

50376
1993
262

50376
1993
262

N° d'ordre : 1159

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Ahmed EL ADLANI



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES DE BITUMES ROUTIERS
FRANÇAIS ET AMERICAINS**

soutenue le 6 octobre 1993 devant la commission d'Examen :

| | | | |
|-----------|---|----------------------|----------------------------------------------|
| Président | : | J. BILLARD | Professeur L.C.P.C |
| | | C. SUCH | Chef de section L.C.P.C |
| | | J.-E. POIRIER | Directeur Laboratoire Recherche COLAS |
| | | M. MORE | Professeur à l'U.S.T.L |
| | | G. JOLY | Maître de Conférences à l'U.S.T.L. |
| | | J.-M. BUISINE | Professeur à l'U. Littoral. |

50376
1993
262

50376
1993
262

1

TABLE DES MATIERES

Introduction

Références bibliographiques de l'introduction

Chapitre I : Transformations physico-chimiques et méthodes d'analyse.

I - Les transformations physico-chimiques.

- 1 - Transformations et phénomènes cinétiques.
- 2 - Transition de phases.
 - a - Phases et équilibres de phases.
 - b - Classification des transitions de phases.
 - α - Les concepts de transition de phase.
 - β - Effets prétransitionnels et transitions vitreuse.
 - c - Aspect thermodynamique
- 3 - Réactions chimiques.
 - a - Réaction et condition d'équilibre.
 - b - Classification des réactions chimiques.
- 4 - Bitumes et transformations physico-chimiques.

II - Méthodes d'analyses appliquées aux bitumes.

- 1 - Analyse calorimétrique différentielle
 - a - Principe et thermobarogramme.
 - b - Calorimètres.
 - c - Exploitation
- 2 - Analyse thermobarométrique isochore.
 - a - Principe.
 - b - Métabolémètre numérique à balayage.
 - c - Thermobarogrammes.
 - d - Exploitation .
- 3 - Analyse thermodilatatomicroscopique.
 - a - Principe.
 - b - Dilatomètre.
 - c - Dilatogrammes.
 - d - Exploitation.



CONCLUSION

Références bibliographiques du chapitre I

Chapitre II : Notion générales sur les bitumes.

I - Propriétés générales des bitumes.

- 1 - Quelques procédés de fabrication des bitumes.
- 2 - Classification des bitumes.
- 3 - Propriétés physico-chimiques générales.

II - Composition chimique et structures des bitumes.

- 1 - Composition chimique.
- 2 - Structure colloïdale des bitumes.
 - a - Solution colloïdale et gélification.
 - b - Structure colloïdales des bitumes.

III - Caractéristiques et spécifications industrielles.

- 1 - Pénétrabilité et indice de pénétration.
- 2 - Température de Bille et Anneau.
- 3 - Point de fragilité "FRAASS".
- 4 - Quantité d'asphaltènes.
- 5 - Quantité de résines, de composés aromatiques et saturés.
- 6 - Vieillessement.

IV Objectifs des études thermodynamiques

- 1 - Aspects généraux.
- 2 - Programme français
- 3 - Programme américain

CONCLUSION

Références bibliographiques du chapitre II

Chapitre III : Etudes thermodynamique des bitumes français.

I - Objectifs.

II - Bitumes français.

III - Résultats expérimentaux.

- 1 - Analyse Enthalpique Différentielle.
- 2 - Analyse thermobarométrique isochore.
 - a - Conditions expérimentales.
 - b - Faisabilité et caractérisation thermobarométriques.
 - c - Cycles thermiques sous pression.

IV - Discussion

- 1 - Interprétation des thermogrammes et des thermobarogrammes.
- 2 - Exploitation des thermobarogrammes.

CONCLUSION

Références bibliographiques du chapitre III.

Chapitre IV : Analyses physico-chimiques des bitumes Américains.

I - Objectifs

II - Bitumes américains

III - Résultats expérimentaux

- 1 - Tests traditionnels.
- 2 - Données physico-chimiques.
 - a - Distillation simulée.
 - b - Chromatographie de perméation sur gel.
 - c - Fluorescence U.V en mode excitation - émission synchrone.
- 3 - Analyses Calorimétriques.
 - a - Thermogrammes.
 - b - Interprétations.

- 4 - Analyses thermobarométriques.
 - a - Thermobarogrammes de caractérisation.
 - b - Diagrammes de stabilité.
 - c - Cycles thermobarométriques.
- 5 - Analyse thermodilatatomicroscopique.
 - a - Objectifs.
 - b - Mise en évidence.
 - c - Dilatogrammes.
- 6 - Discussion.
 - a - Aspects rhéologiques
 - b - Point de Fraass et transition vitreuse.
 - c - Données thermodynamiques.
 - d - Propriétés physico-chimiques et comportement mécanique.
 - e - Histoire thermique.
 - f - Analyse thermique et fraction cristallisable.

CONCLUSION

Références bibliographiques du chapitre IV.

CONCLUSION

Annexes

- 1 - Détails des études réalisées sur les bitumes américains.
- 2 - Publication sur la série des bitumes français.
- 3 - Publication sur la série des bitumes américains.

INTRODUCTION

Si pour les matériaux nouvellement synthétisés, la démarche d'étude usuelle consiste dans une analyse tout d'abord chimique puis physique des propriétés, il n'en est pas toujours de même pour les matériaux de type industriel de grande consommation ; ainsi pour de tels matériaux, bien que les applications mettent en jeu des propriétés chimiques et physiques spécifiques, celles-ci ne sont généralement que peu - ou pas- étudiées de façon détaillée. Ce n'est que lorsque des difficultés d'élaboration ou de mise en forme apparaissent que des analyses plus poussées sont envisagées. Il suffit simplement de citer les polymères industriels pour lesquels des défauts de mise en forme apparaissent lors des extrusions et dont il n'existe pas de modèle permettant de prévoir les inhomogénéités de pression dans les moules [1] ou plus simplement dont on ne connaît pas les énergies de polymérisation sous pression d'extrusion [2].

Une autre catégorie de matériaux fortement utilisée et pour lesquels les propriétés physico-chimiques sont méconnues, est celle des matériaux bitumineux utilisés en génie civil dans l'élaboration de revêtements routiers. Les méthodes d'investigation qui permettent de caractériser ces matériaux en vue de leur application sont souvent peu précises et empiriques [3], en raison du fait que les propriétés mises en jeu sont fort complexes. En outre, pour les revêtements routiers, notamment américains, il est apparu depuis quelques années une détérioration rapide dont les causes restaient inexpliquées.

Dans le cadre général des études entreprises au Laboratoire et relatives à la compréhension des propriétés thermophysiques de la matière condensée, des études de l'influence de la pression sur les propriétés thermodynamiques des transformations physico-chimiques ont été entreprises par Monsieur le Professeur J.M. BUISINE. Elles ont conduit à l'établissement d'une méthode d'analyse thermobarométrique (A.T.B) et à la mise au point d'un métabolémètre [4].

Les premières applications de cette méthode concernaient la détermination des polymorphismes des cristaux liquides [5]. Depuis, le domaine d'application de cette méthode ne fait que s'élargir. D'abord, ont été entreprises des études de matériaux présentant des transformations purement physiques (transitions de phase) tels que les mélanges binaires de cristaux liquides [6], les polymères [1], les polymères mésogènes [7], les cristaux liquides ferroélectriques [8], ou des matériaux présentant des phases ferro et paraélectrique [9] ; ensuite des matériaux plus complexes, pouvant être le siège des transformations chimiques, physiques et enfin physico-chimiques, comme celles rencontrées dans des systèmes colloïdaux (gels et coacervats de phosphates) [10] ont été étudiés.

D'autres études plus spécifiques ont été entreprises par A. ANAKKAR dans le cadre de la compréhension de phénomènes critiques sous pression de

cristaux liquides. Elles ont conduit au développement, au laboratoire, de la méthode piézothermique (A.P.T) [11] initialement mise au point par L. TERMINASSIAN [12] et à la mise au point d'un calorimètre à couches composites.

Enfin, plus récemment, une méthode optique d'analyse dilatométrique a été développée [13] (Analyse thermodilatOMICROSCOPIQUE : ATDM) et appliquée à la caractérisation des cristaux liquides.

Ainsi, suite à un élargissement du nombre des méthodes d'analyse disponibles, une diversification des composés étudiés et des sujets traités (de types fondamental ou industriel) a été entreprise, et il est apparu intéressant d'utiliser les compétences du groupe de recherche pour l'étude d'autres matériaux complexes : les bitumes.

C'est donc dans le cadre général de la compréhension des propriétés thermiques des bitumes qu'une collaboration avec le L.C.P.C (section Liants Routiers) a été établie, avec pour objet principal l'étude sous pression de deux séries de bitumes.

La première série comporte quatre bitumes routiers. Le travail entrepris s'insère dans l'étude générale d'une série de mesures effectuée par le L.C.P.C sur la production française. Les mesures ont été réalisées par analyse enthalpique différentielle (A.E.D) et analyse thermobarométrique (A.T.B).

Le but était de caractériser les transformations physico-chimiques survenant dans ces milieux sous l'influence d'une variation de température pour différentes valeurs de la pression et de relier les transformations aux modes d'élaboration des bitumes et à leur classe d'appartenance.

La seconde série comporte huit bitumes (américains) et entre dans le cadre d'un programme lancé par le National Research Council (Washington - USA) : the Strategic Highway Research Program (S.H.R.P). Ce dernier s'organise selon divers pôles d'études, répartis dans des laboratoires de recherches internationaux. A ce programme participent plusieurs laboratoires de recherche français, dont le L.C.P.C, le centre de recherche Elf, l'INSA de Lyon et notre laboratoire (Laboratoire de Physique des Stases Anisotropes). Dans ce dernier, les études concernant cette série de bitumes visent à caractériser d'une part leur comportement sous pression, d'autre part leur aptitude à une éventuelle densification au cours des cycles thermiques, afin d'établir une corrélation entre les propriétés chimiques et thermodynamiques et permettre une meilleure compréhension du comportement rhéologique de ces matériaux. Les mesures physiques ont été réalisées par analyse enthalpique différentielle, thermodilatOMICROSCOPIQUE et thermobarométrique ; les mesures physico-chimiques permettant la définition des compositions chimiques ont été réalisées au L.C.P.C. L'exploitation des résultats a été entreprise à la lumière d'études

calorimétriques complémentaires réalisées au Laboratoire de Thermochimie Minérale (INSA - Lyon) et de mesures rhéologiques menées conjointement par le L.C.P.C et le Centre de Recherche de Elf (Solaize).

Ainsi, le premier chapitre sera consacré, tout d'abord, aux rappels des notions générales sur les transformations physiques et physico-chimiques du point de vue thermodynamique ; ensuite les méthodes et techniques d'analyses utilisées pour la détermination de ces transformations seront présentées.

Le second chapitre sera consacré aux rappels des notions générales sur les bitumes. Tout d'abord, seront présentés brièvement les principaux constituants des bitumes, ainsi que leur structure colloïdale, ensuite les caractéristiques et spécifications industrielles. Enfin, les objectifs des études thermodynamiques achèvent ce chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale de la première série de bitumes ; les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse (AED, ATB) seront présentés séparément, puis comparés et discutés.

Quand au quatrième chapitre, il rassemble, pour la seconde série de bitumes, les études physico-chimiques, physiques et rhéologiques réalisées dans les différents laboratoires et leur discussion en vue d'exploitation commerciale ultérieure.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] P. Cuvelier, J.M. Buisine, B. Haddadi, N. Elbounia.
Thermochem. Acta 204(1992) 123.
- [2] Communication privée Alcatel Cable.
- [3] J. Billard.
Bull. Soc. Fr. de Phys 55(1985) 21.
- [4] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91(1983) 115.
- [5] J.M. Buisine.
Mol. Cryst. Liq. Cryst 109(1984) 143.
- [6] J.M. Buisine, J. Billard.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127(1985) 353.
- [7] Ch. Lahmamssi.
Thèse de Doctorat Lille (1992).
- [8] C. Legrand, N. Isaert, J. Hmine, J.M. Buisine, J.P. Parneix, N.T. Nguyen,
C. Destrade.
J. de Phys. I, 2(1992) 1545.
- [9] J. Elkhamkhami.
Thèse de Doctorat Lille (1991)
- [10] A. Squalli, L. Montagne, P. Vast, G. Palavit, J.M. Buisine.
J. Therm. Anal 37(1991) 1673.
- [11] A. Anakkar, J.M. Buisine, C. Alba - Simionesco, L. Ter Minassian,
H.T. Nguyen, C. Destrade.
J. de Phys III 2(1992) 1029.
- [12] L. Ter Minassian, Ph. Prusan, A. Soulard
J. Chem. Phys. 75(1981) 3064.
- [13] G. Joly, J.M. Buisine.
J. Therm. Anal. 37(1991) 2483.

CHAPITRE I

TRANSFORMATIONS PHYSICO- CHIMIQUES ET METHODES D'ANALYSE

Le but de ce chapitre est la présentation, d'une part des notions générales de thermodynamique des différentes transformations physico-chimiques susceptibles d'être observées dans les matériaux bitumineux, et d'autre part, des méthodes d'analyse qui ont été utilisées lors des études thermophysiques.

I - LES TRANSFORMATIONS PHYSICO- CHIMIQUES

1 - Transformations et phénomènes cinétiques

Les différentes transformations de type physico-chimique dont la matière à l'état condensé peut être le siège, peuvent être classées en deux grandes catégories : les transformations purement physiques (Transitions de phases) où la masse de chaque constituant reste constante dans chaque phase, et les transformations purement chimiques (réactions chimiques) où les masses des constituants ou certains d'entre eux varient suivant des lois bien définies de la chimie [1]. La nature des constituants moléculaires ne change pas dans les transformations physiques tandis qu'elle change dans les transformations chimiques [2]. Ainsi, d'une façon générale, lors d'une transformation physico-chimique les masses seront considérées au même titre que les autres variables, pression, volume, température et entropie etc...

Les transformations seront dites d'équilibre lorsqu'elles sont dues à des variations infiniment lentes des paramètres thermodynamiques [3]. Elles seront qualifiées de cinétiques dans le cas contraire [4] ; le système thermodynamique (dans un état hors équilibre) revient alors dans son état d'équilibre au bout d'un laps de temps déterminé, appelé temps de relaxation.

2 - Transition de phases

a - Phases et équilibres de phases

Une phase peut être définie comme une partie homogène d'un système et uniforme dans toute son étendue. Cette partie est caractérisée par des valeurs bien déterminées de certaines grandeurs thermodynamiques : elle est dans un état physique donné.

Thermodynamiquement, une transition de phase ou changement de phase est le passage d'une substance d'un état physique donné à un autre état physique [5].

Lors de la transition, les deux phases coexistent et un équilibre thermodynamique s'établit entre elles.

Deux phases notées (i) et (j) en coexistence seront en équilibre thermodynamique si elles sont à la fois [4, 5] :

- en équilibre thermique, c'est à dire qu'il y a uniformité des températures dans les deux phases :

$$T_i = T_j$$

- en équilibre mécanique, qui se traduit par la condition qui lie les pressions des deux phases :

$$P_i = P_j$$

- en équilibre physico-chimique, qui s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases :

$$\mu_i (T_i, P_i) = \mu_j (T_j, P_j).$$

Pour les corps purs, ces trois conditions peuvent être exprimées par une seule égalité qui est celle des potentiels chimiques à température et pression respectivement égales

$$\mu_i (T, P) = \mu_j (T, P).$$

Cette relation montre qu'à l'équilibre la pression et la température ne sont pas indépendantes l'une de l'autre ; elle conduit à une relation $P = f(T)$ qui n'est autre que l'équation de la ligne de transition des deux phases (i) et (j) dans un diagramme de phases Pression - Température.

b - Classification des transitions de phases

α - Les concepts de transition de phase

Les transitions peuvent être classées d'une façon arbitraire, selon deux concepts.

- Le concept de Landau [6, 7] qui a remarqué que le passage d'une phase à une autre s'accompagne d'un changement de "symétrie". A ce changement de symétrie, Landau associe la notion de paramètre d'ordre, de caractère intensif, nul dans la phase la plus symétrique et non nul dans la phase la moins symétrique. Cette approche permet l'élaboration d'une théorie phénoménologique des transitions de phases qui utilise la théorie des groupes [7, 8].

- Le concept de P. Ehrenfest (1933) dans lequel les transitions de phases sont classées d'après leur "ordre" [9]. Considérant le potentiel thermodynamique G , il proposa d'appeler :

i) changements de phase du premier ordre, les transitions s'accompagnant de discontinuité dans les grandeurs physiques qui sont reliées à des dérivées premières du potentiel thermodynamique.

ii) changements du second ordre, ceux s'accompagnant de discontinuité dans les grandeurs physiques qui sont reliées à des dérivées secondes du potentiel.

Toutes ces transitions sont des transformations d'équilibre. C'est cette approche qui sera employée pour l'interprétation des résultats des études thermophysiques sur les matériaux bitumineux.

β - Effets prétransitionnels et transition vitreuse

Pour certains matériaux, à l'approche d'une transition du premier ordre, on observe une augmentation importante de la vitesse de variation des grandeurs physiques telles que le volume ou l'entropie en fonction de la température. Ces effets qualifiés de prétransitionnels sont principalement dûs à des phénomènes de réorientation des molécules à l'approche de la transition [10].

La plupart des matériaux à base de polymères présentent, vers les basses températures, une ou plusieurs "transitions" vitreuses [11]. Cette transition essentiellement cinétique résulte du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvements moléculaires localisés) et l'état fluide visqueux (mouvement de grande amplitude). Elle est caractérisée par une température T_g qui dépend beaucoup des conditions expérimentales et par suite n'est pas une propriété intrinsèque du matériau. La phase obtenue en dessous de T_g est une phase surfroidie, hors équilibre [12].

La transition vitreuse se manifeste par un changement de la pente dans les fonctions dérivées premières de l'enthalpie libre (G), du volume (V) ou de l'entropie (S) et par une discontinuité des fonctions dérivées secondes : chaleur spécifique, coefficient de dilatation, coefficient de compressibilité.

c - Aspect thermodynamique

La figure I - 1 représente les variations, en fonction de la température, des grandeurs thermodynamiques :

σ : paramètre d'ordre.

G : enthalpie libre.

S = $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$: entropie et V = $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$: volume

α = $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$: coefficient de dilatation thermique isobare

χ = $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$: coefficient de compressibilité isotherme

C_p = $T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$: capacité calorifique à pression constante

pour différents types de transition [13].

Dans le cas des corps purs, une température de transition peut être définie en fonction de la pression ce qui conduit à la détermination d'un diagramme de phases pression-température. Les pentes des courbes d'équilibre sont en tout point données :

- pour les transitions du premier ordre, par la relation de Clausius Clapeyron [14].

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

avec ΔS : variation d'entropie à la transition

ΔV : variation de volume à la transition

- pour les transitions du second ordre, par la relation d'Ehrenfest [15]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi}$$

ou de Keesom [13]

Transition du
premier ordre

Transition du premier
ordre avec effets
prétransitionnels

Transition du
second ordre

Transition
vitreuse

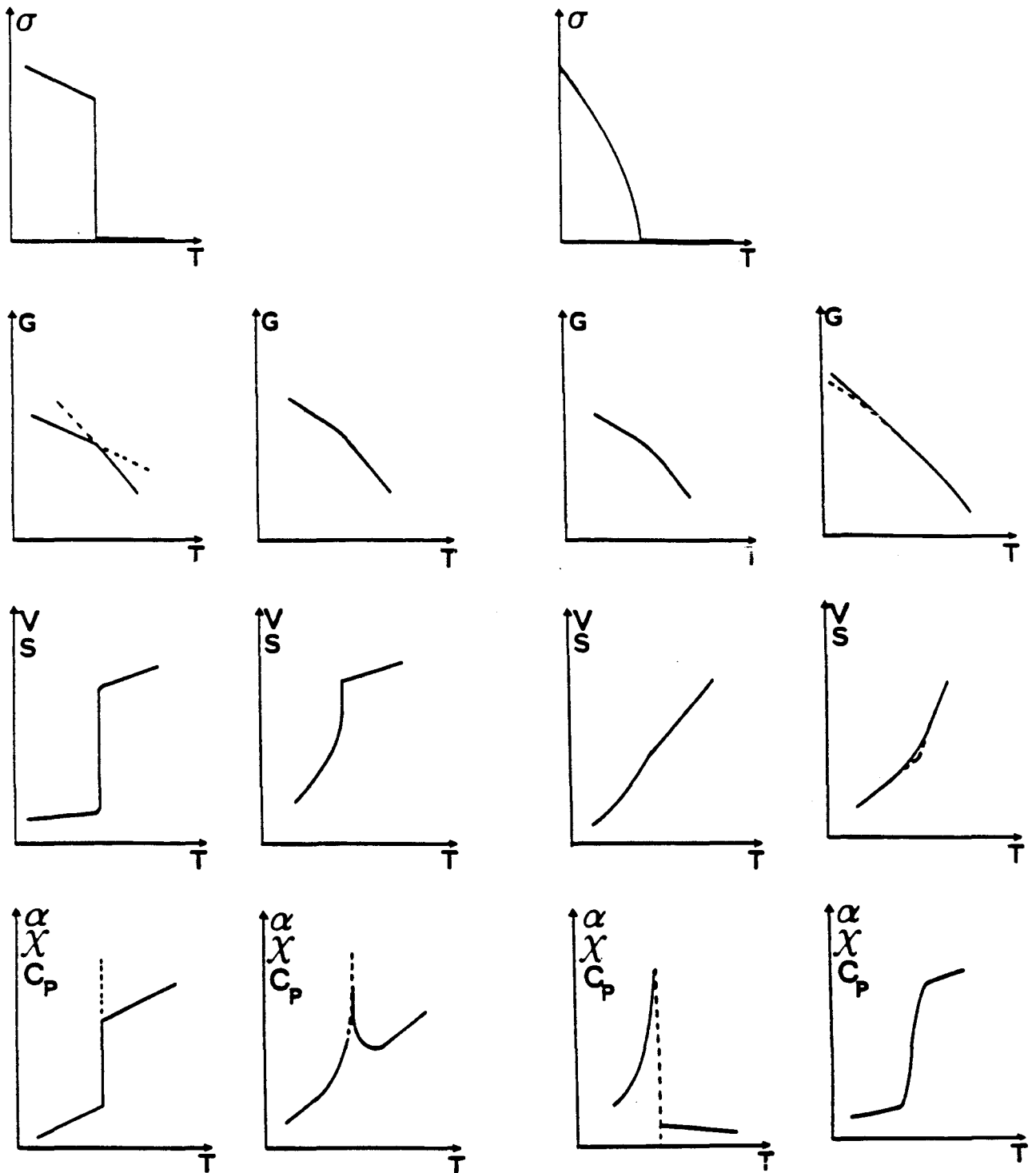


Figure I-1 : Variation, en fonction de la température, des grandeurs thermodynamiques : paramètre d'ordre σ , enthalpie libre G , entropie S , volume V , capacité calorifique C_p , coefficient de compressibilité χ , coefficient de dilatation thermique α , pour différents types de transition.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{\Delta C_p}{T.V.\Delta\alpha}$$

où $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ est la variation du coefficient de dilatation
 $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ est la variation du coefficient de compressibilité.

Des points triples correspondant à l'équilibre entre trois phases peuvent être mis en évidence sur ces diagrammes Pression-Température. Ils traduisent l'apparition ou la disparition d'une phase, qui est alors appelée, respectivement phase "induite" ou phase "liée" par la pression [10].

Au point triple pour les transitions du premier ordre, la loi de Hess :

$$\Sigma \Delta V_{ij} = 0 \quad \Sigma \frac{\Delta S_{ij}}{T_{ij}} = 0$$

reliant les variations de volume ΔV_{ij} et d'entropie ΔS_{ij} des transitions mises en jeu, est toujours vérifiée [16].

Dans le cas des mélanges, les relations reliant les variations de pression et de température font intervenir les variations des fractions molaires x des différents constituants dans les différentes phases. Le cas le plus simple est celui du mélange binaire de corps purs (A et B) formant des solutions parfaites (1 et 2) et présentant des transitions du premier ordre ; les relations introduites par Nernst [16] décrivent le comportement de chaque constituant à la transition :

$$d \ln \frac{x_A^2}{x_A} + \frac{\Delta V_A}{RT} dP - \frac{\Delta S_A}{RT} dT = 0$$

$$d \ln \frac{x_B^2}{x_B} + \frac{\Delta V_B}{RT} dP - \frac{\Delta S_B}{RT} dT = 0$$

où R est la constante des gaz parfaits.

La généralisation pour un nombre de composés supérieur à 2, formant des solutions non idéales, et présentant des transitions du premier et/ou second ordre conduit à des relations complexes [17], à nombreux coefficients dont les valeurs numériques sont inconnues dans la majorité des cas.

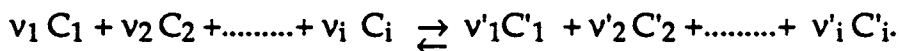
Dans le cas des composés présentant des transitions vitreuses, de nombreux auteurs [18] considèrent que, bien qu'étant de nature cinétique, la dépendance en pression de T_g peut être exprimée par les relations d'Ehrenfest et/ou de Keesom. Cependant, il a été montré que des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ pouvaient apparaître [19].

Récemment de tels écarts importants ont été mis en évidence pour des polyéthylènes chargés de noir de carbone [19].

3 - Réactions chimiques

a - Réaction et condition d'équilibre

Une réaction chimique est une transformation durant laquelle des substances initiales appelées "réactifs" réagissent entre elles pour donner naissance à des nouvelles substances appelées "produits". Toute réaction chimique se déroule en général tant en sens direct qu'en sens inverse ; par conséquent, au cours de la réaction, les réactifs et les produits coexistent et un équilibre s'établit entre eux : c'est l'équilibre chimique. Hors équilibre chimique, la réaction dans le sens direct l'emporte sur la réaction inverse, tandis qu'à l'équilibre chimique les deux réactions se déroulent à la même vitesse et les masses de chaque espèce ne varient plus avec le temps. Toute réaction (d'équilibre) s'écrit alors sous la forme :



avec

C_i et C'_i : Symboles chimiques des substances réagissantes.

v_i et v'_i : Coefficients stoechiométriques de la réaction.

La condition d'équilibre chimique est donnée par la relation :

$$\sum_i v_i \mu_i = 0$$

où μ_i est le potentiel chimique du constituant i .

Les réactions chimiques s'accompagnent souvent d'une variation de chaleur, négative dans le cas des réactions exothermiques et positive dans le cas des réactions endothermiques [20].

Elles ne s'accompagnent pas nécessairement d'une variation de volume à pression constante ou d'une variation de pression à volume constant [21].

b - Classification des réactions chimiques

Les réactions chimiques peuvent être classées en fonction de la forme d'énergie qui est nécessaire au déclenchement de la réaction ; ainsi on distingue les :

- réactions thermiques provoquées par une élévation de température.
- réactions photochimiques déclenchées par absorption d'un rayonnement.
- les réactions radiochimiques amorcées grâce à des rayonnements électromagnétiques ou des particules ionisantes.

Dans le cadre des études thermophysiques sous pression, qui sont actuellement entreprises au Laboratoire seules les réactions thermiques peuvent être étudiées.

4 - Bitumes et transformations physico-chimiques.

En raison des différentes étapes de leurs élaborations et modifications en vue d'utilisations routières, les bitumes sont susceptibles de présenter différents types de transformations exposées précédemment [22→24] : transitions de phases, réactions chimiques ou à la fois transitions et réactions chimiques. L'étude de ces transformations nécessite, des méthodes d'analyses spécifiques. Ces dernières sont extrêmement variées et dépendent de la nature de la transformation à étudier. Nous pouvons distinguer deux grandes familles de méthodes d'analyse ;

- Les méthodes spectroscopiques [25] (Infrarouge, Raman, Laser, Résonance Magnétique Nucléaire, Rayon X....) qui sont plus spécifiquement adaptées à l'étude des transformations chimiques car elles permettent d'identifier ou de caractériser la nature chimique et la structure d'un corps.
- Les méthodes thermodynamiques (analyses thermiques, mesures sous pression, thermomicroscopie...) qui sont classiquement réservées à l'étude des transformations physiques car elles permettent la détermination des grandeurs thermodynamiques relatives aux phases et aux transitions de phases.

Nous disposons au Laboratoire de plusieurs méthodes thermodynamiques d'analyse :

| | |
|-----------------------------------------|-----------|
| - l'Analyse enthalpique différentielle | (A.E.D) |
| - l'Analyse thermobarométrique | (A.T.B) |
| - l'Analyse piezothermique | (A.P.T) |
| - l'Analyse thermomicroscopique | (A.T.M) |
| - l'Analyse thermodilatatomicroscopique | (A.T.D.M) |

Notons ici que certaines méthodes thermodynamiques se sont révélées efficaces pour l'étude des réactions chimiques ; tel est le cas pour l'A.E.D [26] ou plus récemment pour l'A.T.B [16, 27] qui apparaissent comme particulièrement bien adaptées à l'étude des matériaux complexes.

