norme et déphasage) par couple température et fréquence.

Cette mesure est donc susceptible de remplacer plusieurs essais empiriques usuels tout en présentant l'avantage d'être adaptable aux liants modifiés.

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur les bitumes modifiés à partir d'essais rhéologiques pour montrer jusqu'à quel point la modification du bitume conduit à des propriétés rhéologiques améliorées.

5.2. Programme expérimental

5.2.1. Préparation et géométrie des éprouvettes

Pour étudier la rhéologie d'un matériau comme le bitume dont la consistance varie très rapidement avec la température, il est nécessaire d'avoir plusieurs géométries d'éprouvette afin de rester dans les domaines de raideurs compatibles avec les limites de mesure de l'appareillage. Au dessus de 20°C la géométrie utilisée est un cisaillement plan.

Les échantillons sont chauffés à une température de 160°C pour faciliter leur manipulation. Durant le chauffage, une agitation a été utilisée pour homogénéiser le système et pour éviter les points chauds qui peuvent initier une oxydation prématurée des bitumes. Les bitumes sont ensuite coulés dans un moule cylindrique en aluminium afin d'obtenir des échantillons de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Après écoulement, les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ambiante, puis entreposés dans un réfrigérateur.

5.2.2. Le rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR)

Les essais sous sollicitations sinusoïdale (souvent qualifiés d'essais dynamiques) permettent de décrire la réponse d'un matériau viscoélastique par détermination du module complexe, caractéristique mécanique qui se prête bien à la modélisation des phénomènes viscoélastiques et à leur interprétation.

Le rhéomètre génère des signaux sinusoïdaux et mesure la raideur complexe d'un matériau viscoélastique. Le porte échantillon est placé dans une enceinte thermo régulée.

Les propriétés rhéologiques des bitumes considérés ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre du type RheoStress (Figure 5.1).

Les essais sont effectués à des températures allant de 20°C à 80°C par pas de 10 °C. La mesure des propriétés rhéologiques a été effectuée dans la zone de viscoélasticité linéaire où les fonctions matérielles sont indépendantes de la déformation et où la structure du matériau n'est pas affectée.

Pour définir cette zone, un test de balayage en déformation a été effectué. Ce test permet de choisir une déformation adéquate pour le test de balayage en fréquence. Pour s'assurer qu'il n'y ait pas de changement dans la structure du matériau durant le test, un balayage en temps a été effectué.

Dans cet essai, l'échantillon est soumis à un cisaillement plan à une déformation et une fréquence constantes pendant environ 30 minutes, durée généralement requise pour un balayage en fréquence.

5.2.2.1. Mode opératoire

L'essai au Rhéomètre à cisaillement dynamique a été réalisé dans les conditions suivantes :

- Mode de chargement : Déformation contrôlée
- Températures : 20, 30, 40, 50, 60, 70, et 80 °C
- Fréquences : 0.01, 0.015, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2.5 et 10 Hz

Les mesures ont été réalisées en respectant pour chaque échantillon la procédure suivante :

- Fixer le porte-échantillon et effectuer un calage automatique de l'espacement (définir le zéro correspondant au contact entre les plans parallèles)
- Fixer la température à une valeur permettant un bon collage entre les faces des plans parallèles et l'échantillon (environ la TBA + 20°C) puis laisser la température se diffuser
- Mettre l'échantillon en place et fixer immédiatement la température à une valeur ne permettant pas un écoulement de l'échantillon (environ la TBA - 5°C)
- Piloter l'espacement à la valeur désirée (2mm) en écrasant l'échantillon lentement
- Refroidir l'échantillon à 15°C
- Araser avec une lame chauffée l'échantillon en place afin d'obtenir un cylindre parfait. Il faut absolument éviter une surface extérieure concave de l'échantillon (Fig. 5.2)
- Fixer la température à la première valeur testée (20°C pour le diamètre 25mm)
- Lancer le programme (séquences Températures/Fréquences) et attendre la fin de l'essai
- Exporter les résultats
- Démontez le porte-échantillon et nettoyez le liant resté en contact

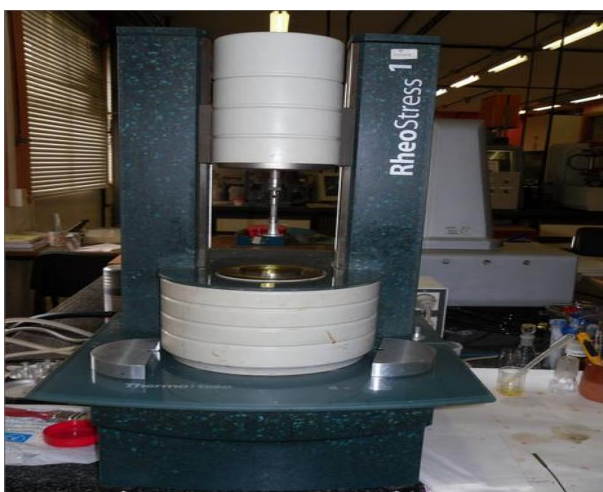


Figure 5.1. Rhéomètre à cisaillement dynamique



Figure 5.2. Echantillon arasé

La modification apportée par les polymères au bitume de base est évaluée au moyen de l'indice de modification exprimé par :

$$\text{Indice de modification} = \frac{P_{\text{Bitume modifié}}}{P_{\text{Bitume de base}}} \quad (25)$$

Où : $P_{\text{Bitume de base}}$ = Propriétés rhéologiques mesurées sur le bitume de base
 $P_{\text{Bitume modifié}}$ = Propriétés rhéologiques mesurées sur le bitume modifié

5.2.3. Exploitation des résultats rhéologiques

L'analyse au rhéomètre à cisaillement dynamique a été effectuée sur les différents échantillons de bitume et de bitume modifié. Les caractéristiques rhéologiques des bitumes modifiés ont été déterminées.

Le module complexe G^* et l'angle de phase sont déterminés à la fréquence équivalente à celle endurée par le trafic routier à 10 rad/s correspondant à une vitesse de 100 Km/h.

G^* et $\tan(\delta)$ caractérisent le comportement viscoélastique d'un bitume et sa susceptibilité à la déformation. La température à laquelle le rapport $G^*/\sin \delta \geq 1$ kPa (à la fréquence de 10 rad/s) est considérée comme la température du bitume H au dessus de laquelle il y a risque de déformation irréversible.

Compte tenu du nombre important de graphiques, nous allons représenter séparément les résultats des bitumes modifiés par les SEBS et des bitumes modifiés par l'EVA afin de pouvoir les comparer par la suite.

5.2.3.1. Exploitation des isochrones du module complexe

Les figures 5.3 et 5.4 représentent les valeurs du module complexe en fonction de la température des bitumes modifiés par l'EVA et le SEBS à différentes teneurs.

Les résultats de ces figures montrent clairement que le module complexe G^* augmente en fonction de la teneur en polymère.

Ces figures conduisent à constater que la consistance (repérée par la valeur du module complexe G^*) des bitumes et des bitumes modifiés sont différentes. La pente des courbes tracées dans une échelle logarithmique est presque la même pour tous les bitumes.

Ces figures montrent que les valeurs du module complexe des BmP sont plus élevées que celle du bitume de base. Ces valeurs élevées indiquent que l'ajout de polymère rend le liant plus rigides, par conséquent, augmente la résistance à la déformation. Pour les faibles teneurs en polymères (3% en poids), on constate une légère augmentation de G^* .

Toutefois, pour les teneurs élevées en polymères (5 et 7% en poids) il y a une augmentation plus prononcée et plus uniforme des valeurs de G^* sur toute la plage des températures. Ceci montre que la modification réduit considérablement la susceptibilité thermique des bitumes.

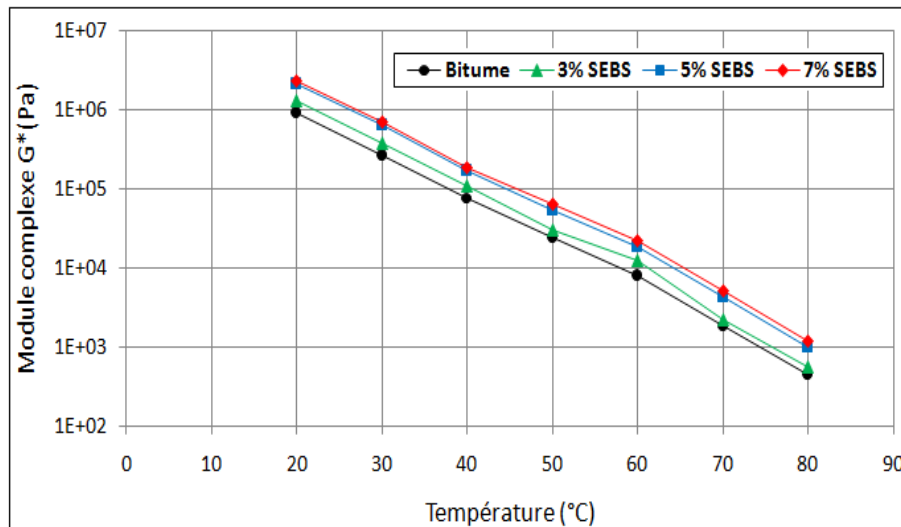


Figure 5.3. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différents teneurs en SEBS.

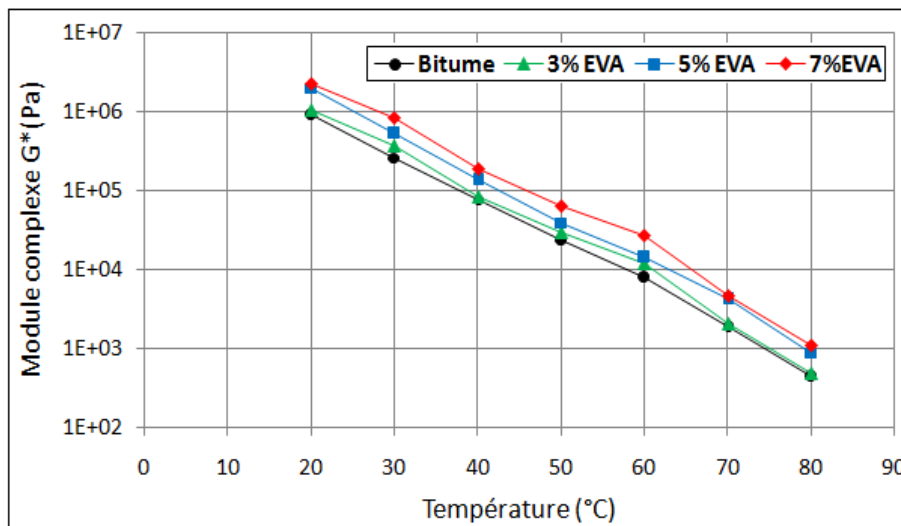


Figure 5.4. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différents teneurs en EVA.

5.2.3.2. Exploitation des isochrones de l'angle de phase

Les isochrones de l'angle de phase à 10 rad/s pour les bitumes modifiés sont présentées dans les figures 5.5 et 5.6. Les isochrones d'angle de phase illustrent clairement l'amélioration de la réponse élastique (angles de phase réduits) du bitume modifié et ce quelque soit le polymère. Les données relatives aux angles de phase des bitumes polymères (EVA et SEBS) indiquent des valeurs inférieures à celles du bitume de base ce qui signifie une composante visqueuse plus faible donc, a priori, un meilleur comportement à la fatigue. La diminution de la valeur d'angle de phase obtenu par la modification avec les deux types de polymère est un indicateur de l'amélioration des propriétés élastiques du liant et de la réduction de la déformation permanente du liant produite à la suite de la contrainte appliquée.

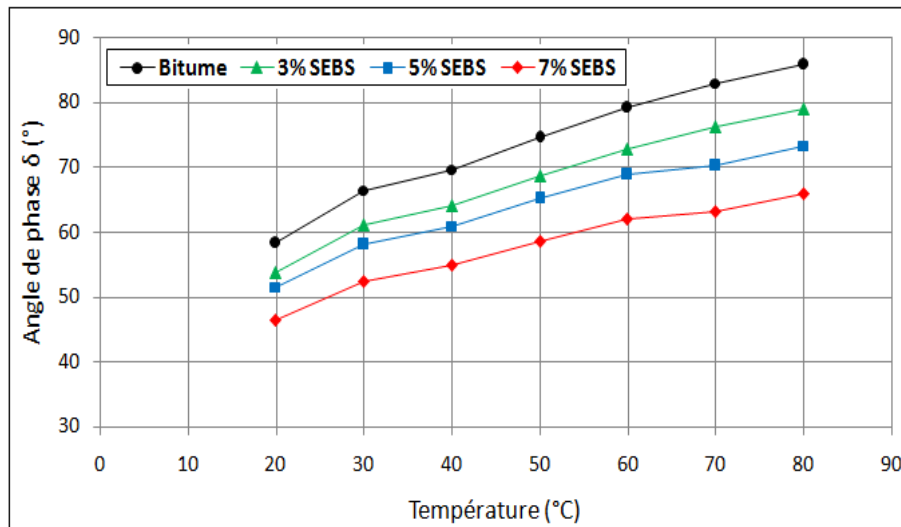


Figure 5.5. Isochrones de δ à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différents teneurs en SEBS.

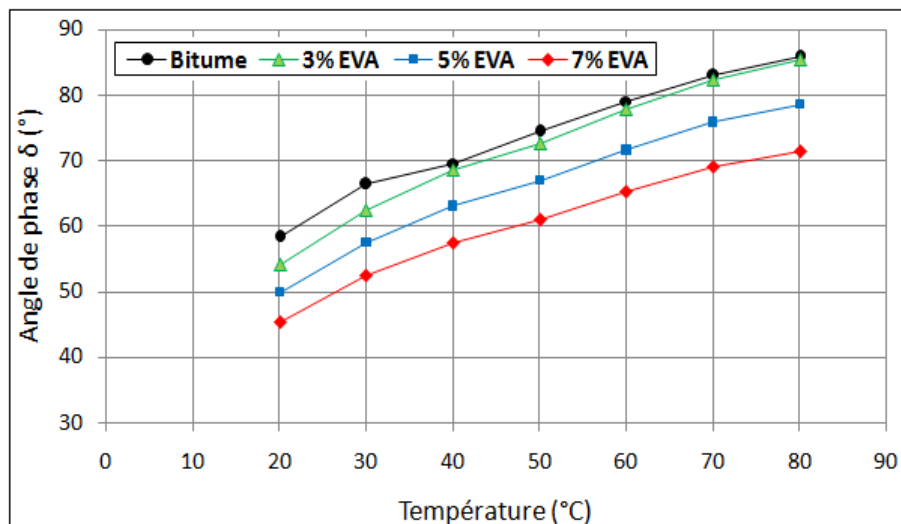


Figure 5.6. Isochrones de δ à 10 rads^{-1} pour les bitumes modifiés à différents teneurs en EVA.

5.2.3.3. Exploitation des isochrones de $(G^*/\sin \delta)$

La variation des paramètres d'orniérage ($G^*/\sin \delta$) en fonction de la température est présentée dans la figure 5.7 pour le bitume modifié par le SEBS et la figure 5.8 pour le bitume modifié par l'EVA. Les courbes montrent que le paramètre ($G^*/\sin \delta$) augmente avec l'ajout des deux types de polymères. Ce paramètre reflète la résistance à l'orniérage des bitumes. À forte teneur en polymère, il est clair que les paramètres d'orniérage des BmP sont plus élevés que pour le bitume de base. Généralement, la raison majeure de cette augmentation peut être due à l'augmentation de G^* et à la diminution de l'angle de phase δ simultanément. Les augmentations ont tendance à être semblables à faible teneur en polymère. Ces résultats montrent que la modification a des effets significatifs sur la résistance à l'orniérage du bitume de base qui se trouve augmentée sur toute la plage des températures considérée pour des teneurs en polymère supérieures à 3%

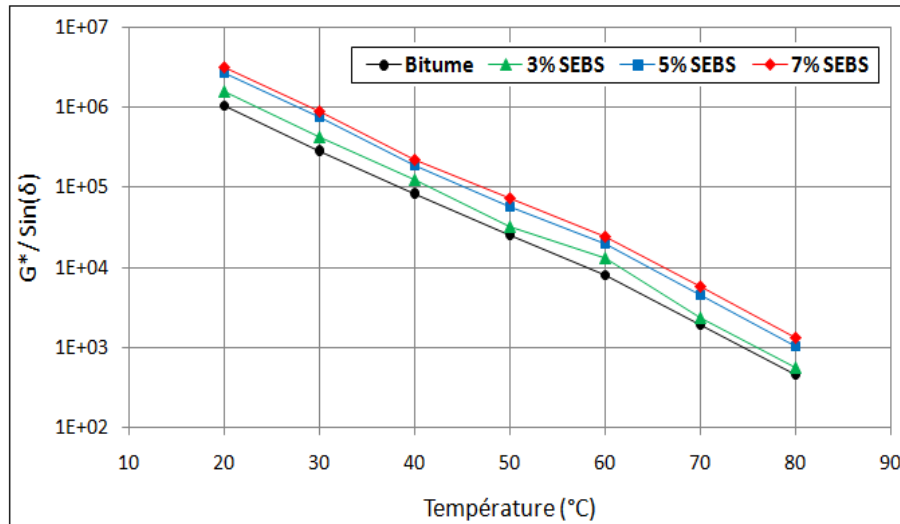


Figure 5.7. Courbe de $G^*/\sin \delta$ en fonction de la température à 10 rad s^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en SEBS.

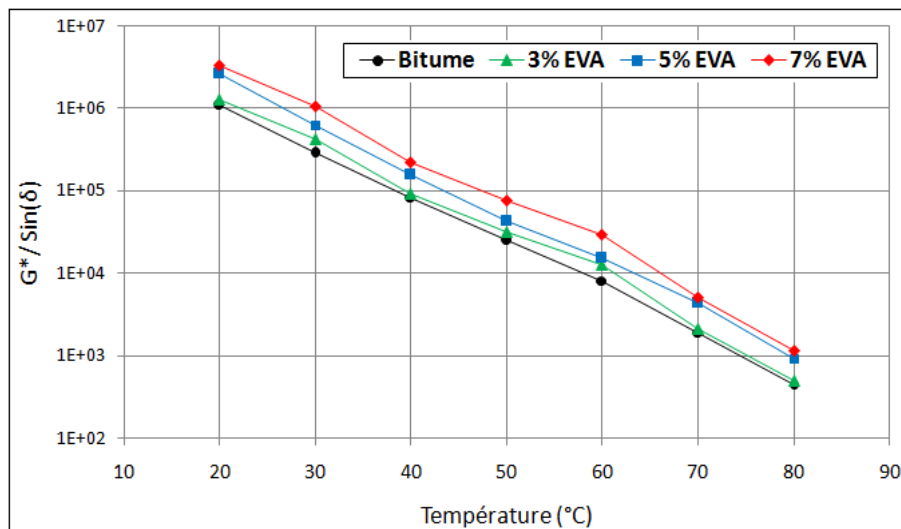


Figure 5.8. Courbe de $G^*/\sin \delta$ en fonction de la température à 10 rad s^{-1} pour les bitumes modifiés à différentes teneurs en EVA.