Parmi les cinq méthodes précédentes, trois ont été appliquées au bitumes ; elles sont présentées aux paragraphes suivants.

II - METHODES D'ANALYSES APPLI- QUEES AUX BITUMES

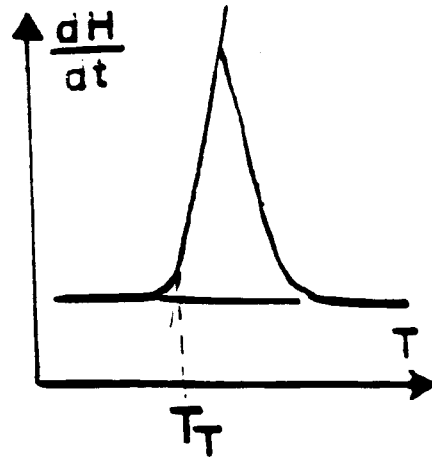
1 - Analyse calorimétrique différentielle

a - Principe et thermogrammes

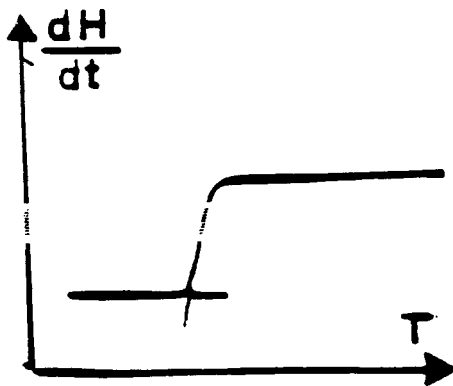
Alors que l'analyse thermique différentielle (A.T.D) consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et une référence tous deux soumis à une même loi de variation de la température en fonction du temps, l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D) réside dans la mesure du flux différentiel de chaleur nécessaire pour maintenir à la même température, l'échantillon à analyser et la référence inerte [28].

L'enregistrement en fonction du temps, de la différence entre les températures en (A.T.D) ou les changements enthalpiques en (A.E.D) que subissent l'échantillon et la référence constitue le THERMOGRAMME. L'exploitation de ces enregistrements conduit à la détermination des températures des transitions et des énergies mises en jeu au cours des transformations. Des exemples d'effets thermiques obtenus par A.E.D pour différentes transformations physico-chimiques sont présentés dans la Figure I - 2.

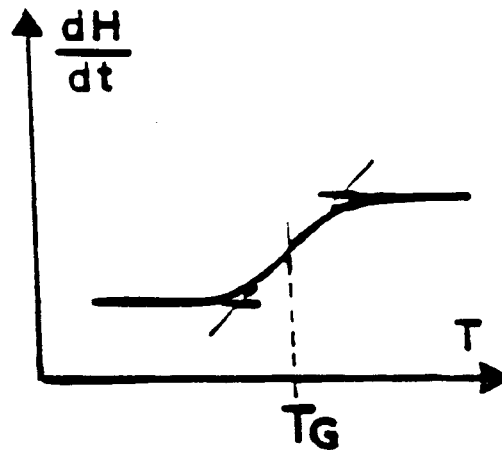
Les températures des transitions du premier et du second ordre sont prises au pied du décrochement de la ligne de base, au début de la transition [29]. Si les thermogrammes obtenus pour les transitions de phases des corps purs ou réactions chimiques simples sont généralement faciles à interpréter, des difficultés



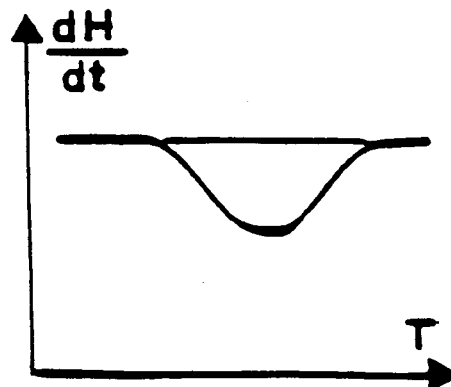
Transition du 1er ordre



Transition du second ordre



Transition vitreuse



Réaction chimique

Figure I - 2 : Effets thermiques obtenus par analyse enthalpique différentielle pour différentes transformations physico-chimiques.

apparaissent souvent dans l'interprétation des thermogrammes de mélanges constitués de plus de deux composés ou de réactions chimiques complexes. Une bonne définition de la ligne de base et un bon calibrage sont alors nécessaires pour permettre une détermination précise de la température de la transformation et le sens endothermique ou exothermique des transformations. Si les enthalpies ΔH sont faibles, des quantités plus importantes de produit sont nécessaires ce qui nuit à la précision des mesures (existence de gradients thermiques au sein de l'échantillon). La température de la transition vitreuse (T_g) est définie au point d'inflexion ou à mi-hauteur du saut de capacité calorifique : en raison de la nature cinétique de la transition vitreuse, la température T_g dépend de la vitesse de chauffe au cours de la mesure ; pour augmenter la sensibilité, il faut chauffer à grande vitesse ce qui réduit la résolution.

b - Calorimètres

Les mesures ayant été réalisées sur différentes sites, différents calorimètres ont été utilisés.

Pour la première série de bitumes, les études calorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel (Netzsch - STA409) avec pour objectifs d'une part la détection des transformations qui apparaissent dans les bitumes et d'autre part la comparaison des résultats à ceux obtenus par analyse thermobarométrique (cf paragraphe suivant). Les expériences ont été effectuées sous atmosphère contrôlée d'azote. Les échantillons sont initialement trempés jusqu'à -100°C ; les comportements calorimétriques sont enregistrés entre -70°C et $+130^\circ\text{C}$ pour une vitesse de chauffe $+10^\circ\text{C}/\text{min}$. La masse des échantillons est de l'ordre de 32 milligrammes. De même, pour la deuxième série de bitumes des études calorimétriques ont été effectuées afin d'avoir une idée générale sur le comportement thermique en vue d'entreprendre des études comparatives avec les résultats obtenus par l'A.T.B. L'analyseur calorimétrique utilisé est un enthalpimètre différentiel (enthalpimètre D.S.C.7 Perkin Elmer). En raison des limites de la sensibilité de ce dernier, ces études n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants. Disposant d'analyseurs calorimétriques plus performants que l'enthalpimètre D.S.C.7, Claudy et coll ont effectué cette étude avec l'objectif essentiel de déterminer les Fractions Cristallisables (F.C) et de trouver une corrélation entre la température de la transition vitreuse T_g et le point FRAAS [23, 24] (cf chap 3). L'appareillage qu'ils ont utilisé est un calorimètre METTLER TA 2000 B contrôlé par un ordinateur (HEWLETT PACKARD 85). Les expériences sont effectuées sous flux d'argon. Les plages de températures des enregistrements sont $[-100^\circ\text{C}, +200^\circ\text{C}]$. Les quantités d'échantillons sont de 25 milligrammes.

c - Exploitation

Les premiers auteurs qui ont étudié le comportement thermique des bitumes se sont intéressés à la transition vitreuse [30] et la corrélation de la température de la transition vitreuse (T_g) avec différents autres paramètres.

C'est ainsi qu'en 1964 R.J. Schmidt et E.M. Barral [31] ont étudié T_g et sa corrélation avec T_S : température de référence intervenant dans l'équation de W.L.F (Williams-Landel-Ferry), qui permet de relier la viscosité d'un matériau à la température [32]. Noël et Corbett [33] en 1970, ont attribué la transition vitreuse aux saturés et aux aromatiques. Hon Kiet Huynh (1978) [34] se sont intéressés aux effets du poids moléculaire et de la composition sur la température de la transition vitreuse (T_g) des bitumes. C. Giavarini et F. Pochiti [35] (1973) ont montré la possibilité de l'utilisation de T_g pour les contrôles des phénomènes d'oxydations dans les bitumes. Enfin, des études concernant les effets survenant après la transition vitreuse et l'histoire thermique des bitumes ont été entreprises pour la première fois par C. Such et coll [36]. Quant à Claudy et coll [23, 24], ils se sont intéressés à la précision et à la quantification de ces effets, en introduisant la notion de fractions cristallisables (plusieurs entités qui précipitent ou qui cristallisent par simple refroidissement). Dans leurs études, deux paramètres sont donc importants : la température de la transition vitreuse et le taux de fractions cristallisables. Ces paramètres peuvent être reliés aux propriétés physiques classiques des bitumes, et en particulier les auteurs mènent des études de corrélation de T_g avec le point Fraass (cf. chapitre II).

2 - Analyse thermobarométrique isochore

a - Principe

L'analyse thermobarométrique consiste à étudier les propriétés thermobarométriques des phases et des transformations physico-chimiques d'un composé enfermé dans une cavité rigide, par la mesure de la pression lorsque la température varie sous l'effet d'une variation d'énergie calorifique [37]. Toute variation frustrée de volume due à une variation de température se traduit par une variation de la pression.

Les enregistrements expérimentaux de la pression en fonction de la température à volume constant $P = f_v(T)$ sont appelés THERMOBAROGRAMMES. Dans le cas des transitions de phases, l'allure de l'enregistrement est caractéristique du type de transitions déterminées, 1er ordre, 2ème ordre, vitreux. L'exploitation d'un réseau de différents thermobarogrammes obtenus à partir de conditions initiales différentes permet de tracer le diagramme des phases pression - température

(cf paragraphe 2c. ci-après). L'analyse thermobarométrique conçue initialement pour l'étude des transitions de phases et du polymorphisme sous pression des corps purs [38] et de mélanges binaires [44], permet aussi l'étude des transformations chimiques [39].

b - Métabolémètre numérique à balayage

Le métabolémètre numérique à balayage (Figure I - 3) est un appareil conçu pour effectuer les analyses thermobarométriques isochores [40]. Il est constitué (Figure 3a) d'une cellule de mesure pression-température, d'un module de pilotage par microprocesseur, d'un micro-ordinateur et ses périphériques.

La cellule de mesure (Figure 3b) est constituée d'un creuset en acier dans lequel est usinée une cavité de volume donné, au fond de laquelle est fixé un capteur de pression qui se présente sous la forme d'une membrane métallique déformable.

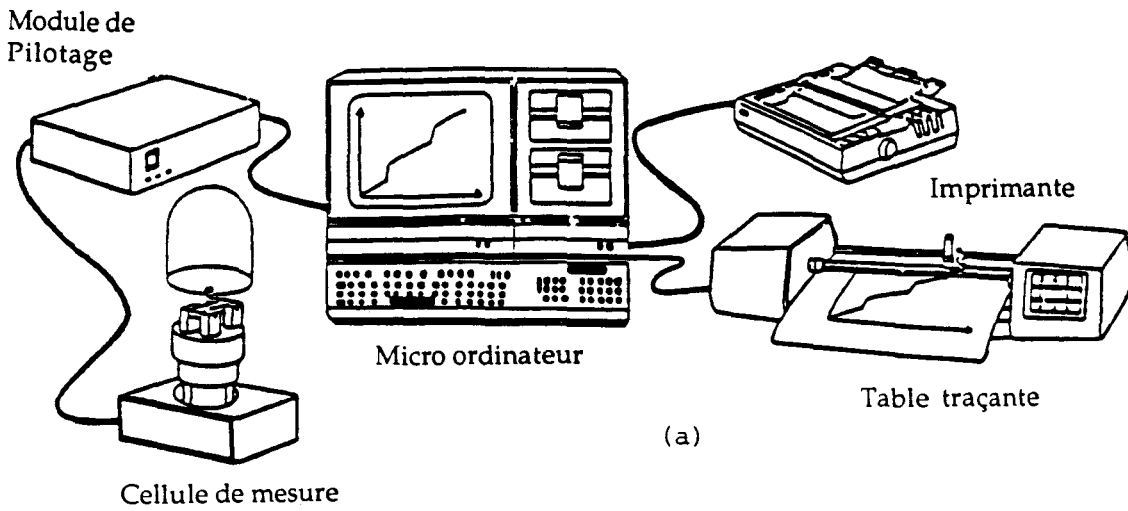
La plage d'utilisation en pression est [0, 1200 bars]. La température est repérée à l'aide d'une sonde platine située au voisinage immédiat de la cavité. Le domaine d'utilisation en température est [-45°C, 250°C]. Pour assurer l'étanchéité de la cellule, un joint plat annulaire en étain ou en zinc est positionné sur l'embase du creuset. Le système de fermeture est constitué par un couvercle en acier, qui vient s'appuyer sur le creuset. Il est solidaire d'un bras articulé, muni d'une vis sur laquelle peut être adaptée une clé de serrage : les conditions initiales de pression et température dépendent du serrage imposé par l'expérimentateur.

Le chauffage est assuré par une résistance chauffante bobinée autour du creuset tandis que le ventilateur situé sous la cellule sert au refroidissement. Pour effectuer des expériences aux températures plus basses que la température ambiante, la cellule et son support sont placés dans une enceinte réfrigérante permettant un balayage de la cellule par un flux d'azote gazeux obtenu à partir d'une réserve d'azote liquide. Les vitesses de programmation de la température disponibles sont comprises entre - 4°C/min et + 4°C/min. Le volume de la cellule de mesure utilisée pour les bitumes est 20mm³.

c - Thermobarogrammes

Des exemples de thermobarogrammes obtenus par A.T.B isochoire pour différentes transformations physico-chimiques sont présentés dans la Figure I - 4.

* En dehors de la transition, c'est à dire dans une phase donnée, le chauffage de l'échantillon à volume constant, induit une variation de la pression en fonction de la



- 1) Capteur de pression
- 2) Creuset
- 3) Cavité
- 4) Couvercle
- 5) Vis de serrage
- 6) Joint annulaire
- 7) Élément chauffant
- 8) Ventilateur
- 9) Support en acier
- 10) Enceinte en verre
- 11) Sonde en platine
- 12) Film époxy

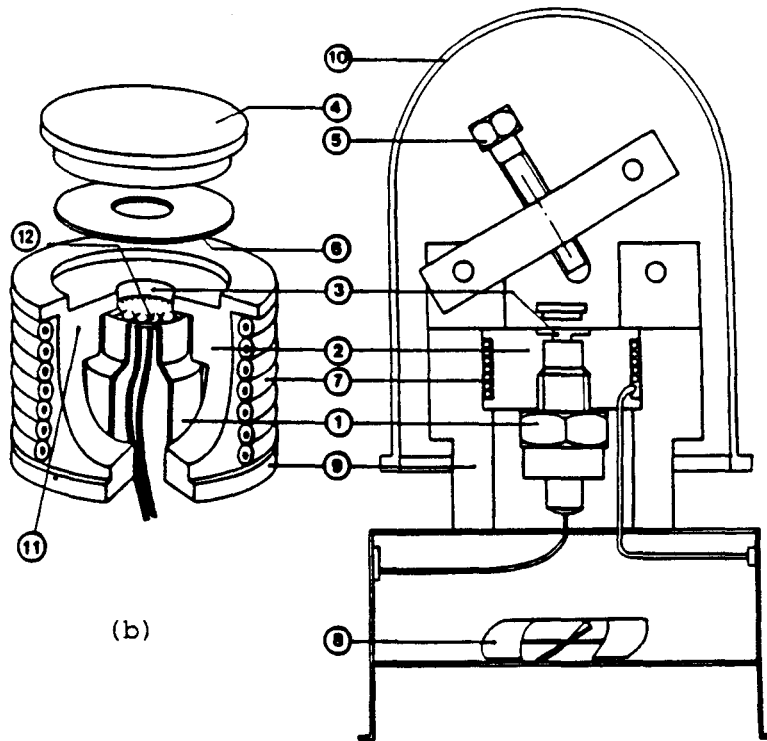


Figure I - 3 : Métabolémètre numérique à balayage :
 a) Configuration générale,
 b) Cellule de mesure pression-température.

température, de pente $(\frac{dP}{dT})_V^{HT}$. Dans l'expression de $(\frac{dP}{dT})_V^{HT}$ interviennent les coefficients de dilatation thermique isobare α_i et de compressibilité isotherme χ_i des différents composés de volumes molaires V_i [41], constituant la phase considérée :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = \frac{\sum_i n_i V_i \alpha_i}{\sum_i n_i V_i \chi_i} .$$

cette expression peut être réécrite sous la forme approchée [26] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = \frac{\bar{\alpha}}{\bar{\chi}} .$$

où $\bar{\alpha}$ et $\bar{\chi}$ sont les valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique isobare et de compressibilité isotherme des différents constituants. Si α est connu, il est donc possible d'accéder à χ , coefficient généralement difficile à mesurer.

Les courbures des thermobarogrammes hors transformations sont reliées à la capacité calorifique à volume constant C_v par la relation [42] :

$$\frac{d^2P}{dT^2} = \frac{1}{T} \left[\frac{dC_v}{dV} \right]_T ,$$

qui permet de connaître la dépendance en volume de C_v , dépendance qui est souvent difficile à déterminer.

* Les transitions de phases du premier ordre sont caractérisées par des variations importantes de pression en fonction de la température (Figures I - 4a et I - 4b) [27]. Dans le cas des corps purs (Figure I - 4a), la pente est donnée par la relation de Clausius Clapeyron [13] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V} .$$

Le tracé d'un réseau de thermobarogrammes (courbes a et b) donne accès à la ligne de transition du diagramme de phase Pression-Température.

* Dans le cas des mélanges, les transitions sont, sous pression constante, étalées en température ; un réseau de thermobarogrammes (Figure I - 4b) conduit alors au tracé

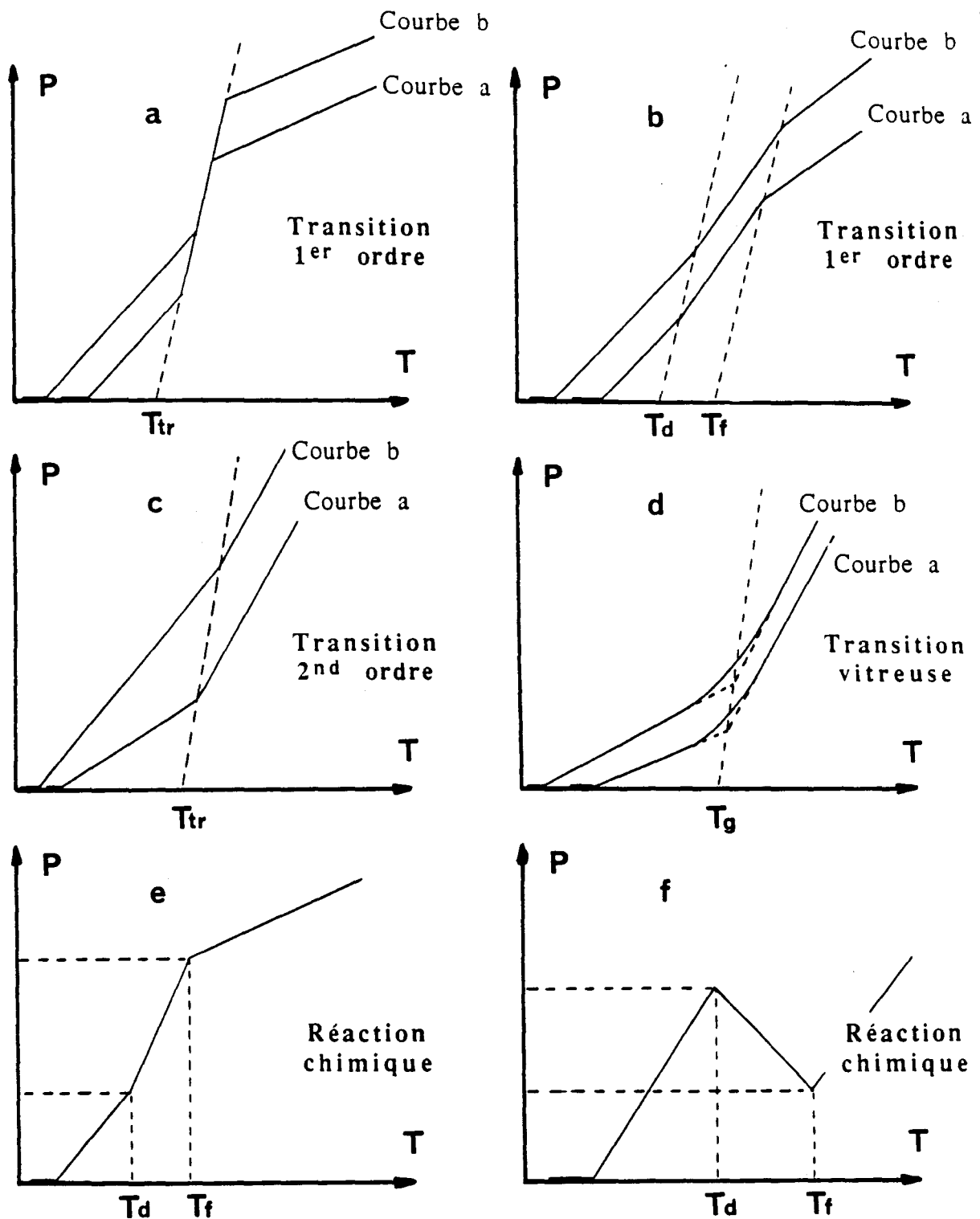


Figure I - 4 : Allure générale des thermobarogrammes d'A.T.B isochore dans le cas,

- a) Transition de phase du 1er ordre de corps purs.
 - b) Transition de phase du 1er ordre de mélanges.
 - c) Transition de phase du 2ed ordre corps pur ou mélange.
 - d) Transition vitreuse corps pur ou mélange.
 - e) Réaction chimique à variation de pression positive.
 - f) Réaction chimique à variation de pression négative.
- Td : Température de début de la transformation
Tf : Température de fin de la transformation

des lieux de début et de fin de transition sous pression dans un diagramme de phase Pression-Température établi pour une composition donnée.

* Les transitions du second ordre ayant lieu sans variation de volume (ni d'entropie) seront repérées sur le thermobarogramme par un simple changement de pente (Figure I - 4c) [43]. Le tracé d'un réseau de thermobarogrammes (courbe a et b) conduit au tracé de la ligne de séparation de deux phases dans un diagramme Pression-Température. Pour les composés purs, la pente de cette courbe est donnée à chaque point par la relation d'Ehrenfest et Keesom [12, 14] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha} .$$

* Dans le cas des transitions vitreuses, le changement d'état est progressif, et étalé sur une plage de pression et de température (Figure I - 4d) [44]. Les coordonnées P_G et T_G de la transition vitreuse sont obtenues par extrapolation linéaire des courbes relatives aux deux phases respectivement. L'exploitation d'un réseau de thermobarogrammes (courbe a et b) est identique au cas des transitions du second ordre.

* Pour les réactions chimiques de type thermique, les transformations peuvent être à variations positive (Figure 4e) ou négative (Figure I - 4f) de pression [39]. L'exploitation d'un réseau de thermobarogrammes est alors similaire au cas des transitions de phases du premier ordre des mélanges i.e détermination des lieux des débuts et fins de réactions chimiques dans un pseudo-diagramme d'état Pression-Température.

d - Exploitation

L'analyse thermobarométrique permet de déterminer

- i) les températures des transformations physico-chimiques (initiées par des variations de température) pour différentes pressions
- ii) les domaines d'existence ou de stabilité des phases.

Elle se révèle particulièrement efficace pour la détection des transitions peu énergétiques (transitions faiblement du premier ordre) et des transitions du second ordre ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$, transitions difficiles à déceler par les autres méthodes

d'analyses traditionnelles telle que l'analyse enthalpique différentielle) des corps purs. Elle s'applique aussi à l'étude des transformations dont sont le siège les mélanges [16].

L'A.T.B a été appliquée dans un premier temps à l'étude des bitumes (première série de bitumes), l'objectif était de tenter de détecter les transformations en fonction de la température et, si possible, de caractériser le bitume à partir de données thermodynamiques issues de ces études. Dans un second temps (seconde série de bitumes) les objectifs ont été l'analyse, par variation de pression, des phénomènes de densification qui apparaissent pour certains bitumes au cours d'une succession de plusieurs cycles thermiques.

3 - Analyse thermodilatatomicroscopique

a - Principe

L'analyse thermodilatatomicroscopique (A.T.D.M) consiste à étudier la figure d'interférences obtenue lors de l'observation au microscope, au travers d'un interféromètre de Michelson, d'un échantillon dont la surface joue le rôle de l'un des miroirs de l'interféromètre [45]. Si l'échantillon est déposé dans une cavité à symétrie de révolution, la figure d'interférence est constitué d'anneaux concentriques qui représentent les courbes d'égale épaisseur de l'échantillon (Figure I - 5a). Deux anneaux successifs caractérisent des épaisseurs qui diffèrent de $\lambda/2$, où λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée. Le profil de la surface supérieure de l'échantillon est ainsi connu avec précision. Toutes les variations de volume issues d'une évolution de température se traduisent par une modification de la figure d'interférences, en l'occurrence un défilement des anneaux.

Les mesures consistent alors à enregistrer en fonction de la température, les changements de l'intensité de la frange centrale d'interférence.

b - Dilatomètre

L'échantillon est déposé (Figure I - 5) [45] dans une cavité sphérique d'un creuset en cuivre ou en molybdène lui même placé à l'intérieur d'une platine chauffante et réfrigérante (Mettler FP 52) dont la température est relevée à l'aide d'une sonde platine (PT.100).

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope (Panphot - Leitz) dont l'objectif est l'interféromètre de Michelson (Watson Barnet). L'échantillon est éclairé en lumière quasi-monochromatique (Lampe au Sodium $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ou au mercure avec filtre interférentiel $\lambda = 5461 \text{ \AA}$). Un photomultiplicateur muni d'un diaphragme

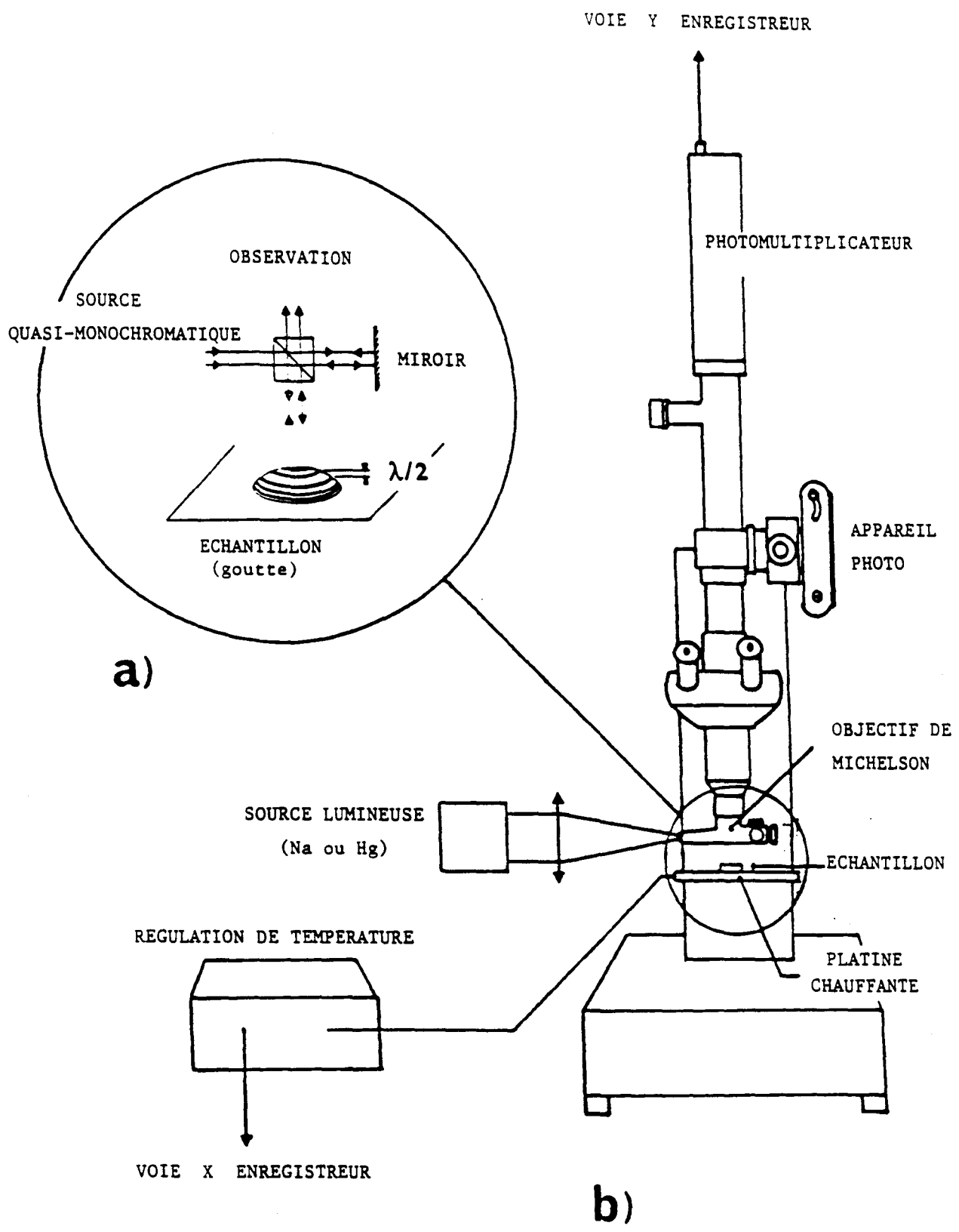


Figure I - 5 : Appareillage d'analyse thermodilatation microscopique :
a) Principe des mesures interférentielles.
b) Configuration générale.

permet d'enregistrer les variations d'intensité de la frange centrale d'interférence. Les signaux issus du photomultiplicateur et de la sonde thermique sont appliqués aux entrées x - y d'un enregistreur.

Des photomicrographies peuvent être prises aux températures utiles, et permettent de déterminer le volume total de l'échantillon à partir du volume connu de la cavité. Les résultats sont corrigés pour tenir compte de la dilatation de l'appareillage. Le matériel utilisé permet d'explorer la plage de température + 20° à 100°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $\pm 5^\circ/\text{mn}$, le volume de l'échantillon est inférieur à $0,1\text{mm}^3$.

c - Dilatogrammes

Des exemples d'allure de courbes pouvant être obtenus par A.T.D.M pour les transitions de phases de premier ordre, second ordre et les transitions vitreuses sont présentés Figure I - 6.

* En dehors des transitions, une phase est caractérisée par un défilement constant des anneaux. Afin de déterminer les données dilatométriques i.e les coefficients de dilatation des phases ou variations de volume, à partir des enregistrements, la notion de rayon utile a été introduite [46].

En effet, quand une goutte d'un échantillon est déposée en léger excès dans une cavité sphérique, sa surface supérieure n'est pas sphérique à cause des effets d'ancrage sur le bord de la cavité. Deux régions peuvent être alors distinguées à sa surface, séparées par une zone circulaire étroite de rayon moyen a_u appelé "rayon utile". Lors de variations de température, le rayon utile a_u reste constant et la dilatation de l'échantillon induit seulement la déformation de la région centrale tandis que dans la région périphérique aucun changement significatif n'apparaît.

A partir de l'enregistrement photométrique, le nombre de franges $\frac{dn}{dT}$ qui défile par degré pour une goutte donnée, peut être calculé. Ce nombre inclut la dilatation thermique due à l'appareil représentée ici par $\frac{dn'}{dT}$ franges par degré. Ainsi le déplacement effectif du sommet de la goutte, dû à la dilatation de l'échantillon est :

$$dh = \left[\left(\frac{dn}{dT} \right) - \left(\frac{dn'}{dT} \right) \right] \frac{\lambda}{2}.$$

Compte tenu que la variation de volume est observée seulement dans la région centrale de la goutte, l'expression du coefficient de dilatation thermique isobare

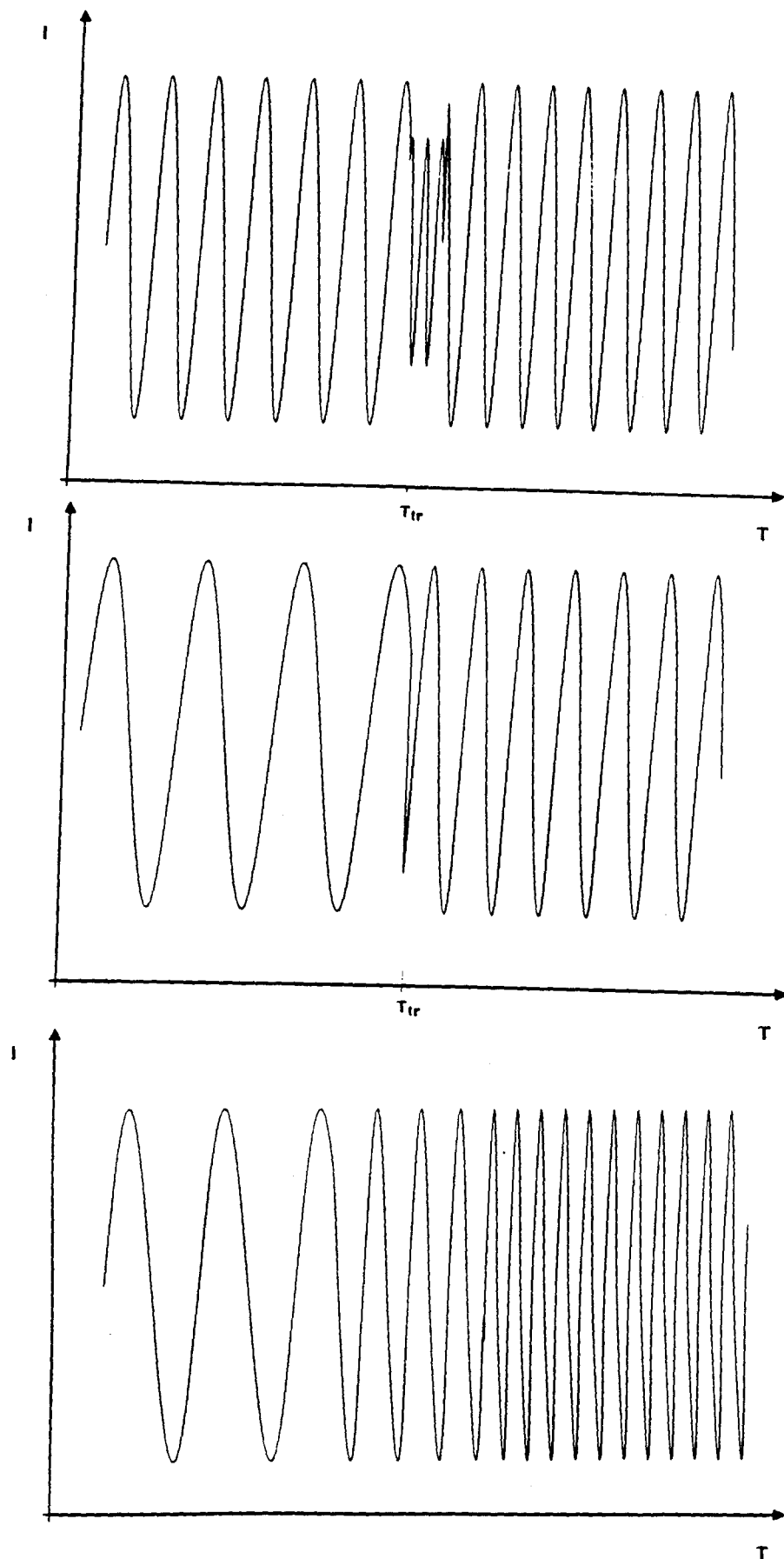


Figure I - 6 : Allure des enregistrements photométriques pouvant être obtenus par A.T.D.M dans le cas :

- a) Transition du premier ordre.
- b) Transition du second ordre.
- c) Transition vitreuse.

$$\alpha = \frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

(i signifie valeur initiale) prend la forme suivante,

$$\alpha = \frac{1}{(V_{\text{cav}} + V_1 + V_2)_i} \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\pi/4 \cdot \lambda \cdot a_u^2 \left(\frac{dn}{dT} - \frac{dn'}{dT} \right)}{(V_{\text{cav}} + V_1 + V_2)_i}$$

avec

V_{cav} : Volume de la cavité estampée.

V_1 ($r < a_u$) : Volume de la partie supérieure de la goutte

V_2 ($a_u < r < a$) : Volume de la partie périphérique de la goutte.

La connaissance totale de α nécessite, la prise de photomicrographies (pour la détermination des volumes) et l'enregistrement du défilement des franges pour le calcul de $\left(\frac{dn}{dT} \right)$.

* Lors d'une transition de premier ordre (Figure I - 6a) un défilement rapide des anneaux apparaît : la variation de volume ΔV peut être déterminée à partir du nombre de franges qui défilent au cours de la transformation.

Les transitions du second ordre (Figure I - 6b) sont plus difficilement détectées par une différence de la vitesse de défilement des anneaux de part et d'autre de la transition.

Enfin, les transitions vitreuses (Figure I - 6c) peuvent être détectées par une variation progressive de la vitesse de défilement. Ceci explique la relative imprécision de la méthode dilatométrique pour la détermination des transitions vitreuses et du second ordre.

d - Exploitation

L'analyse thermodilatométrique n'avait été appliqué précédemment qu'aux transitions de phase du premier et second ordre survenant dans les cristaux liquides [38]. Bien que présentant des limites en ce qui concerne la précision des mesures de α , cette méthode présente l'avantage d'être simple et rapide dans la mise en oeuvre. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de composés fluides et opaques [47].

Elle a été appliquée à l'étude de la seconde série de bitume dans le but :

- i) d'étudier les phénomènes de densification sous pression atmosphérique
- ii) de déterminer les coefficients α (puis χ à partir de mesures d'A.T.B) pour l'ensemble du domaine d'utilisation en température des bitumes.

CONCLUSION

Lors de variations de température, les matériaux bitumineux sont susceptibles de présenter des transformations physico-chimiques : transitions de phases ou réactions chimiques. La parfaite connaissance de ces matériaux passe nécessairement par des caractérisations rhéologique, physico-chimique et thermodynamique. Si le premier type d'investigations est souvent réalisé par les soins des utilisateurs, les autres restent l'apanage des Laboratoires de Recherche. Ainsi nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement thermique des bitumes à l'aide de trois méthodes spécifiques d'analyse : enthalpique différentielle, thermodilatométrique et thermobarométrique. Pour certains des matériaux étudiés une caractérisation physico-chimique a été réalisée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Avant d'aborder la présentation des résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse, nous exposerons au chapitre suivant quelques généralités sur les bitumes.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] M.G. Vanlerbergue
"Calcul des affinités physico-chimiques", Gauthier-Villars, Paris (1920).
- [2] M. Tillieu
"Thermodynamique" Que sais-je ? n° 1119, Paris (1991).
- [3] I. Bazarov
"Thermodynamique", Mir, Moscou (1989).
- [4] P.W. Atkins
"Chimie physique" Vol 1. Vuibert, Paris (1983).
- [5] P. Papon, J. Leblond
"Thermodynamique des états de la matière" Hermann, Paris (1990).
- [6] N. Boccara
"La physique des transitions", Que sais-je ? n° 1389, Paris (1971).
- [7] N. Boccara
"Symétries brisées", Hermann, Paris (1976).
- [8] J.C. Tolédano, P. Tolédano
"The Landau theory of phase transitions". Word Scientific, Singapour (1987).
- [9] N. Boccara
"Les principes de la thermodynamique classique", Presses Universitaires de France, Paris (1968).
- [10] J.M. Buisine
Cont. Mech. Therm (soumis).
- [11] J. Zarzycki
"Les verres et l'état vitreux", Masson, Paris (1982).
- [12] A.J. Kovacs
Fortschr. Hoch. Polym. Forsch. Bd. 35 (1963) 394.
- [13] I. Prigogine, R. Defay
"Thermodynamique chimique", Dunod, Paris (1950).
- [14] E. Clapeyron
J. Ec. Polytech. 14 (1834) 153.
- [15] P. Ehrenfest
Leiden. Comm. Suppl. 75. B (1933) 8.
- [16] J.M. Buisine
Cours de D.E.A. "Thermodynamique Axiomatique", (1989).
- [17] J.M. Buisine
Mol Cryst. Liq. Cryst. 109 (1984) 143.

- [18] M. Goldstein
J. Chem. Phys. 39 (1963) 3369.
- [19] J.M. Buisine, P. Cuvelier, B. Haddadi, N. El Bounia.
Thermochem. Acta. 204 (1992) 123.
- [20] M. Laffite, F. Rouquérol
"La réaction chimique : Aspects structuraux et thermodynamiques", Masson, Paris (1991).
- [21] R. Buvet
"Thermodynamique chimique", Presses Universitaires de France, Paris (1971).
- [22] J.M. Buisine, C. Such, A. El Adlani
Calorimétrie et Analyse thermique, 19 (1988) 21.1.
- [23] P. Claudy, J.M. Letoffé, G.N. King, B. Brulé, J.P. Planche
"Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle",
Bul. Liaison Labo. P. et ch. 165 (1990) 85.
- [24] P. Claudy, J.M. letoffe, J.P. Planche, L. Germanaud
"Caractérisation de la structure des bitumes par Analyse thermique". Journées
d'étude AFREM "Les BITUMES", Paris (1991).
- [25] J.P. Amoureux
Cours de D.E.A "Spectroscopie des solides " (1990).
- [26] A. Squalli
Thèse, Lille (1992).
- [27] J.M. Buisine
Mol. Cryst. Liq Cryst. 127(1985) 353.
- [28] E. Calvet, H. Prat
"Recent Progress in Microcalorimetry", Pergamon Press, Oxford (1963).
- [29] M. Foulon
Cours de D.E.S.S Matériaux. "Calorimétrie Différentielle à Balayage" (1992).
- [30] A. Quedeville
La transition vitreuse du bitume. Bull. Liaison Labo. P et Ch 61, (1972) ref. 1213.
- [31] R.J. Schmidt et E.M. Barral
"Asphalt transitions" J. Inst. Petrol 51 (1965) 162.
- [32] M.L. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3701.
- [33] F. Noël et L.W. Corbett,
J. Inst. Petroleum 56 (1970) 261.
- [34] Hon Kiet Juynh, Trung Dong Khong, S.L. Malhotra et L.P. Blanchard
Anal. Chem. 50 (1978) 976.
- [35] C. Giavarini and F. Pochetti
J. of Thermal Analysis, Vol 5 (1973) 83.

- [36] C. Such, A. Bernard, A. Poindefert
J. C. A.T Genève, 29-30 mars 1982.
- [37] J.M. Buisine
"Sur une généralisation de l'analyse thermobarométrique". Cal. Anal. Therm.
Lille (1988).
- [38] J.M. Buisine
C. R. Acad. Sci. Paris, 303 série II (1986) 1769.
- [39] A. Squalli, G. Palavit, L. Montagne, P. Vast, J.M. Buisine
J. Therm. Anal. 37 (1991) 1043.
- [40] J.M. Buisine
Thèse d'Etat Lille (1984).
- [41] A. Squalli, J.M. Buisine
Cal. Anal. Therm 23 (1992) 401.
- [42] J.M. Buisine, C. Such et A. El Adlani.
A., A.C.S. preprints, Div. of Petr. Chem. 35. (1990) 320.
- [43] J.M. Buisine
Mol. Cryst. Liq Cryst 109(1984) 143.
- [44] J.M. Buisine, P. Le Barny, J.C. Dubois
J. Polym. Sc. ; Polym. Lett. 22 (1984) 149.
- [45] G. Joly and J.M. Buisine
Cal. Anal. Therm 22 (1991) 201.
- [46] J.M. Buisine, G. Joly, M. Chhiba
J. Therm. Anal. 37 (1991) 1949.
- [47] G. Joly, F. Farcas, A. El Adlani, C. Such, J.M. Buisine
Cal. Anal. Therm 23 (1992) 343.

CHAPITRE II

NOTIONS GÉNÉRALES
SUR LES BITUMES

Résidus pétroliers, les bitumes, en raison de leurs qualités intrinsèques, ont été utilisés depuis longtemps dans une multitude d'applications diverses [1]. En effet, les textes sur tablettes d'argile de la fin du troisième millénaire avant notre ère ou les récits d'historiens grecs et romains sont autant de témoignages attestant de l'importance du bitume dans les échanges commerciaux du Proche Orient ancien. Le caractère imperméabilisant des bitumes en fit des matériaux privilégiés lors de la construction d'édifices (tels que les jardins suspendus de Babylone) ou de bateaux (la Bible elle-même l'évoque lors de la construction de l'Arche de Noé). Leur pouvoir adhésif leur a permis, alors, d'être utilisés dans la réalisation de mosaïques ou dans la réparation de statuettes et, grâce à leurs qualités plastiques et décoratives, ils ont pu accéder au domaine des Arts et notamment à la confection de pendentifs ou encore, préalablement mélangés à du calcaire bitumineux et à de la calcite broyée, à la fabrication d'objets divers. Ils furent également un remède universel utilisé pour calmer la fièvre, l'asthme, les maux de dents ou les rhumatismes. Enfin, certains leur ont même conféré des pouvoirs maléfiques et, jusqu'au moyen-âge, une statuette façonnée en bitume, mutilée ou détruite, permettrait de maudire le concurrent, l'adversaire ou l'ennemi.

Aujourd'hui beaucoup de ces applications sont tombées en désuétude et les bitumes sont surtout utilisés en technique routière pour réaliser des enrobés, des enduits superficiels et des chapes d'étanchéité... Mais, si près de 5000 ans nous séparent des plus anciens utilisateurs connus de ces matériaux, ces derniers restent mal connus, tant du point de vue de la composition chimique que de celui des propriétés physiques et les problèmes d'utilisation subsistent - ou apparaissent - même dans les utilisations classiques : vieillissement rapide des revêtements et apparition de fissures ont été constatés.

Dans ce chapitre, nous effectuons d'une part un bilan succinct des notions théoriques et pratiques sur les bitumes qui seront nécessaires à l'interprétation et la compréhension des études thermophysiques, et présentons, d'autre part, les objectifs généraux des études réalisées.

I - PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES BITUMES

1 - Quelques procédés de fabrication des bitumes

On distingue généralement quatre modes principaux de fabrication des bitumes.

Les bitumes de distillation directe sont obtenus à la suite de la distillation sous vide du résidu de la distillation atmosphérique des pétroles lourds à taux élevés en asphaltènes. Cette méthode permet de préparer toute la gamme des produits routiers.

Les bitumes reconstitués naissent du mélange entre les résidus lourds de distillation et les "extraits" d'huile (concentrats aromatiques provenant du raffinage des lubrifiants par des solvants sélectifs).

Le soufflage permet de fabriquer les bitumes soufflés. Il suffit d'insuffler de l'air dans le résidu (porté à une température voisine de 250°C) de la distillation sous vide : ce procédé permet non seulement d'augmenter le rendement en bitume d'un pétrole brut donné, mais aussi de corriger certaines caractéristiques du bitume telles que la susceptibilité thermique, la fragilité ou encore la teneur en asphaltènes (cf. § III).

La dernière méthode consiste à allier le soufflage et la reconstitution pour obtenir des bitumes de haute viscosité. Il suffit de souffler plus longtemps un résidu de distillation. A partir de cette base, par mélange avec le produit de départ ou par d'autres procédés, il est possible d'obtenir toute une gamme de bitumes routiers.

2 - Classification des bitumes

Les bitumes produits par les raffineries sont classés en différentes catégories d'après leur pénétration : dans un échantillon de bitume, la pénétration, exprimée en dixièmes de millimètres, correspond à l'enfoncement d'une aiguille calibrée, soumise à une charge de 100 grammes pendant 5 secondes à la température de 25°C. Chaque bitume est alors défini par les valeurs extrêmes de la pénétration. Pour les bitumes routiers, on distingue les catégories suivantes : 180/120, 80/100, 60/70, 40/50 et 20/30.

3 - Propriétés physico-chimiques générales

Les bitumes routiers, sont des milieux organiques complexes, tant par le nombre important de leurs constituants que par la nature des associations qui en font un matériau macroscopiquement homogène et très visqueux [2]. La fusion pâteuse, qui s'observe sur une large plage de température (de - 45°C à + 70°C), [3] est le siège de modifications importantes des caractéristiques physiques et physico-mécaniques dont les répercussions sur les propriétés d'usage sont encore mal connues [4].

L'image qu'on se fait aujourd'hui de la structure d'un bitume est bâtie autour de celle d'une dispersion plus ou moins fine d'asphaltènes dans un milieu huileux constitué de maltènes ; c'est l'état d'agrégation des asphaltènes qui donne au bitume le caractère "GEL" - et non newtonien - ou "SOL" - et newtonien [5, 6]. En outre, la viscosité particulièrement élevée de ce milieu, ralentit fortement toutes les cinétiques d'association et de dissociation des agglomérats d'asphaltènes lors de cycles thermiques (jour et nuit par exemple) ou mécaniques [7].

II - COMPOSITION CHIMIQUE ET STRUCTURES DES BITUMES

1 - Composition chimique

Les bitumes sont des milieux très complexes, composés essentiellement d'hydrocarbures de poids moléculaires très élevés [9]. Ils contiennent en moyenne 80 à 85% de carbone, 10 à 15% d'hydrogène, 2 à 3% d'O₂ et en moindres quantités, du soufre, et de l'azote, ainsi que divers métaux (Fer, Vanadium, Nickel, Aluminium, Silicium) à l'état de traces [8].

Les bitumes comprennent de deux grandes familles de constituants : les asphaltènes et les maltènes. Du fait de la non solubilité des asphaltènes dans les alcanes de bas poids moléculaire, leur précipitation, au moyen d'alcanes tels que le n-pentane, le n-hexane ou le n-heptane, permet de les dissocier des maltènes.

Les maltènes peuvent, à leur tour, être fractionnés par chromatographie sur colonnes ce qui a pour effet de voir apparaître deux fractions principales, l'une fluide, les huiles, et l'autre visqueuse, les résines. La proportion des huiles au sein du bitume oscille entre 40 et 60%. Elles sont essentiellement composées de carbone et d'hydrogène et offrent un caractère paraffino-naphténique (huiles

saturées) tout en pouvant évoluer vers des structures plus complexes de type isoparaffinique ou naphthénique. Elles peuvent également présenter un caractère aromatique. Leur structure n'est pas de caractérisation aisée car elle est générée par un assemblage de molécules elles-mêmes généralement très ramifiées. Les principaux éléments structuraux de ces molécules sont des systèmes condensés constitués principalement par des cycles aromatiques reliés entre eux par des ponts aliphatiques, avec, à l'intérieur des cycles, un ou plusieurs produits de substitution aliphatiques et parfois des hétéroatomes tels que le soufre, l'azote ou l'oxygène.

Les asphaltènes : fraction insoluble dans l'heptane constituent 10 à 30% du poids du bitume [9]. A température ambiante, les asphaltènes se présentent sous l'aspect d'un corps, solide, noir, cassant, à point de ramollissement élevé. Les éléments de base des asphaltènes sont les cycles aromatiques, les cycles saturés et les chaînes, ainsi qu'un nombre relativement faible d'hétéroatomes constituant soit des hétérocycles, soit des groupes fonctionnels. Les asphaltènes jouent un rôle important et fondamental dans la détermination des propriétés mécaniques et rhéologiques des bitumes : leur quantité et leur nature ont une influence importante sur les propriétés thermiques (telles que la susceptibilité thermique voir § III.1) ou le phénomène de transition Sol-Gel (voir § II.2.a) des bitumes [10].

Les bitumes s'identifient chimiquement, par la détermination quantitative et qualitative de leurs constituants principaux ou groupes génériques (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) [11].

2 - Structure colloïdale des bitumes

Nous commençons d'abord par un rappel de quelques notions sur les solutions colloïdales et leur stabilité ainsi que les mécanismes élémentaires de Gélification (ou Transition Sol-Gel) puis nous présentons la structure colloïdale des bitumes.

a - Solutions colloïdales et Gélification

En étudiant la diffusion des corps dissous dans une solution à travers une membrane poreuse, GRAHAM a proposé, en 1861, le terme de colloïde pour désigner les substances qui ne peuvent pas passer à travers la membrane ; il définit alors les colloïdes de la manière suivante : « ce sont des corps amorphes impossible à dialyser » [12].

Ces substances peuvent former avec certains liquides, en particulier l'eau, des mélanges liquides, homogènes appelés sols ou solutions colloïdales.

Deux classes de solutions colloïdales peuvent être distinguées :

- celle où le soluté est formé par des macromolécules (qui renferment un grand nombre d'atomes et ayant une structure compliquée) chimiquement bien définies et identiques . Ces solutions portent parfois le nom de colloïdes moléculaires.

- celle où le soluté est constitué par des entités appelées « micelles », assemblages d'atomes ou de petites molécules, en nombre variable de l'une à l'autre de sorte que les particules n'ont pas une taille uniforme. Ces suspensions sont appelées colloïdes micellaires. Les bitumes en sont un exemple [13].

La stabilité des solutions colloïdales est due aux forces électrostatiques et/ou, aux interactions stériques qui empêchent l'agrégation des particules [14].

Cependant, sous l'influence de l'agitation thermique, les particules peuvent se rapprocher à des distances où l'attraction de Van der Waals l'emporte sur les interactions électrostatiques et/ou stériques, ce qui permet l'agrégation des particules et donc la destruction de la solution colloïdale.

Cette agrégation peut se produire sous deux formes :

- une floculation (une masse de particules agglomérées en amas dense se sépare d'un liquide clair) réversible, c'est à dire que par action mécanique « agitation » ou chimique « ajout de produit peptisants » ces amas peuvent être dispersés de nouveau dans la solution.

- une coagulation irréversible ; le système se prend en masse, et a l'aspect d'un solide très mou : c'est un Gel.

Le processus de gélification ou transition Sol-Gel a des effets significatifs sur la structure et les propriétés du Gel formé. Donc il est important de comprendre ce processus.

Signalons qu'à l'aide des nouveaux concepts de transition de phase [15, 16] et l'utilisation des théories de percolation [17, 18] et des champs [19, 20], des progrès remarquables ont été obtenus pour la compréhension de cette transition. C'est

ainsi qu'une analogie entre cette transition et la transition du second ordre au sens thermodynamique a été établie. Cette analogie a permis de trouver une description unifiée des phénomènes de gélification.

Parmi tous les systèmes physico-chimiques pouvant être classés comme matières colloïdales et susceptibles d'intéresser l'industrie, sont étudiés au laboratoire des matériaux minéraux comme les gels et coacervats de polyphosphates, qui présentent des transformations chimiques très complexes [21] et les bitumes qui font l'objet de notre travail.

Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire la structure colloïdale des bitumes.

b - Structure colloïdale des bitumes

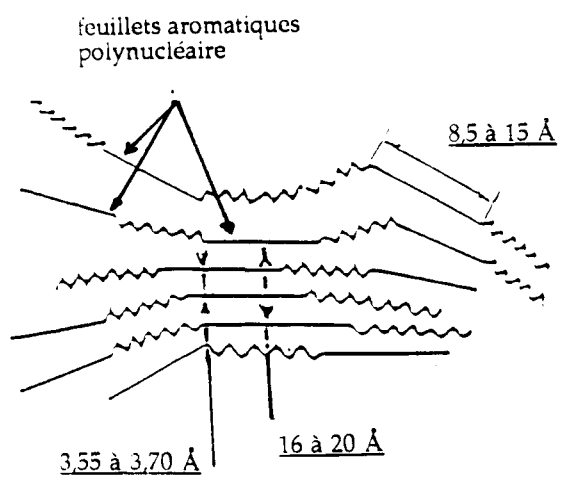
De nombreux modèles ont été imaginés afin de mieux décrire la microstructure des asphaltènes ainsi que celle des bitumes .

Une des théories admises actuellement veut que cette structure des asphaltènes soit interprétée par analogie avec la formation des polymères en chimie macromoléculaire grâce à la notion élargie de "monomères" structuraux ou pseudomonomères. Cela a donc pour effet de considérer les asphaltènes comme des agglomérats polymoléculaires provenant de la polycondensation d'un grand nombre de pseudomonomères, ceux-ci pouvant être différenciés soit par leurs éléments structuraux (squelette carboné, emplacement des hétéroatomes ou des fonctions), soit par la nature elle même de leurs hétéroatomes et fonctions.

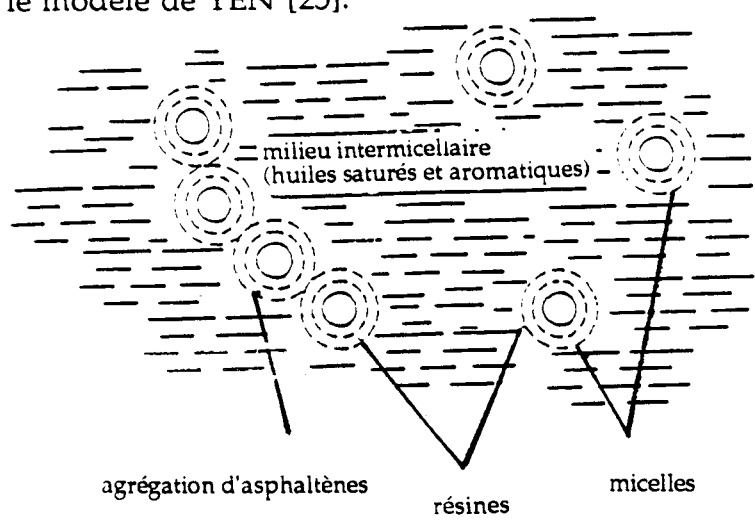
Mais, à l'heure actuelle, aucun d'entre eux ne fait l'unanimité parmi les chercheurs. L'un des modèles les plus vraisemblables fait apparaître le bitume comme un système colloïdal.

Cette conception due à Nellensteyn [13, 22, 23], développée ensuite par Pfeiffer [24], est celle admise par bon nombre d'auteurs jusqu'à nos jours [11, 6].