5.2.3.4. Analyse comparative des isochrones des BmP-SEBS et des BmP-EVA

Cette étude consiste à examiner l'influence de la nature du polymère sur les caractéristiques rhéologiques des bitumes modifiés.

Les figures 5.9 et 5.10 permettent de comparer le comportement rhéologique de deux bitumes polymères, l'un à 5% d'élastomères (SEBS), l'autre à 5% de plastomères (EVA).

a- Isochrone de la norme du module G^*

L'examen des isochrones de la norme du module G^* représentées dans la figure.5.7 montrent :

- que les caractéristiques de ces liants sont peu différentes, avec l'avantage, toutefois, d'une susceptibilité thermique plus faible dans le cas du liant élastomère (SEBS) sur toute la plage des températures.
- qu'il permet de classer les liants par ordre de susceptibilité thermique décroissante : bitume 35/50 – bitume plastomère (EVA) – bitume élastomère (SEBS).

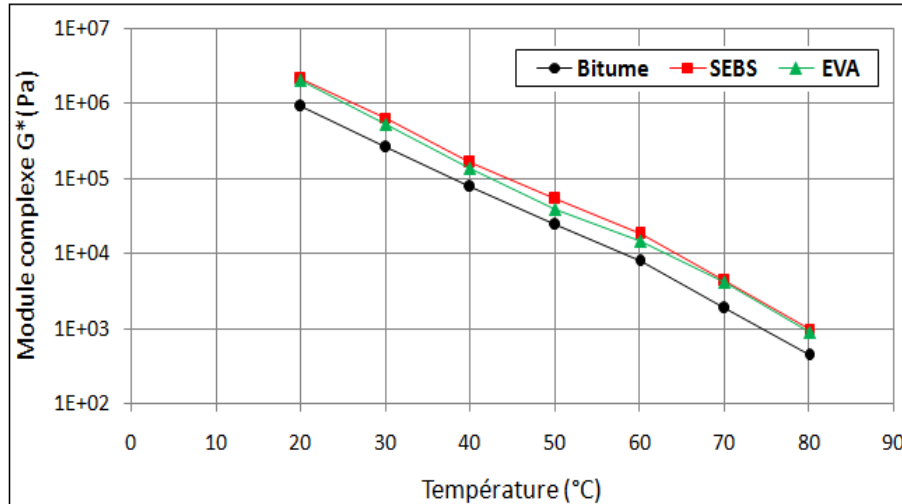


Figure 5.9. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} comparés d'un bitume pur 35/50, d'un bitume à 5% de SEBS et d'un bitume à 5% d'EVA

b- Les isochrones de l'angle de phase

Les isochrones de l'angle de phase (fig.5.10) montrent que :

- Les deux bitumes modifiés sont plus élastiques que le bitume pur sur toute la gamme des températures
- L'élasticité du bitume élastomère (SEBS) est globalement supérieure à celle du bitume plastomère (EVA) (angle de phase plus faible sur toute la plage des températures étudiées).

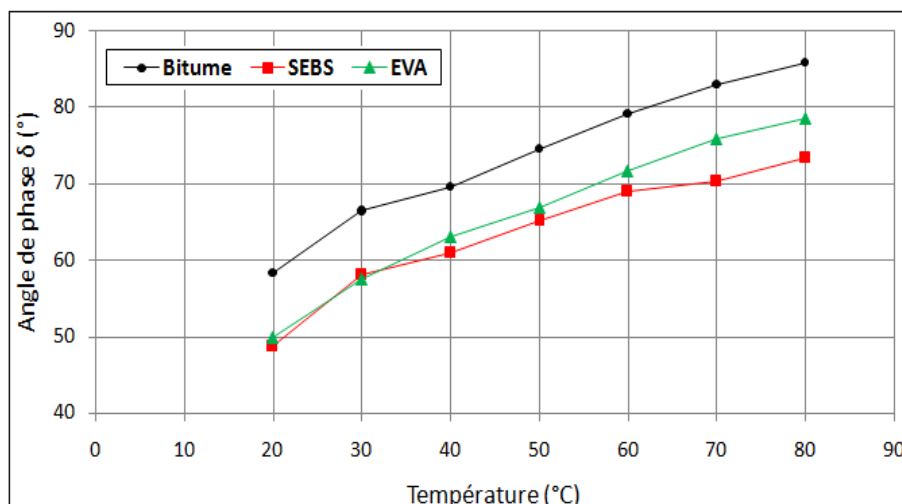


Figure 5.10. Isochrones de (δ) à 10 rads^{-1} comparés d'un bitume pur 35/50, d'un bitume à 5% de SEBS et d'un bitume à 5% d'EVA

Les courbes de la figure 5.11 montrent que la rigidité des bitumes modifiés est sensiblement équivalente pour les deux polymères. Ces résultats montrent que quelque soit la nature du polymère la modification a le même effet significatif sur la résistance à l'orniérage du bitume de base.

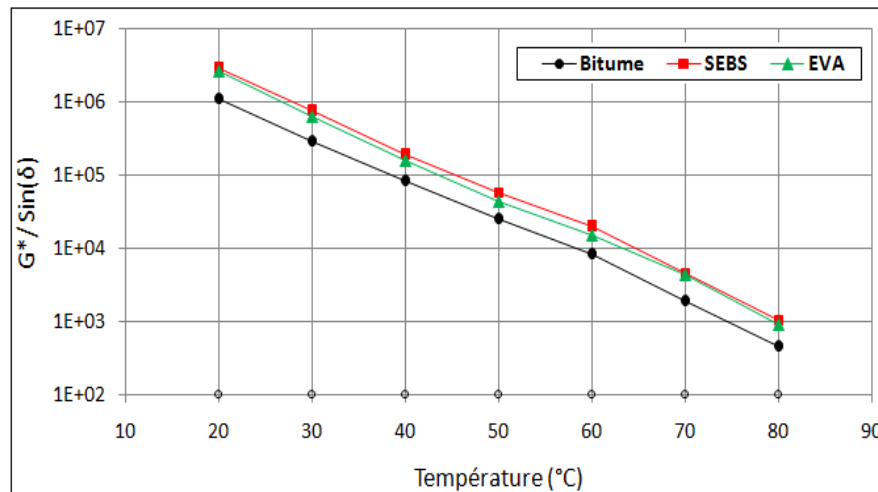


Figure 5.11. Courbes de $G^*/\sin(\delta)$ à 10 rads^{-1} comparés d'un bitume pur 35/50, d'un bitume à 5% de SEBS et d'un bitume à 5% d'EVA

5.2.3.5. Exploitation du diagramme de Black

Les figures 5.12 et 5.13 représentent les résultats dans le diagramme de Black (angle de phase en fonction de la norme du module complexe) du bitume 35/50 et des bitumes modifiés par les polymères (SEBS et EVA) à différentes teneurs.

Dans le cas du bitume modifié par le SEBS, la figure 5.12 conduit à constater que :

- Lorsque la teneur en polymère augmente le liant se structure pour avoir un comportement de plus en plus proche du solide élastique, ce qui se vérifie par la diminution de l'angle de phase et sa susceptibilité thermomécanique diminue. Il se crée ainsi une zone de plus en plus franche où les propriétés mécaniques qui lient les comportements visqueux et élastique restent sensiblement constantes ; si la teneur en polymère augmente, la hauteur de ce plateau diminue. Une faible quantité de polymère suffit pour structurer le bitume et créer cette zone de déphasage constante.
- Que la susceptibilité thermique est diminuée lorsque la teneur en polymère augmente.
- Les balayages en fréquence et température conduisent à des courbes uniques pour tous les liants testés, ce qui implique le respect de l'équivalence temps-température.
- Dans le cas des liants modifiés par 3%, la modification est sans incidence profonde sur le niveau d'amélioration des performances techniques. Le liant modifié à 3% reste un liquide viscoélastique comme son bitume de base. L'angle de phase croît de façon monotone lorsque la norme du module complexe diminue (fréquence décroissante et température croissante), toutefois sa susceptibilité thermomécanique est plus faible car l'accroissement d'angle étant moins rapide.
- Le liant modifié à 5% se comporte dans la gamme des températures testées, comme un corps à fluage parabolique, l'angle de phase tendant vers un palier.

- Dans le cas des liants modifiés, à forte teneur en polymère (7%), dont la phase continue est constituée par le polymère gonflé par les huiles du bitume, le comportement rhéologique est fondamentalement différent de celui du bitume et dépend du polymère. Il se caractérise par une diminution très importante de l'angle de phase (donc une augmentation importante de la réponse élastique) qu'on augmente la température et que l'on diminue la fréquence donc aux faibles modules. Le liant modifié à un comportement de solide viscoélastique ou de gel.

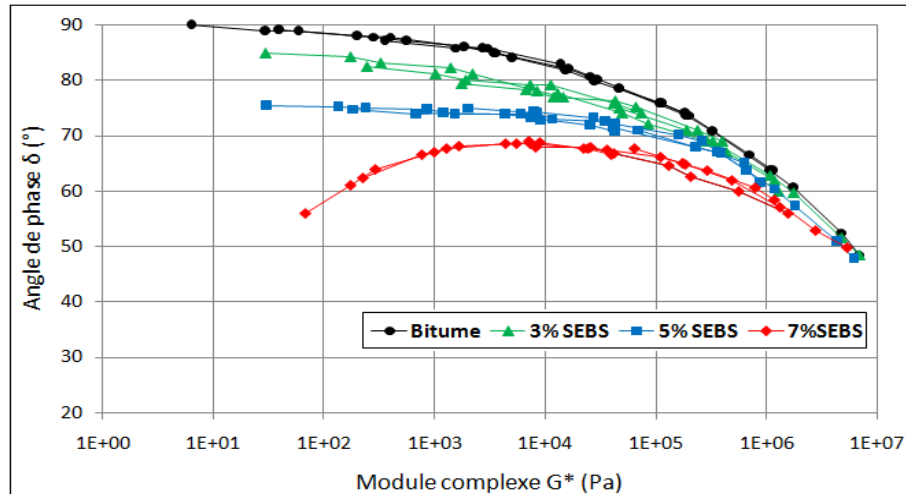


Figure 5.12. Espace de Black du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en SEBS.

Dans le cas du bitume modifié par l'EVA, les courbes de la figure 5.13 montrent que l'angle de phase du bitume modifié augmente lorsque le module diminue passe par un maximum puis décroît. On constate également une diminution de l'angle de phase avec l'augmentation de la teneur en polymère, mais on remarque la présence de nombreuses « vagues » due à une mauvaise transposition temps/température. Ces discontinuités de la courbe de Black sont liées aux différentes structures cristallines présentes dans les bitumes modifiés. De plus, chaque isotherme semble avoir sa courbe de Black particulière et donc les courbes de Black présente une mauvaise unicité.

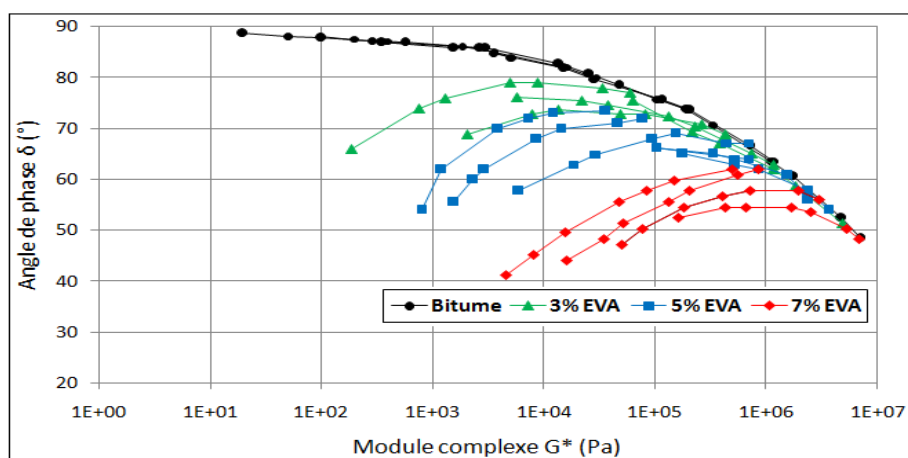


Figure 5.13. Espace de Black du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en EVA.

5.2.3.6. Exploitation du diagramme Cole-Cole

Cette représentation consiste à porter la partie réelle G' du module complexe en abscisse et la partie imaginaire G'' en ordonnée.

Les figures 5.14 et 5.15 représentent les résultats dans le plan de Cole-Cole du bitume 35/50 et des bitumes modifiés par les polymères (SEBS et EVA) à différentes teneurs.

On constate que quelque soit le bitume testé (pur ou modifié), l'allure générale de la courbe est la même. La principale différence réside dans la valeur des pentes que représentent ces courbes.

Les diagrammes de Cole-Cole des bitumes modifiés fournissent les mêmes informations rhéologiques que celles obtenues à partir des courbes maitresses du module complexe.

Pour les bitumes modifiés par le SEBS (fig.5.14), on constate un accroissement continu de l'élasticité en fonction de degré de modification surtout pour les faibles valeurs de rigidité.

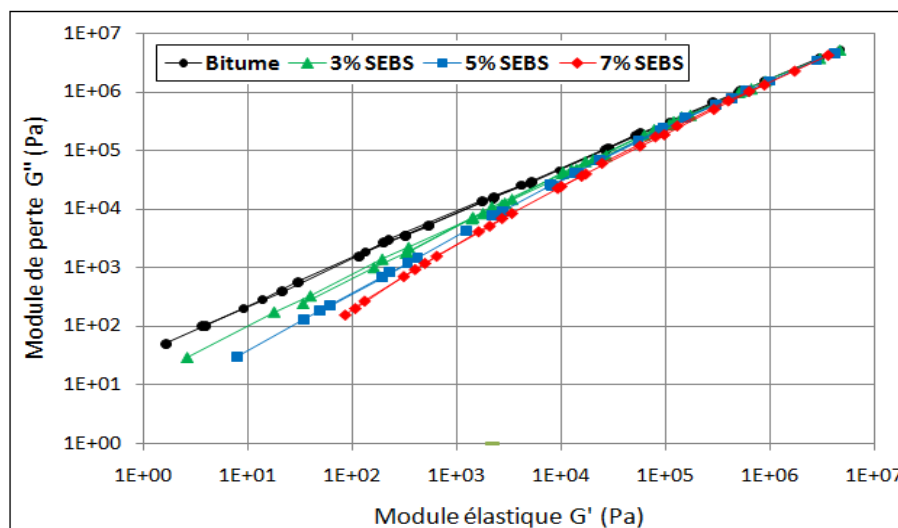


Figure 5.14. Diagramme Cole-Cole bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en SEBS.

De même, les courbes Cole-Cole pour les bitumes modifiés par l'EVA représentées dans la figure 5.15, les valeurs montrent un décalage constant vers un comportement plus élastique tel que représenté par un déplacement vers la partie inférieure droite plus élastique du tracé.

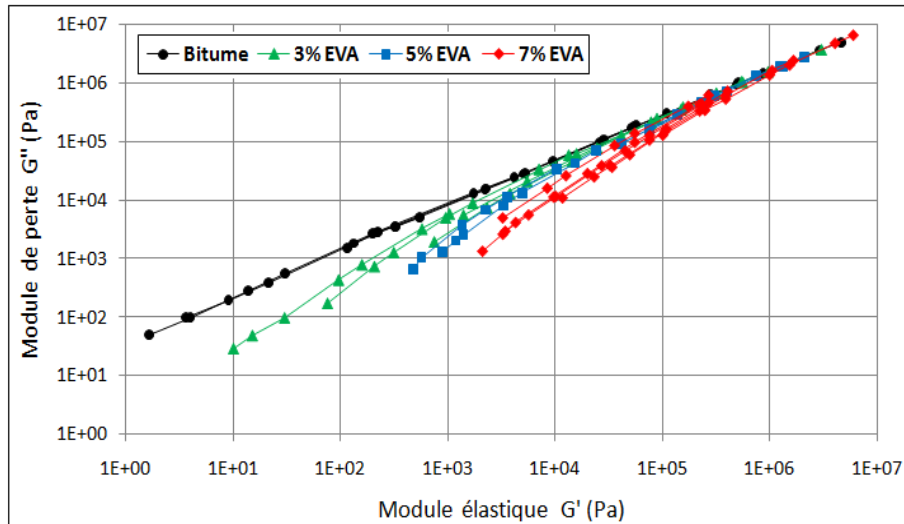


Figure 5.15. Diagramme Cole-Cole bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en EVA.

5.2.3.7. Exploitation des courbes maitresses du module complexe

Etant donné la transposition temps-température et le mode d'obtention de ce graphique, il est évident que ce type de courbe doit être unique. Tout écart à l'unicité, par exemple la présence de vagues, montre que la superposition temps-température est imparfaite et que la structure se modifie sous l'effet des contraintes thermomécaniques.

Les données expérimentales de G^* et δ pour le bitume de base et les bitumes modifiés sont représentées sous forme de courbes maitresses (figures 5.16 et 5.17). Ces courbes ont été obtenues selon le principe de la superposition temps-température [81]. Cette approche permet d'avoir une fenêtre expérimentale plus large et de déduire les données rhéologiques à d'autres températures connaissant les données pour la courbe maitresse et les valeurs numériques du coefficient de translation a_T .

Les courbes maitresses des bitumes modifiés par l'EVA sont représentées dans la figure 5.16. On constate un glissement des courbes vers les valeurs élevées du module complexe lorsque la teneur en polymère augmente, particulièrement aux basses fréquences équivalentes. Ceci peut s'expliquer par l'effet de la modification sur la rigidité et l'amélioration de la susceptibilité thermique des bitumes polymères.

On observe également l'apparition de ramifications aux basses fréquences et particulièrement pour les teneurs de 5 et 7% en polymère. Ces ramifications sont dues à la formation de différentes structures cristallines aux différentes températures.