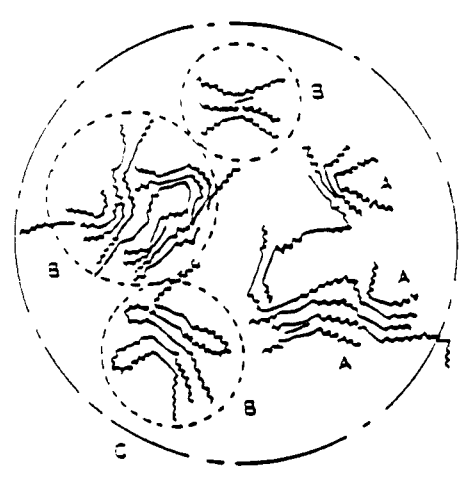
Selon Yen [25], les molécules d'asphaltènes se regroupent pour former des micelles (Figure 1.b) ou des entités encore plus grandes : les agglomérats (paquets de micelles) (Figure 1.c).



a : section d'une micelle selon le modèle de YEN [25].



c : Schéma de la structure colloïdale.



b : Macrostructure des asphaltènes selon YEN [25].
A : Molécule, B : Micelle, C : Agrégat

Figure II - 1 : Schéma de la structure des bitumes faisant apparaître les bitumes comme des systèmes colloïdaux.

Le bitume est alors décrit comme un système dans lequel les micelles et les agglomérats d'asphaltènes péptisent dans la phase des maltènes. En effet, les résines viennent s'adsorber sur les asphaltènes et permettent leur dispersion dans le mélange : aromatiques-saturés. Les aromatiques jouent le rôle du solvant et les saturés celui du flocculant [6, 11].

L'état colloïdal d'un bitume résulte d'un équilibre physico-chimique entre ses divers constituants. Mais les états structuraux d'un bitume sont difficiles à définir. C'est ainsi que plusieurs approches ont été proposées. Kolbanovskaja [5] a défini les trois types fondamentaux de structure d'un bitume-Gel, Sol, Sol-Gel en fonction de leur teneur relative en divers composants. Ces définitions l'ont conduit à classer (Tableau II-1) les bitumes dans ces trois types de structure, en fonction de leur composition indépendamment de leur origine et de leur procédé de fabrication.

Suivant le caractère : Sol ou Gel, les propriétés des bitumes diffèrent. C'est ainsi que les bitumes sols présentent une excellente résistance aux sollicitations rapides, en contrepartie ils seront plus sensibles que les bitumes gels aux sollicitations lentes ainsi qu'aux variations de températures ; entre ces deux comportements extrêmes, il existe toute les variations intermédiaires, les propriétés évoluant régulièrement entre un type Sol et un type Gel. En majorité les bitumes appartiennent à la catégorie Sol-Gel. D'autres essais de classification des bitumes ont été entrepris, notamment par Dron, Bestougeff et Voinovitch [6], qui ont pris en compte les températures de transition entre les états "Sol", les états "Gel" et les états "Sol-Gel" et dressé un diagramme Enthalpie - Température (Figure II - 2). Les températures de transition dépendent de la composition des bitumes, cette approche conduit au tracé d'un diagramme de phase composition-température (Figure II - 3) [6] où le bitume est considéré comme un mélange binaire de maltènes et d'asphaltènes. Avant de passer aux spécifications des bitumes, signalons que le caractère colloïdal des bitumes peut être modifié par une action extérieure, en particulier le soufflage sous l'action duquel (cf. § III.7) la structure passe d'un type Sol à un type Gel.

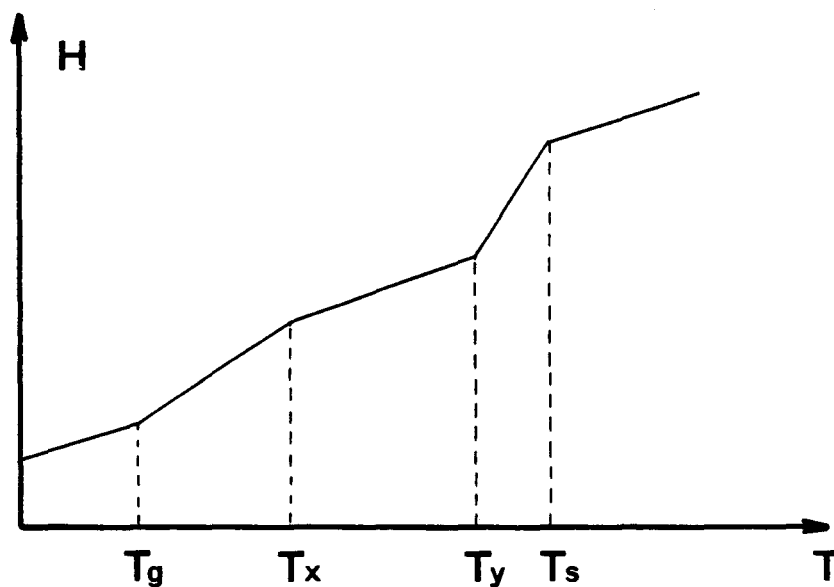


Figure II - 2 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température selon les états structuraux. Sol, Sol-gel et gel.

- $T < T_g$ le bitume est à l'état vitreux
- $T > T_s$ le bitume est à l'état sol
- $T_g < T < T_s$ le système est biphasique : une partie est à l'état liquide, l'autre à l'état solide
- $T_x < T < T_y$ le bitume est à l'état gel
- $T_g < T < T_x$ le système est dans un état solide-gel
- $T_y < T < T_s$ le système est dans un état gel-sol.

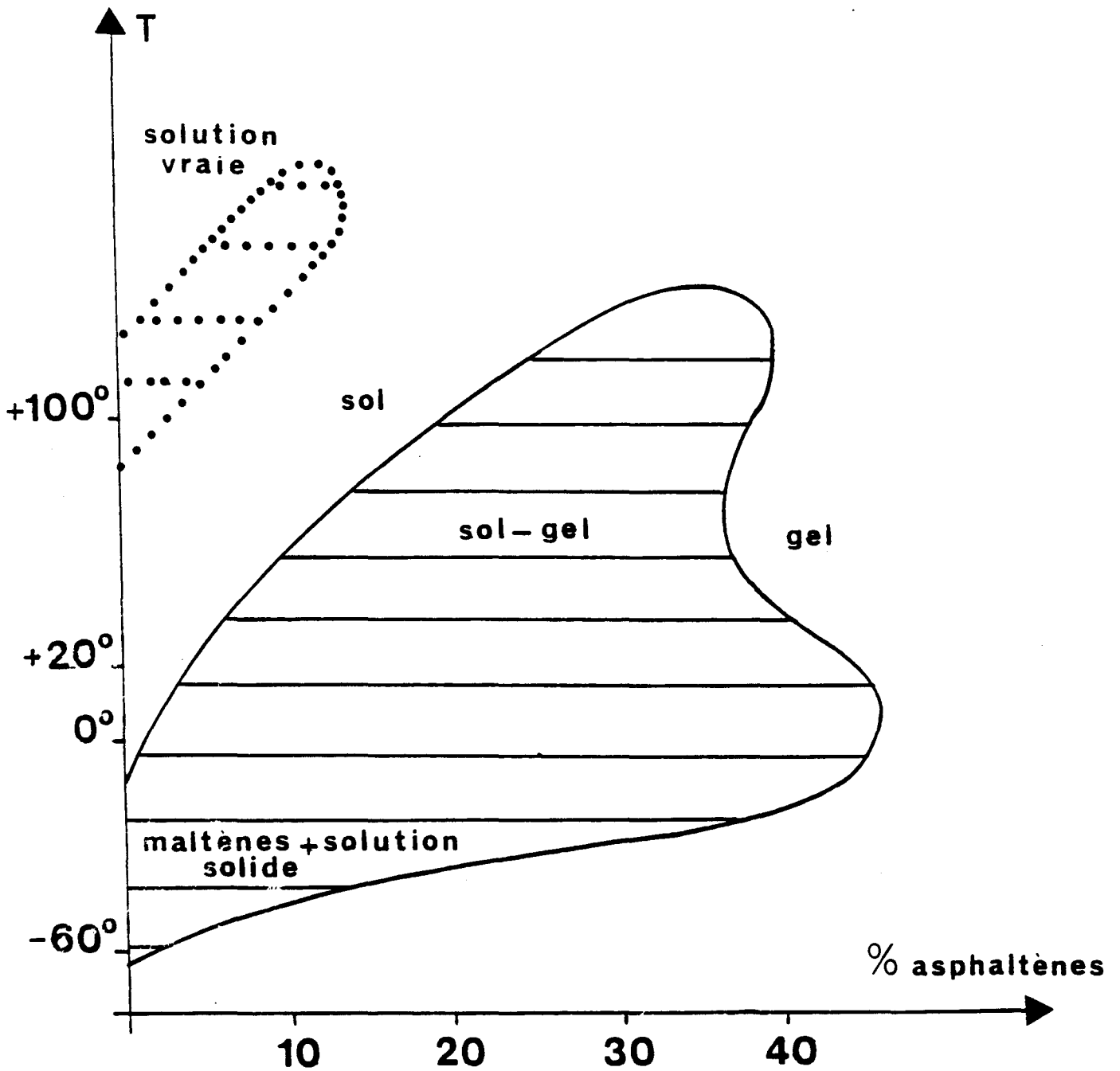


Figure II - 3 : Diagramme COMPOSITION-TEMPERATURE (d'après [7]) montrant les différents états structuraux selon les valeurs de la température en fonction du pourcentage en asphaltènes dans le bitume.

III - CARACTÉRISTIQUES ET SPÉCIFICATIONS INDUSTRIELLES

Les bitumes sont caractérisés par un certain nombre d'essais normalisés qui permettent d'apprécier leur consistance [9, 26, 27]. Ces tests ne mesurent pas des grandeurs fondamentales intrinsèques du bitume [26]. Cependant, ils constituent des outils de base pour la classification, le contrôle, et la prévision du comportement des bitumes qui permettent de gérer les relations entre producteurs et utilisateurs [9, 26].

1 - Pénétrabilité et indice de pénétration

La pénétrabilité P, exprimée en dixième de millimètre représente l'enfoncement d'une aiguille calibrée soumise à une charge de 100g pendant 5 secondes à la température de 25°C [5, 24, 26]. La pénétrabilité peut être effectuée à d'autres températures ; sa valeur traduit donc la dureté du bitume à une température donnée T : plus un bitume est dur, plus la valeur de sa pénétrabilité est faible.

Plusieurs études ont montré que pour un bitume donné, le logarithme de la pénétrabilité est une fonction linéaire de la température ; et la susceptibilité à la température d'un bitume (c'est à dire la variation de la consistance du bitume en fonction de la température T), peut être déterminée par l'intermédiaire de l'indice de pénétration IP introduit par Pfeiffer et Vandormaal [24, 28] :

$$\frac{\ln P_1 - \ln P_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{50} \frac{20 - IP}{20 + IP} ;$$

plus IP est élevé en valeur algébrique, moins le bitume est susceptible thermiquement.

2 - Température de Bille et Anneau

La température de ramollissement bille et anneau (T.B.A) est la température à laquelle une bille calibrée (3,5g) traverse, sous l'effet de son poids et à vitesse de

chauffe constante (5°C/mn) un anneau de métal aux dimensions normalisées rempli de bitume [27].

L'indice de pénétrabilité, défini plus haut, peut être déduit de la mesure du point de ramollissement et de la pénétrabilité à 25°C [15], si l'on considère l'approximation : $P = 800$ à la température de ramollissement bille et anneau.

3 - Point de fragilité "FRAASS"

Le point de FRAASS [28], donne une indication des propriétés (élastiques) à froid d'un bitume. Il consiste à déposer un film de bitume d'épaisseur donnée, sur une lamelle métallique. Celle-ci est soumise à une fréquence "f" fixée. La température à partir de laquelle apparaît une fissure qui casse toute l'épaisseur du film, lors d'un refroidissement, correspond à la température de fragilité du bitume ou point de FRAASS. Cet essai indique donc la température en dessous de laquelle le bitume devient fragile. C'est pourquoi des essais de corrélation entre le point FRAASS et la température de transition vitreuse (Tg) déterminée par analyse calorimétrique différentielle ont été entrepris par Claudy et Col [29, 30, 31]. Bien que le point de FRAASS soit l'objet de controverses quant à sa pertinence, ces auteurs montrent qu'il y a bien corrélation entre ce dernier et (Tg).

4 - Quantité d'Asphaltènes

Les asphaltènes, constituants les plus polaires des bitumes, sont séparés par précipitation dans un hydrocarbure saturé de poids moléculaire faible, le plus communément utilisé étant l'heptane normal (n - Heptane).

Les asphaltènes s'organisent en micelles ou en agglomérats dans la partie soluble du bitume, constituée par les maltènes.

5 - Quantité de Résines, de composés aromatiques et saturés

La chromatographie sur baguette de silice IATROSCAN, permet de déterminer la quantité de résines et de composés aromatiques et saturés contenus dans un bitume donné. Cette méthode d'analyse évalue l'état de peptisation du bitume, dont les transformations au cours du temps peuvent être étudiées en suivant l'évolution des familles génériques. Cependant cette technique ne prend en compte que la concentration des asphaltènes (pour ne citer que cette famille) indépendamment de tout critère de qualité (les asphaltènes issus de distillation directe se distinguent des asphaltènes provenant de bitumes soufflés (cf. §6).

6- Vieillissement

La photo-oxydation joue un rôle très important dans le vieillissement naturel des bitumes. Durant ce processus, le bitume subit des transformations physico-chimiques [31], le bitume devient plus structuré et plus visqueux [22, 23] ce qui se traduit par un durcissement. Les bitumes peuvent être vieillis artificiellement par le test RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test), ce test a un pouvoir prédictif permettant de simuler l'évolution d'un bitume pendant la fabrication et la mise en place d'un enrobé routier [24]. Il consiste à soumettre le bitume en film à une température de 163°C en présence d'air pendant 75 min [5, 24]. Une fois le test RTFOT effectué, des mesures de pénétrabilité, de Température Bille-Anneau et des autres test peuvent être réalisées afin de comparer les résultats à ceux obtenus avant le vieillissement [24].

IV - OBJECTIFS DES ÉTUDES THERMODYNAMIQUES

1- Aspects généraux

En raison de leurs remarquables qualités physiques (adhésion) [32] et chimiques (insolubilité dans l'eau, insensibilité pratiquement totale vis à vis de la plupart des agents chimiques usuels), les bitumes sont utilisés de nos jours comme liant pour revêtements routiers. Dans de telles utilisations, les matériaux bitumineux sont le siège de modifications importantes lorsqu'ils subissent des contraintes mécaniques ou thermiques par exemple. La nature de ces transformations et leurs répercussions sur le comportement des revêtements routiers sont encore mal connues.

Durant ces dernières années (en France comme aux Etats Unis) conjointement à une grande montée du trafic routier surtout des poids lourds, d'importantes difficultés des bitumes pour la fabrication d'enrobés ouverts sont apparues, liées à la diminution de durée de vie des enrobés, à la fissuration [33] aux très basses températures, au décollement ou fluage aux trop hautes températures, au desenrobage en présence d'eau, d'ornièrage [34] etc...

Les causes de ces détériorations pourraient être dues à la qualité de la distillation du pétrole, dont le bitume n'est que le résidu, mais aussi aux conditions de stockage, qui pourraient accélérer le phénomène de vieillissement, et donc reliées aux caractéristiques chimiques, physico-chimiques et rhéologiques des bitumes et à leur évolution en fonction du vieillissement.

Pour répondre à ces questions, l'utilisation des tests cités plus haut ne suffit pas, car ils sont trop empiriques et entraînent plusieurs malentendus dans leur interprétation [35].

Afin d'améliorer la qualité des enrobés et de les adapter aux conditions de la route (qui dépendent beaucoup des conditions climatiques d'un endroit donné), il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension du comportement des bitumes, ce qui entraîne la détermination de leurs caractéristiques : rhéologiques [36, 37], mécaniques [38] physico-chimiques [11], thermodynamiques [39, 4]. Telle est l'orientation générale des recherches actuellement menées dans ce domaine.

Les études thermodynamiques que nous avons entreprises vont dans ce sens ; elles concernent deux séries de bitumes routiers, l'une d'origine française, l'autre d'origine américaine et qui s'intègrent dans deux programmes différents.

2 - Programme français

Une première série constituée de quatre bitumes a été étudiée en collaboration avec le L.C.P.C dans le cadre d'un programme d'étude du vieillissement de bitumes français.

L'étude réalisée au Laboratoire a été subventionnée par le L.C.P.C (50KF). Les objectifs précis et les résultats de ce travail sont présentés au chapitre III.

3 - Programme américain

Afin de remédier aux détériorations des chaussées dans les différents états d'Amérique, le National Research Council a lancé en 1989 un vaste programme d'études sur les autoroutes : the Strategic Highway Research Program (S.H.R.P) (Programme de Recherche sur les autoroutes). Cinq projets étaient proposés :

- Bitumes,
- Performances des chaussées,
- Opérations autoroute,

- Structures et bétons,
- Innovations servant aux analyses d'exploitations.

Chaque projet regroupe divers thèmes ; les temps impartis pour les différents thèmes varient de 1 à 5 ans. Pour le projet bitumes qui nous intéresse plus spécifiquement 12 thématiques différentes étaient sujets à contrats ; compte tenu des spécificités du laboratoire (savoir faire et méthodes d'analyse), un projet nous a été proposé dans la thématique,

"Caractérisation des bitumes et évaluation-Propriétés physiques - Relation entre propriétés chimiques et physiques",

sous l'intitulé :

Study of the densification of Asphalts by thermodynamic investigations under various Pressures.

Un contrat de recherche a été accepté portant sur l'étude thermodynamique de huit bitumes (américains) de compositions différentes. L'étude a été subventionnée conjointement par le N.R.C (100KF) et le L.C.P.C (50 KF). A l'issue de ce travail dont la durée était de 18 mois, un rapport de recherche a été établi [41].

Participant au programme S.H.R.P, le L.C.P.C a réalisé sur la même série des matériaux les tests traditionnels et des études de caractérisation physico-chimique. De même, Elf partie prenante du programme - dans le cadre de Elf Asphalt (Terre Haute - U.S.A) et de son Centre de Recherche de Solaize - a réalisé une seconde série de tests-traditionnels.

Enfin, le laboratoire de Thermochimie Minérale de l'INSA Lyon, qui possède des compétences reconnues en analyse thermique des bitumes a pu acquérir la même série de matériaux et s'est chargé des études calorimétriques.

Les résultats acquis par les différents partenaires français ont été assemblés et discutés dans le but d'apporter une contribution synthétique ciblant la thématique citée précédemment. Cette étude est reprise en détails (objectifs et Résultats) dans le chapitre IV.

CONCLUSION

Les bitumes sont des mélanges complexes de composés organiques pour lesquels l'image qu'on se fait aujourd'hui de la structure d'un bitume est bâtie

autour de celle d'une dispersion plus ou moins fine d'asphaltènes dans un milieu huileux constitué de maltènes ; c'est l'état d'agrégation des asphaltènes qui donne au bitume le caractère "GEL" - et non newtonien - ou "SOL" - et newtonien.

Les bitumes sont utilisés en technique routière pour réaliser des enrobés, des enduits superficiels et des chapes d'étanchéité.

Dans la première de ces utilisations, les bitumes subissent des contraintes et des modifications importantes lors des cycles thermiques (jour et nuit par exemple) ou mécaniques (Trafic routier par exemple). En outre une détérioration des revêtements routiers contenant ce résidu, a été constatée depuis quelques années et pour laquelle les seuls tests de caractérisation traditionnels ne donnent pas d'explication.

Tant pour la détermination des propriétés thermiques, mécaniques rhéologiques des bitumes que pour la définition de la structure utile à une meilleure connaissance de phénomènes particuliers tel le vieillissement ou plus généralement la résistance mécanique aux différentes contraintes, des études physico-chimiques ou physiques de base s'avèrent nécessaires. De telles études ont été réalisées (partiellement ou totalement) sur deux séries de bitumes représentant respectivement la production française et la production américaine. Elles sont présentées successivement dans les deux chapitres suivants.

| Type de bitume | Asphaltènes % | Résines % | Huiles % |
|----------------|---------------|-----------|----------|
| I : GEL | > 25 | 24 | 50 |
| II : SOL | < 18 | 36 | 48 |
| III : SOL-GEL | 21 à 23 | 30 à 34 | 45 à 49 |

Tableau II-1 : Classification structurale des bitumes en fonction de leur composition d'après Kolbanovskaja [5].

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] J. Connan et O. Deschesne
"Le bitume dans l'antiquité".
La Recherche 22 (1991) 152
- [2] J.G. Brodnyan, F.H. Gaskins, W. Philippoff and E. Thelen
"The rheology of Asphalt III"
Trans. Soc. Rheol IV (1960) 279.
- [3] C. Such, A. Bernard et A. Poinderfert
Calorimétrie et Analyse Thermique, AFCAT 2 (1982) 8.
- [4] E.T. Barth
"Asphalt, Science et Technology" Gordon and Breach Ed. New York (1962).
- [5] A.S. Kolbanoskaya et V.V. Mihajlov
"Les bitumes routiers" Transport, Moscou, (1973), (Traduction LCPC ref. 74T23, 77T14).
- [6] R. Dron, M. Bestougeff et I.A. Voïnovitch
Rap. Recherche LCPC n° 75(1978) Paris.
- [7] B. Brulé, F. Migliori et C. Such,
Bull. Liaison Labo.P. et Ch 141(1986) 81.
- [8] Actualité "bitume" (1991).
- [9] Y. Brion
"Structure colloïdale des bitumes. Relations entre composition-Structure-comportement" Rapports des laboratoires LCPC (1984).
- [10] M.M. Boduszynski, J.F. Mc Kay and D.R. Latham
"Asphaltènes, Where are you ?", Proc., Association of Asphalt Paving Technologists, 49 (1980) 123.
- [11] F. Farcas, C. Such
"Influence de la structure chimique des bitumes sur leur comportement rhéologique ; description des méthodes analytiques utilisées". Journées d'études AFREM (1991).
- [12] T. Graham
Ann. Chem. Pharm. 121 (1861)41.
- [13] F.J. Nellensteyn
Weekbl. Chem. 21 (1924) 42.
- [14] Ency. of. Poly. Sci. Eng. New York 3 (1985) 727.
- [15] P. J. Flory
J. Ann. Chem. Soc. 63 (1941) 3083, 3091, 3096.

- [16] W. Stockmayer
J. Chem. Phys. 11 (1943) 45 et 12, (1944) 125.
- [17] D. Stauffer
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 72 (1976) 1354.
- [18] P. G. De Gennes
J. Phys, Paris Lett. 37L (1976) 61.
- [19] T. Lubernsky and D. Issacson
Phys. Rev. Sect. A 20 (1979) 2130.
- [20] R.J. Cohen and G.B. Benedek
J. Phys. Chem. 86 (1982) 3696.
- [21] A. Squalli, G. Palavit, L. Montagne, P. Vast, J.M. Buisine
J. Them. Anal. Vol. 37 (1991) 1043.
- [22] F.J. Nellensteyn, "The science of Petroleum", Dunstan, Nash, Brooks, and Tizard, Ed. Oxford University Press (1938) 2761.
- [23] F.J. Nellensteyn
J. Inst. Petrol. Technologists, 10 (1924) 311.
- [24] J. Ph. Pfeiffer and R.N.J. Saal
"Asphaltic Bitumen as a colloïd system",
J. Phys. Chem 44- 2 (1940) 139.
- [25] S.S. Pollack, T.F. Yen.
Anal. Chem, 42-6 (1970) 623.
- [26] Y. Jolivet, A. Stawiarski, B. Barbe
"Signification des essais de pénétration et de point de ramollissement, susceptibilité thermique des bitumes", Journées d'études AFREM (1991).
- [27] Bitume : Techniques et Utilisation. Société des pétroles Shell, Direction Bitumes (1991).
- [28] J.Ph. Pfeiffer
"The proprieties of asphaltic bitumen", Elsevier pub co. Inc. New York (1950).
- [29] P. Claudy, J.M. Letoffé, G.N. King, B. Brulé, J.P. Planche
Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle, Bull. Liaison Labo. P et Ch. 165 (1990) 85.
- [30] P. Claudy, J.M. Letoffé, G.N. King, B. Brulé, J.P. Planche
"Relationships between characterization of asphalts cements by D.S.C and their physical proprieties", Symposium on chemistry and characterization of asphalts, Whashington D.C. Meeting, (August 26-31 1990).
- [31] P. Claudy, J.M. Letoffé, J.P. Planche, L. Germanaud
"Caractérisation de la structure des bitumes par analyse thermique", Journées d'Etudes AFREM (1991).

- [32] J.P. Simonceli
"Qualagon" : l'approche Shell pour une meilleure appréciation du comportement des bitumes "routiers", Journées d'Etudes AFREM 1991.
- [33] J. Uddron, L. Tiret
Le phénomène de fissuration des enrobés, lettre générale des routes et des aérodromes n°585, avril 1982.
- [34] A. H. Gerritsen, J.P. Simoncelli, A. Ferraro Main
Comportement à l'orniérage des enrobés bitumineux : influence de la susceptibilité thermique des bitumes.
Revue générale des routes et des aérodromes, N°649 - Fev 1968.
- [35] G.R. Dobson
J. Inst. Petrol., 58 - (559) (1972) 15.
- [36] C. Mack
Preprints, Div. Petrol. Chem, ASC, 5, n°4, A39 (1960)
- [37] C. Mack
"Bituminous Materials, Asphalts, Tars, and Pitches" A.J. Hoiberg Ed., Interscience 1964 p.25.
- [38] C. Van der Poel
J. Appl. Chem, 4 (1954), 221.
- [39] J.M. Buisine, C. Such et A. Eladlani
A.C.S. Preprints, Div. of Petro. Chem., 35 (1990) 320.
- [40] F. Noël and L.W. Corbett
A study of the crystalline phases in asphalts.
J. Inst. Petrol., 56(551) (1970). 261.
- [41] SHRP - Rapport Final (Mai 1992)

CHAPITRE III

ETUDES THERMODYNAMIQUES DES BITUMES FRANCAIS

L'objet de ce chapitre est l'étude par Analyse Enthalpique Différentielle et Analyse Thermobarométrique, de quatre bitumes issus de la production française, de classes de pénétration et de modes d'élaboration différents.

I - OBJECTIFS

Ce travail rentre dans le cadre d'une étude plus globale visant la détermination de caractéristiques physiques plus fondamentales que celles obtenues à partir des tests usuels, de bitumes issus de la production française et menée en collaboration avec le L.C.P.C.

Le but initial était d'établir la faisabilité des études hautes pressions sur les bitumes par analyse thermobarométrique. Au vu des résultats obtenus, cette étude a pu s'orienter vers la détermination du comportement thermodynamique par analyse enthalpique différentielle et analyse thermobarométrique dans le but de

- définir des domaines de stabilité des bitumes en pression et température,
- d'observer la dépendance du comportement thermodynamique, vis à vis des méthodes d'élaboration des bitumes
- de donner les premières tendances de réversibilité en vue d'études cinétiques ultérieures.

II - BITUMES FRANCAIS

Afin de conserver un maximum d'objectivité aux études réalisées dans les différents centres, ni l'origine, ni la composition n'ont été dévoilées par l'organisme gérant le programme français. La dénomination des bitumes respecte donc celle proposée, qui englobe

- une numérotation (imposé par l'organisme gestionnaire)
- le mode d'élaboration
- la classe de pénétration.

Les composés étudiés sont quatre bitumes dénommés ici 3V (40/50), 3I (40/50), 23I (60/70), 31I (60/70). Le premier est artificiellement vieilli (notation : V) par RTFOT (oxydation changeant sensiblement la concentration chimique) et

les trois autres frais (notation : I ou initial). Ils appartiennent à deux classes de pénétration différentes, respectivement 40/50 et 60/70.

III - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce paragraphe, sont présentés successivement les résultats expérimentaux obtenus par Analyse Enthalpique Différentielle et Analyse Thermobarométrique, sur les quatre bitumes français.

1 - Analyse Enthalpique Différentielle

Les études calorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel (Netzsch-STA 409, F.77340 Pontault-Combault). Les expériences sont effectuées sous atmosphère contrôlée d'azote. Les échantillons sont initialement trempés jusqu'à -100°C ; les comportements calorimétriques sont ensuite enregistrés entre -70°C et $+130^{\circ}\text{C}$ pour une vitesse de $+10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. La masse des échantillons est de l'ordre de 35 milligrammes.

Ces études ont été réalisées au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Des exemples de thermogrammes pour les quatre bitumes étudiés sont présentés Figure III - 1 (Courbes en traits pleins).

Pour chaque thermogramme, les courbes tracées en pointillés (.....) et tirets (----) représentent deux possibilités de lignes de base. Les allures générales obtenues ne permettent pas la définition sans ambiguïté d'une ligne de base ; il n'est donc pas possible de préciser si les phénomènes énergétiques, qui sont faibles (transitions à faible variation d'enthalpie) et qui s'étalent souvent sur plusieurs dizaines de degrés, sont exo ou endo-thermiques.