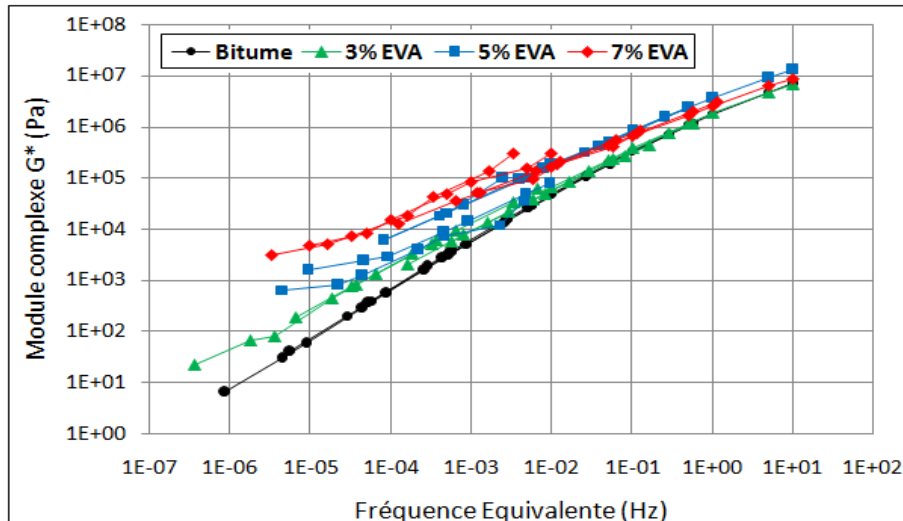


Figure 5.16. Courbes maitresses de G^* du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en EVA.

Les courbes maitresses du module complexe des bitumes modifiés par le SEBS sont représentées sur la figure 5.17. On constate que ces courbes diffèrent de celles observées pour les bitumes modifiés par l'EVA et que l'évolution vers les modules complexes élevées est plus faible et particulièrement dans le cas de la teneur de 7%, où il ya une diminution du module complexe vers la fin des fréquences élevées.

Les courbes ne montrent aucune présence de ramification aux basses fréquences comme observé dans le cas des bitumes modifiés par l'EVA. Les raisons de la différence de forme des courbes maitresses du BMP-SEBS peut s'expliquer par le fait que le bitume modifié par le SEBS est un mélange amorphe de bitume –polymère et non pas un mélange semi-cristallin, les isothermes du module complexe peuvent être décalées pour former une courbe de référence lisse.

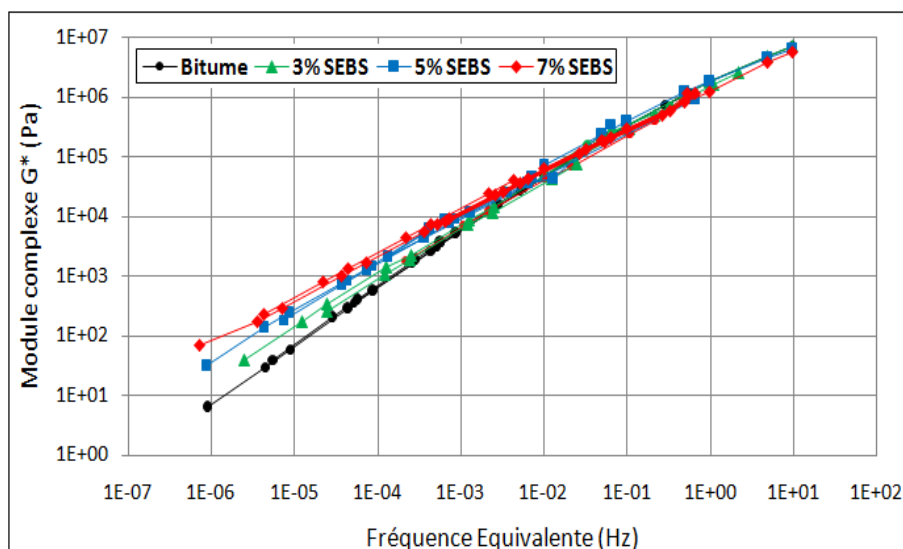


Figure 5.17. Courbes maitresses de G^* du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en SEBS.

5.2.3.8. Exploitation des courbes maitresses de l'angle de phase

Les courbes maitresses de l'angle de phase des BMP-EVA sont représentées sur la figure 5.18. Ces courbes ont été construites en utilisant le coefficient de translation des courbes maitresses de G^* .

Les courbes maitresses de l'angle de phase des BmP-EVA de la figure 5.18 montrent une réduction de l'angle de phase avec l'augmentation de la modification. De plus, on observe un changement considérable dans la forme des courbes des BmP après modification comparativement à celle du bitume de base.

Les courbes maitresses des bitumes modifiés sont constituées de vagues discontinues indiquant la présence de différentes structures cristallines de l'EVA à des températures différentes. L'étendu de la discontinuité des vagues augmente avec la teneur en polymère.

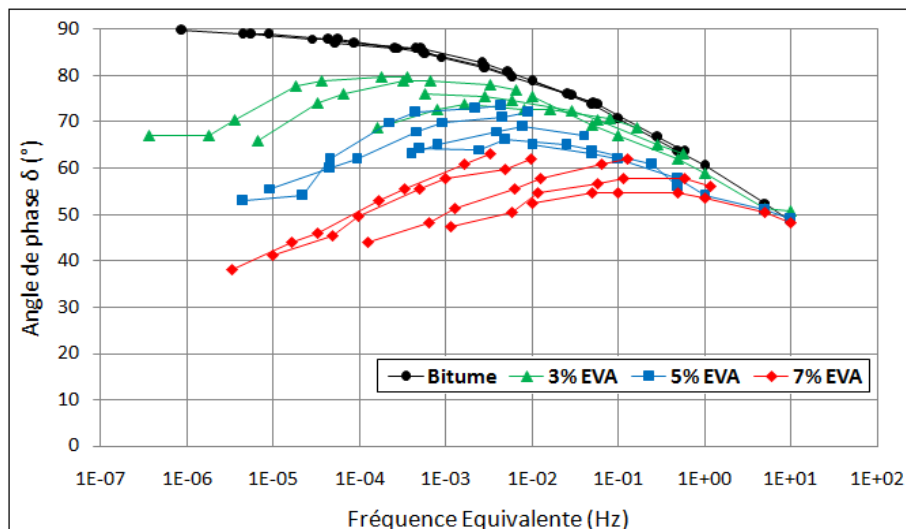


Figure 5.18. Courbes maitresses de δ du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en EVA.

Les courbes maitresses de l'angle de phase des BmP-SEBS sont représentées sur la figure 5.19. On constate que ces courbes diffèrent de celles observées avec les BMP-EVA, et bien qu'elles aient une forme légèrement différente comparé au bitume de base, elles forment encore des courbes continues et lisses, contrairement aux courbes disjointes observées avec les bitumes modifiés par l'EVA. Ces courbes présentent un plateau spécifique avec l'augmentation de la teneur en polymère.

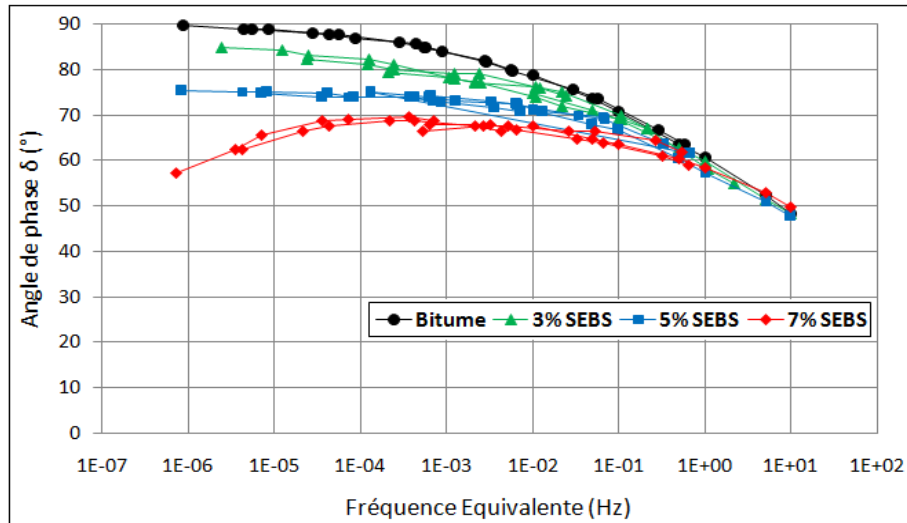


Figure 5.19. Courbes maîtresses de δ du bitume de base et du bitume modifié à différentes teneurs en SEBS.

5.3. Conclusion

L'analyse rhéologique du bitume de base et des bitumes modifiés a été faite dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Ce type de caractérisation a permis de différencier le bitume de base des bitumes modifiés et de faire ressortir l'effet de la nature et de la quantité des polymères utilisés sur le comportement rhéologiques du bitume.

Les résultats obtenus à l'aide du rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR) indiquent que les caractéristiques rhéologiques des bitumes plastomères EVA et des bitumes élastomères SEBS diffèrent considérablement.

On constate que les bitumes modifiés présentent une augmentation des valeurs du module complexe (G^*) et du paramètre d'orniérage ($G^*/\sin \delta$), tandis que les valeurs de l'angle de phase ont diminuées pour tous les bitumes modifiés.

L'observation des isochrones du module complexe (G^*) permet d'apprécier le niveau de modification des bitumes par rapport aux bitumes purs.

Les isochrones du module complexe permettent de classer les liants par ordre de susceptibilité thermique décroissante : bitume 35/50 – bitume plastomère (EVA) – bitume élastomère (SEBS).

Les valeurs élevées de (G^*) indiquent que l'ajout de polymère rend le liant plus rigides, par conséquent, augmente la résistance à la déformation.

Les isochrones d'angle de phase illustrent clairement l'amélioration de la réponse élastique (angles de phase réduits) du bitume modifié et ce quelque soit le polymère.

Le comportement rhéologique des BMP-EVA peut être expliqué par une augmentation du module complexe et une augmentation de l'élasticité (diminution de l'angle de phase)

avec l'augmentation de la teneur en polymère, qui peut être attribuée à l'EVA formant une structure tridimensionnelle au sein du bitume modifié. Le degré de modification dépend de la compatibilité du mélange bitume-polymère.

Pour les BMP-EVA, différentes structures cristallines sont formées à différentes températures, comme il a été montré par l'apparition de ramifications dans les courbes maitresses du module complexe et les diagrammes Cole-Cole, ainsi que la présence de vagues dans les courbes maitresses de l'angle de phase et du diagramme de Black.

Le mécanisme de modification associé au copolymère thermoplastique SEBS consiste en la mise en place d'un réseau très élastique au sein du bitume. Le caractère amorphe du mélange bitume-polymère augmente l'élasticité des BMP comme représenté par un plateau dans les courbes maitresses, le diagramme de Black et le diagramme Cole-Cole.

La durabilité à haute température des BMP-SEBS signifie que la modification maximale se produit généralement à une température plus élevée que celle trouvée pour les BMP-EVA.

L'espace Black montre que lorsque la teneur en polymère augmente le liant se structure pour avoir un comportement de plus en plus proche du solide élastique, ce qui se vérifie par la diminution de l'angle de phase et sa susceptibilité thermomécanique diminue. Dans le cas des bitumes élastomères (SEBS) les balayages en fréquence et température conduisent à des courbes uniques pour tous les liants testés, ce qui implique le respect de l'équivalence temps-température.

Le diagramme Cole-Cole pour les bitumes modifiés par le SEBS montre un accroissement continu de l'élasticité en fonction de degré de modification surtout pour les faibles valeurs de rigidité.

Les incidences pratiques de l'amélioration des caractéristiques rhéologiques des bitumes suite à la modification par les polymères EVA et SEBS peuvent se répercuter sur la résistance à la déformation permanente et la résistance à la fatigue des mélanges bitume-polymères.

L'augmentation simultanée de la rigidité et de l'élasticité des BmP à des températures de service élevées de la chaussée devraient améliorer de manière significative la résistance à la déformation des bitumes modifiés.

En effet, la modification améliore le comportement de tous les bitumes testés d'une façon similaire. Toutefois, le degré d'amélioration dépend de la nature et de la teneur en polymère. De plus, l'impact de la modification est beaucoup plus important à des températures élevées qu'à des températures modérées.

En somme, la modification réduit considérablement la susceptibilité thermique des bitumes. Par conséquent, l'utilisation des polymères pour la modification du bitume améliore considérablement les propriétés élastiques et la résistance à l'orniérage du bitume.

Partie III

Etude expérimentale du vieillissement

Chapitre 6

Programme expérimental

6.1. Introduction

Le vieillissement des bitumes sur route se traduit par des détériorations de la chaussée (fissuration, orniéage,...) provoquées par des changements du comportement et de la composition du liant. Ce phénomène, lié aux modifications de la structure chimique, conduit à un durcissement et une fragilisation du liant qui se produit en deux phases : la première lors de la fabrication en centrale d'enrobage (enrobage, mise en œuvre), la seconde, de longue durée, commence une fois que le matériau est en place.

6.2. Mécanisme de vieillissement

Le bitume, de par sa nature organique, est exposé à des phénomènes d'évolution et d'altération depuis sa production jusqu'au stade ultime de la vie de l'enrobé dans la chaussée. C'est lors de sa mise en œuvre que ces évolutions peuvent être les plus marquées. En outre, plus le matériau sera proche de la surface, plus les évolutions seront fortes. Il évolue dans le sens d'un durcissement associé d'une fragilité remarquable. La vitesse d'évolution du bitume dépend de différents paramètres [91] : la température, la lumière, l'épaisseur du film de bitume, l'humidité des granulats.

Le vieillissement du bitume se traduit généralement par le durcissement des bitumes et leur fragilisation, à la fois lors de la mise en œuvre et de la mise en service, ce qui contribue fortement à la détérioration du revêtement.

Le mécanisme de vieillissement est un processus irréversible, caractérisée par des modifications chimiques du liant, ce qui a un impact sur les propriétés rhéologiques. Les processus qui contribuent à ce type de vieillissement comprennent l'oxydation, la perte de composants volatils et l'exsudation (migration de composants huileux du bitume dans l'agrégat) [92].

Lors de ce processus, on constate un appauvrissement en éléments cycliques (aromatiques) et un enrichissement en résines puis en asphaltènes selon le schéma proposé en littérature :



Le deuxième mécanisme est un processus réversible appelé durcissement physique. Il se traduit par une augmentation de la viscosité sans modification chimique des constituants :

lorsqu'on déséquilibre les proportions respectives des micelles et d'agglomérats (par chauffage au moment de l'enrobage), la remise en structure est lente et dépend de la viscosité des huiles [93].

La présence de fractions cristallisables (paraffines) peut conduire également à un durcissement physique du bitume. En général, ce processus est plus rapide que le précédent (quelques heures à quelques jours). Ces deux phénomènes sont réversibles, notamment par réchauffage.

6.3. Evolution du vieillissement au cours du temps

On considère de façon générale que le bitume durcit d'un grade après les opérations de malaxage et de mise en œuvre de l'enrobé. Selon les différentes étapes de son utilisation, le bitume durcit progressivement. Sur la chaussée, le bitume durcit plus fortement en surface qu'en profondeur de l'enrobé si ce dernier est suffisamment fermé, c'est-à-dire qu'il y a moins de 5% de vide de sorte que la pénétration de l'air au sein de l'enrobé soit faible. Le vieillissement de l'enrobé a été mis en évidence par Whiteoak (figure 6.1) [94], il est représenté par l'indice de vieillissement qui est défini comme le rapport entre les viscosités (viscosité du bitume vieilli / viscosité du bitume frais). Cet indice met en évidence l'importance du vieillissement au cours de la fabrication du bitume en centrale. Selon Whiteoak, plus de 50% du vieillissement d'un enrobé se passe en centrale d'enrobage.

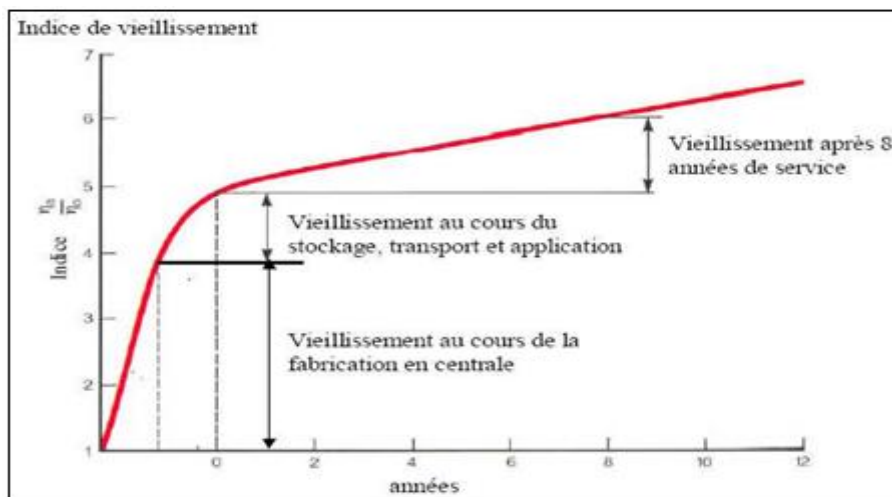


Figure 6.1. Vieillissement de l'enrobé bitumineux au cours du temps [94]

6.4. Protocole expérimental

Les essais classiques (pénétrabilité et température bille et anneau), chimiques (composition chimique SARA) et rhéologiques (DSR) ont été effectués sur le bitume de base et les bitumes modifiés après leur passage au RTFOT et au PAV afin de caractériser et d'étudier l'effet du vieillissement sur leurs propriétés physiques, chimiques et rhéologiques.

La nécessité de comprendre, pour mieux en maîtriser les effets, les mécanismes de vieillissement des bitumes et des enrobés a conduit à développer des essais qui reproduisent l'essentiel des phénomènes intervenant, au cours de la fabrication des enrobés en centrale et in situ. Nous présentons ci-dessous les essais.

6.4.1. Essais de simulation du vieillissement

6.4.1.1. Essai RTFOT "Rolling Thin Film Oven Test" (ASTM-D2872)

Afin de prévoir l'évolution du bitume pendant l'enrobage, une méthode de simulation du vieillissement a été mise au point et normalisée, c'est le RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test).

A l'enrobage, les granulats chauffés aux environs de 160°C sont mis en contact avec le bitume chaud qui se répartit en film mince autour du granulat, favorisant ainsi un vieillissement du liant. L'oxydation chimique est violente car l'apport énergétique est intense [95]. La simulation en laboratoire de cette évolution du bitume est usuellement réalisée par l'essai RTFOT, car il reproduit bien l'oxydation et les pertes de matières volatiles dans la centrale d'enrobage puis lors de la mise en œuvre.

Le bitume est placé dans des cylindres en verre dont l'axe est horizontal (Figure 6.2). Ces cylindres sont eux-mêmes fixés sur un tambour tournant horizontalement sur son axe. Le bitume est exposé à des courants d'air chaud à la température 163 °C pendant 75 minutes dans un appareil approprié. On mesure ensuite les propriétés habituelles sur le liant vieilli : pénétrabilité et température de ramollissement bille et anneau. Ces valeurs, dites après RTFOT, sont alors comparées aux valeurs initiales. Elles sont plus proches de celles du liant extrait de l'enrobé, que de celles obtenues sur le bitume d'origine.

La dureté du bitume traité est déterminée par la mesure de la pénétrabilité. Cet essai est utilisé par SHRP pour simuler le vieillissement du liant lors du malaxage et de la mise en place d'un enrobé.

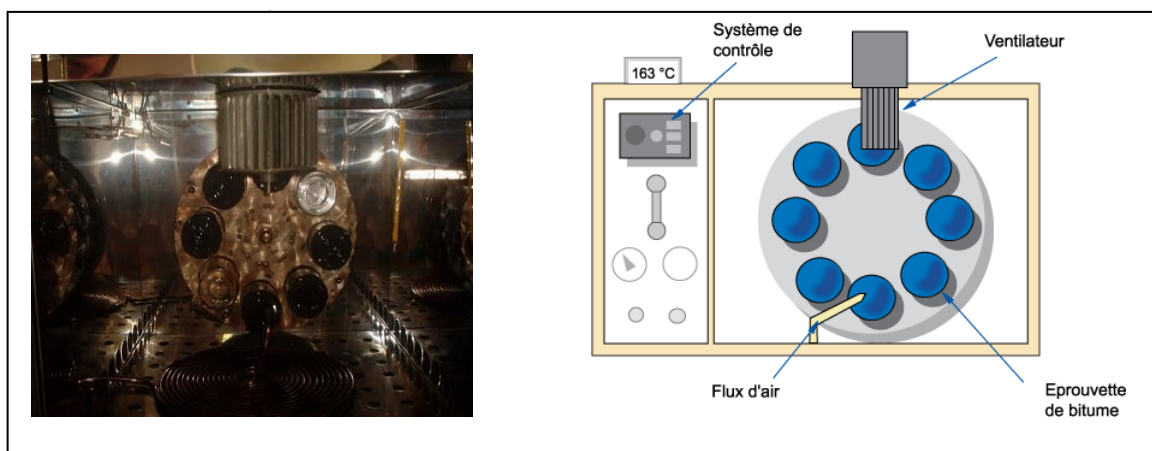


Figure 6.2. Essai RTFOT "Rolling Thin Film Oven Test"

Avec les bitumes modifiés par des polymères, la procédure normalisée RTFOT conduit habituellement à un vieillissement non uniforme de l'échantillon. Ceci peut cependant être corrigé par une adaptation mineure du test comme l'introduction d'un petit barreau d'acier cylindrique dans le bitume ; le déplacement naturel de ce barreau pendant l'essai crée un brassage suffisant de l'échantillon pour qu'il y ait un vieillissement uniforme.

6.4.1.2. Essai PAV "Pressure Aging Vessel" (AASHTO PP1)

Cet essai est employé pour permettre de caractériser le vieillissement des bitumes in-situ (après 3 à 5 années de service). Le résidu de l'essai RTFOT est chauffé et versé dans des plateaux métalliques (coupelles contenant environ 50g de liant) qui constituent les éprouvettes de l'essai PAV. Ces plateaux sont rangés dans un rack qui sera placé dans un récipient dans une enceinte thermique.

A la température de l'essai (100°C), une pression d'air de 20 bars est appliquée dans le récipient. Après une durée de vingt heures (qui constitue un avantage important de l'essai), la pression est diminuée lentement (8 à 10 minutes). Les plateaux d'éprouvettes sont placés ensuite dans un four à 163°C pendant 30 minutes. On mesure alors les propriétés habituelles du liant : pénétrabilité et température de ramollissement bille et anneau. Ces valeurs, dites après PAV, sont alors comparées aux valeurs initiales et aux valeurs obtenues après RTFOT.

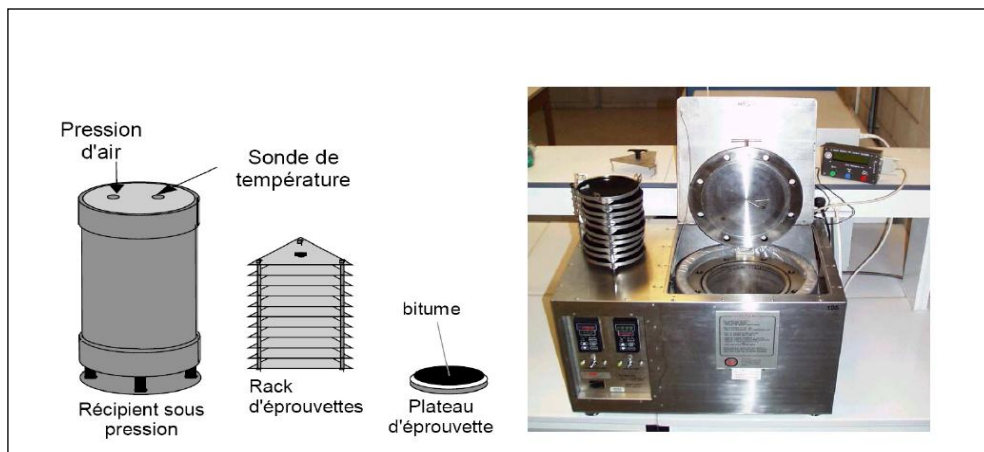


Figure 6.3. Essai PAV "Pressure Aging Vessel"

L'essai de vieillissement au PVA est applicable aux bitumes modifiés par des polymères sans difficulté particulière. Ce vieillissement artificiel dans le laboratoire correspond au vieillissement du revêtement de la chaussée d'environ 8 ans.

6.4.1.3. Teneur en Asphaltène

La teneur en asphaltène sert de point de repère pour caractériser le vieillissement du bitume ; elle est d'autant plus élevée que le bitume est âgé. En effet, lorsqu'on observe l'évolution de la composition du bitume, on constate un appauvrissement en éléments aromatiques compensé par un enrichissement en résines et asphaltènes [96]. On peut

appréhender la teneur en asphaltène par la mesure de la proportion de bitume non soluble dans l'éthane.

6.4.2. Paramètres d'essais retenus

Les paramètres de vieillissement utilisés pour l'essai RTFOT sont :

Température : 163 °C
Durée : 75 minutes

Les paramètres de vieillissement utilisés pour l'essai PAV sont :

Température : 100 °C
Durée : 20 heures
Pression d'air : 20 MPa

L'essai au Rhéomètre à cisaillement dynamique a été réalisé dans les conditions suivantes :

- Mode de chargement : Déformation contrôlée
- Températures : 20, 30, 40, 50, 60, 70, et 80 °C
- Fréquences : 0.01, 0.015, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2.5 et 10 Hz

Chapitre 7

Caractérisation rhéologique du bitume après vieillissement

7.1. Introduction

Ce chapitre étudie les changements des propriétés physiques et rhéologiques associées au vieillissement à court et long terme du bitume 35/50 à l'aide des essais conventionnels et du rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR).

7.2. Caractéristiques physiques et chimiques du bitume

Il est intéressant de voir quels sont les modifications dans les propriétés viscoélastiques apportées par le vieillissement des bitumes. Le vieillissement du bitume est traditionnellement évalué par l'indice de vieillissement qui est défini comme le rapport entre les propriétés du liant non vieillis et celles du liant après vieillissement.

Pour les bitumes conventionnels, une valeur élevée de l'indice de vieillissement signifie un degré de vieillissement important [97].

7.2.1. Caractéristiques physiques du bitume

Les modifications des propriétés physiques du bitume de base avant et après vieillissement sont données dans les tableaux 7.1.

Tableau 7.1. Caractéristiques physiques du bitume de base après vieillissement

Essais	Avant	RTFOT	PAV	Indice de vieillissement	
				RTFOT / Bitume	PAV / Bitume
Pénétration à 25°C (mm)	41	25	13.5	0.61	0.32
TBA (°C)	52	57	63,4	1.08	1.2
IP	-1,16	-1,06	- 0.94	-	-

Les résultats du tableau 7.1, montrent une diminution de la pénétrabilité et une augmentation de la température de ramollissement du bitume après vieillissement ce qui indique un durcissement du bitume correspondant au processus d'oxydation identifiés par l'analyse SARA présentée ci –après.

On constate également que la pénétrabilité du bitume de base a diminué après R.T.F.O.T de 41 à 25. Cette dernière valeur est située dans le domaine de spécification des bitumes de classe 20/30. Tandis que lors du vieillissement au PAV, la pénétrabilité est passée de 41 à 13.5, ce qui indique un passage vers les bitumes de classe (10/20). Le vieillissement du bitume conduit donc à un changement de classe.

L'augmentation de l'indice de pénétrabilité IP du bitume après vieillissement a pour conséquence la diminution de la susceptibilité thermique du bitume.

L'examen de l'indice de vieillissement montre que le changement dans les propriétés physiques est plus important après vieillissement au PAV comparativement au vieillissement au RTFOT.

7.2.2. Caractéristiques chimiques du bitume

Les variations dans le pourcentage des composants du bitume obtenus à partir de la chromatographie du bitume après son vieillissement au RTFOT et PAV sont présentées dans le tableau 7.2.

Tableau 7.2. Composition chimique (SARA) du bitume après vieillissement

Condition	Asphaltènes (%)	Resines (%)	Saturées (%)	Aromatiques (%)	Indice colloïdal
AVANT	10.3	44.6	8.7	36.4	0.234
RTFOT	16.2	47.9	8.1	27.8	0.321
PAV	20.9	50.1	6.7	22.1	0.382

Les résultats de l'analyse SARA, montrent que le vieillissement des bitume se traduit par une augmentation de la teneur en asphaltènes et la diminution connexe des résines et des huiles aromatiques qui entraîne un accroissement de l'indice d'instabilité colloïdal avec un pourcentage en masse des saturés relativement constant après vieillissement. Ces changements sont d'autant plus importants après vieillissement au PAV par rapport au vieillissement après RTFOT. Ceci s'explique par une forte oxydation qui se produit durant le vieillissement au PAV.

Ce tableau indique également les valeurs de l'indice d'instabilité colloïdale (I_c), qui fournit des informations sur la stabilité du système bitume-polymère. En général, un I_c supérieur à 0,28 prédit des problèmes de compatibilité (séparation de phase) entre le bitume et le polymère [98]. L'indice d'instabilité colloïdale représente des valeurs approximatives, mais il peut être utile surtout lorsque l'on compare les stabilités de différents échantillons de bitume [99].

7.3. Caractéristiques rhéologiques du bitume

Les échantillons sont analysés par le rhéomètre. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'isochrones du module complexe (G^*) et de l'angle de phase (δ) à une fréquence de 10 rads^{-1} . De plus, les diagrammes Cole-Cole du module G' en fonction du

module G'' et les diagrammes de Black de G^* en fonction de δ sont présentés. L'utilisation des courbes maitresses de G^* et δ devrait permettre une vision complète du comportement rhéologique à évaluer.

7.3.1. Exploitation des isochrones du module complexe G^*

L'isochrone du module complexe G^* en fonction de la température du bitume 35/50 après vieillissement est représentée par la figure 7.1. On constate une augmentation constante du module complexe G^* après vieillissement du bitume sur toute la plage des températures. Cependant, l'augmentation de G^* après le vieillissement au PAV est plus importante que celui après RTFOT en raison du processus de vieillissement prolongé avec le PAV. Ainsi un module complexe élevé est avantageux puisqu'il réduit le problème d'orniérage dans le bitume.

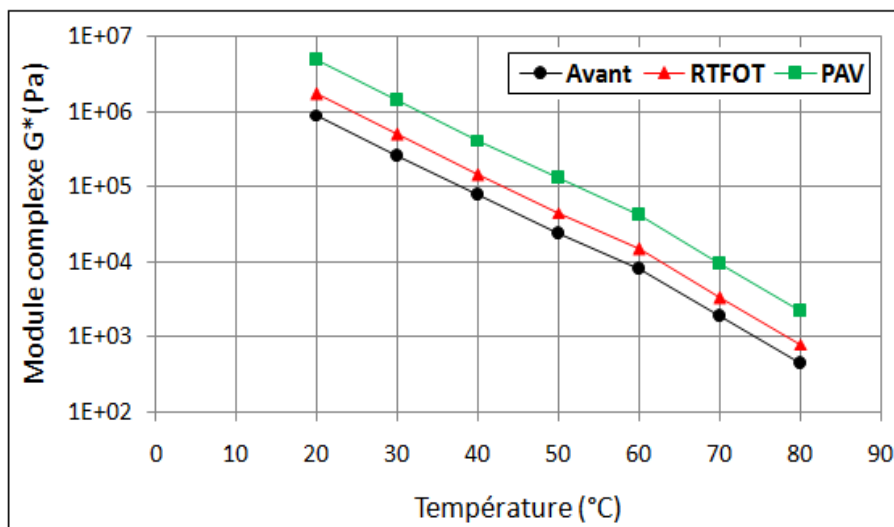


Figure 7.1. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV.

7.3.2. L'isochrone de l'angle de phase δ

L'isochrone de l'angle de phase δ , représentée par la figure 7.2, montre une diminution régulière de l'angle de phase après vieillissement du bitume sur toute la gamme des températures.

Les conséquences du vieillissement sur le bitume de base se résume en une augmentation du module complexe G^* et une diminution de l'angle de phase δ . Donc le vieillissement conduit à des liants plus rigides et moins susceptibles. De plus le vieillissement à court terme est moins important que le vieillissement à long terme.

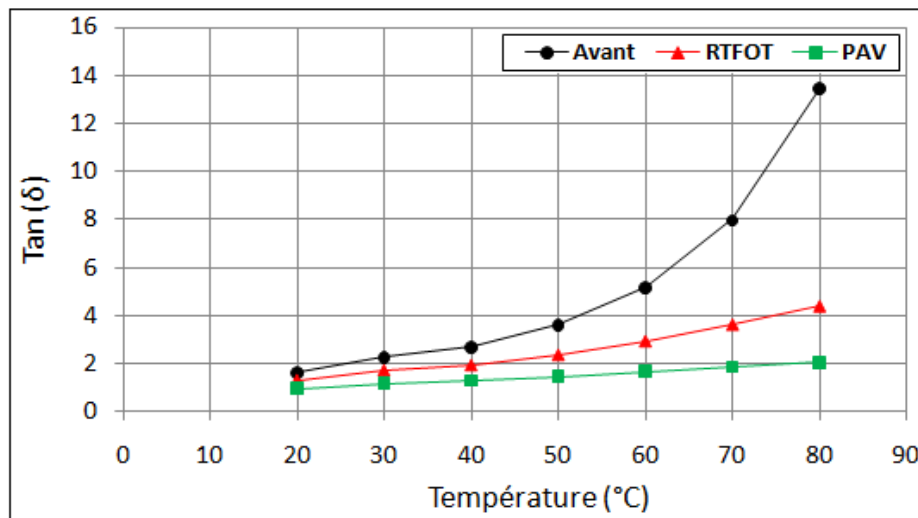


Figure 7.2. Isochrones de δ à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV.

7.3.3. Exploitation des isochrones de G' et de G''

Les isochrones de G' et de G'' représentées par les figures 7.3 et 7.4 montrent que les composantes (élastique et visqueuse) diminuent avec l'augmentation de la température.

On constate que l'augmentation de G^* après vieillissement est principalement due à l'augmentation simultanée de la composante élastique G' et de la composante visqueuse G'' , mais l'augmentation de la composante élastique est plus importante comparativement à une légère augmentation de la composante visqueuse. Donc la composante G' semble être la plus affectée par le vieillissement.

Une diminution significative de l'angle de phase est généralement observée après vieillissement. Puisque l'angle de phase est définie comme le rapport entre le module de perte et le module d'emmagasinage $\text{Tan}(\delta) = G''/G'$, la diminution de $\text{Tan}(\delta)$ implique que le vieillissement entraîne une importante augmentation des composantes élastiques G' et visqueuse G'' ceci ne peut avoir lieu que si l'augmentation de G' est plus importante que celle de G'' .

En raison du vieillissement, la diminution de $\text{Tan}(\delta)$ suggère qu'une variation d'un comportement plus visqueux à un comportement plus élastique se produit.

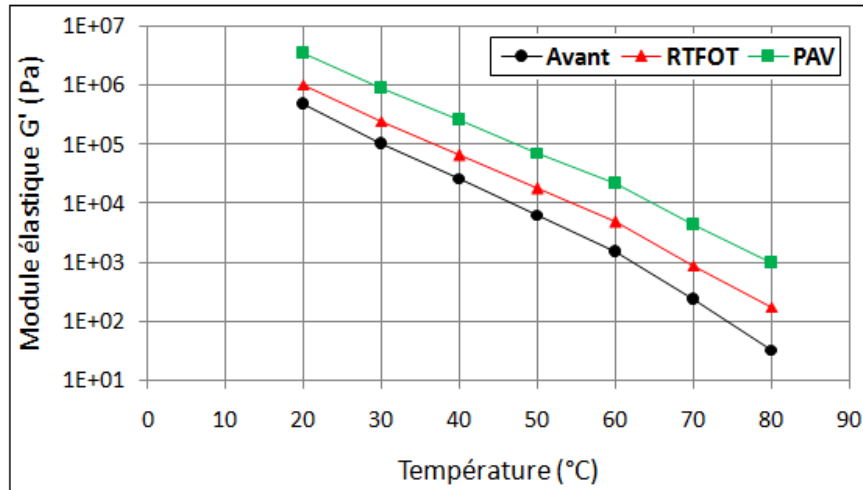


Figure 7.3. Isochrones de G' à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV.