Les températures pour lesquelles apparaissent des accidents sur les thermogrammes sur la plage $-50, +55^{\circ}\text{C}$ (partie exploitable des thermogrammes) sont repérées sur les enregistrements.

Pour les quatre composés, la partie du thermogramme située à basse température, vers -45°C , semble correspondre à une transformation de type vitreux (variation de capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température de forme sigmoïdale).

Pour les bitumes frais (Figure III - 1 a, b, et c) les formes générales des thermogrammes sont identiques. Cependant les nombres "d'accidents" repérés par les températures sont différents : 6 pour les bitumes 23 et 31, 7 pour le

bitume 3. Pour ce dernier (bitume 3), un comportement thermique différent est mis en évidence selon que le bitume est frais (Figure III - 1 c) ou artificiellement vieilli (Figure III - 1 d) :

- i) le vieillissement déplace la transformation vitreuse vers les basses températures
- ii) les amplitudes des phénomènes thermiques sur la plage +10, +50°C diffèrent.

2 - Analyse thermobarométrique isochore

a - Conditions expérimentales

Les mesures thermobarométriques isochores ont été effectuées à l'aide d'un métabolétre numérique à balayage (MAB02-MTM LEADER F 59000 Lille), sur des échantillons de l'ordre de 20 millimètres cube. Pour effectuer des expériences à des températures inférieures à la température ambiante, la cellule de mesure est placée dans une enceinte réfrigérante à balayage d'azote gazeux obtenu à partir d'une réserve d'azote liquide (MTM LEADER). Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées sont respectivement de +1 et -1°C/mn.

L'histoire thermique de l'échantillon pouvant intervenir en modifiant les propriétés thermodynamiques, un laps de temps d'un minimum d'une nuit à température ambiante est respecté entre deux chauffages successifs.

b - Faisabilité et caractérisation thermobarométriques

La figure III - 2 donne trois exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume 3V, permettant d'explorer la plage de température - 20, + 90 °C. Des changements de pente sont clairement mis en évidence. Ils sont attribués à des changements des propriétés thermodynamiques sous pression [1] i.e des variations du coefficient de dilatation thermique isobare :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

et/ou du coefficient de compressibilité isotherme.

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

pour un couple donné de température et de pression. En termes de transition de phase, ces changements de pentes correspondent à des transitions faiblement du premier ordre ou du second ordre [2]. De part et d'autre de telles transitions, le composé peut être considéré comme étant dans un état stable (pas de variations des coefficients thermoélastiques). La pente des thermobarogrammes dans ces états stables est alors donnée par la relation

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\alpha_p}{\chi_T}$$

Un réseau de thermobarogrammes, obtenu dans des conditions différentes de pression et de température mais pour des cycles de température identiques, a été établi ; tous les thermobarogrammes ont la même allure que ceux présentés Figure III - 2. Le report, dans un diagramme pression-température de l'ensemble des coordonnées des changements de pentes conduit à identifier, entre - 10 et + 100°C, cinq domaines à l'intérieur desquels aucune transformation n'apparaît (Figure III - 3) et à définir ainsi un diagramme de "phases" ; ces dernières sont numérotées de I à V. Si les transformations sont assimilables à des transitions du second ordre, les pentes du diagramme P-T (de phase) sont alors données par la relation d'Ehrenfest [2] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} = -\frac{\Delta C_p}{\Delta h} \quad (\text{cf Chapitre I}).$$

Si les transformations sont assimilables à des transitions du premier ordre [1], les pentes sont données par la relation de Clapeyron :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Pour le bitume 3I (composé ci-dessus, avant vieillissement artificiel), les thermogrammes sont comparables à ceux obtenus pour le bitume 3V. Le diagramme de phase Pression-Température est représenté Figure III - 4. L'identification des états stables I à V a été effectuée au regard des résultats (thermobarogramme et diagramme P-T) obtenus pour le bitume 3V.

Pour le bitume 23 I, les thermobarogrammes (Figure III - 5) et le diagramme Pression-Température (Figure III - 6) permettent d'identifier six domaines de stabilité de phases. La comparaison, des thermobarogrammes et diagrammes P-T obtenus pour ces deux bitumes permet d'identifier les cinq phases stables à hautes

températures du bitume 23 I aux phases mis en évidence pour le bitume 3 I. La phase stable à basse température de 23 I et notée VI (Figure III - 6) est séparée de la phase I par une transformation qui a un comportement de type vitreux [3] (changement progressif de pente sur plusieurs degrés c.f. chap I). Ici les coordonnées P_G et T_G de la transformation vitreuse sont déterminées par extrapolation des parties rectilignes des thermobarogrammes et leurs valeurs sont donc plus imprécises ce qui entraîne une dispersion des points sur la ligne de transformation du diagramme P-T.

Pour le bitume 31 I, l'existence d'une transition vitreuse vers -20°C sous la pression de 0,1 kbar entre les phases VI et I a été observée (Figure III - 7). Compte tenu des objectifs initiaux (i.e études de faisabilité - comparaison bitume initial et bitume vieilli) nous ne nous sommes pas attachés à définir la totalité du diagramme P-T et seule la partie basses températures du diagramme a été établie (Figure III - 8).

Les températures de transitions T sous pression atmosphérique, les pentes $\left(\frac{dP}{dT}\right)^{eq}$ des courbes séparant les états stables et les pentes $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$ de thermobarogrammes pour les états stables, sont reportés dans le Tableau III-1.

c - Cycles thermiques sous pression

Une étude de faisabilité de cycle thermique permettant de contrôler l'aptitude à la réversibilité des bitumes (comportement utile à la compréhension des comportements mécaniques correspondant) a été initiée sur le bitume 3 I.

Des cycles de chauffage et de refroidissement ont été réalisés ; les courbes obtenues au refroidissement sont situées légèrement au-dessous des courbes obtenues au chauffage (Figure III - 9) ; le volume de l'échantillon à une température donnée est donc plus faible pour les états obtenus au refroidissement qui implique l'existence d'un hystérésis thermique sous pression. Dans l'exemple de la Figure III - 9, la transformation obtenue au chauffage correspond au passage de l'état IV vers l'état V. Sur le thermobarogramme obtenu au refroidissement trois états sont mis en évidence. Ils peuvent correspondre à des états stables et/ou métastables. Il n'a pas été possible de les identifier aux états obtenus par chauffage des échantillons.

Compte tenu du domaine de pression et température balayé et de la valeur de la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$, l'état obtenu aux très basses pressions (noté x) est très certainement un état IV. Les deux autres états (notés y et z) n'ont pu être identifiés à des états obtenus au chauffage.

IV - DISCUSSIONS

1 - Interprétation des thermobarogrammes et des thermogrammes

Les analyses calorimétriques et thermobarométriques montrent que, pour les bitumes étudiés (classes 40/50 et 60/70), des transformations existent dans le domaine de températures d'usage (- 40°C, + 90°C). Effectuées dans des conditions identiques, les expériences d'A.E.D d'une part et d'A.T.B d'autre part sont répétitives. Cependant, les conditions expérimentales des deux méthodes utilisées étant différentes, (vitesses d'évolution de la température différentes, pressions d'expérimentation et conditions d'encapsulation), il n'est pas aisé d'entreprendre une comparaison des résultats numériques.

Que ce soit sur les thermogrammes ou les thermobarogrammes, la transformation qui est détectée vers - 45°C apparaît comme étant de type vitreux. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Analyse thermique par Claudy et Coll [4]. La précision des mesures effectuées par ces auteurs leurs a permis d'établir une corrélation entre la température vitreuse T_G et le saut de capacité calorifique à pression constante ΔC_p . Compte tenu de la plus grande imprécision de nos mesures calorimétriques une telle corrélation n'a pu être établie dans le cas de notre série des bitumes. Cet accroissement de C_p à basse température est à attribuer à la transformation vitreuse de la matière hydrocarbonée [4].

Pour des températures supérieures à 100°C sous pression atmosphérique les thermogrammes de bitumes frais montrent une faible évolution endothermique, comportement qui n'apparaît pas sur le bitume vieilli : cet effet correspond à la vaporisation des composés volatils contenus dans les bitumes non vieillis. Les analyses thermobarométriques étant réalisées en enceintes closes, cet effet ne peut être mis en évidence sur les thermobarogrammes.

De façon quasi générale, quelle que soit l'origine du bitume étudié, les thermogrammes obtenus par Claudy et Coll mettent en évidence deux massifs endothermiques bien marqués pour des températures comprises entre T_G et 90°C (Figure III - 10). Ces massifs sont attribués aux effets thermiques de dissolution des fractions qui ont été cristallisées lors du refroidissement initial [1]. Les effets thermiques qui apparaissent sur les thermogrammes de la Figure III - 1 sont ici plus nombreux. Même s'il n'est pas possible de préciser si les phénomènes sont endo ou exothermique, nos études montrent que les mécanismes des transformations qui apparaissent dans la série de bitumes que nous avons étudiés

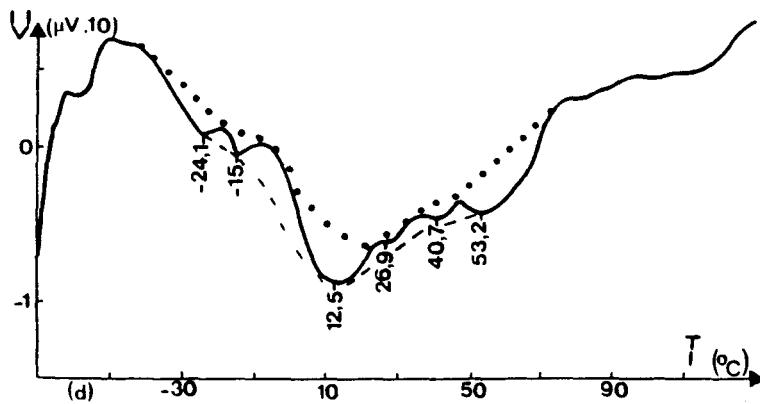
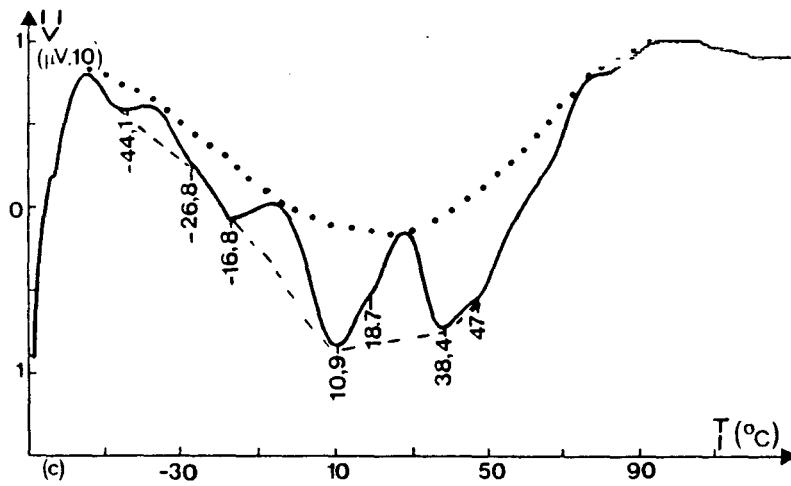
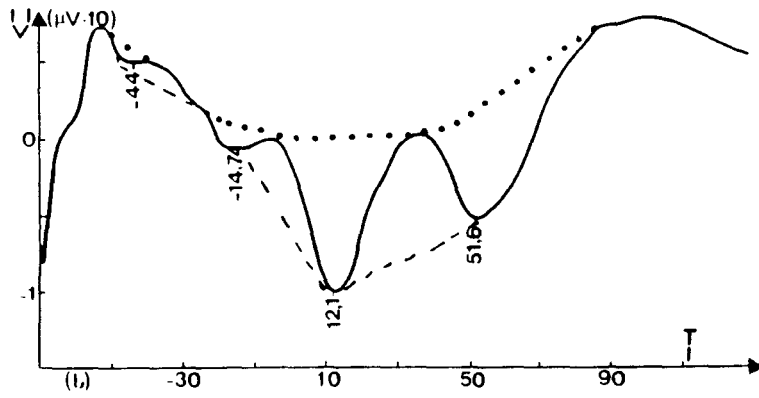
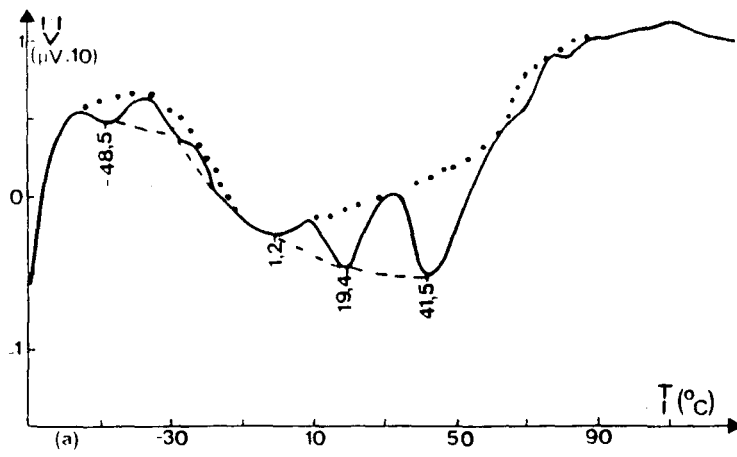


Figure III - 1 Thermogrammes obtenus au chauffage pour les bitumes 23 I (a), 31 I (b), 3 I (c) et 3 V (d).
 Courbes en traits pleins : enregistrements
 Courbes en pointillés (... et ---) : éventuelles lignes de bases.

sont plus complexes qu'une simple dissolution de cristaux. Cette complexité est confirmée par les allures des thermobarogrammes et des diagrammes P-T.

Quoique pratiquement impossible pour les thermogrammes, une exploitation quantitative est beaucoup plus aisée pour les thermobarogrammes. Pour un composé, les courbes d'un réseau de thermobarogrammes sont cohérentes entre elles i.e. alignement des points correspondants à une transformation donnée et pour des échantillons différents sur une même courbe du diagramme pression-température. Outre la faisabilité des études de bitumes par analyse thermobarométrique, les résultats obtenus montrent qu'il est possible de définir des domaines de stabilité des bitumes en fonction de la pression et de la température et donc de caractériser un bitume par l'intermédiaire d'un diagramme Pression-Température de type diagramme de phase.

Concernant la dépendance du comportement thermodynamique vis à vis des méthodes d'élaboration des bitumes, divers résultats sont mis en évidence par nos études. Les températures des transformations sous la pression atmosphérique sont toujours plus élevées pour les bitumes plus mous (classe 60/70, Figure III - 6 et 8) que pour les bitumes plus durs (classe 40/50, Figure III - 3 et 4) ; ceci est confirmé par la position des pics d'analyse enthalpique différentielle (Figure III - 1 a, b et c). Par rapport au composé frais, le vieillissement artificiel par RTFOT (bitume 3 V) se traduit par une élévation des températures de transformation (cf. Figure III - 1 c et d et Figure III - 3 et 4 respectivement). Ces observations vont dans le sens de l'évolution observée d'effets technologiques tels que la dureté (pénétration à 25°C) et la température de ramollissement.

Cependant, différents points que nos études n'ont pas permis d'élucider sont à relever :

- pour les bitumes 3 (I et V) un T_G apparaît sur les thermogrammes très peu visible pour 3V qui n'est pas mis en évidence sur les thermobarogrammes

- en dehors de la transition vitreuse, il n'est pas possible de faire correspondre chaque massif (transformation) sur les thermobarogrammes aux lignes de séparations des états stables sur les diagrammes Pression-Température.

- du point de vue des valeurs des énergies (ou variation de C_p) mises en jeu dans les différents massifs des thermogrammes, il apparaît une cohérence selon que le bitume est frais ou vieilli, cohérence qui ne peut être mise en évidence pour les valeurs des pentes $(\frac{dP}{dT})_{eq}$.

- l'interprétation de l'existence de différents massifs sur le thermobarogramme et des différentes zones de stabilité sur les diagrammes de

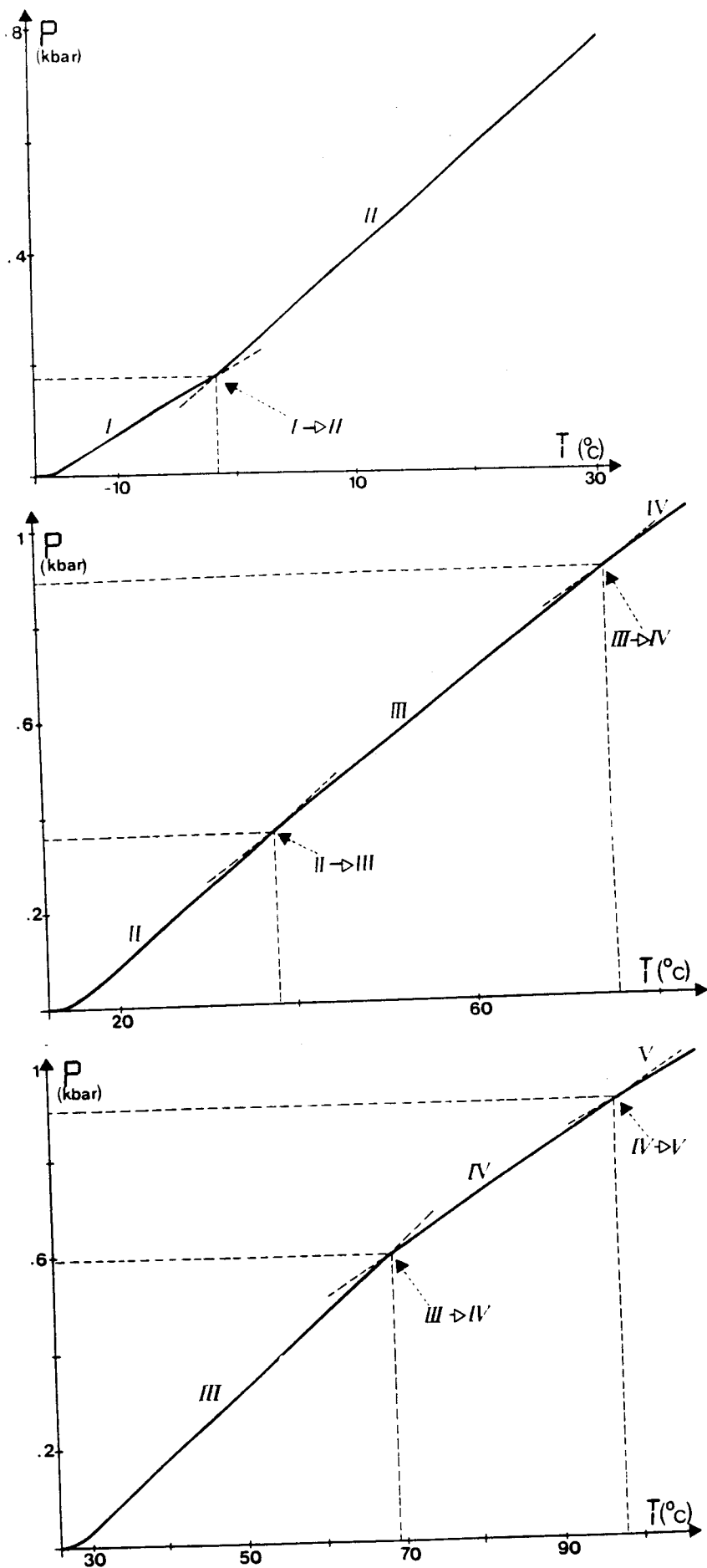


Figure III - 2

Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume 3 V.

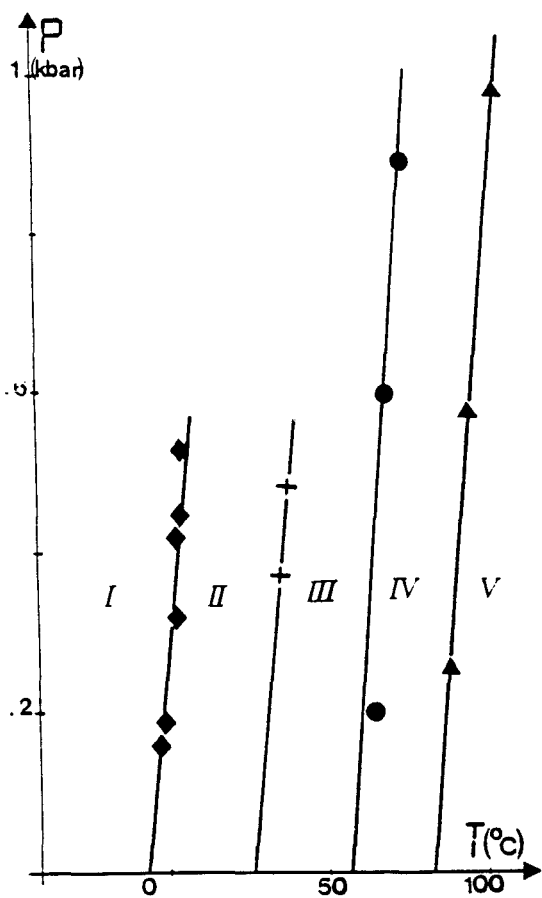


Figure III - 3 Diagramme Pression-Température du bitume 3 V.

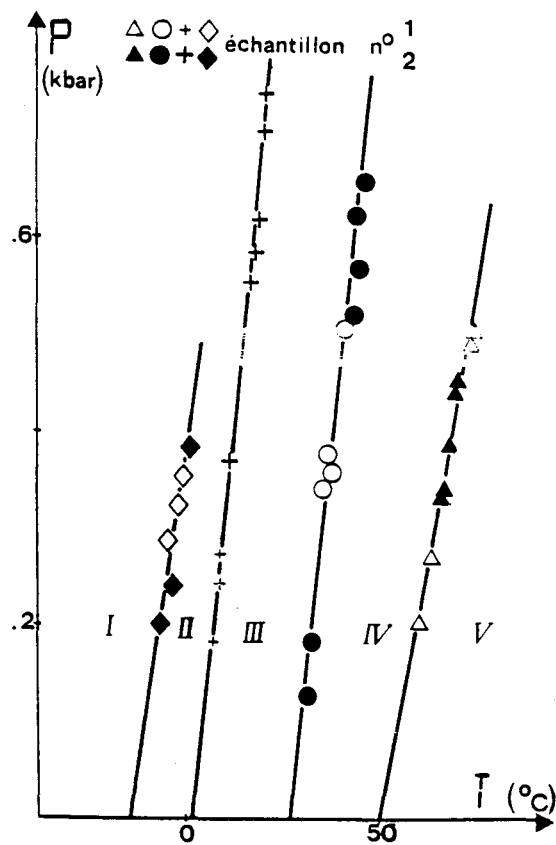


Figure III - 4 Diagramme Pression - Température du bitume 3 I.

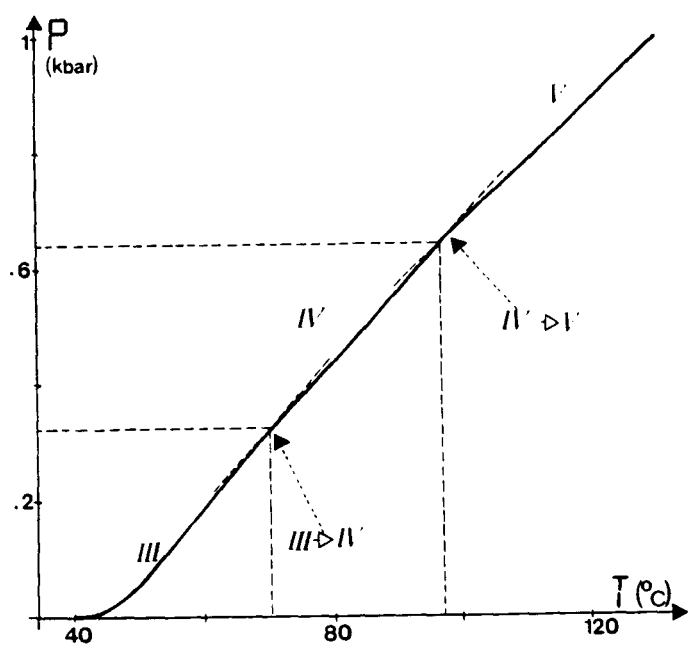
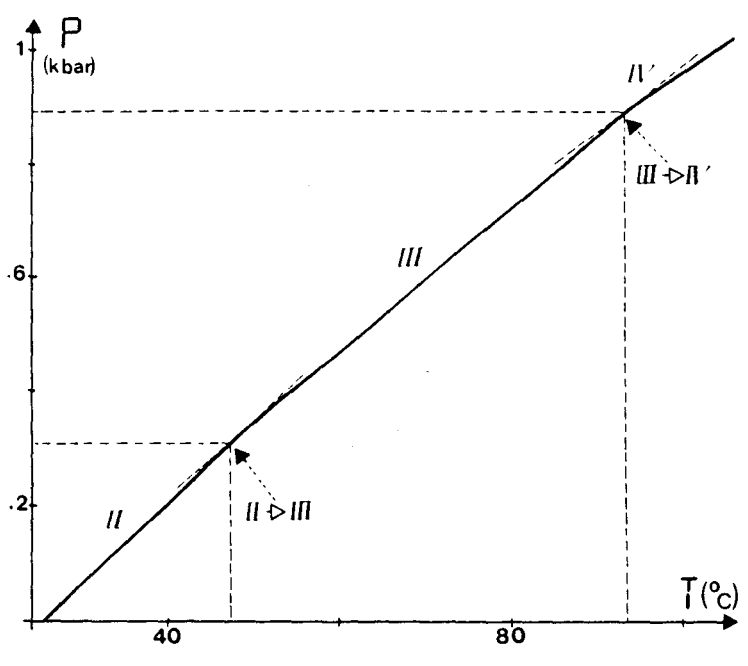
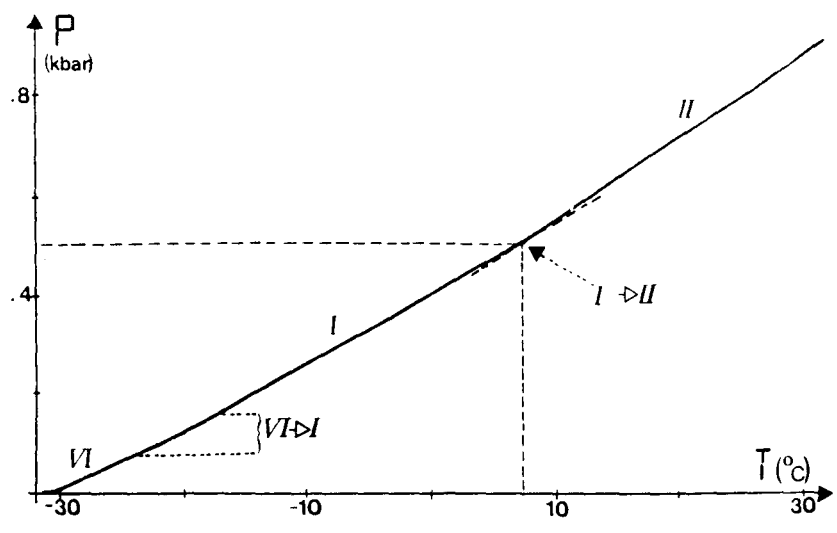


Figure III - 5 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume 23 I.

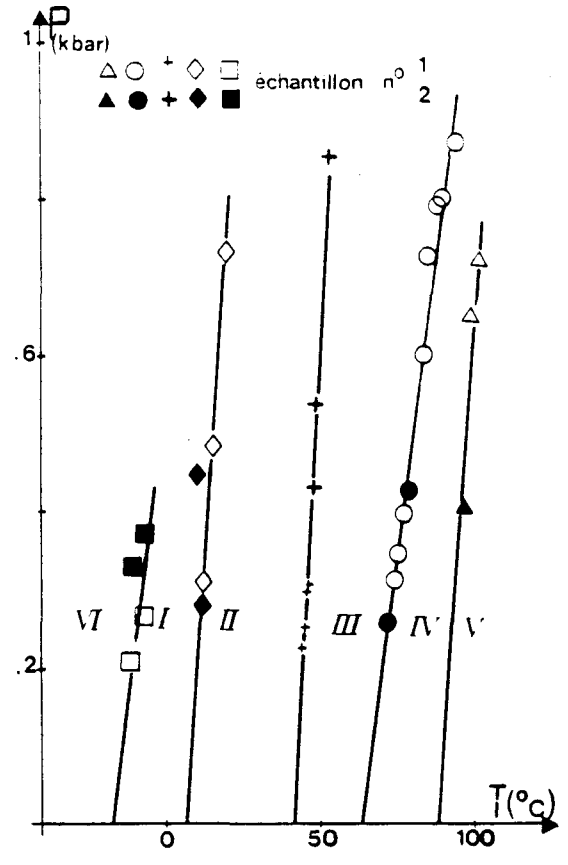


Figure III - 6 Diagramme Pression-Température du bitume 23 I.

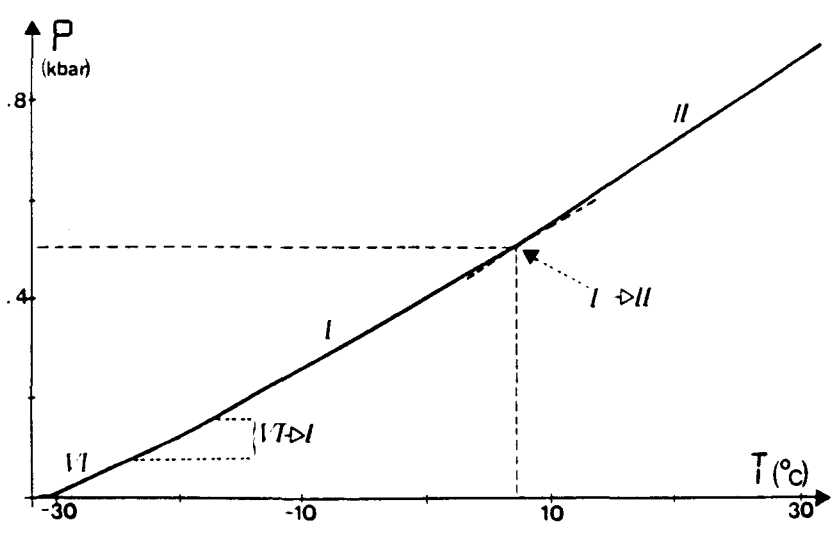


Figure III - 7 Exemple de thermobaro-gramme obtenu au chauffage pour le bitume 31 I.

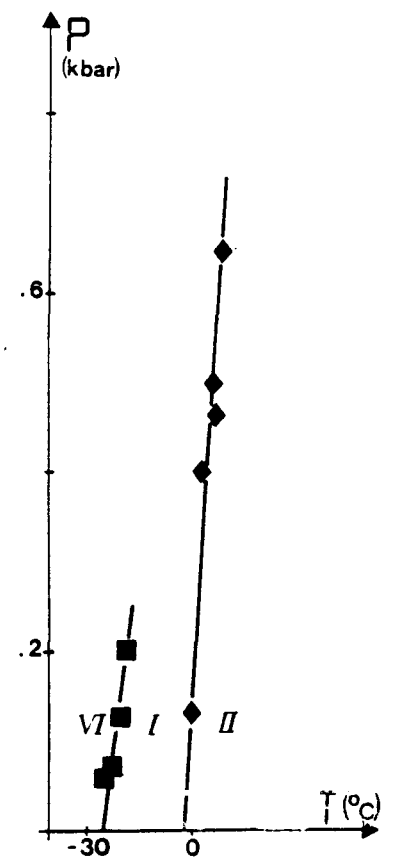


Figure III - 8 Diagramme Pression-Température du bitume 31 I.

phases P-T en terme de transformations de phase reste à entreprendre avec d'autres études de physico-chimie ou de physique plus spécifiques.

Enfin, relativement aux études permettant de donner les premières tendances à la réversibilité, l'étude thermobarométrique du bitume 3 I (Figure III - 9 a et b) a permis de mettre en évidence un comportement de type hystérisis avec la densification progressive d'un bitume frais lors des cycles thermiques. Cependant, le phénomène observé est faible (légèrement supérieur aux incertitudes expérimentales) et le déplacement du thermobarogramme vers les basses pressions pourrait trouver son origine dans des causes technologiques (micro fissures du joint d'étanchéité de la cellule P-T par exemple) ; l'interprétation des résultats doit donc être effectuée avec beaucoup de prudence lorsqu'il s'agit d'un phénomène résultant d'une diminution de pression (ce qui ne serait pas le cas pour un phénomène d'hystérisis résultant d'une augmentation de pression). Il apparaît intéressant de compléter ultérieurement ce travail par des études de dilatométrie (par analyse thermodilatométrique par exemple).

2 - Exploitation des thermobarogrammes

Les pentes des thermobarogrammes des différentes phases pour chaque bitume sont reliées aux coefficients thermoélastiques par les relations [1, 5] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi_T} = \beta P = -\frac{C_p - C_v}{h} = \frac{C_v}{\lambda} = \frac{L}{T} = \frac{C_p \chi_s}{\lambda \chi_T}$$

Dans cette expression $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ est le coefficient d'augmentation de la pression à volume constant.

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \text{ et } C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

sont, respectivement, les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante ;

$$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \text{ et } L = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

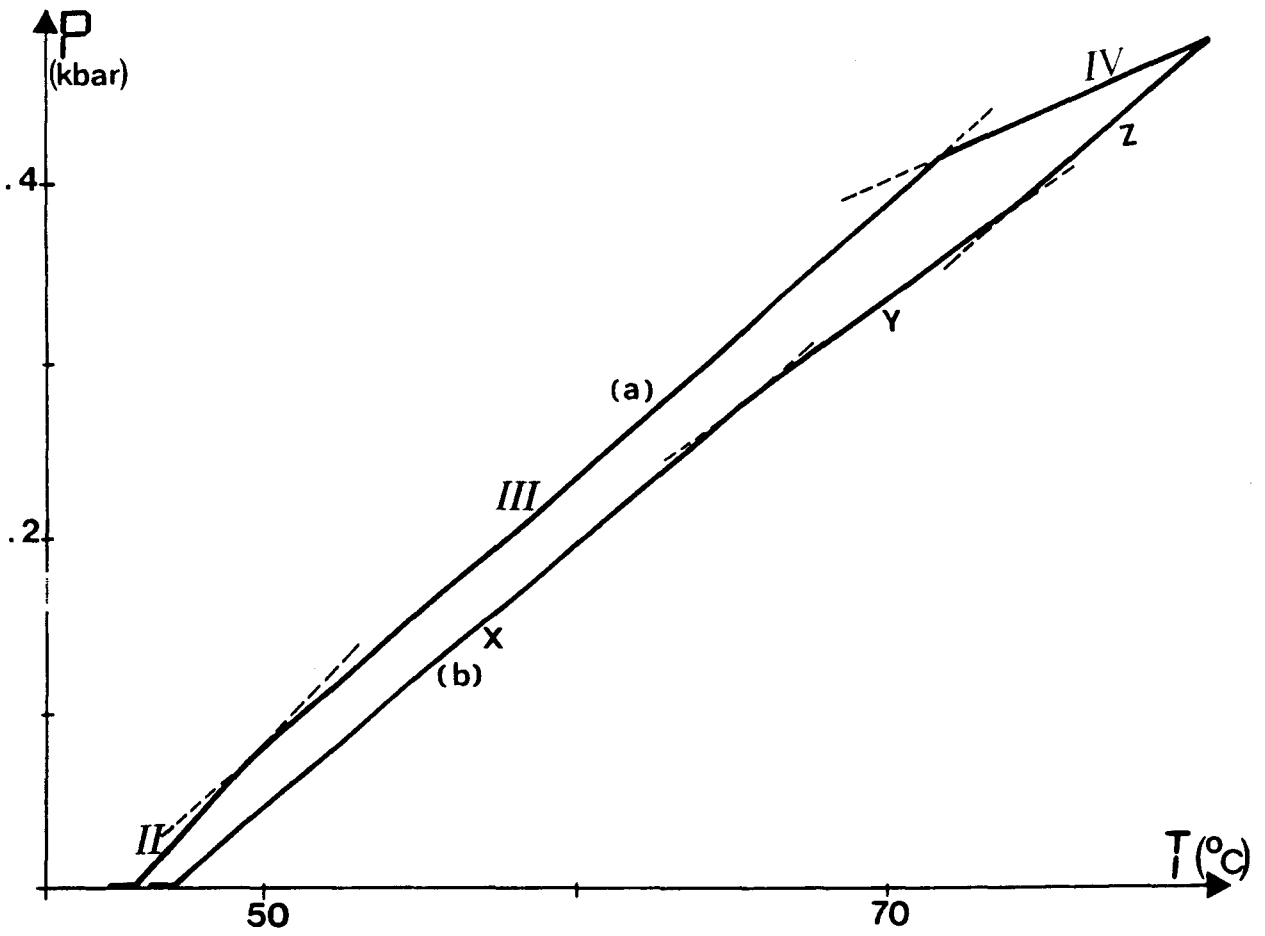


Figure III - 9 Exemple de thermobarogrammes obtenus (a) au chauffage et (b) au refroidissement pour le bitume 3 I.

sont, respectivement, la chaleur de compression isotherme et la chaleur de dilatation isobare.

$\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V$: coefficient de chaleur de compression à volume constant.

$\chi_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$: la compressibilité isentropique.

Les pentes $(dP/dT)_V$ apparaissent aussi dans l'expression de l'énergie interne [5]

$$E = E_0 + \int_0^T C_{V_0} dT + \int_{V_0}^V \left[T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P \right] dV$$

et de l'entropie :

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_{V_0}}{T} dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{dP}{dT} \right)_V dV.$$

Fondamentalement, ces énergies permettent l'évaluation théorique des propriétés thermodynamiques des matériaux. Pour les modèles thermodynamiques des fluides basés sur la notion de volume libre, l'équation d'état est obtenue par la relation [6] :

$$P = RT \left[\frac{d \log V_L(v)}{dV} + \frac{1}{RT} \frac{d\Lambda(v)}{dV} \right]$$

où $V_L(v)$ est le volume dans lequel la molécule peut se mouvoir (volume libre), $\Lambda(v)$ est l'énergie potentielle d'attraction des molécules, T est la température thermodynamique et R la constante des gaz parfaits. La mesure de $(dP/dT)_V$ permet l'évaluation du volume libre [6] :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V = R \frac{d \log V_L(v)}{dV}$$

et du terme d'attraction à pression et température données :

$$\frac{d\Lambda(v)}{dV} = P - T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V.$$

Pour le cas particulier de l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

avec a : le terme de cohésion,

b : le co-volume,

ces deux coefficients peuvent être déterminés à partir des pentes des thermobarogrammes :

$$V - b = V_L(v) = \frac{R}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_V}$$

$$\Lambda(v) = \frac{a}{V} = \left[T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V - P \right] V.$$

Dans le cas particulier de la théorie du champ moyen, avec un potentiel d'interaction moléculaire $E(r) = -\mu \cdot r^{-6}$, l'équation d'état est [5] :

$$\left(P + \frac{2c}{V^3}\right) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\right] V = RT$$

où V_0 est une fonction du volume de la molécule.

Le volume libre et le coefficient c peuvent être obtenus en fonction des pentes $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$, par les relations :

$$V_L(v) = \frac{4\pi\gamma}{3V^2} \left[\frac{R}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_V} \right]^3$$

$$= \frac{4}{3} \pi\gamma \left(V^{\frac{1}{3}} - V_0^{\frac{1}{3}} \right)^3,$$

$$\Lambda(v) = \frac{c}{V^2} = \frac{1}{2} \left[T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V - P \right] V.$$

où γ est une constante, qui est fonction de l'arrangement géométrique des molécules. Pour les bitumes étudiés, les volumes libres pour le liquide de Van der Waals vérifient la relation :

$$0,47 < V_L < 1,1 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

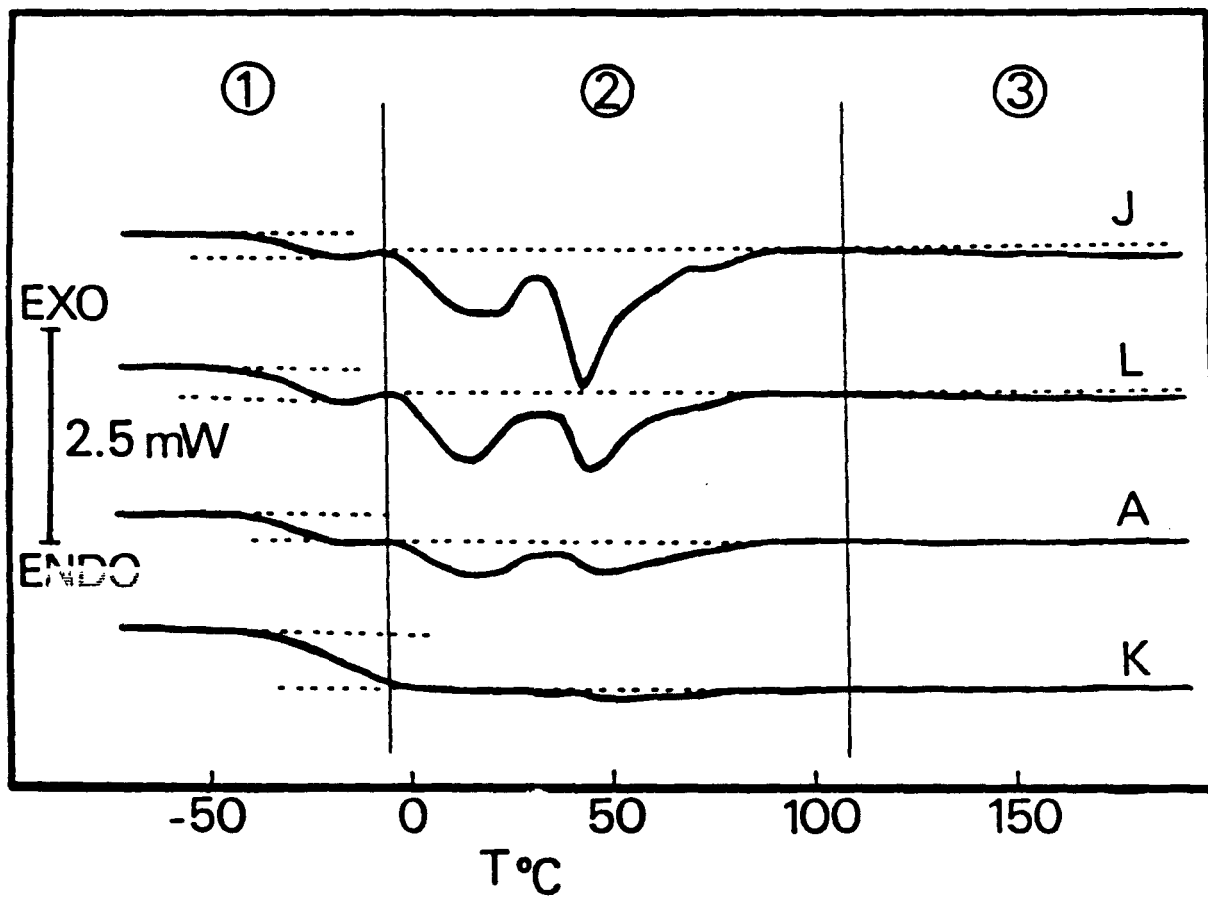


Figure III - 10 Thermogrammes de bitumes d'origine :
J : chinoise, L : USA, A : Arabie Saoudite, K : Venezuela ;
obtenus pour une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C mm}^{-1}$.

A notre connaissance, ce sont les premières données expérimentales de volume libre pour les bitumes. Les courbures des thermobarogrammes sont liées à la capacité calorifique à volume constant par :

$$\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{dC_V}{dV}\right)_T.$$

Pour toutes les phases de chaque bitume étudié, les pentes des thermobarogrammes sont pratiquement constantes. Ainsi, les courbures peuvent être considérées comme nulles, ce qui montre que dans un état stable, les variations de C_V en fonction du volume à température constante, peuvent être négligeables dans les plages de température et de pression étudiées. Cependant, le long de la transition vitreuse, la courbure est positive et la capacité calorifique doit augmenter avec le volume.

CONCLUSION

Le comportement thermodynamique de quatre bitumes appartenant à deux classes de pénétration différentes a été étudié par analyse enthalpique différentielle et analyse thermobarométrique. Dans le domaine de température d'usage (-40°C, +90°C) des transformations sont mises en évidence. La transformation qui apparaît à plus basse température semble être du type vitreux. Des diagrammes de phases Pression-Température ont pu être déterminés ; ils permettent de caractériser les bitumes. Dans le cas où les bitumes vérifient le modèle théorique de Van der Waals des fluides, les volumes libres ont été déterminés dans chaque état stable. Des différences de comportement thermique ont été observées en fonction, d'une part de la classe d'appartenance du bitume, et, d'autre part, de son mode d'élaboration. Enfin, l'analyse thermobarométrique d'un bitume frais semble montrer qu'une densification progressive apparaît lors de cycles thermiques et conduit à envisager des études cinétiques plus poussées. C'est ce que nous avons réalisé sur la seconde série de bitumes d'origine américaine qui est présentée au chapitre suivant.

| Bitumes | Caractéristique Thermodynamique | VI | I | II | III | IV | V | | | | | |
|---------|------------------------------------|----|------|----|------|----|------|---|------|---|------|---|
| | | | | | | | | | | | | |
| 3 V | T | . | -7 | . | 27 | . | 57 | . | 83 | . | | |
| | $(dP/dT)^{eq}$ | | 40 | | 40 | | 50 | | 45 | | | |
| | $(dP/dT)_V$ | | 12,7 | | 16,9 | | 14,6 | | 12,5 | | 10,8 | |
| 3 I | T | . | -14 | | 1,5 | . | 27 | . | 50 | . | | |
| | $(dP/dT)^{eq}$ | | 27,3 | | 37,5 | | 36,4 | | 21,8 | | | |
| | $(dP/dT)_V$ | | 13,6 | | 16,7 | | 16 | | 15,7 | | 13,2 | |
| 23 I | T | . | -17 | . | 6 | . | 42 | . | 63 | . | 88 | . |
| | $(dP/dT)^{eq}$ | | 33,3 | | 53,3 | | 72,7 | | 28,6 | | 50 | |
| | $(dP/dT)_V$ | | 13,4 | | 15 | | 17,5 | | 13,9 | | 12 | |
| 31 I | T | . | -25 | . | -2 | . | | | | | | |
| | $(dP/dT)^{eq}$ | | 33,3 | | 66 | | | | | | | |
| | $(dP/dT)_V$ | | 12,2 | | 13,8 | | 15,7 | | | | | |

Tableau III - I: Données expérimentales pour les bitumes 3 V, 3 I, 23 I et 31 I

- Les températures de transition sous pression atmosphérique T en degrés Celsius (caractères droits entre les symboles des phases)

- Pentes pour les courbes de séparation de phases dans le diagramme P-T : $(\frac{dP}{dT})^{eq}$ en bars/degré Kelvin (en italique entre les symboles des phases)

- Pentes des thermobarogrammes pour les phases $(\frac{dP}{dT})_V$ en bars/degré Kelvin (en caractères droits sous les symboles des phases) obtenues par thermobarométrie isochore.

Les phases sont représentées par des chiffres romains ; l'existence d'une phase est notée par un point.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] J.M. Buisine, B. Soulestin and J. Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 115.
- [2] J.M. Buisine
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 109 (1984) 143.
- [3] J.M. Buisine, P. Le Barny and J.C. Dubois
J. Polym. Sc : Polym. Lett. 22 (1984) 149.
- [4] P. Claudy, J.M. Letoffe, G.N. King, J.P. Planché et B. Brulé
Fuel. Sc. Tech. 9 (1991) 71.
- [5] I. Prigogine and R. Defay
"Thermodynamique chimique" Dunod Ed. Paris (1950).
- [6] Eyring and Hirschfelder
J. Chem. Phys. 41 (1937) 244.

CHAPITRE IV

ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE BITUMES AMÉRICAINS

L'objet de ce chapitre est la présentation et la discussion des résultats obtenus par les différents groupes français qui ont travaillé sur les bitumes américains fournis par le S.H.R.P, en vue d'étudier leur comportement thermodynamique et leurs propriétés physico-chimiques.

I - OBJECTIFS

Les études prospectives entreprises par analyse thermobarométrique sur les bitumes français ont montré, outre la faisabilité des cycles thermiques, la possibilité d'obtenir une densification progressive des matériaux durant ces cycles. Il est alors apparu intéressant d'entreprendre des études cinétiques plus importantes et plus détaillées sur d'autres bitumes et de comparer leurs comportements thermiques au regard de la composition chimique.

Cette étude spécifique a pu être menée dans le cadre général du programme S.H.R.P (Strategic Highway Research Program), lancé par le National Research Council (pour les objectifs généraux : cf. chapitre II) sous forme d'un contrat de recherche.

Les objectifs de ce dernier étaient pour une série de huit bitumes de déterminer des études de caractérisation à partir de propriétés physiques (et non plus de tests empiriques) et d'analyser leurs comportements thermodynamiques lors des cycles thermiques (chauffage-refroidissement). Les méthodes d'analyses spécifiques qui ont été employées sont la thermobarométrie et la thermodilatOMICROSCOPIE. Cependant, pour une compréhension plus complète et plus globale, d'autres études s'avéraient nécessaires. Il s'agit d'une part, d'études d'autres propriétés thermodynamiques i.e analyses enthalpiques différentielles et thermOMICROSCOPIE utiles à la détermination des fractions cristallisables et des enthalpies de transformation, et, d'autre part, de la détermination de compositions chimiques par chromatographie de perméation sur gel, de chromatographie haute performance en phase liquide, fluorescence ultraviolet. Ces études ont été réalisées respectivement, au laboratoire de thermochimie minérale (INSA Lyon) et au L.C.P.C. (Paris). L'interprétation des résultats n'étant intéressante qu'au vue des tests traditionnels ceux-ci ont aussi été réalisés (L.C.P.C et Société Elf).

Afin de proposer un document le plus complet possible sur une série donnée de bitumes, il nous est apparu intéressant, outre de présenter les résultats sous forme de synthèse, de rassembler l'ensemble des données (d'origine française ou américaine) que nous possédons sur ces matériaux ; pour des raisons de cohérence de lecture, certains résultats sont reportés en annexes.

II - BITUMES AMÉRICAINS

Faisant partie de l'une des thématiques du S.H.R.P, une banque de données rassemble les résultats obtenus sur tous les matériaux de type bitumeux. Cette bibliothèque est située au Centre de Recherche sur le Transport de l'Université du Texas.

Pour les bitumes, une dénomination faisant intervenir trois lettres, suivi éventuellement d'un numéro, est utilisée. Les matériaux qui ont été mis à notre disposition sont huit bitumes dénommés :

AAA1, AAB1, AAC1, AAD1, AAF1, AAG1, AAK1, AAM1.

L'essentiel des données mises à notre disposition par le S.H.R.P. sont reportées dans le tableau IV - 1, il s'agit

- i) de résultats des tests traditionnels : indice de pénétration, température de bille et anneau, indice Pfeiffer.
- ii) de caractéristiques physiques : viscosité, ductilité
- iii) de compositions chimiques.

Un tableau plus complet rassemblant, à titre de comparaison, les données du S.H.R.P sur d'autres bitumes est reporté en annexe 1.

III - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats des études réalisées par les différents intervenant français. Il s'agit des tests traditionnels, des données physico-chimiques, et données thermiques d'analyse enthalpique différentielles, thermobarométriques et dilatométriques.

1 - Tests traditionnels

Les tests traditionnels pratiqués sur les huit bitumes sont :

- La pénétration à 25°C et à quatre autres températures entre 5°C et 40°C en accord avec la classe du bitume trouvée.
- La température de ramollissement bille-anneau.
- La proportion d'asphaltènes déterminée par précipitation dans le n-heptane.
- Les quantités de résines, de composés aromatiques et saturés déterminées par la méthode Iatroscan.

| Bitumes | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Indice de pénétration | - 0,71 | - 0,81 | - 1,70 | - 0,71 | - 1,39 | - 1,1 | - 0,38 | - 0,81 |
| Température bille-anneau | 44,6 | 47,4 | 46,5 | 40,9 | 50,2 | 48,5 | 50,0 | 49,5 |
| Indice de Pfeiffer | 0,59 | - 0,45 | - 0,45 | - 1,46 | - 0,97 | - 1,62 | 0,37 | - 0,70 |
| Viscosité | | | | | | | | |
| 140°F, poise | 864 | 1029 | 419 | 1055 | 1872 | 1862 | 3256 | 1992 |
| 275°F Cst | 283 | 289 | 179 | 309 | 327 | 243 | 562 | 569 |
| Ductilité, cm | | | | | | | | |
| (39,2°F, 1cm/mn) | 150+ | 40,1 | 137 | 150+ | 7,6 | 0,0 | 27,8 | 4,6 |
| Asphaltènes (n-heptane) | 18,3 | 18,2 | 11,0 | 23,0 | 14,1 | 5,8 | 21,1 | 3,9 |
| Asphaltènes (iso-octane) | 3,4 | 2,0 | 3,1 | 3,4 | 3,1 | 3,3 | 2,8 | |
| Aromatiques polaires | 37,3 | 38,3 | 37,4 | 41,3 | 38,3 | 51,2 | 41,8 | 50,3 |
| Aromatique naphthénique | 31,8 | 33,4 | 37,1 | 25,1 | 37,7 | 32,5 | 30,0 | 41,9 |
| Saturés | 10,6 | 8,6 | 12,9 | 8,6 | 9,6 | 8,5 | 5,1 | 1,9 |
| Analyse élémentaire | | | | | | | | |
| C% | 84,2 | 82,3 | 86,5 | 81,6 | 84,5 | 85,6 | 80,7 | 86,8 |
| H% | 10,5 | 10,6 | 11,3 | 10,8 | 10,4 | 10,5 | 10,2 | 11,2 |
| O% | 0,6 | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 1,1 | 1,1 | 0,8 | 0,5 |
| N% | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,9 | 0,55 | 1,1 | 0,7 | 0,6 |
| S% | 7,3 | 5,6 | 2,7 | 8,6 | 3,4 | 1,3 | 6,6 | 1,2 |
| V ppm | 158 | 186 | 71 | 293 | 87 | 32 | 1427 | 60 |
| N ppm | 78 | 45 | 40 | 145 | 35 | 71 | 128 | 29 |
| C aromatique | 28,1 | 31,9 | 24,7 | 23,7 | 32,8 | 28,3 | 31,9 | 24,7 |
| H aromatique | 7,7 | 7,1 | 6,4 | 6,8 | 8,66 | 7,3 | 6,8 | 6,5 |
| Poids moléculaire | 790 | 840 | 870 | 700 | 840 | 710 | 860 | 1300 |
| I.E.C. Séparations | | | | | | | | |
| Acide fort | 17,4 | 15,0 | 7,5 | 26,1 | 15,5 | 18,1 | 18,7 | 13,7 |
| Base forte | 6,4 | 9,2 | 7,4 | 7,8 | 6,1 | 12,0 | 8,0 | 10,4 |
| Acide faible | 8,7 | 8,6 | 8,3 | 7,8 | 9,8 | 11,4 | 8,6 | 10,0 |
| Base faible | 5,0 | 6,5 | 7,2 | 5,5 | 8,5 | 9,1 | 7,5 | 9,1 |
| Neutre | 59,6 | 56,5 | 68,2 | 51,7 | 56,7 | 50,4 | 52,5 | 53,4 |
| Groupes fonctionnels (déterminés par IR) | | | | | | | | |
| Acide carboxilique | 0,011 | 0,000 | | 0,011 | 0,000 | 0,000 | 0,013 | 0,000 |
| | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,051 | 0,000 | 0,000 |
| Acide anhydrique | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Quinolèines | 0,009 | 0,009 | NA | 0,024 | 0,007 | 0,010 | 0,012 | 0,012 |
| Cetones | 0,030 | tr | 0,035 | tr | tr | tr | tr | tr |
| Phénols | 0,070 | 0,062 | 0,055 | 0,124 | 0,009 | 0,122 | 0,027 | 0,070 |
| Sulfoxides | tr | tr | 0,095 | tr | tr | tr | tr | tr |
| Pyrols | 0,119 | 0,125 | 0,217 | 0,168 | 0,149 | 0,363 | 0,110 | 0,157 |

Tr : trace

NA : non analysé

Tableau IV - 1 : Principales données fournies par le S.H.R.P relatives aux bitumes étudiés :

i) tests traditionnels : indice de pénétration, température de bille et anneau, indice de Pfeiffer

ii) caractéristiques physiques, viscosité-ductilité

iii) composition chimique, analyse élémentaire par séparation en I.E.C. analyse infrarouge des groupes fonctionnels.

- Le vieillissement artificiel par la méthode R.T.F.O.T suivi de la détermination des nouveaux indices de pénétration à 25°C et de nouveaux indices Pfeiffer et L.C.P.C.

Les synthèses des résultats obtenus par le centre Elf et le L.C.P.C pour différents échantillons et ceux issus de la banque de données du S.H.R.P sont reportées dans les tableaux IV - 2 et IV - 3. Différentes remarques émanent de l'analyse de ces tableaux :

a) Avant vieillissement artificiel, si une tentative de regroupement des bitumes est réalisé en accord avec la classification française [1], le résultat est (Tableau IV - 3) :

- AAF1, AAG1, AAK1, AAM1 appartiennent à la classe 60/70°C (communément utilisée en application routière dans les mélanges à chaud).

- AAB1 et AAC1 appartiennent à la classe 80/100 (communément utilisée dans les mélanges à chaud, le dressement des surfaces, les émulsions).