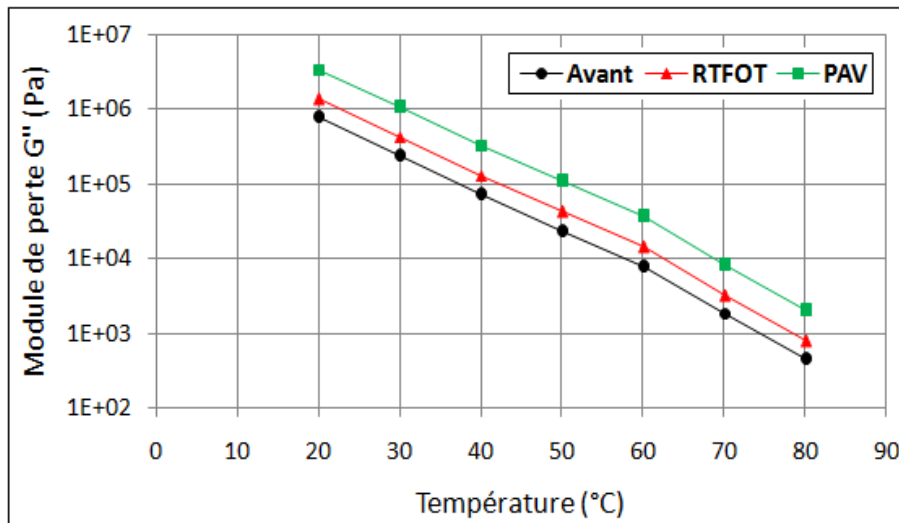


Figure 7.4. Isochrones de G'' à 10 rads^{-1} pour le bitume 35/50 après vieillissement au RTFOT et au PAV.

7.3.4. Exploitation du diagramme de Black

Le diagramme de Black représenté par la figure 7.5 montre un déplacement continu de la courbe vers des angles de phase plus faibles après vieillissement. Le déplacement des courbes de Black est provoqué par deux actions, l'augmentation du module complexe, ce qui indique un durcissement du bitume, et la diminution de l'angle de phase, ce qui indique une augmentation du comportement élastique du bitume.

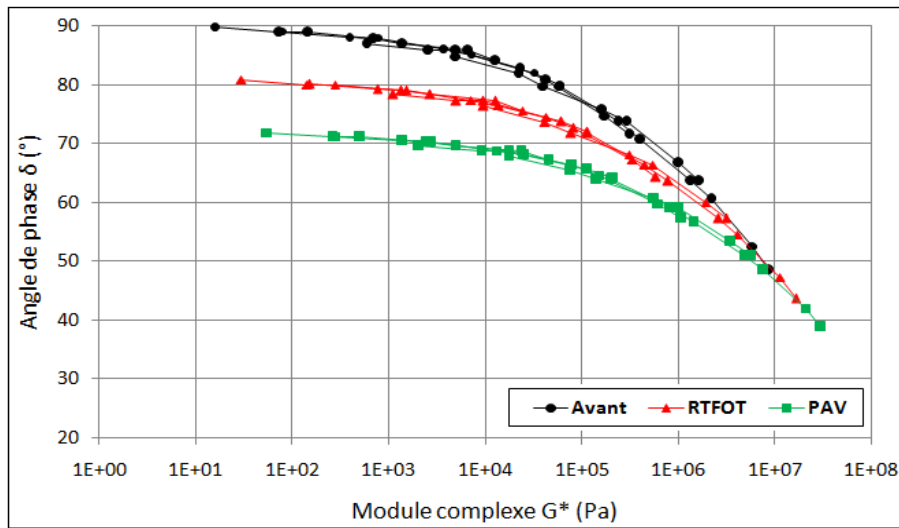


Figure 7.5. Espace de Black du bitume de base après vieillissement au RTFOT et PAV.

7.3.5. Exploitation du diagramme Cole-Cole

Le diagramme Cole-Cole donne une indication de l'équilibre viscoélastique du bitume sans avoir besoin de représenter la température et / ou de la fréquence de chargement sur l'un des axes. Bien que, à une température et une fréquence de chargement bien particulière, l'équilibre viscoélastique du bitume après vieillissement devient plus élastique et moins visqueux, avec un bitume présentant une augmentation importante de son module élastique par rapport à son module de perte, l'équivalence temps-température du bitume signifie qu'il y a recouvrement des diagrammes Cole-Cole avant et après vieillissement.

Ceci est montré sur la figure 7.6, où les données du diagramme Cole-Cole du bitume vieilli ont été simplement déplacées le long de la même ligne vers la partie supérieure gauche du diagramme et vers un comportement rhéologique plus élastique et rigide.

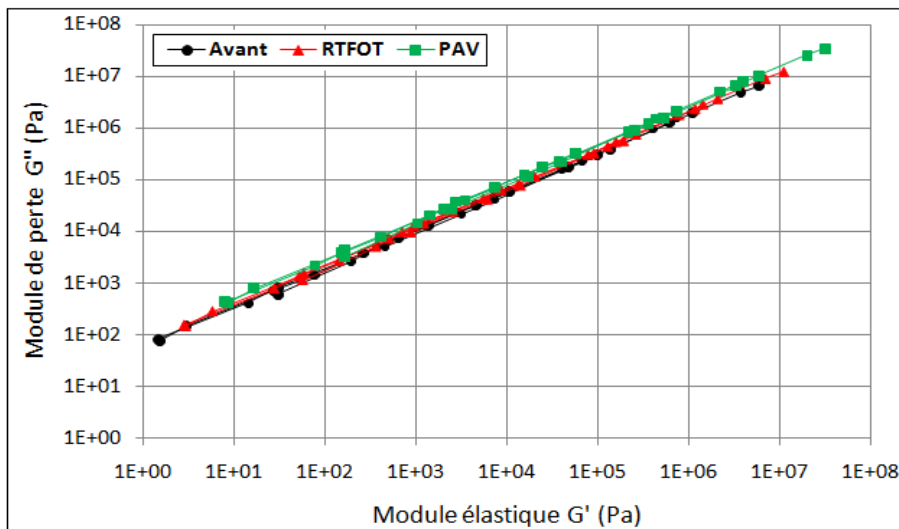


Figure 7.6. Diagramme Cole-Cole du bitume de base après vieillissement au RTFOT et PAV.

7.4. Spécifications du bitume

7.4.1. Classification selon la Norme NF EN 12591 et selon le CTTT

Les spécifications françaises et algériennes sur les bitumes « purs » se basent uniquement sur des caractéristiques empiriques qui servent d'une part à identifier le liant et d'autre part à appréhender ses propriétés mécaniques.

Tableau 7.3. Spécifications NF EN 12591 et CTTT

Normes		NF EN 12591	CTTP
Caractéristiques	Résultats	35/50	40/50
Pénétrabilité à 25°C (1/10 mm)	41	35 à 50	40 à 50
TBA (°C)	52	50 à 58	52 à 57
TBA après RTFOT (°C)	57	≥ 52	-
ΔTBA (°C)	5	≤ 8	≤ 9
Pourcentage de pénétrabilité restante (%)	61	≥ 53	-

D'après ce tableau notre bitume est de classe 35/50 selon la norme française et de classe 40/50 selon le CTTT.

7.4.2. Classification selon SHRP

Tableau 7.4. Spécifications SHRP

Classe de comportement	Résultats	PG 70-
Cisaillement annulaire : $G^*/\sin\delta$ à 10 rad/s Minimum, 1 kPa, Température d'essai, °C	74	70
Cisaillement annulaire : $G^*/\sin\delta$ à 10 rad/s Minimum, 2.2 kPa après RTFOT, Température d'essai, °C	72	70
Température pour PAV ; °C	100	100
Cisaillement annulaire : $G^*\sin\delta$ à 10 rad/s Maximum, 5 MPa après PAV ; Température d'essai, °C	30	31

D'après cette classification notre bitume à une classe de comportement PG-70 qui satisfait la correspondance avec les grades usuels français (35/50).

7.5. Conclusion

Les tests classiques montrent une diminution de la pénétrabilité et une augmentation de la température de ramollissement du bitume après vieillissement ce qui indique un durcissement du bitume correspondant au processus d'oxydation identifiés par l'analyse SARA.

L'augmentation de l'indice de pénétrabilité IP du bitume après vieillissement a pour conséquence la diminution de la susceptibilité thermique du bitume.

L'examen de l'indice de vieillissement montre que le changement dans les propriétés physiques est plus important après vieillissement au PAV comparativement au vieillissement au RTFOT.

Les essais conventionnels semblent largement suffisants pour décrire les changements dans les propriétés rhéologiques du bitume de base après vieillissement. Cependant, l'inconvénient des essais conventionnels sur le bitume, c'est de ne pas pouvoir fournir d'informations aux températures et/ou fréquences de chargement spécifiques et par conséquent, incapable de donner une image complète des propriétés rhéologiques du bitume.

Les observations faite sur les isochrones et les diagrammes de Black et Cole-Cole confirment les résultats obtenus à partir des essais conventionnelles (pénétrabilité et température de ramollissement) que le vieillissement (à court et long terme) a durci le bitume. L'analyse de la composition chimique du bitume non vieilli et des bitumes vieillis au RFTOT et au PAV renforce cette constatation avec le bitume de base montrant une augmentation dans les proportions des résines et des asphaltènes.

Les échantillons vieillis sont caractérisés par une plus grande rigidité et élasticité, due à l'augmentation du module élastique G' . La valeur élevée de G' est un avantage puisqu'elle permet d'améliorer la résistance à l'orniérage durant le service. Puisque le module de perte reste relativement élevé, donc la résistance à la fissuration par fatigue restera relativement élevée car la dissipation de l'énergie viscoélastique peut encore soulager les contraintes de fissuration par fatigue. Le problème de la fissuration par fatigue se posera lorsque le liant est trop rigide et que l'énergie n'est pas dissipée.

Le paramètre $\text{Tan}(\delta)$ est un meilleur indicateur de la déformation d'orniérage que le paramètre $G^*/\sin(\delta)$ préconisé par le SHRP.

Les critères de performance SHRP assurent une caractérisation des bitumes plus complète que les tests classiques. Ils permettent de prévoir la réaction des liants aux températures extrêmes et d'évaluer la qualité des bitumes purs et modifiés. À long terme, on peut penser que la nécessité d'harmoniser les spécifications des liants, qu'ils soient modifiés ou non, amènera à choisir des caractéristiques intrinsèques et donc à se rapprocher de l'esprit des spécifications SHRP.

Chapitre 8

Caractérisation Rhéologique des bitumes modifiés après vieillissement

8.1. Introduction

Ce chapitre étudie les changements des propriétés physiques et rhéologiques associées au vieillissement à court et long terme des bitumes modifiés par l'EVA et le SEBS à différents teneurs en polymère à l'aide des essais conventionnels et du rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR).

8.2. Caractéristiques conventionnelles des bitumes modifiés

La consistance des bitumes modifiés par les polymères (EVA et SEBS) après leur passage au RTFOT et au PAV représentée par les mesures de la pénétrabilité et de la température de ramollissement est donnée dans les tableaux 8.1 et 8.2.

Tableau 8.1. Consistance du bitume de base et des bitumes modifiés (SEBS) après vieillissement

Bitume	Pénétrabilité (mm)			Température de ramollissement (°C)			Indice IP		
	Avant	RTFOT	PAV	AVANT	RTFOT	PAV	AVANT	RTFOT	PAV
Bitume de base	41	25	13,5	52	57	63,4	-1,16	-1,06	-0,94
3% SEBS	18	18	6,3	64,8	69,6	79,2	-0,23	0,53	0,20
5% SEBS	15	14	6,3	70,4	75,3	81,3	0,33	0,92	0,46
7% SEBS	13	11	6,5	78,9	81,6	83,7	1,28	1,34	0,79

Tableau 8.2. Consistance du bitume de base et des bitumes modifiés (EVA) après vieillissement.

Bitume	Pénétrabilité (mm)			Température de ramollissement (°C)			Indice IP		
	Avant	RTFOT	PAV	AVANT	RTFOT	PAV	AVANT	RTFOT	PAV
Bitume de base	41	25	13,5	52	57	63,4	-1,16	-1,06	-0,94
3% EVA	20	19	6,8	63,8	67,4	79,1	-0,21	0,29	0,29
5% EVA	18	15	6,7	68,7	74,2	81,6	0,39	0,89	0,58
7% EVA	17	15	6,2	75,3	77,2	82,8	1,26	1,30	0,61

8.2.1. Pénétrabilité

Les courbes de la figure 8.1 et 8.2 montrent qu'après vieillissement, le bitume subit un durcissement induisant de faibles valeurs de la pénétrabilité. Ceci est dû à l'évaporation des fractions légères du bitume. Aux teneurs en polymères élevées, les bitumes modifiés présente une diminution moins importante de la pénétrabilité après vieillissement au PAV particulièrement pour les bitumes modifiés au SEBS.

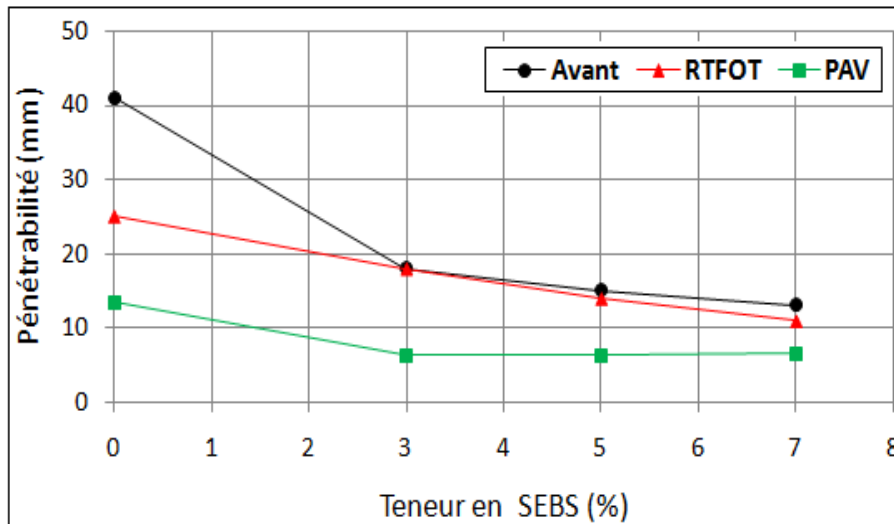


Figure 8.1. Pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en SEBS avant et après vieillissement.

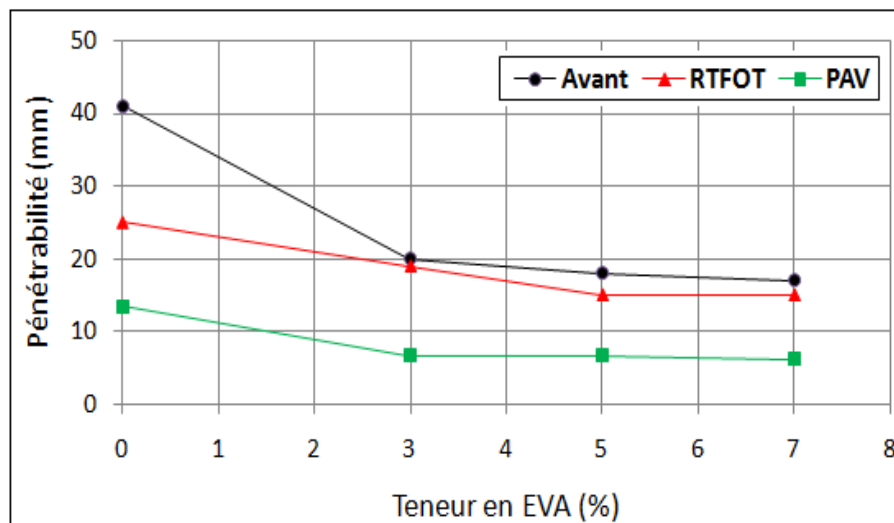


Figure 8.2. Pénétrabilité des bitumes modifiés en fonction de la teneur en EVA avant et après vieillissement.

8.2.2. Température de ramollissement

Les résultats des figures 8.3 et 8.4 indiquent une augmentation constante de la température de ramollissement après le passage des bitumes modifiés au RTFOT et au

PAV. Cette augmentation de la Température Bille et Anneau est due au fait que le bitume soit plus dur après passage au R.T.F.O.T., ce qui exige une plus haute température pour le ramollir.

Toutefois, une réduction plus importante de la sensibilité à la température après vieillissement au PAV est constatée pour la teneur en polymère de 3%. On remarque également une diminution de la différence des TBA entre les bitumes vieillis et non vieillis aux teneurs en polymère élevée. Ceci signifie que la susceptibilité thermique est réduite.

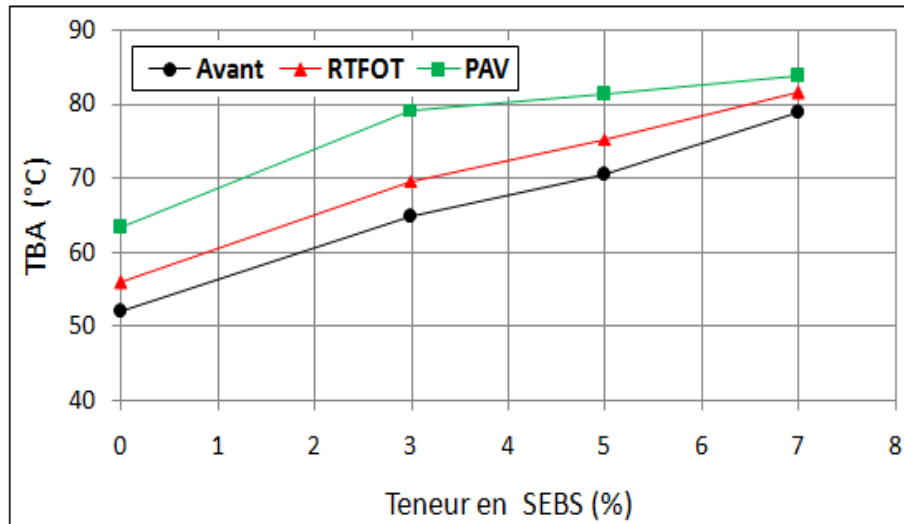


Figure 8.3. Point de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en SEBS

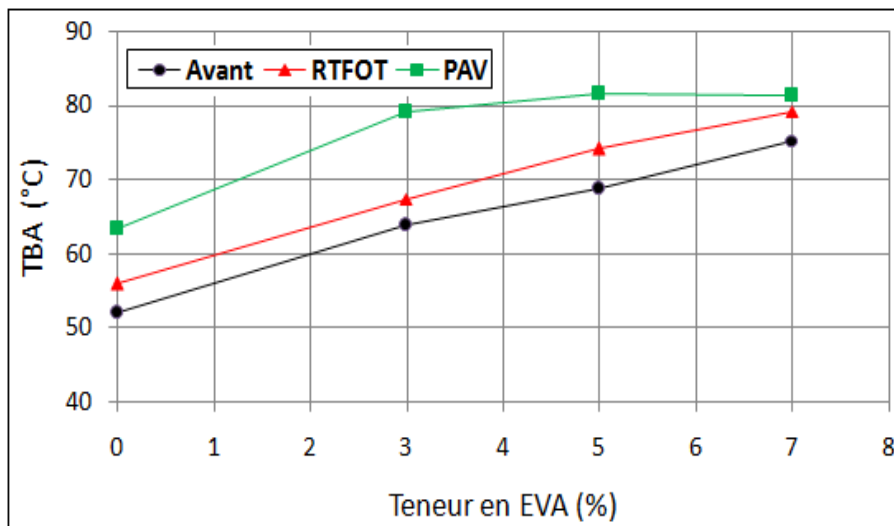


Figure 8.4. Point de ramollissement des bitumes modifiés en fonction de la teneur en EVA

8.2.3. Susceptibilité thermique

Les résultats présentés dans les tableaux 8.1 et 8.2 indiquent clairement que le bitume modifié à base de SEBS présente une meilleure consistance que le bitume modifié à base d'EVA et particulièrement pour la teneur en polymère de 7% en poids.

Les valeurs des indices de pénétrabilité indiquent une amélioration de la température de susceptibilité après vieillissement des bitumes modifiés.

Les valeurs d'IP sont plus prononcées après passage au RTFOT comparativement au PAV. De plus, on remarque, qu'après vieillissement au RTFOT, les indices de pénétrabilité des BmP-SEBS sont supérieurs à ceux des BmP-EVA. Tandis qu'après le vieillissement au PAV on observe que les indices de pénétrabilité des BmP-SEBS sont légèrement inférieurs à ceux des BmP-EVA pour les teneurs 3 et 5% contrairement à la teneur en polymère de 7% où une importante réduction de la sensibilité à la température est observée pour les BmP-SEBS après le passage au PAV.

8.2.4. Indices de vieillissement

La variation des indices de vieillissement pour la pénétrabilité et la température de ramollissement des bitumes modifiés sont présentés dans les tableaux 8.3 et 8.4.

Tableau 8.3. Variation de l'indice de vieillissement des bitumes modifiés (SEBS).

Bitume	Pénétrabilité (mm) Indice de vieillissement		Température de ramollissement (°C) Indice de vieillissement	
	RTFOT/Avant	PAV/Avant	RTFOT/Avant	PAV/Avant
Bitume de base	0.61	0.32	1.09	1.22
3% SEBS	1.0	0.35	1.07	1.22
5% SEBS	0.93	0.42	1.07	1.15
7% SEBS	0.85	0.5	1.07	1.06

Tableau 8.4. Variation de l'indice de vieillissement des bitumes modifiés (EVA).

Bitume	Pénétrabilité (mm) Indice de vieillissement		Température de ramollissement (°C) Indice de vieillissement	
	RTFOT/Avant	PAV/Avant	RTFOT/Avant	PAV/Avant
Bitume de base	0.61	0.32	1.09	1.22
3% EVA	0.95	0.54	1.06	1.24
5% EVA	0.83	0.47	1.08	1.19
7% EVA	0.88	0.46	1.02	1.10

Les résultats des tableaux 8.3 et 8.4 montrent que :

- Les indices de vieillissement de la pénétrabilité des bitumes modifiés sont plus importants que celui du bitume de base, ce qui indique que l'effet du vieillissement sur les performances rhéologiques du bitume de base et des bitumes modifiés est différent.
- Les indices de vieillissement après le passage des bitumes modifiés au PAV montrent que l'effet du vieillissement à long terme est plus important que celui à court terme.
- Les indices de vieillissement de la TBA des bitumes modifiés montrent une même tendance que le bitume de base, ce qui signifie que l'effet du vieillissement sur la TBA du bitume de base et des bitumes modifiés est sensiblement le même contrairement pour la teneur en polymère de 7% où l'effet du vieillissement est assez remarqué.

8.3. Caractéristiques rhéologiques des bitumes modifiés

Nous allons examiner l'évolution du module complexe G^* et de l'angle de phase en fonction de la température à une fréquence de 10 rad/s des bitumes modifiés par des polymères EVA et SEBS à la teneur de 5% en poids.

8.3.1. Exploitation des isochrones du module complexe

Les courbes des figures 8.5 et 8.6 représentent les valeurs du module complexe en fonction de la température des bitumes modifiés par l'EVA et le SEBS à 5% en teneur en polymère avant et après vieillissement.

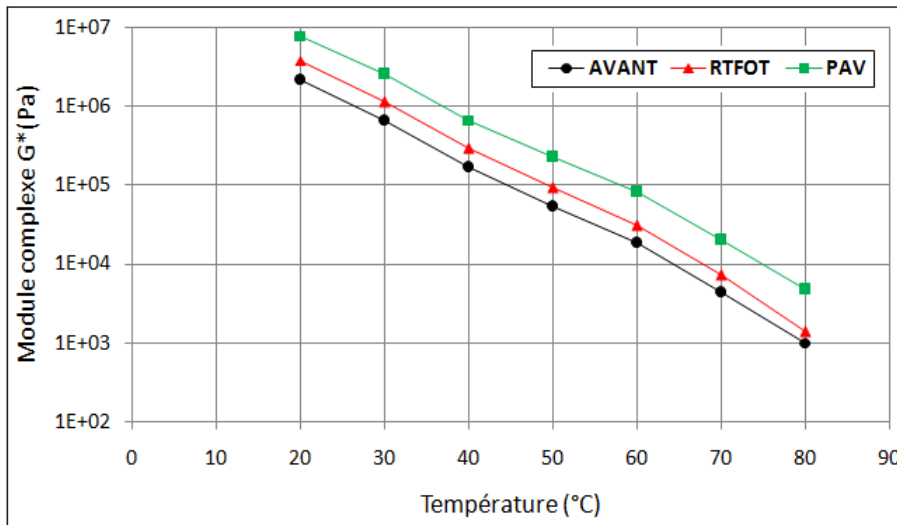


Figure 8.5. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% de SEBS.

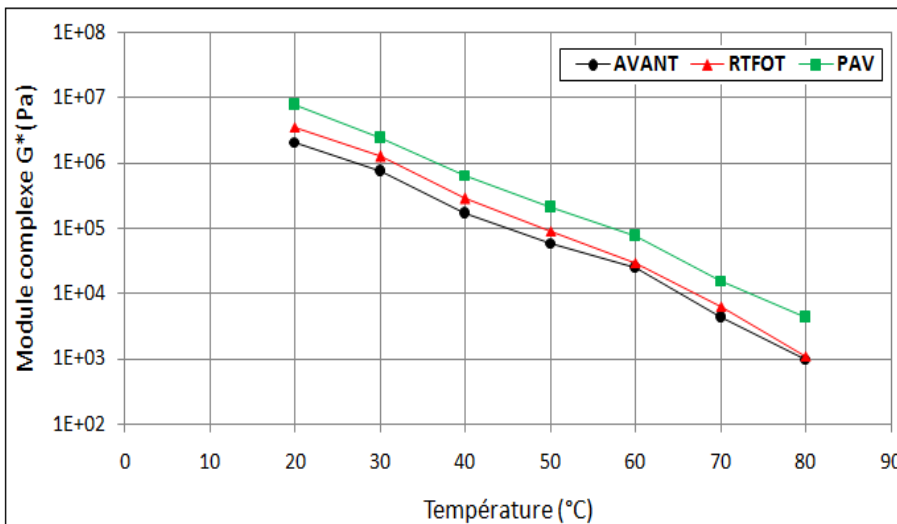


Figure 8.6. Isochrones de G^* à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA.

On constate que les valeurs du module complexe des bitumes modifiés vieillis sont supérieures à celles des bitumes modifiés non vieillis et cela quelque soit la nature du

polymère. On constate également que l'évolution de G^* après vieillissement est similaire à celle observée sur le bitume non modifié. De plus, un module complexe élevé est un avantage car il réduit les problèmes d'orniérage (déformations) dans le bitume. On constate une augmentation constante du module complexe G^* après vieillissement du bitume sur toute la plage des températures. Cependant, l'augmentation de G^* après le vieillissement au PAV est plus importante que celui après RTFOT en raison du processus de vieillissement prolongé avec le PAV. Ce phénomène est identique à celui observés pour le bitume de base et confirme l'hypothèse que l'augmentation de G^* est attribuée presque entièrement à l'oxydation par vieillissement du bitume de base et que la phase bitume dans le BmP est vieillis de la même manière que dans le bitume non modifié.

Pour les BmP-EVA, les courbes de la figure 8.6, illustrent qu'il y a une légère réduction dans la différence des valeurs de G^* avant et après le passage au RTFOT aux températures élevées contrairement au BmP-SEBS où on constate une augmentation constante du module complexe G^* après vieillissement du bitume sur toute la plage des températures.

Les indices de vieillissement de G^* des BmP à deux températures de 20°C et 60°C et à la fréquence de 10rad/s présentés dans le tableau 8.5 permettent de faire ressortir l'influence de la nature du polymère sur les propriétés rhéologiques des bitumes.

Tableau 8.5. Indices de vieillissement du module complexe G^* des BMP à 5% de polymère.

Bitumes modifiés	G^* à 10 rad/s			
	20 °C		60 °C	
	RTFOT/AVANT	PAV/AVANT	RTFOT/AVANT	PAV/AVANT
BmP-EVA	1.72	3.70	1.21	3.13
BmP-SEBS	1.81	3.73	1.73	4.42

Les résultats du tableau 8.5 montrent que les valeurs des indices de vieillissement des BmP-SEBS sont légèrement supérieures à 20°C mais plus importants à 60°C que ceux des BmP-EVA. Donc on déduit que les modules complexes des BmP-SEBS après vieillissement sont supérieurs à ceux des BmP-EVA sur l'ensemble du domaine des températures étudiées. L'utilisation des SEBS dans la modification des bitumes semble être meilleure vis-à-vis des problèmes d'orniérage (déformations).

8.3.2. Exploitation des isochrones de l'angle de phase

Les isochrones de l'angle de phase à 10 rad/s pour les bitumes modifiés avant et après vieillissement sont présentées dans les figures 8.7 et 8.8.

Sur les figures 8.7 et 8.8, une diminution significative de l'angle de phase est observée après vieillissement sur l'ensemble du domaine des températures étudiées. En raison du vieillissement, la baisse enregistrée dans les valeurs δ indique qu'une variation d'un comportement plus visqueux à un comportement plus élastique s'est produite. Elles montrent également que les changements dans l'élasticité du bitume dépendent fortement de la température.

Les modifications de l'angle de phase observées après vieillissement sont considérablement différent que ceux constatés avec le bitume de base.

Dans la figure 8.7, à la température de 70 °C, l'angle de phase des BmP-SEBS après vieillissement au RTFOT est identique à celui avant vieillissement. Ceci implique que le processus de vieillissement n'a pas amélioré le comportement élastique du BmP comme le serait le bitume non modifié. De plus, aux températures élevées il y a une diminution importante de l'angle de phase des BmP après le vieillissement au PAV.

Pour les bitumes modifiés à l'EVA, la figure 8.8 montre que le comportement de l'angle de phase diffère de celui du bitume de base en ce qui concerne l'amplitude de la diminution de δ qui est sévèrement réduite après vieillissement au RTFOT dans le domaine des températures de 60°C à 80°C.

Les angles de phase des BmP à deux températures de 20°C et 60°C et à la fréquence de 10rad/s sont présentés dans le tableau 8.6.

Tableau 8.6. Angles de phase δ des BMP à 5% de polymère.

Bitumes modifiés	δ à 10 rad/s			
	20 °C		60 °C	
	RTFOT	PAV	RTFOT	PAV
BmP-EVA	44.89	39.9	71	70
BmP-SEBS	43.83	38.47	67.2	59.21

Les résultats du tableau 8.6, montrent que l'effet du vieillissement est représenté par une diminution de l'angle de phase avec une augmentation du comportement élastique, similaire à celui observé avec le bitume non modifié. Les angles de phases à 20 °C de ces deux liants sont peut différents, avec l'avantage, toutefois d'une élasticité du liant plastomère (SEBS) supérieure à celle du BmP-EVA. A la température de 60°C, l'angle de phase du BmP-SEBS est plus important que celui des BmP-EVA. A haute température, la diminution de l'angle de phase est souhaitable puisque elle permet de réduire les déformations permanentes.

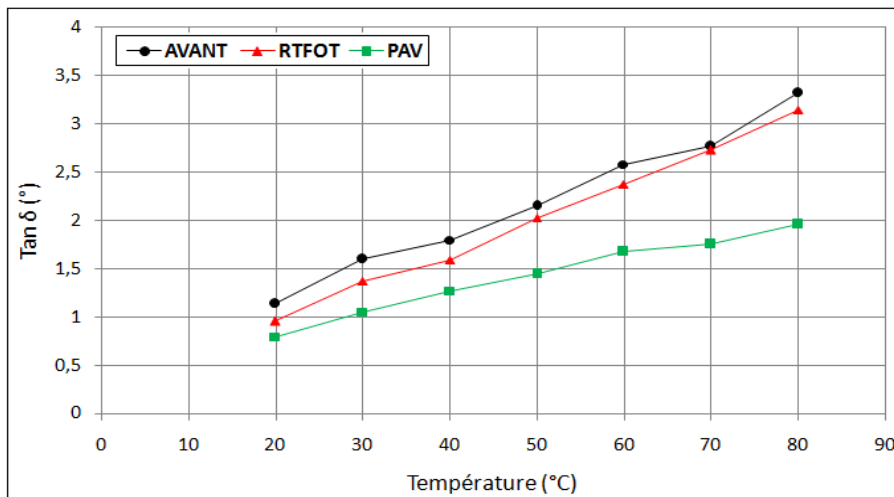


Figure 8.7. Isochrones de Tan(δ) à 10 rads⁻¹ pour le bitume modifié à 5% de SEBS.

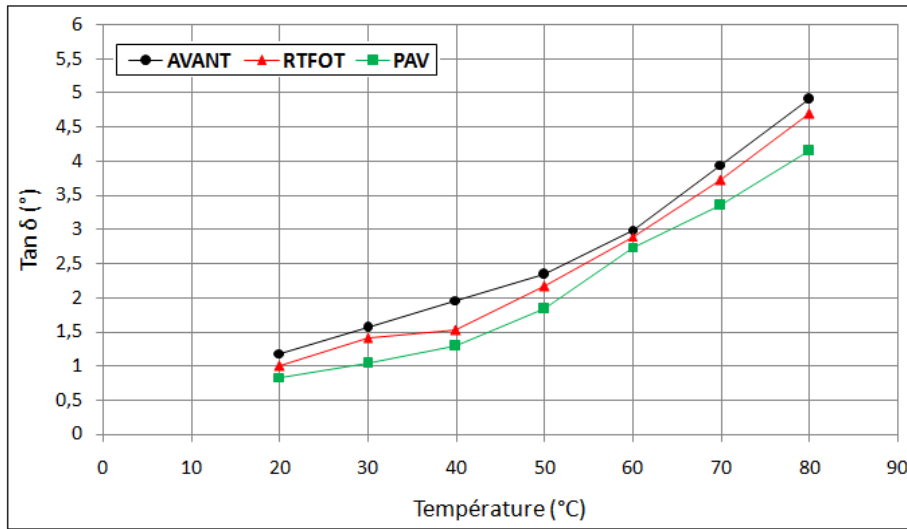


Figure 8.8. Isochrones de $\text{Tan}(\delta)$ à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA.

8.3.3. Exploitation des isochrones de G' et G''

Les isochrones de G' et de G'' représentées par les figures 8.9 et 8.10 montrent que les composantes (élastique et visqueuse) diminuent avec l'augmentation de la température.

Les résultats obtenus sur les bitumes modifiés montrent la même tendance que ceux du bitume de base c'est-à-dire que le vieillissement entraîne une importante augmentation des composantes élastiques G' et visqueuse G'' avec une prédominance de la composante G' .

Une valeur élevée de G' est avantageuse puisqu'il permet d'améliorer la résistance à l'orniérage. Puisque le module de perte G'' reste relativement élevé, donc la résistance à la fissuration par fatigue pendant l'exploitation restera relativement élevée et aussi parce que la dissipation de l'énergie viscoélastique peut encore avoir lieu pour soulager les contraintes de fissurations par fatigue.

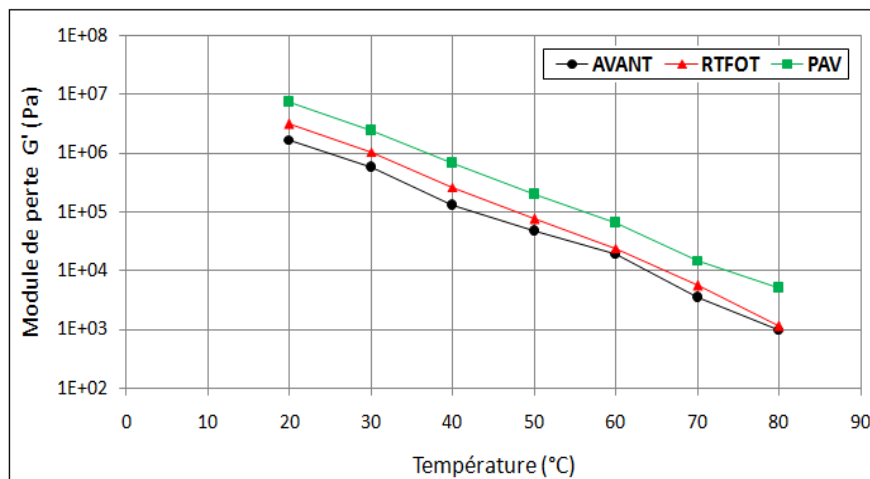


Figure 8.9. Isochrones de G' à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA.