- AAD1 appartient à la classe 100/140 (communément utilisée pour les redressements des surfaces et les émulsions). AAA1 appartient à la classe 180/220 (communément utilisée pour les dressements des surfaces et les émulsions) Après vieillissement artificiel, en moyenne, les bitumes perdent une classe.

b) Les susceptibilités thermiques (sensibilité du bitume à la température) sont très différentes et leurs valeurs dépendent de leur mode de calcul, ce qui suggère que l'hypothèse de Pfeiffer et Van Doormaal (pénétration de 800 avec une aiguille de 1/10 mm à la température de ramollissement) [2] n'est pas vérifiée.

c) La classification, par catégorie, selon la susceptibilité thermique (indice de pénétration I P) est donnée dans le tableau IV - 5. L'ordre est le même avant et après vieillissement ; le bitume AAG1 est le plus sensible, le bitume AAK1 est le moins sensible aux effets de la température.

d) Les indices d'instabilité colloïdale IC des bitumes AAG1 et AAM1 sont faibles (respectivement 0,07 et 0,09), ce qui place ces bitumes parmi les bitumes stables de type "Sol" ; il faut noter aussi qu'ils ont aussi peu d'asphaltes ; les bitumes AAF1 et AAK1 avec un haut indice IC (respectivement 0,17 et 0,24) sont proches des bitumes français.

Le détail des données des caractéristiques technologiques usuelles (pénétration à diverse température, quantités de résines, composés aromatiques et saturés, analyses élémentaires) est présenté en annexe 1. Si des différences

| | | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|------------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TBA°C | * | 44,6 | 47,4 | 46,5 | 40,9 | 50,2 | 48,5 | 50,0 | 49,5 |
| | ** | 40,1 | 45,2 | 45,0 | 44,2 | 49,2 | 48,0 | 50,1 | 48,1 |
| | *** | 44,4 | 47,8 | 42,7 | 47,8 | 50,0 | 48,9 | 49,4 | 51,6 |
| Péné 25°C | * | 153 | 88 | 96 | 127 | 54 | 49 | 70 | 65 |
| | ** | 155 | 90 | 102 | 137 | 54 | 55 | 65 | 63 |
| | *** | 160 | 98 | 133 | 135 | 55 | 53 | 70 | 64 |
| IP LCPC | * | - 0,71 | - 0,81 | - 1,70 | - 0,71 | - 1,39 | - 1,10 | - 0,38 | - 0,81 |
| | ** | - 1,10 | - 1,00 | - 1,80 | - 1,80 | - 2,20 | - 3,3 | - 1,30 | - 1,20 |
| IP Pfeiffer | * | + 0,59 | - 0,45 | - 0,45 | - 1,46 | - 0,97 | - 1,62 | + 0,37 | - 0,70 |
| | ** | - 1,10 | - 1,00 | - 0,70 | - 0,10 | - 1,20 | - 1,50 | - 0,50 | - 1,10 |
| | *** | 0,70 | 0,00 | - 0,62 | 1,13 | - 0,97 | - 1,34 | - 0,53 | - 0,20 |
| % Asphaltènes | * | 14,2 | 13,3 | 7,3 | 18,5 | 10,3 | 3,7 | 17,3 | 3,1 |
| | ** | 11,5 | 13,7 | 12,1 | 15,0 | 9,3 | 3,3 | 12,0 | 2,7 |
| | *** | | | | | | | | |
| I.C | * | 0,24 | 0,22 | 0,16 | 0,29 | 0,17 | 0,09 | 0,24 | 0,07 |
| | ** | 0,19 | 0,28 | 0,30 | 0,25 | 0,19 | 0,09 | 0,19 | 0,11 |

Tableau IV - 2 : Caractéristiques technologiques usuelles déterminées pour les huit bitumes frais américains

* L.C.P.C. ** ELF *** SHRP

| | | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|----------------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TBA | * | 47,0 | 52,7 | 51,5 | 52,0 | 54,5 | 51,6 | 56,5 | 54,5 |
| | ** | 46,6 | 51,4 | 50,3 | 52,4 | 54,0 | 50,6 | 57,0 | 51,0 |
| Péné 25°C | * | 87 | 56 | 56 | 66 | 33 | 36 | 42 | 46 |
| | ** | 80 | 56 | 54 | 60 | 29 | 35 | 40 | 42 |
| IP LCPC | * | - 0,53 | - 0,13 | - 0,55 | + 0,07 | - 0,43 | - 1,58 | + 0,31 | + 0,17 |
| | ** | - | - | - | - | - | - | - | - |
| IP Pfeiffer | * | - 0,60 | - 0,27 | - 0,56 | + 0,02 | - 1,04 | - 1,51 | - 0,10 | - 0,33 |
| | ** | - 0,90 | - 0,60 | - 0,90 | - 0,20 | - 1,40 | - 1,80 | - 0,10 | - 1,30 |

Tableau IV - 3 : Caractéristiques technologiques usuelles déterminées pour les huit bitumes américains vieillis par R.T.F.O.T

* L.C.P.C. ** ELF

| | | | | |
|---------------|---------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Classe | 60/70 | 80/100 | 100/140 | 180/220 |
| Utilisation | mélange à chaud | mélange à chaud/ dressement de surface/émulsion | dressement de surface/émulsion | dressement de surface/émulsion |
| Nom du bitume | AAF1, AAG1, AAK1 | AAB1, AAC1 AAM1 | AAD1 | AAA1 |

Tableau IV - 4 : Classes d'appartenance des huit bitumes américains selon la norme française.

| | | |
|-------------|----------------------------------|--------------------|
| Sensibilité | 60/70 | 80/100 |
| LCPC IP | AAF1 \equiv AAG1 < AAM1 < AAK1 | AAC1 < AAB1 |
| PFEIFFER IP | AAG1 < AAF1 < AAM1 < AAK1 | AAC1 \equiv AAB1 |

Tableau IV - 5 : Classification, par catégorie, des bitumes du S.H.R.P. selon leur sensibilité à un effet de température.

existent entre les valeurs obtenues dans chacun des deux centres, elles restent faibles et compatibles avec les erreurs expérimentales, et les résultats restent parfaitement cohérents ; de plus ces résultats restent cohérents avec les données de S.H.R.P (tableau IV - 1).

2 - Données physico-chimiques

Les études de physico-chimie ont été menées au L.C.P.C au centre de recherche Elf Solaize et au Laboratoire Régional (L.R.P.C) d'Aix en Provence. Trois méthodes générales ont été utilisées : la distillation simulée, la chromatographie de perméation sur gel et la fluorescence en mode excitation-émission synchrone.

Pour chacune des trois méthodes, nous présentons succinctement le principe des mesures et leur apport en terme de physico-chimie et la synthèse des résultats acquis sur les bitumes américains. En annexe 1 sont reportés les résultats de façon détaillée.

a- Distillation Simulée

L'une des caractéristiques importantes des bitumes est leur durabilité, qui peut être définie comme la capacité à retenir les propriétés rhéologiques initiales en conditions de service. La volatilité, mesurée en perte de masse, est un critère que l'on trouve dans les standards de la plupart des pays ; cependant les méthodes utilisées pour ces mesures ne sont pas très discriminatoires et donc pas très utiles. La distillation simulée, qui est une technique plus précise, donne une empreinte des composés légers et permet leur évaluation quantitative.

La distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse [3] est basée sur l'élution des composés dans l'ordre de leur point d'ébullition [4]. Cette correspondance est strictement vérifiée pour les composés non polaires ainsi que pour les phases stationnaires de la colonne qui sont aussi non polaires. Les températures d'ébullition des composés sont déterminées par calibrations et une courbe de distillation peut alors être tracée. La distillation simulée est utilisée dans quatre approches qui diffèrent selon les objectifs recherchés :

- i) Connaissance de nouveaux bitumes et de leur propension à se volatiliser.
- ii) Identification des bitumes extraits de vieux enrobés et caractérisation des agents de régénération.
- iii) Recherche de la pollution du bitume dans le cas d'orniérage.

IVi) Identification et détermination des proportions des matériaux fluxants et fluidifiant.

Ces conditions expérimentales, la méthode de calcul des points d'ébullition et les résultats obtenus par les quatre approches ont fait l'objet de plusieurs publications [3, 5]. Dans le cas des bitumes de S.H.R.P seul le premier point est à considérer.

Des exemples de chromatogrammes de distillation simulée sont présentés (Figure IV - 1) pour trois bitumes (AAC1, AAK1, et AAM1). L'ensemble des résultats obtenus pour les huit bitumes, relatifs aux pourcentages de matériaux distillés entre 160°C et 480°C d'une part, et 160°C et 540°C d'autre part, est reporté dans le tableau IV - 6.

A titre de comparaison les pourcentages de distillation obtenus dans les mêmes conditions (plage 160-480 et 160 - 540) pour la production française de bitumes de 1991 sont présentés Tableau IV - 7 par classe de pénétration.

Parmi les quatre bitumes AAF1, AAG1, AAK1 et AAM1 qui appartiennent à la même classe (cf Tableau IV - 4), seul le bitume AAK1 est situé dans la limite supérieure ; la volatilité des trois autres reste approximativement dans la gamme des valeurs obtenus pour leur classe de pénétration. Le bitume AAM1 est remarquable par sa faible quantité de matière volatile.

Pour les bitumes de grande volatilité, on peut s'étonner de leur utilisation compte tenu de la possible évolution à long terme de la rhéologie de ces matériaux. De plus, il est nécessaire de spécifier, que ces bitumes, riches en matière volatile émettent des fumées lors de leur mise en place en revêtement routier (qui peuvent nuire à l'environnement). A ce jour, il n'a pas encore été possible de définir les valeurs de volatilité admissibles.

b - Chromatographie de perméation sur gel

La chromatographie de perméation sur gel (G.P.C) permet de séparer les molécules d'un mélange en fonction de leur taille dans un milieu organique. Utilisée dans des conditions particulières (concentration et débit de l'éluant élevés) la G.P.C [6] permet d'approcher le caractère structural des bitumes. Ainsi la présence d'une population de très forte taille, dans des conditions de G.P.C "Ultra-rapide" est le signe d'un bitume constitué d'entités de grandes dimensions et/ou d'entités de petites tailles fortement associées [7]. Cette population est détectée sur le chromatogramme par la présence d'un pic qu'on appelle pic

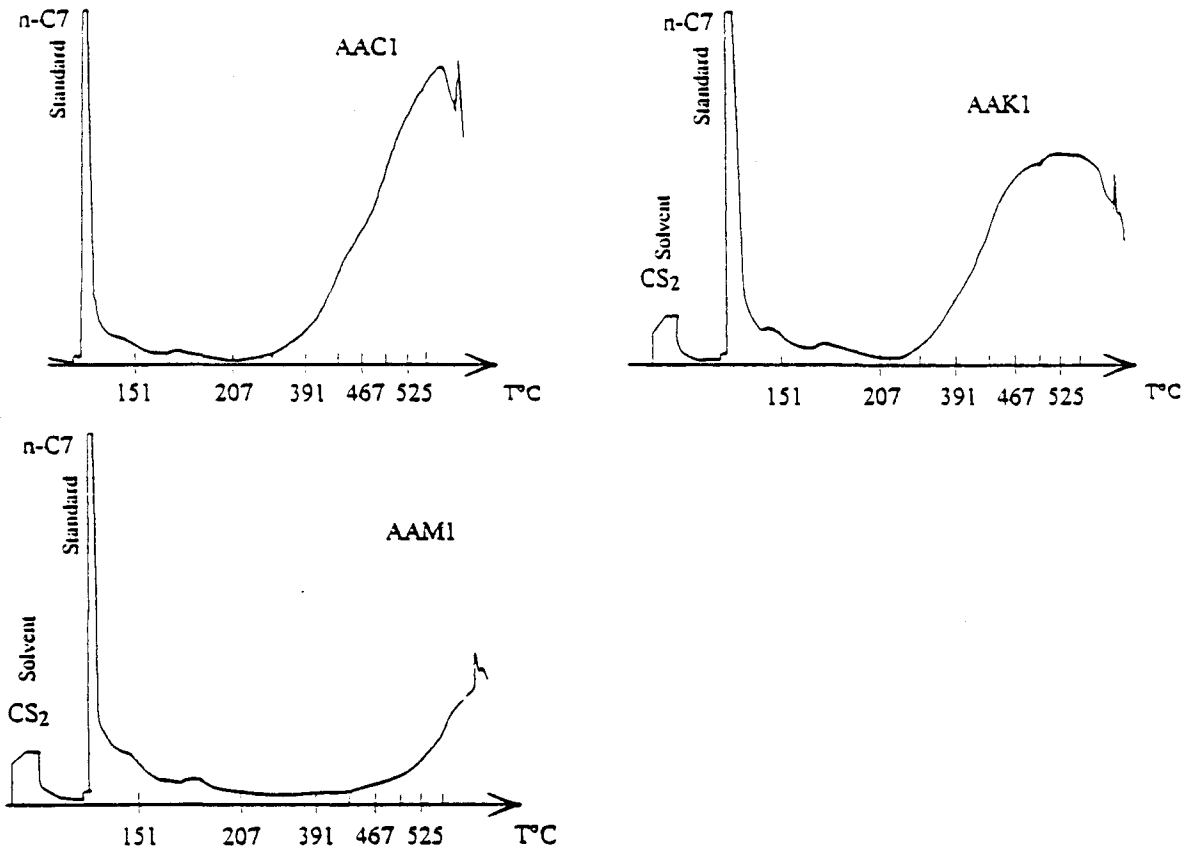


Figure IV - 1 Exemple de chromatogrammes obtenus pour les bitumes AAC1, AAK1, et AAM1 par distillation simulée.

| | Pourcentage de distillat entre 160°C et 480°C | Pourcentage de distillat entre 160°C et 540°C |
|------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| AAA1 | 13,6 | 26,0 |
| AAB1 | 4,9 | 13,4 |
| AAC1 | 1,8 | 5,7 |
| AAD1 | 19,1 | 29,9 |
| AAF1 | 4,0 | 11,8 |
| AAG1 | 7,0 | 18,7 |
| AAK1 | 14,3 | 23,0 |
| AAM1 | 1,2 | 2,3 |

Tableau IV - 6 : Pourcentages de distillat entre 160°C et 480°C d'une part et 160°C et 540°C d'autre part pour les huit bitumes du S.H.R.P, déterminés par distillation simulée.

| Classe | % volatile « 480°C | % volatile « 540°C |
|---------|--------------------|--------------------|
| 20/30 | 1 à 6 | 4 à 14 |
| 40/50 | 1 à 5 | 7 à 17 |
| 60/70 | 1 à 5 | 7 à 18 |
| 80/100 | 1 à 8 | 5 à 28 |
| 180/220 | 1 à 12 | 8 à 29 |

Tableau IV - 7 : Pourcentages de distillat entre 160°C et 480°C d'une part et 160°C et 540°C d'autre part pour les bitumes de la production française de 1991 répartis selon leur classe de pénétration.

d'interaction au volume d'exclusion de la colonne et dont la surface dépend de la concentration en agglomérats (Figure IV - 2).

Les données usuelles de G.P.C sont reportées en détail dans plusieurs publications [8, 10] ; seuls les faits marquants concernant la GPC "Ultra-rapide" sont représentés ici.

Des exemples de chromatogrammes obtenus pour les bitumes frais sont donnés Figure IV - 3 ; pour chaque bitume, les trois courbes correspondent à la détection par réfractomètre différentielle (R.D) ou ultra violette à 350 nm et 410 nm. Les résultats détaillés des études de G.P.C ultra rapide (chromatogrammes et tableaux de résultats) sont reportés en annexe 1. De façon générale, ils mettent en évidence que les bitumes S.H.R.P présentent des différences de comportement chromatographique. Trois types de structures peuvent être distingués selon que le bitume est constitué d'une (AAC1, AAG1, AAF1), deux (AAB1, AAM1) ou trois (AAA1, AAD1, AAK1) entités moléculaires. Chacune de ces populations éluant sous un pic est quantifiée grâce à un programme de déconvolution qui permet également de déterminer la masse moléculaire moyenne correspondant à chaque entité. La détection simulée à 350 nm, 410 nm et réfractométrie révèle :

- La présence d'une population de bon poids moléculaire (AAD1, AAK1) répondant en U.V à 410 nm ;

- Un décalage du maximum de volume d'éluant entre les U.V. à 350 nm et la réfractométrie différentielle (AAA1, AAD1 et AAK1) lorsqu'un pic d'interaction est observée (et absence de décalage dans le cas contraire) ;

- Le bitume AAM1 est constitué de molécules de grande taille au regard des masses habituellement détectée pour les bitumes.

Le vieillissement se traduit par une augmentation de la population des molécules de plus grande dimension.

c - Fluorescence U.V. en mode excitation -émission synchrone

Le phénomène de fluorescence U.V correspond à l'excitation électronique des molécules possédant des électrons Π : ce sont donc les molécules aromatiques qui sont analysées. Cependant, les spectres traditionnels de fluorescence d'échantillons aussi complexes que les bitumes sont mal résolus et pratiquement impossibles à exploiter. Par contre, on peut analyser les bitumes en appliquant la technique de la fluorescence en mode d'émission - excitation synchrone, qui représente chaque molécule par un seul pic, dont la position est fonction du nombre de noyaux aromatiques condensés [11, 12].

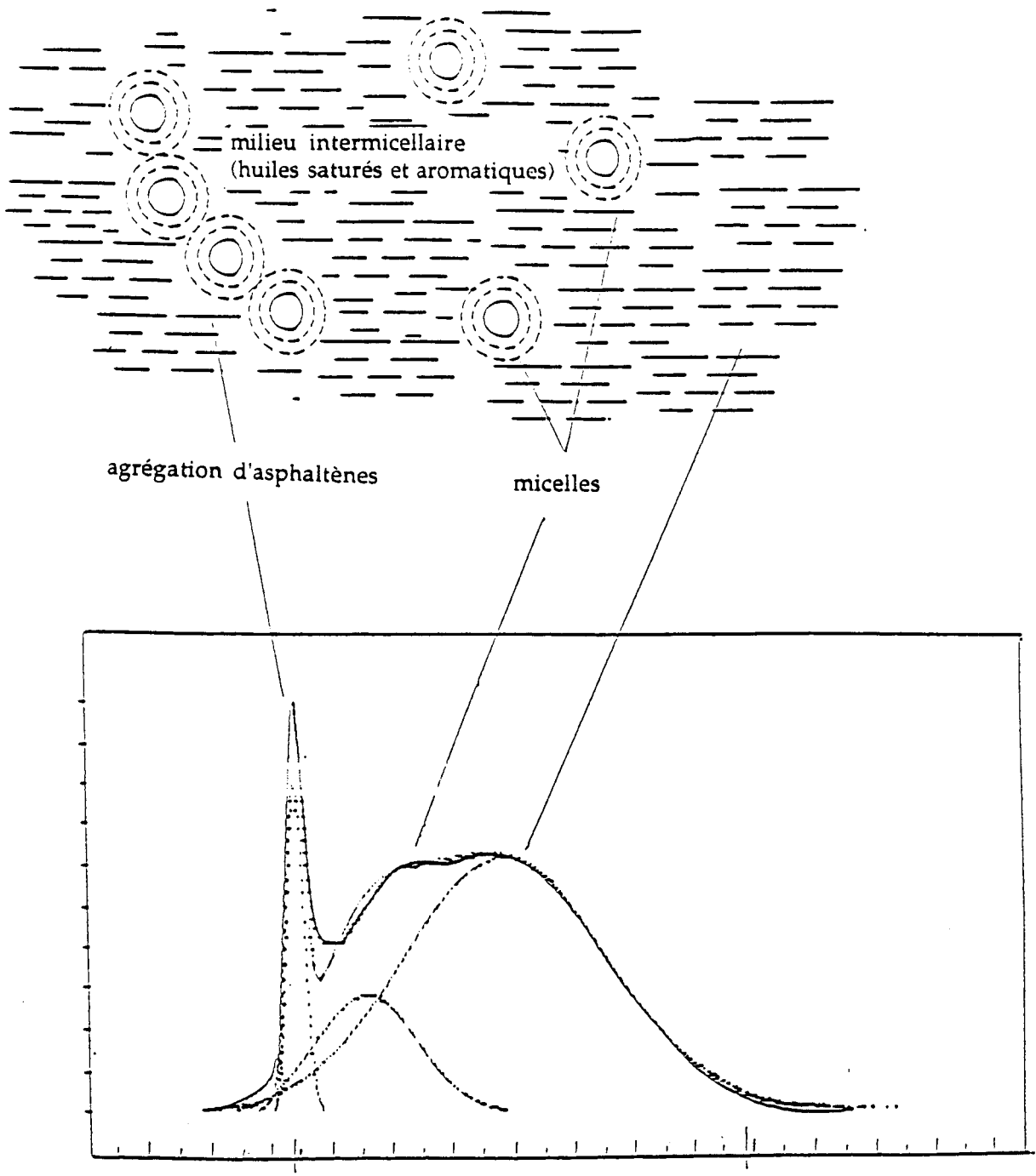


Figure IV 2 Correspondance entre les chromatogrammes obtenus par GPC "Ultra rapide" et la structure colloïdale des bitumes routiers.

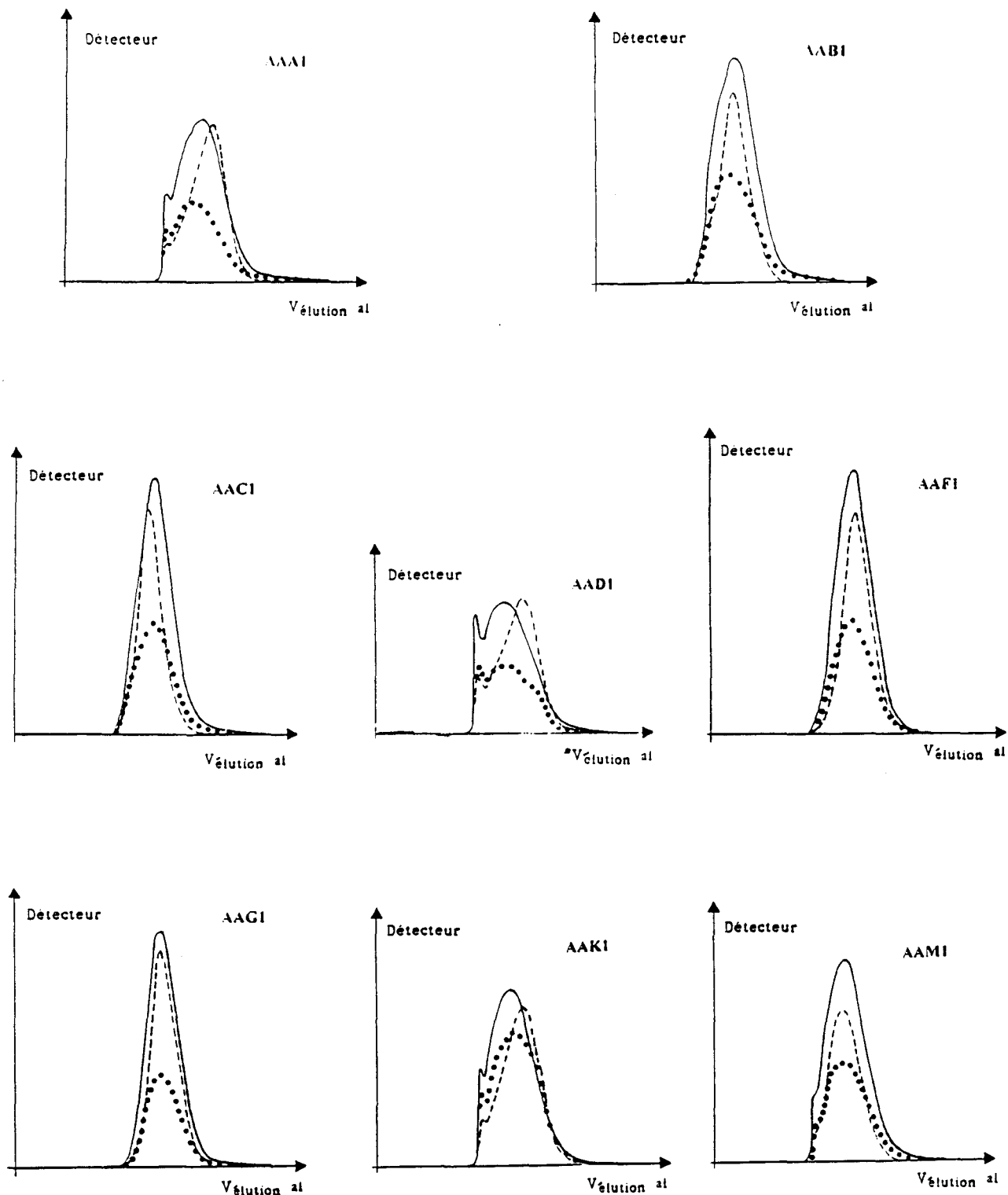


Figure IV - 3 Chromatogrammes obtenus par GPC ultra rapide obtenus pour les huit bitumes du S.H.R.P ;
 détection simultanée - - - - réfractométrie différentielle
 — U.V 350 nm
 U.V 410 nm.

Les spectres de fluorescence en mode E.E.S des 8 bitumes S.H.R.P sont représentés dans la Figure IV - 4. Tous les bitumes analysés ont pratiquement la même empreinte spectrale entre 280 nm et 600 nm avec un maximum d'intensité pour 398 nm. Plusieurs tendances générales peuvent être dégagées :

- C'est le rapport des intensités relatives des composés à 5 noyaux sur celles des composés à 2 noyaux qui permet de différencier le plus nettement les bitumes les uns des autres.

- AAM1 est le bitume le plus riche en composés à 2 - 4 noyaux aromatiques condensés par rapport aux composés à 2 noyaux.

- AAG1 est constitué en majorité de petits noyaux aromatiques.

- Le vieillissement affecte principalement les composés polyaromatiques fortement condensés.

3 - Analyses calorimétriques

Les études calorimétriques reportées ici ont été menées d'une part au L.D.S.M pour les analyses enthalpiques différentielles (A.E.D) de caractérisations rapides et d'autre part au L.T.M (lyon) pour les analyses thermiques différentielles permettant de mesurer des grandeurs physiques.

a - Thermogrammes

Les thermogrammes d'A.E.D ont été réalisés à l'aide d'un calorimètre D.S.C 7 Perkin Elmer. Les enregistrements obtenus pour les huit bitumes au chauffage et au refroidissement sont représentés Figure IV - 5 a → h. Les plages de températures étudiées sont - 40°C, +80°C (plage usuelle d'utilisation des bitumes). Les vitesses d'évolution de la température sont $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les masses des échantillons sont de l'ordre de 15 mg ; aucune correction du ligne de base n'a été utilisée pour corriger la dérive du flux thermique en fonction de la température. Si globalement, les allures des thermogrammes obtenues au chauffage sont plus simples pour la série des bitumes américains que pour les bitumes français, leur exploitation n'en reste pas moins difficile. En s'inspirant de la forme générale des thermogrammes observés pour les bitumes par Claudy et Coll [13], une transition vitreuse est mise en évidence au chauffage pour tous les bitumes par une discontinuité de capacité calorifique ; compte tenu de la forte dérive de la ligne de base, la température T_g est mal définie ; le bitume AAG1 se distingue des autres composés par le fait qu'il présente la plus haute valeur de T_g ($\sim 0^\circ\text{C}$), les autres valeurs étant de l'ordre de - 25°C. Entre 0°C et 60°C, deux

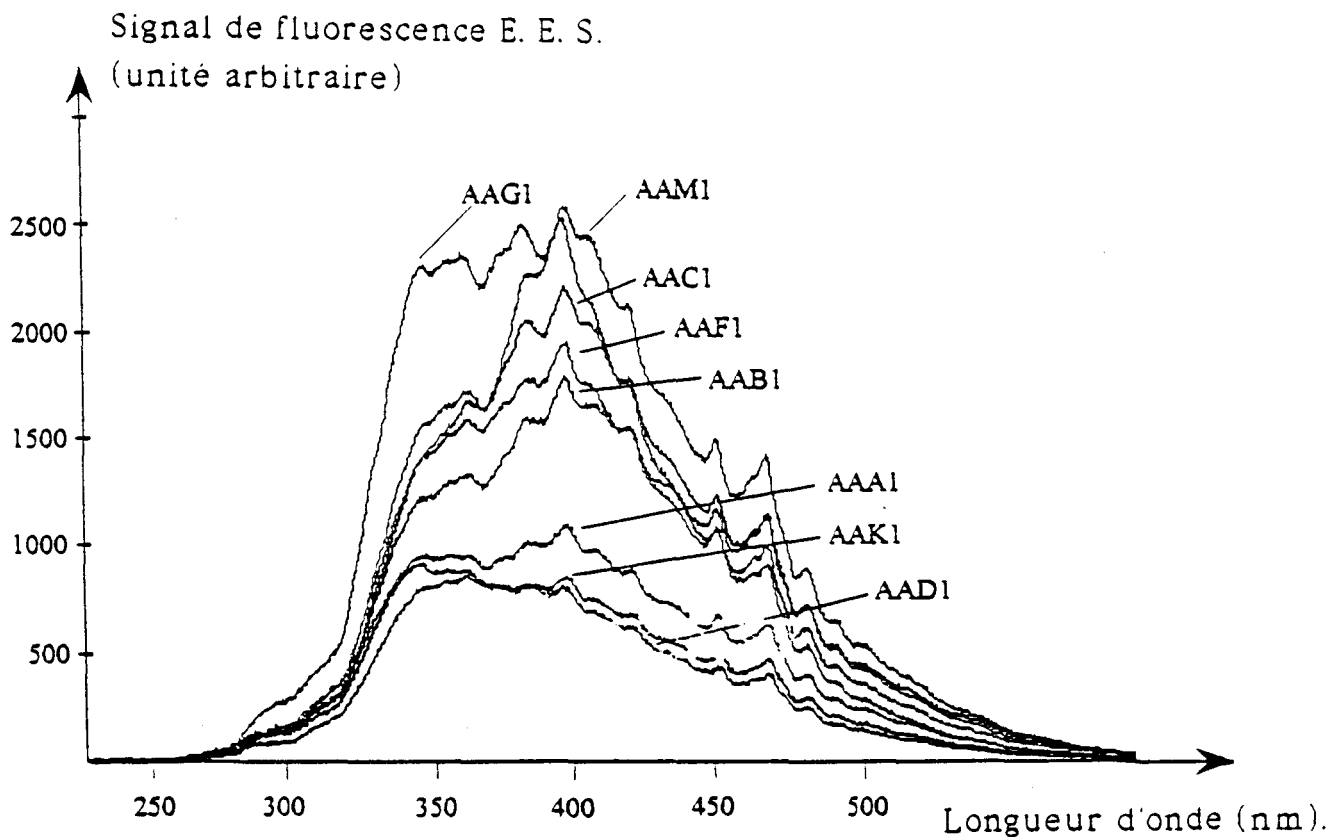


Figure IV - 4 Spectres de fluorescence en mode excitation émission des huit bitumes du S.H.R.P.