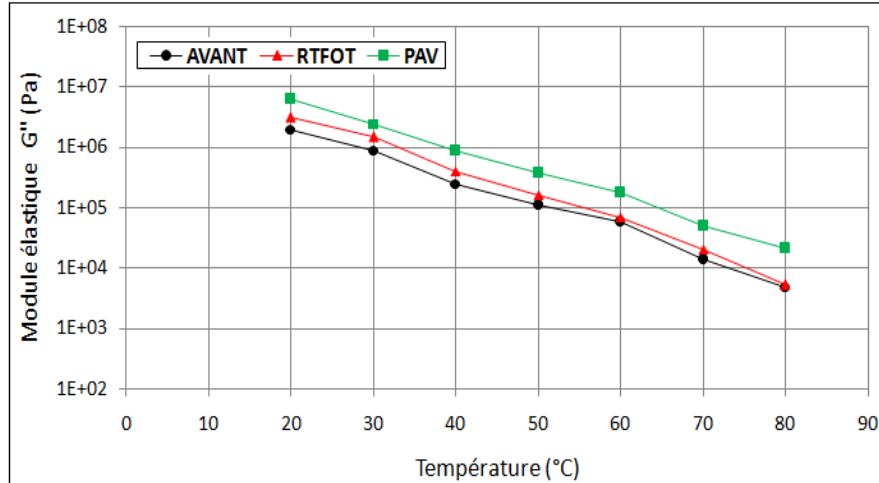


Figure 8.10. Isochrones de G'' à 10 rads^{-1} pour le bitume modifié à 5% d'EVA.

8.3.4. Exploitation des diagrammes de Black

En plus des différences observées dans les isochrones des BmP-EVA et le bitume de base, le diagramme de Black représenté sur la figure 8.11, diffère considérablement de celui du bitume de base (figure 7.8). On constate également un glissement des courbes vers les angles de phases faibles après vieillissement des bitumes modifiés. L'allure des vagues de l'angle de phase δ en fonction de G^* a le même aspect pour les différents états de vieillissement. Ceci justifie l'hypothèse selon laquelle le plastomère EVA subit une modification chimique pendant le processus de vieillissement.

Les variations du comportement au vieillissement des BmPs, comme montré par l'isochrone de l'angle de phase et le diagramme de Black résulte directement de la présence du polymère EVA dans le mélange bitume-polymère.

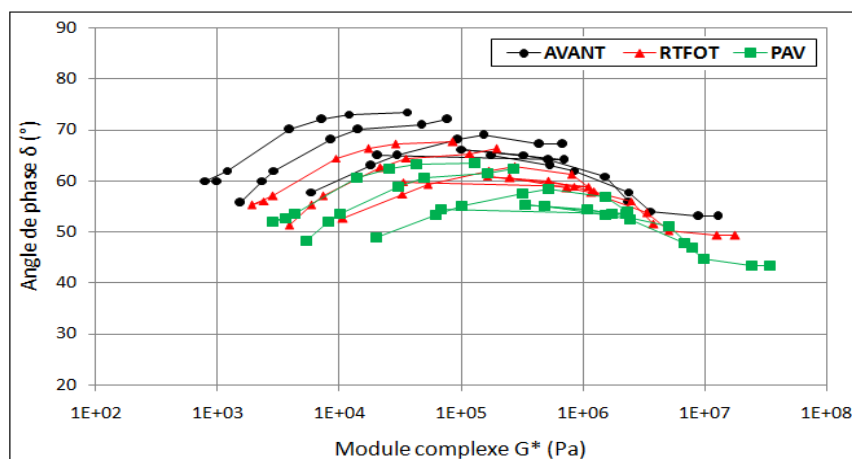


Figure 8.11. Diagramme de Black pour le bitume modifié à 5% d'EVA.

Le diagramme de Black, de la figure 8.12, diffère complètement de celui observé pour les PmB-EVA par contre il est similaire à celui du bitume de base. On constate une

diminution constante vers les faibles angles de phases indiquant un durcissement (vieillissement) des PmB-SEBS.

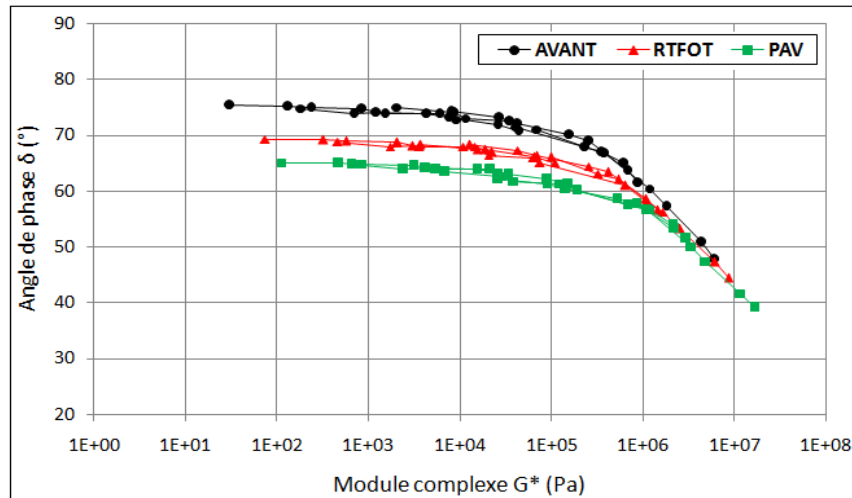


Figure 8.12. Diagramme de Black pour le bitume modifié à 5% de SEBS.

8.3.5. Exploitation des diagrammes de Cole-Cole

Le diagramme Cole-Cole des BmP-SEBS avant et après vieillissement représenté par la figure 8.13, illustre que l'effet du vieillissement diffère dans deux régions dominées par la phase bitume et la phase polymère. Le comportement rhéologique aux valeurs de G' supérieures à 10^4 Pa est similaires à celui du bitume de base. Dans cette région l'effet du vieillissement est simplement le glissement des courbes Cole-Cole vers la partie supérieure gauche du diagramme et donc vers un comportement rhéologique plus rigide et plus élastique.

Le comportement rhéologique aux valeurs de G' inférieures à 10^4 Pa montre un léger décalage des courbes vers un comportement de type fluide plus visqueux après vieillissement.

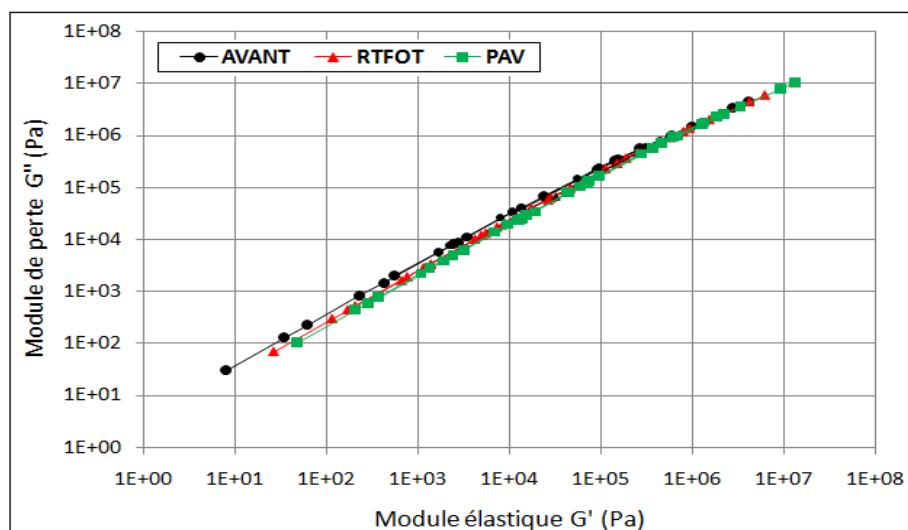


Figure 8.13. Diagramme Cole-Cole pour le bitume modifié à 5% de SEBS.

Le diagramme Cole-Cole des BmP-EVA avant et après vieillissement représenté par la figure 8.14, ressemble considérablement à celui des PmB-SEBS mais décalé vers les valeurs de G'' plus élevées. Donc puisque le module de perte G'' reste relativement élevé, donc la résistance à la fissuration par fatigue pendant l'exploitation restera relativement élevée. Par conséquent, les bitumes modifiés par le SEBS ont un meilleur comportement à la fissuration par fatigue que ceux modifiés par l'EVA.

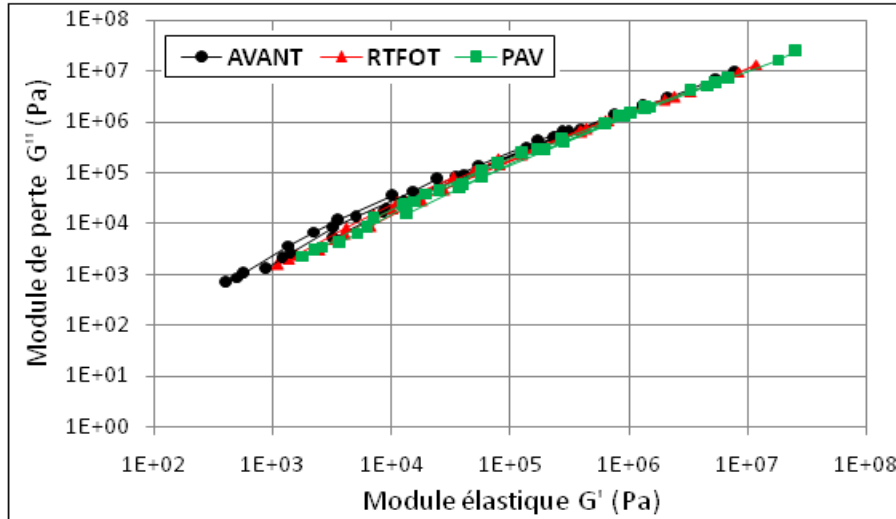


Figure 8.14. Diagramme Cole-Cole pour le bitume modifié à 5% d'EVA.

7.3.6. Propriétés des bitumes selon les critères SHRP

Les critères de performance élaborés par SHRP, nous informe sur la résistance à l'orniérage, la résistance à la fatigue et la résistance à la fissuration du bitume.

Les critères de performance SHRP déterminés pour le bitume et bitumes modifiés à 5% en polymère sont présentés au tableau 8.7.

Tableau 8.7. Températures optimales du bitume et des BmP.

Bitumes	$G^*/\sin \delta < 1\text{kPa}$ Avant vieillissement	$G^*/\sin \delta < 2.2\text{ kPa}$ Après RTFOT	$G^* \sin \delta > 5\text{ MPa}$ Après PAV
Bitume de base	74 °C	72 °C	30 °C
BmP-EVA	80 °C	77 °C	20 °C
BmP-SEBS	80 °C	78 °C	20 °C

L'intervalle de plasticité permet l'évaluation du degré d'amélioration des bitumes et éventuellement de modification des liants polymères par rapport aux bitumes ordinaires.

Le tableau 8.7 montre clairement que dans le cas des critères $(G^*/\sin \delta)$ relatifs à l'orniérage, les températures optimales des bitumes modifiés sont supérieures à celle du bitume ce qui est un bon indicateur de la résistance à l'orniérage des BmP. Généralement, la raison principale de cette augmentation des températures optimales des BmP par rapport au bitume est l'augmentation du module complexe et la diminution de l'angle de phase simultanément.

Cette modification peut être également confirmée par le critère $(G^*\sin \delta)$ relatif à la résistance à la fissuration par fatigue, les températures optimales des bitumes modifiés

sont inférieures à celle du bitume ce qui est un bon indicateur de l'amélioration de la résistance à la fissuration par fatigue des BmP.

En examinant les critères de performance SHRP, nous pouvons dire que l'addition des polymères améliore sensiblement le comportement rhéologique des bitumes. La plage optimale des températures de service des bitumes devient plus large, tandis que leur susceptibilité thermique diminue.

8.4. Conclusion

Les résultats des essais conventionnels empiriques montrent que :

- Aux teneurs en polymères élevées, les bitumes modifiés présentent une diminution moins importante de la pénétrabilité après vieillissement au PAV particulièrement pour les bitumes modifiés au SEBS.
- Une augmentation constante de la température de ramollissement après le passage des bitumes modifiés au RTFOT et au PAV a été observée.
- Le vieillissement réduit la susceptibilité thermique des bitumes.
- L'effet du vieillissement sur la TBA du bitume de base et des bitumes modifiés est sensiblement le même.

L'exploitation des isochrones et particulièrement les diagrammes de Black est nécessaire pour expliquer les modifications rhéologiques liées au vieillissement à court et long terme.

On constate que les valeurs du module complexe des bitumes modifiés vieillis sont supérieures à celles des bitumes modifiés non vieillis et cela quelque soit la nature du polymère.

Pour les BmP-EVA, les courbes des figures 8.6 et 8.7, illustrent qu'il y a une légère réduction dans la différence des valeurs de G^* avant et après le passage au RTFOT aux températures élevées contrairement au BmP-SEBS où on constate une augmentation constante du module complexe G^* après vieillissement du bitume sur toute la plage des températures.

L'utilisation des SEBS dans la modification des bitumes semble être meilleure vis-à-vis des problèmes d'orniérage (déformations).

Les résultats obtenus sur les bitumes modifiés montrent la même tendance que ceux du bitume de base c'est-à-dire que le vieillissement entraîne une importante augmentation des composantes élastiques G' et visqueuse G'' avec une prédominance de la composante G' .

Le diagramme de Black des BmP-SEBS, diffère complètement de celui observé pour les BmP-EVA par contre il est similaire à celui du bitume de base. On constate une

diminution constante vers les faibles angles de phases indiquant un durcissement (vieillissement) des BmP-SEBS.

Le diagramme Cole-Cole des BmP-EVA avant et après vieillissement ressemble considérablement à celui des PmB-SEBS mais décalé vers les valeurs de G'' plus élevées. Par conséquent, les bitumes modifiés par le SEBS ont un meilleur comportement à la fissuration par fatigue que ceux modifiés par l'EVA.

L'examen des critères SHRP des bitumes modifiés indique que la modification du bitume conduit à une meilleure résistance à l'orniérage et la fatigue par fissuration quelque soit la nature du polymère. De plus, l'amélioration de ces paramètres est identique pour les deux BmP.

Conclusion générale

Notre thèse a traité du comportement rhéologique avant et après vieillissement du bitume et des bitumes modifiés par les polymères SEBS et EVA à différentes teneurs. Une campagne expérimentale de laboratoire a été réalisée au cours de cette thèse.

Le comportement rhéologique du bitume et des bitumes modifiés avant et après vieillissement a été évalué avec deux essais empiriques (Pénétrabilité et Température de ramollissement Bille et anneau) et l'essai fondamental au rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR).

Le mécanisme de vieillissement des bitumes et des bitumes modifiés a été étudié en réalisant les essais au laboratoire de simulation du vieillissement à court et long terme (Rolling Thin Film Oven Test et Pressure Aging Vessel).

A la lumière des résultats exposés tout au long de cette thèse, les différentes conclusions suivantes peuvent être tirées :

Les résultats d'analyses classiques montrent que la modification change les propriétés des bitumes. En effet, la pénétrabilité des bitumes diminue par contre le point de ramollissement augmente avec l'ajout des polymères. Le degré d'influence varie en fonction de la nature et de la quantité du modifiant ajouté.

Il est à noter que la stabilité au stockage des bitumes modifiés est fortement influencée par la nature et la teneur en polymère.

L'étude expérimentale des BmP à l'aide du rhéomètre à cisaillement dynamique (DSR) a permis de déterminer les propriétés rhéologiques des bitumes modifiés à l'EVA et au SEBS. Les caractéristiques rhéologiques des BmP dépendent non seulement de la nature et de la teneur en polymère mais aussi de compatibilité du mélange bitume-polymère. Les caractéristiques rhéologiques diffèrent considérablement entre les BmP et donc elles sont uniques et ne peuvent être considérées comme représentatives de tous les bitumes soumis à la modification par les polymères.

L'analyse rhéologique des différents bitumes modifiés a été effectuée dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Ce type de caractérisation a permis de différencier les bitumes purs et les bitumes modifiés en fonction de la nature et de la teneur en polymères.

L'observation des isochrones du module complexe (G^*) permet d'apprécier le niveau de modification des bitumes par rapport aux bitumes purs. La modification améliore le

comportement de tous les bitumes testés d'une façon similaire. Toutefois, le degré d'amélioration pour chaque échantillon est légèrement différent.

L'impact de la modification est beaucoup plus important à des températures élevées qu'à des températures basses. En somme, la modification réduit considérablement la susceptibilité thermique des bitumes.

La rigidité des bitumes exprimée par le paramètre ($G^*/\sin \delta$) augmente avec l'ajout des deux types de polymères. Ce paramètre reflète la résistance à l'orniérage des bitumes.

Dans le cas des bitumes modifiés par le SEBS, les résultats obtenus nous ont permis de fixer la concentration optimale du mélange de polymères qu'il faut ajouter pour améliorer les propriétés mécaniques des bitumes; cette concentration est de 5% en poids du bitume.

L'analyse des différents résultats rhéologiques a permis de faire ressortir que les bitumes modifiés par le SEBS possèdent des propriétés viscoélastiques linéaires légèrement supérieures aux bitumes modifiés par l'EVA.

L'influence du vieillissement sur les caractéristiques physiques et rhéologiques des bitumes est significative. Les résultats obtenus après vieillissement des bitumes modifiés indiquent :

- Que le bitume modifié à base de SEBS présente une meilleure consistance que le bitume modifié à base d'EVA et particulièrement pour les teneurs en polymère élevées.
- Que les valeurs du module complexe des bitumes modifiés par le SEBS sont légèrement supérieures à celles des bitumes modifiés par l'EVA sur toute la plage des températures. Une valeur élevée du module complexe G^* signifie que l'ajout du polymère SEBS a un meilleur rendement dans la réduction des problèmes d'orniérage (déformations) dans le bitume.
- Une diminution significative de l'angle de phase des bitumes modifiés par le SEBS par rapport aux bitumes modifiés par l'EVA est observée pour les températures inférieures à 40°C. Pour les températures supérieures à 40°C, le comportement des bitumes modifiés est sensiblement le même.

En examinant les critères de performance SHRP, nous pouvons dire que l'addition des polymères améliore sensiblement le comportement rhéologique des bitumes. La plage optimale des températures de service des bitumes devient plus large, tandis que leur susceptibilité thermique diminue.

À long terme, on peut penser que la nécessité d'harmoniser les spécifications des liants, qu'ils soient modifiés ou non, amènera à choisir des caractéristiques intrinsèques et donc à se rapprocher de l'esprit des spécifications SHRP.

Les résultats expérimentaux montrent que les bitumes modifiés, par leur susceptibilité thermique moindre, présentent de bien meilleures performances que les bitumes conventionnels, aussi bien vis-à-vis de la résistance à l'orniérage que celle à la fissuration par fatigue.

Ce travail a permis d'arriver à une meilleur connaissance des propriétés physiques et rhéologiques des bitumes modifiés étudiés en espérant que cela va encourager les industrielles à s'intéresser à l'emploi des polymères dans la technique routière en Algérie.

Perspectives de recherche

Les travaux de recherche dans cette thèse se sont intéressés uniquement à la caractérisation rhéologique des bitumes à moyenne et haute température. Afin d'élargir la compréhension du comportement rhéologiques des bitumes et particulièrement des bitumes modifiés il est recommandé de réaliser des essais à basse température à l'aide d'équipements appropriés comme le Bending Beam Rheometer (BBR) pour la mesure de la rigidité et le Direct Tension Test (DTT) pour la mesure des caractéristiques de fracture du liant.

Les essais rhéologiques ne doivent pas se limiter aux bitumes modifiés par des polymères de synthèses mais également d'introduire d'autres types de modifiants pour les valoriser et réduire ainsi l'impact sur l'environnement.

Faire suivre les essais rhéologiques par des essais mécaniques sur les enrobés bitumineux afin de faire une corrélation entre les performances des bitumes modifiés et celles des enrobés.

Adapter les spécifications en vigueur en Algérie qui ne se basent à aucun moment sur le comportement rhéologique des bitumes.

Faire des planches d'essais avec des liants modifiés pour valider les critères SHRP.

Références bibliographiques

1. Association Internationale de la Route (AIPCR). *Use of Modified Bituminous Binders, Special Bitumens and Bitumens with Additives in Road Pavements* (LCPC Ed., Paris, (1999)
2. D. Lesueur. *The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification*, *Adv. Colloid. Interface. Sci*, 145: 42-82 (2009).
3. P. Michalica, I. B. Kazatchkov, J. Stastna, L. Zanzotto. *Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins*, *Fuel*, 87: 3247-3253 (2008).
4. X. A. Vargas, N. Afanasjeva, M. Alvarez, P. H. Marchal, L. Choplin, *Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in rheo-reactor*, *Fuel*, 87: 3018-3023 (2008).
5. L.W. Corbett. *Composition of asphalts based on generic fractionation using solvent desasphalting elution, adsorption chromatography and densimetric characterization*, *Anal.Chem.*, 41, 576-579 (1967).
6. A. Beghin. *Apport de mesures rhéologiques et de pelage à l'analyse de la rupture de liants bitumineux*, Thèse de doctorat de l'université de paris 6-Pierre & marie curie, spécialité: physique et physico-chimie des polymères, pp.21, pp. 97 - (2003).
7. L. Raki, J.-F. Masson, P. Collins, *Rapid Bulk Fractionation of Maltenes into Saturates, Aromatics, and Resins by Flash Chromatography*, *Energy & Fuels*, 14: 160-163 (2000).
8. ASTM Standard D 4124 - 09, *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions* (2009).
9. H.DI Benedetto, J.F. Corte. *Matériaux routiers bitumineux*, Tome 1, Hermès, (2004).
10. M.Harlin, *Le bitume : Propriétés, caractéristiques, essais de laboratoire et spécifications*, Formation continue E.N.P.C. Session Couche de roulement, Paris, Novembre (1992).
11. P. Claudy, J.M. Létoffé, G.N. King. *Characterization of paving asphalts by differential scanning calorimetry*. *Fuel Sci. Techn. Int.* 9, 71-92 (1991).
12. J.P. Planche, P. Claudy and J.M. Létoffé. *Characterization of asphalts by thermoanalysis*. *Asphalt Science and Technology* J. Youtcheff Ed. (Marcel Dekker, New York) (2002).
13. D.Lesueur, *La Rhéologie des bitumes: principes et modification*, Rhéologie, Vol.2, pp. 1-30, (2002).

14. J.A. Koots and J.G. Speight. *Relation of petroleum resins to asphaltenes*. Fuel, 54, 179-184 (1975).
15. D. Espinat, E. Rosenberg, M. Scarsella, L. Barre, D. Fenistein, D. Broseta, *Colloidal structural evolution from stable to flocculated state of asphaltene solutions and heavy crudes*, in Structure and Dynamics of Asphaltenes, O. C. Mullins and E. Y. Sheu., New York: Plenum Press, 145-202 (1998).
16. T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack. *Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by XRD*. Anal. Chem, 33: 1587-1594 (1961).
17. O. C. Mullins, *The Modified Yen Model*, Energy & Fuels, 24: 2179-2207 (2010).
18. Y. Long, T. Dabros, H. Hamza. *Selective Solvent Deasphalting for Heavy Oil Emulsion Treatment*. Asphaltenes Heavy Oils and Petroleomics, Springer, New York, 511-547 (2007).
19. A.M. ajour et al. *Constitution et propriétés physico-mécaniques des bitumes*, Journées d'information Bitumes et enrobés bitumineux, pp 21-139, Paris, (1971).
20. J.M. Swanson. *A contribution to the physical chemistry of the asphalts*. J. Phys. Chem, 46: 141-150, (1942).
21. F.J. Nellensteyn. *Bereiding En Constitutie Van Asphalt*. PhD thesis, Delft, 1923. Bitumen and bituminous bindres- specification for paving grade bitumens. Norme EN 1259, 1999.
22. B. Brûlé, G. Ramond, C.Such, *Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers*. Etat des recherches au LCPC, Bulletin de liaison ponts et chaussées, N°148, pp. 69-81, (1987).
23. T.F. Yen. *Structural Differences Between Asphaltenes Isolated From Petroleum and From Coal Liquid*. Chemistry of Asphaltenes. Advances in Chemistry, 195, pp. 39-5, (1981).
24. P. Morgan et A. Mulder. *The Shell Bitumen Industrial Handbook*. Shell Bitumen, (1995).
25. I. Gawel, D. Baginska. *Effect of bitumen blowing on its chemical composition and colloidal type*, 134, Eurobitume, (2000).
26. B. Brûlé, F. Migliori, *Application de la chromatographie sur gel perméable (GPC) à la caractérisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel*, Bulletin de liaison ponts et chaussées, N°123, pp. 107-120, (1983).
27. A. Dony, *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*, Etude et recherches des laboratoires des ponts et chaussées Série chaussée CR15, (1991).
28. D. Lesueur, J.F. Gerard, P. Claudy and all. *A structural-related model to describe bitumen linear viscoelasticity*. Eurasphalt et Eurobitume congress, (1996).

29. J.P. Planche, D. Martin and all. *Evaluation du durcissement physique des bitumes à froid : une autre méthode pour mesurer leur teneur en paraffines*. Pages 167-171, Bakelma, Rotterdam, RILEM, (1997).
30. E.J. Barth. *Effect of paraffin wax*. Asphalt, pages 69-77,(1962).
31. J.P. Pfeiffer. *The Properties of asphaltic bitumen*, Elsevier Publ Comp, New York, London, Amsterdam, Brussels, (1950).
32. R.N. Traxler et H.E. Schweyer. *Asphalt Analysis. How to Make Component Analysis*. *J. Oil Gas*, 52 (19), pp.158, (1953).
33. C. Gaestel, R. Smajda et KA. Lamminan. *Contribution à la connaissance des Propriétés des bitumes routiers*. *Revue Générale des Routes et Aérodrômes*, 466, pp.85-94, (1971).
34. C.Huet. *Etude par une méthode d'impédance du comportement viscoélastique des matériaux hydrocarbonés*. Thèse de doctorat d'ingénieur, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, (1963).
35. R.M. Christensen et D.A. Anderson. *Interpretation of dynamic mechanical test data for paving asphalt cement*. AAPT, volume 61, p.67-116, Charleston, (1992).
36. G ;Ramond and al. *Relations between the composition of bitumen and their rheological properties*. Theoretical and applied rheology-proceeding XIth International Congress of rheology, volume 2, p.1000, Bruxelles, (1990).
37. C. Van der Poel. *A general system describing the visco-elastic properties of bitumen and its relation to routine test data*. *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 4, pp. 221-236; (1954).
38. G. RAMOND, M. EPINAT, *Contribution à l'élaboration d'un mode opératoire de mesure du module complexe*, Bitume actualités, N°101, pp. 37-42, (2000).
39. J.L. Goodrich. *Asphalt and Polymer Modified Asphalt Properties Related to the Performance of Asphaltic Concrete Mixes*. *Proceeding of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 57, pp. 116-175, (1988).
40. J.Mandel. *Sur les corps viscoélastiques à comportement linéaire*. *Compte rendu de l'académie Française des sciences*, 241, p.1912-1920, (1955).
41. Roberts FL, Kandhal PS, Brown ER, Lee D, Kennedy TW. *Hot mix asphalt materials, mixture design and construction*. Lanham (MD) : NAPA Research and Education Foundation ; (1994).
42. J.D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. 2^e edition, John Wiley and Sons. Inc. New York, 93, (1991).
43. M. Doi and S.F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford, (1986).
44. M.L. Williams, R.F Landel and J.D. Ferry. *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3707 (1955)

45. L.I. Palade, P. Attané and S. Camaro. *Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic*. Rheol. Acta, 39, 180-190 (2000).
46. G. Ramond et C. Such. *Bitumes et bitumes modifiés-relations structures, propriétés, composition*. Bull. Liaison Lab. Ponts et Chaussées ; 168 ; 65-87 (1990).
47. L. Champion, J.F. Planche and al. *Asphaltic-waxy bitumens : limitations to the time-temperature superposition principle*. Proc. Eurobitume Workshop., Luxembourg, paper 48 (1999).
48. D. Lesueur. *Propriétés mécaniques des liants routiers. Relations structure-propriétés*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1996).
49. M.L. Williams, R.F Landel and J.D. Ferry. *Extension of the Rouse Theory of Viscoelastic Properties to Undiluted Linear Polymers*. J. Amer. Chem. Soc. 26, pp. 359-368 (1955).
50. M. Marasteanu and D.A. Anderson. *Time-Temperature Dependency of Asphalt Binders – An Improved Model*. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 65, pp. 408-448, (1996).
51. G. Ramond, M. Epinat. *Contribution à l'élaboration d'un mode opératoire de mesure du module complexe*. Bitume actualités, N° 101, pp. 37-42, (2000).
52. G. Ramond, M. Pastor. *Rappel des notions de base et des principes d'exploitation du module complexe*. Rapport n° 135 D96, LCPC.
53. Y. Marciano, O. Bassez and al. *Les spécifications Superpave : une contribution Shell de décryptage*. Carte de France des PG (Performance Grade). Revue générale des routes et aérodromes, N° 748, pp. 55-59, (1997).
54. G. Palacco, S. Berlincioni et al. *Asphalt modification with different polyethylene-based polymers*. European Polymer Journal, Vol.41, pp. 2831-2844, (2005).
55. R.B. McGennis, S. Shuler et H.U. Bahia. *Background of SUPERPAVE*. Asphalt Binder Test Methods, Washington, Dc. (1994).
56. R. Izzo et K. Stuart. *Correlation of Superpave $G^*/\sin\delta$ with rutting susceptibility from Laboratory Mixture Tests*. Preprint – Transportation Research Board, 74 Annual Meeting, (1995).
57. Liants Hydrocarbonés. *Service des matériaux de chaussées*, Ministère des Transports du Québec, Guide de sélection des liants hydrocarbonés, (1996).
58. O. Solomatnikova. *Comportement rhéologique et propriétés cohésives et adhésives des liants bitumineux*, Mémoire de maîtrise ès des sciences appliquées Université de Laval, Canada, (1998).
59. LCPC Guide Technique , *Emploi des liants bitumineux modifiés, des bitumes spéciaux et des bitumes avec additifs en technique routière*. Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, (1999).
60. P.-W. Jennings, J.-A.-S. Pribanic, T.-M. Mendes, J.-A. Smith, *High performance gel permeation chromatography in the characterization of self assemblies in asphalt*.

- 2st Symposium on Chemistry of Bitumens June 5-8, Rome - proceedings vol. 1, pp. 266-279, (1991).
61. B. Schillinger, M.-F. Morizur, N. Clavel, *Analyse SARA rapide des bitumes par chromatographie liquide haute performance*, Revue générale des routes et aérodromes, n° 707, pp. 29-31, (1993).
62. B. Brulé, M. Druon. *La microscopie de fluorescence appliquée à l'observation des bitumes thermoplastiques*. Bull Liaison Labo P et Ch, 79, p 11-14, (1975).
63. C.P. Valkering, W.-C. Vonk, C.-D. Whiteoak, *Enrobés routiers améliorés à base de bitumes modifiés par des élastomères thermoplastiques SBS*, Revue Générale des Routes et Aérodromes 693, pp. 57-59, (1992).
64. B. Brûlé, Y. Brion, *Association bitumes-polymères. Relations entre la composition, la structure et les propriétés*, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 145, 09-10, pp. 45-52, (1986).
65. A. Dony, F. Durrieu, *Influence de la nature du bitume sur les propriétés et la stabilité des liants bitumes-polymères*, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 168, pp. 57-63, (1990).
66. G.N. King, H.W. Muncy, J.-B. Prudhomme, *Polymer Modification: Binder's effect on Mix Properties*, Proceedings AAPT, 28, pp. 519-540, (1986).
67. M.A. Elseifi, G.W. Flintsch, I.L. Al-Qadi. *Quantitative effect of elastomeric modification on binder performance at intermediate and high temperatures*. J Mater Civil Eng, 15 (1), pp. 32-40, (2003)
68. Y.M. Becker, A.J. Müller, Y. Rodriguez. *Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts*. J Appl Polym Sci, 90, pp. 1772-1882, (2002).
69. X.H. Lu, I. Ulf. *Modification of road bitumens with thermoplastic polymer*. Polymer Testing, Volume 20, p. 77-86, (2000).
70. G.W. Gilby. *EVA Copolymers as Modifiers for Bitumen Binders*. J.Association of Asphalt Technol., 36(6), pp. 37-41, (1985).
71. K.G. Woolley. *Polymer Modified Bitumen for Extra Value Asphalt*. J.Association of Asphalt Technol., 38(9), pp. 45-51, (1986).
72. J. Bonnot, et F. Pérez. *Matériaux bitumineux spéciaux*. Bulletin de Liaison du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 144, pp.65-71, (1986).
73. B. Brûlé, et M. Mazé. *Les bitumes-polymères pour enrobés spéciaux*. Extrait de la Revue Générale des Routes et des Aérodromes, 726, pp.4-8, (1995).
74. F. Hadrzynski, et C. Such. *Modélisation du comportement rhéologique des bitumes polymères, le modèle autocohérent*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 214, pp.3-18, (1998).
75. C. Laval et C. Quivoron. *Mise en évidence d'une corrélation entre le rapport hydrophile/lipophile des résines époxydes et leur compatibilité avec le bitume routier*. C. R. Acad. Sci. IIC, 256, 743-746 (1973).
76. E. J. Van Beem and P. Brassier. *Bituminous binders of improved quality containing Cariflex thermoplastic rubber*. J. Inst. Petrol., 59, (1973).

77. F. Bonemazzi, V. Braga, R. Corrieri et al. *Characteristics of polymers and polymer-modified binders*. Transp. Res. Rec., 1535, 36-47, (1996).
78. C. Giavarini, P. De Filippis et Del F. Manso. *Relationship between the Production Process and Chemical Structure of Bitumens*. Paper C-I, Symp. on Chemistry of Bitumens, Roma, (1991).
79. G. Mancini, F. Del Manso, et L. Bocchi. *Correlation between Chemical Type of Bitumen fractions and their Interactions with SBS Copolymers*. Paper G-6, Symp. on Chemistry of Bitumens, Roma, (1991).
80. A. Madella, F.L. Bourlot et B. Brûlé. *Selection of Asphalt Cement/EVA Blends*. International Symposium "Chemistry of Bitumens", Roma, (1991).
81. G.D. Airey. *Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens*. Constr. Build. Mater, Vol 16, 473-487, (2002).
82. G. Polacco and al. *Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts*. European Polymer Journal, 42, 1113-1121, (2006).
83. B. Sengoz et G. Isikyakar. *Evaluation of the properties and structure of SBS and EVA polymer modified bitumen*. Constr. Build. Mater 22, 1897-1905, (2008).
84. G. Liu et al. *Rheological and chemical evaluation on the ageing properties of SBS polymer modified bitumen: From the laboratory to the field*. Contr Build Mater 51, 244-248, (2013).
85. M. Ameri and al. *Laboratory evaluation of ethylene vinyl acetate modified bitumens and mixtures based upon performance related parameters*. Contr Build Mater 40, 438-447, (2013).
86. W. Trakarnpruk, R. Chanathup, *Physical and rheological properties of asphalts modified with polyethylene-co-methylacrylate and acids*. J Met, Mater Miner, 15, pp. 79-87, (2005).
87. J.Ph. Pfeiffer et P.M. van Doormal. *Properties of Bitumen*. J. Inst. Petrol., 22, p.414, (1936).
88. B. Sengoz, G. Isikyakar. *Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen*. Constr Build Mater, 22, pp. 1897-1905, (2008).
89. J.U. Breuer. *Storage Stability Test*. Rilem Seminar, Dubrovnik, pp.85, (1998).
90. C. Ouyang, S. Wang, Y. Zhang. *Thermo-rheological properties and storage stability of SEBS/Kaolinite clay compound modified asphalts*. European Polymer Journal 42, 446-457, (2006).
91. X. Lu and U. Isacsson. *Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology*. Elsevier Science Ltd, Construction and building materials Vol.16, 15-22, (2000).
92. H.B. Bahia, H. Zhai, A. Rangel. *New test methods for better characterization of modified asphalt binders*, Transportation Research Board; (1998).
93. N. Dehouche, M. Kaci et K. Ait mokhtar. *Influence of thermo-oxydative aging and chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens*. Constr. Build. Mater, Vol 26, 1, 350-356, (2012).

95. H. Di Benedetto et J.F. Corté. *Matériaux routiers bitumineux*. Vol. 2. Hermes, p. 283, (2005).
96. E.H. Chipperfield, J.L. Duthie, and R. Girdler. *Asphalt characteristics in relation to road performance*. Journal of the association of asphalt paving technologists, vol.1, 39-40, (1970).
97. S.P. Wu, L. Pang, L.T. Mo and al. *Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen*. Constr. Build. Mater, Vol 23, 2, 1005-1010, (2009).
98. G.D. Airey . *Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens*, J Mater Sci, 39, pp. 951–959, (2004).
99. K. Baginska, I. Gawel. *Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens*, Fuel Process Technol, 85 pp. 1453–1462, (2004).