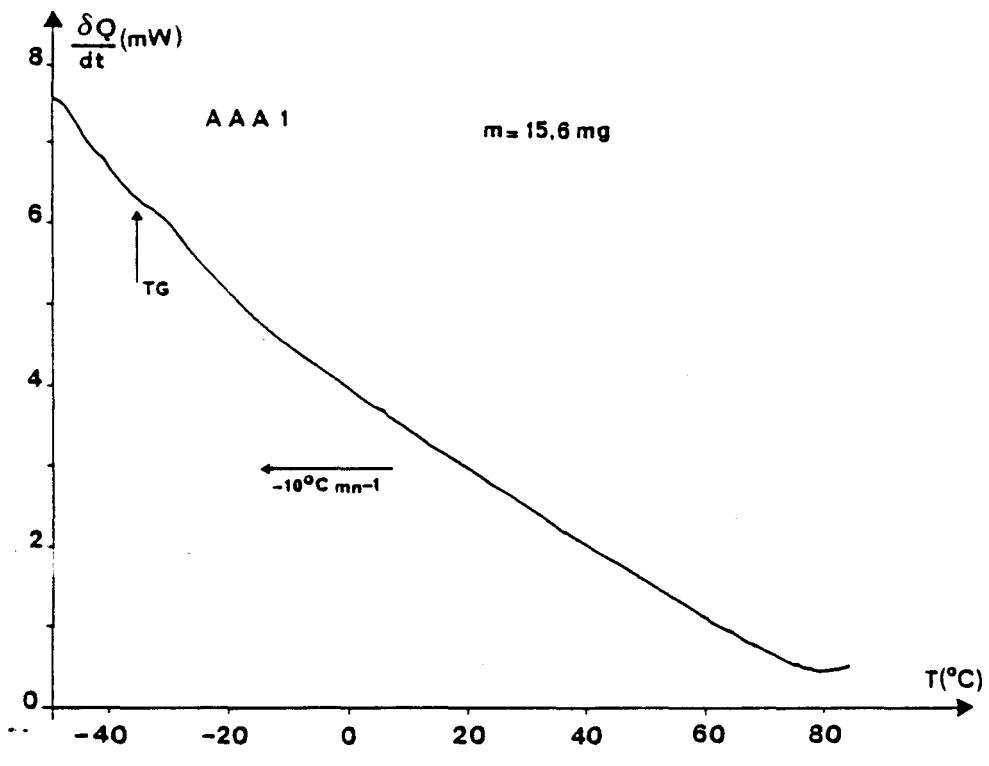
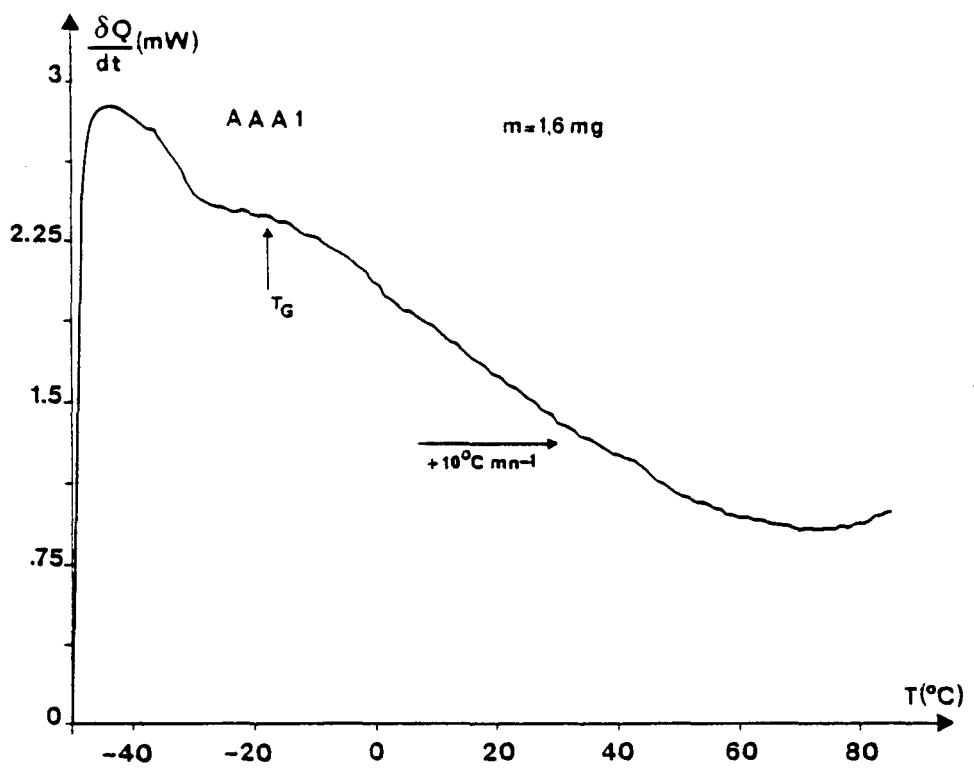


Figure IV - 5.a Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAA1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
→ chauffage ← refroidissement.

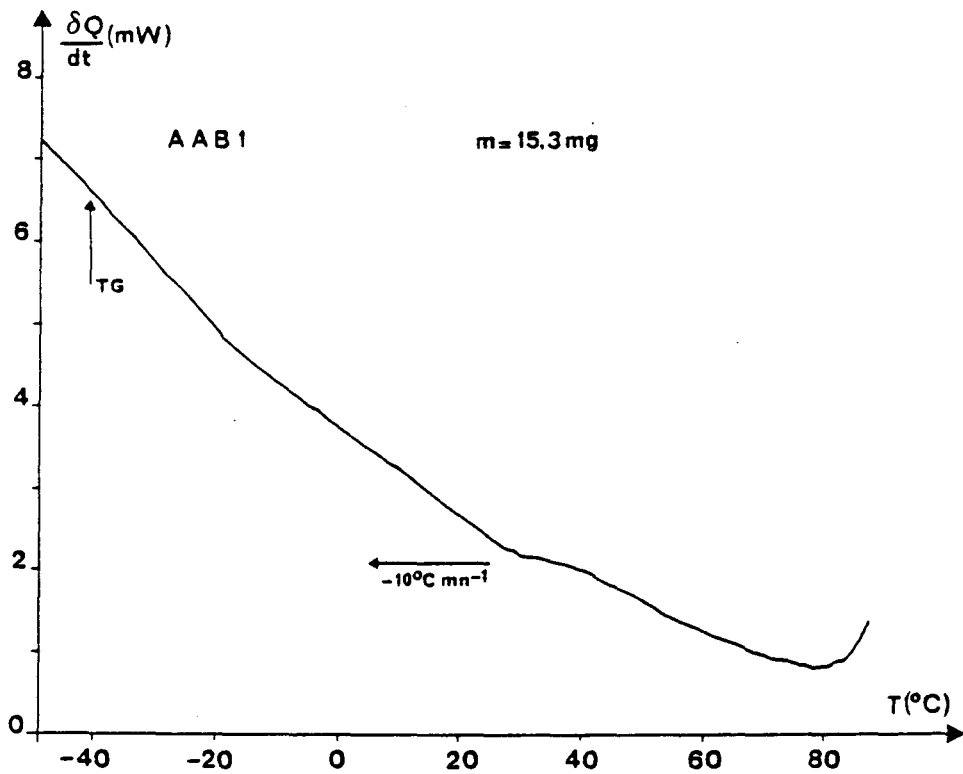
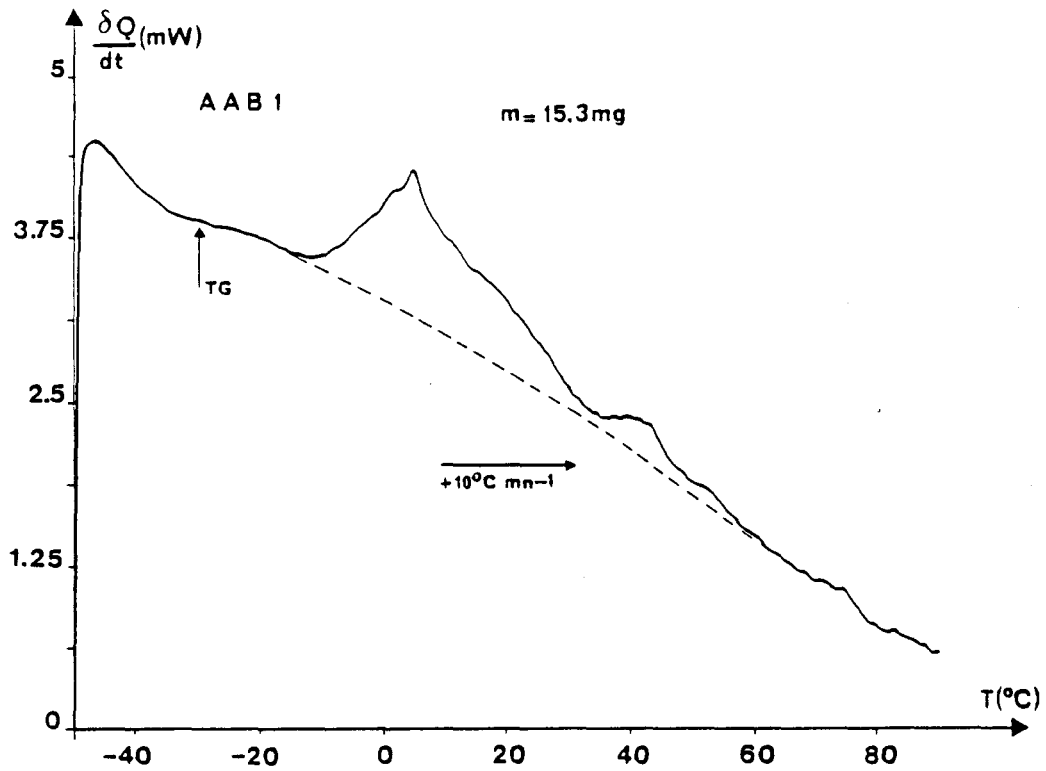


Figure IV - 5.b Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAB1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
 → chauffage ← refroidissement.

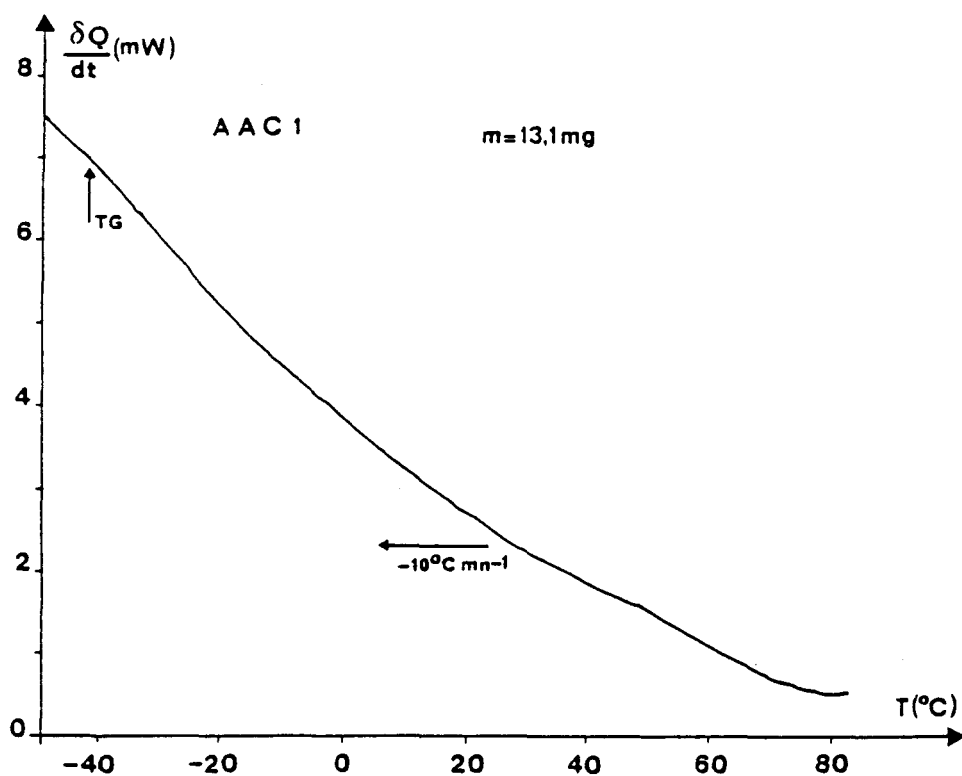
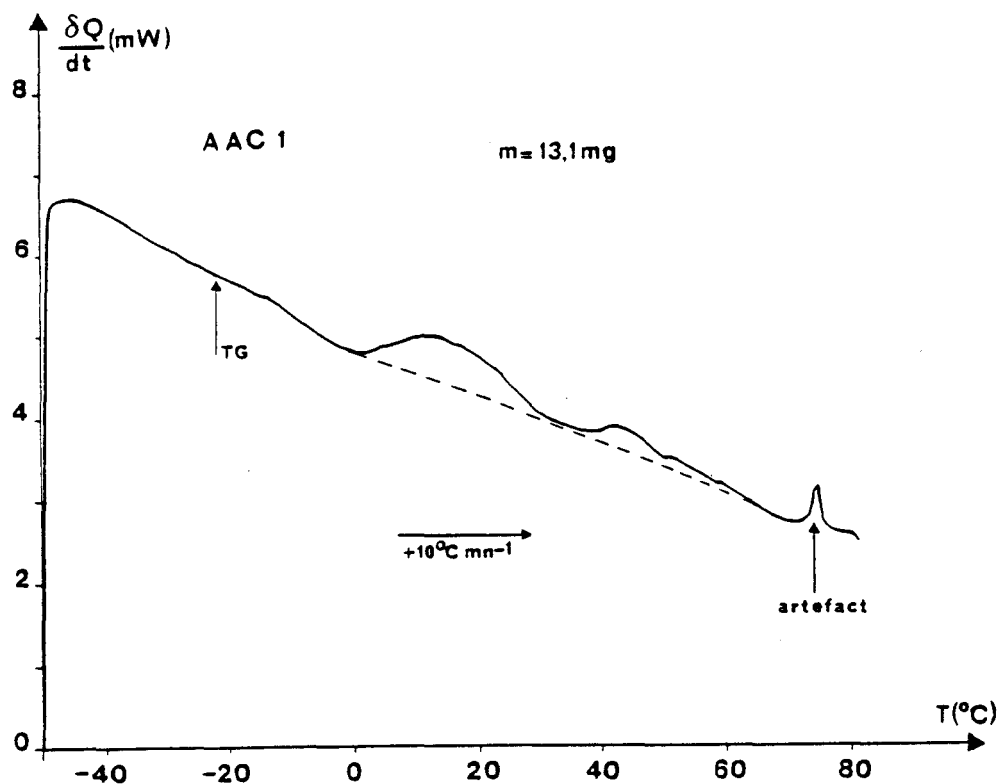


Figure IV - 5.c Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAC1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
 → chauffage ← refroidissement.

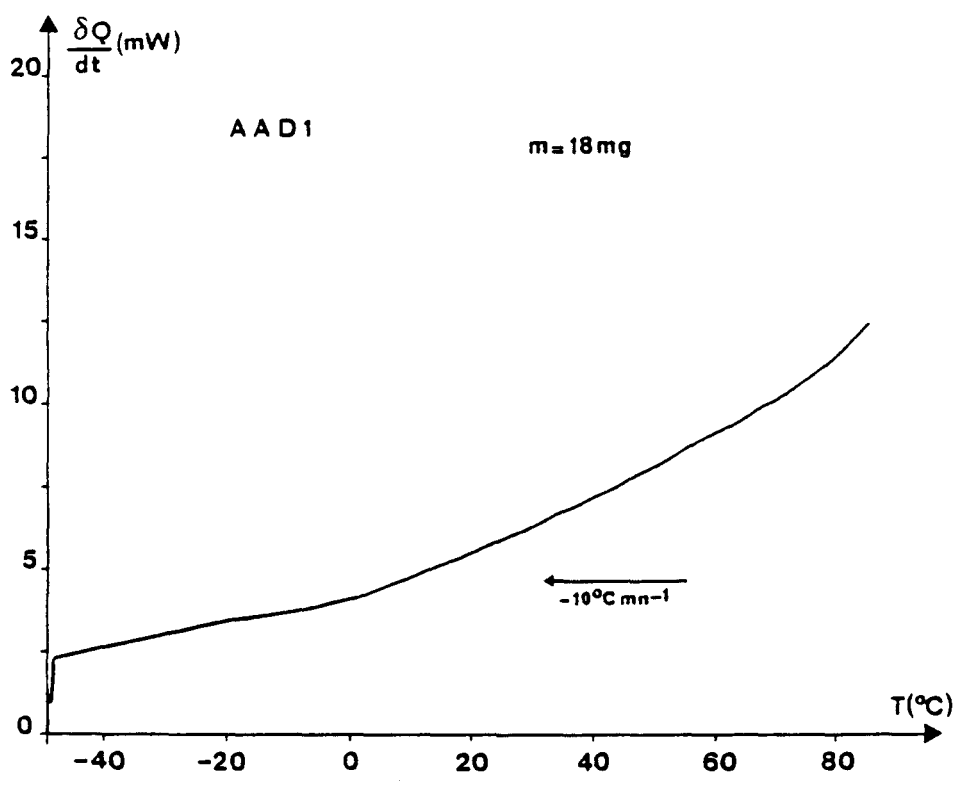
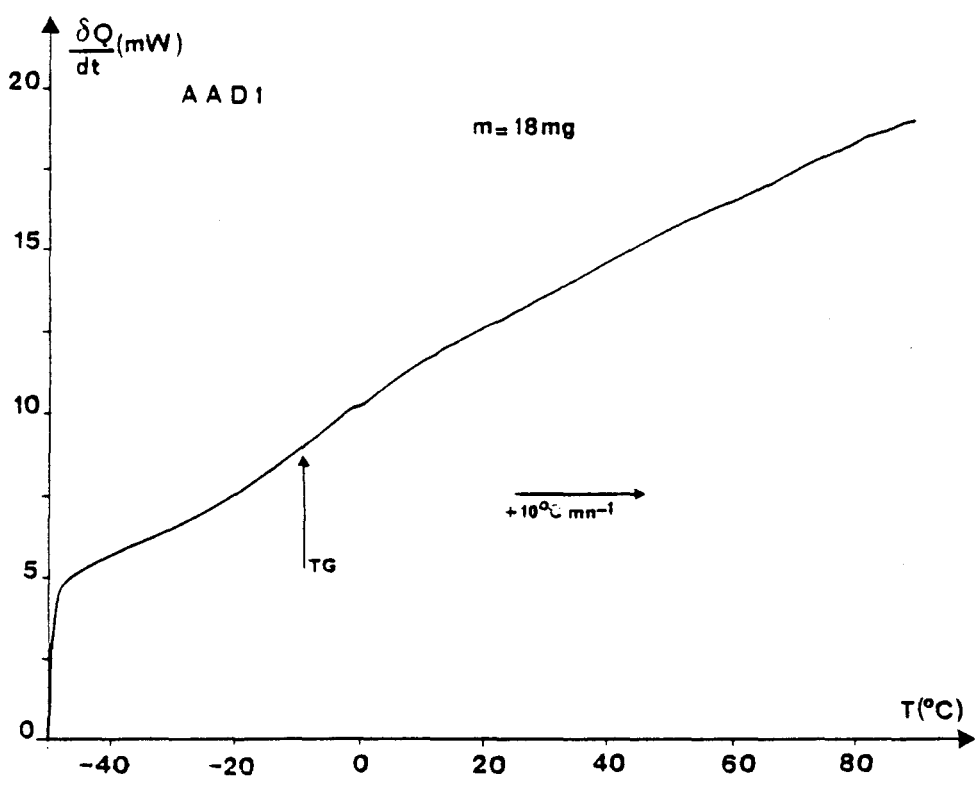


Figure IV - 5.d Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAD1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
→ chauffage ← refroidissement.

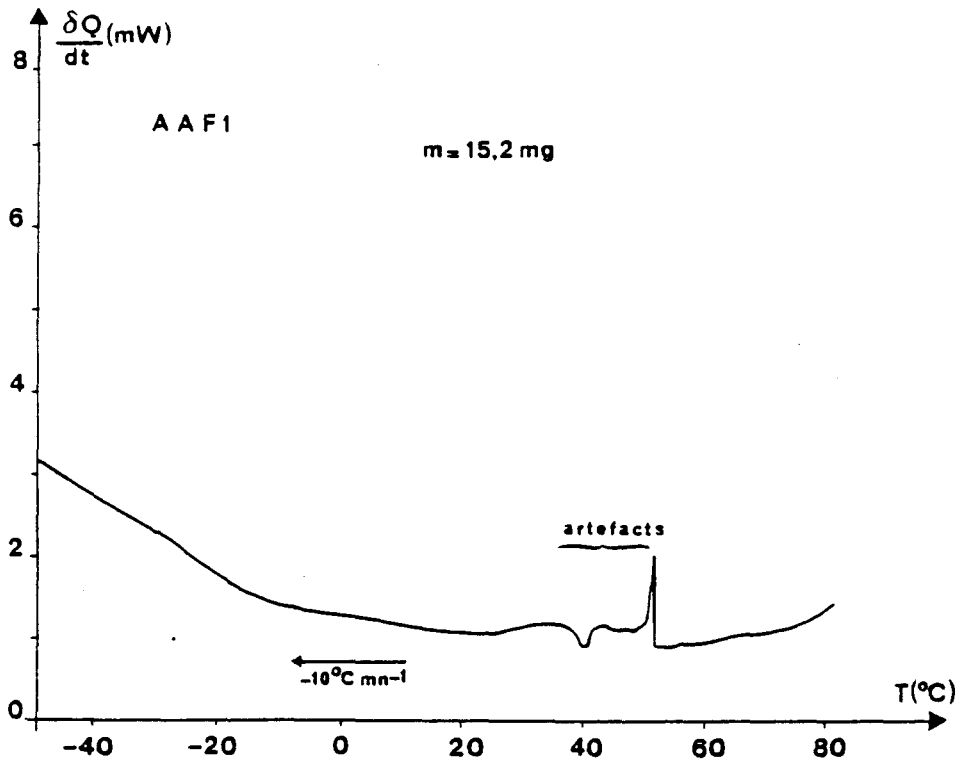
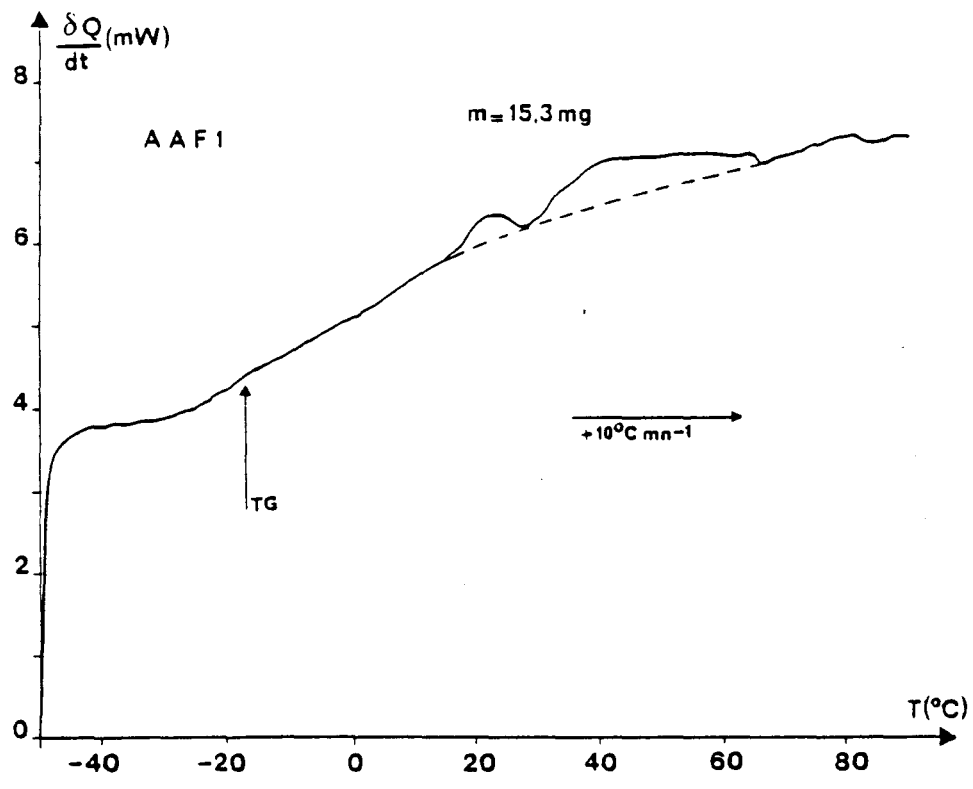


Figure IV - 5.e Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAF1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
→ chauffage ← refroidissement.

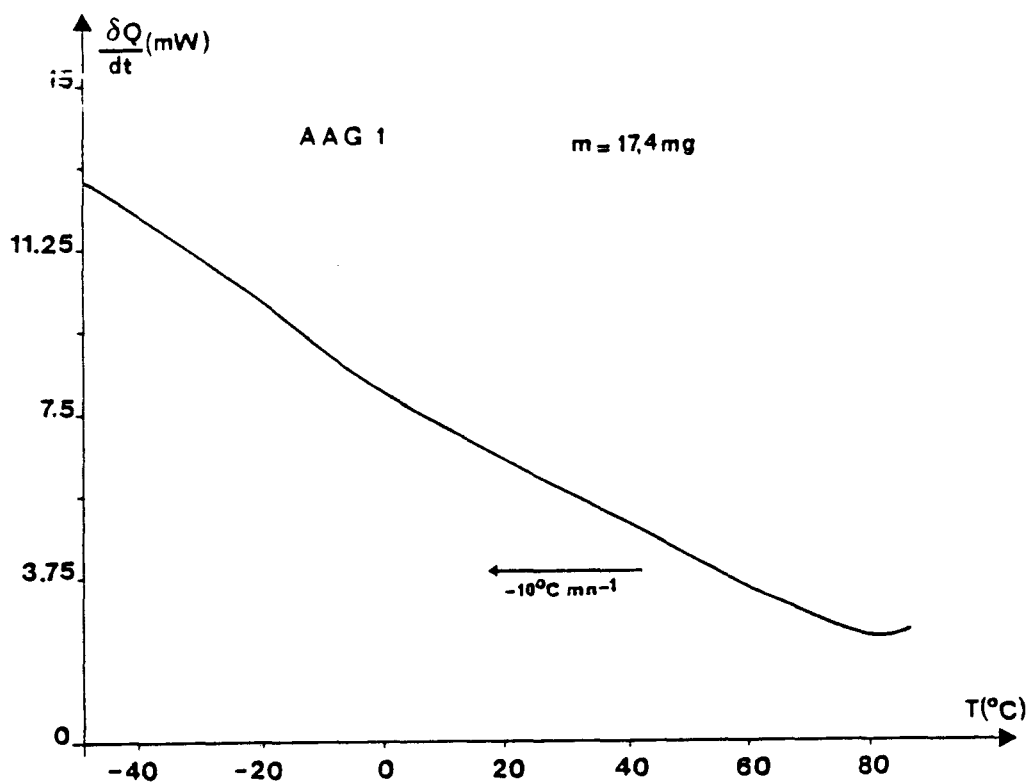
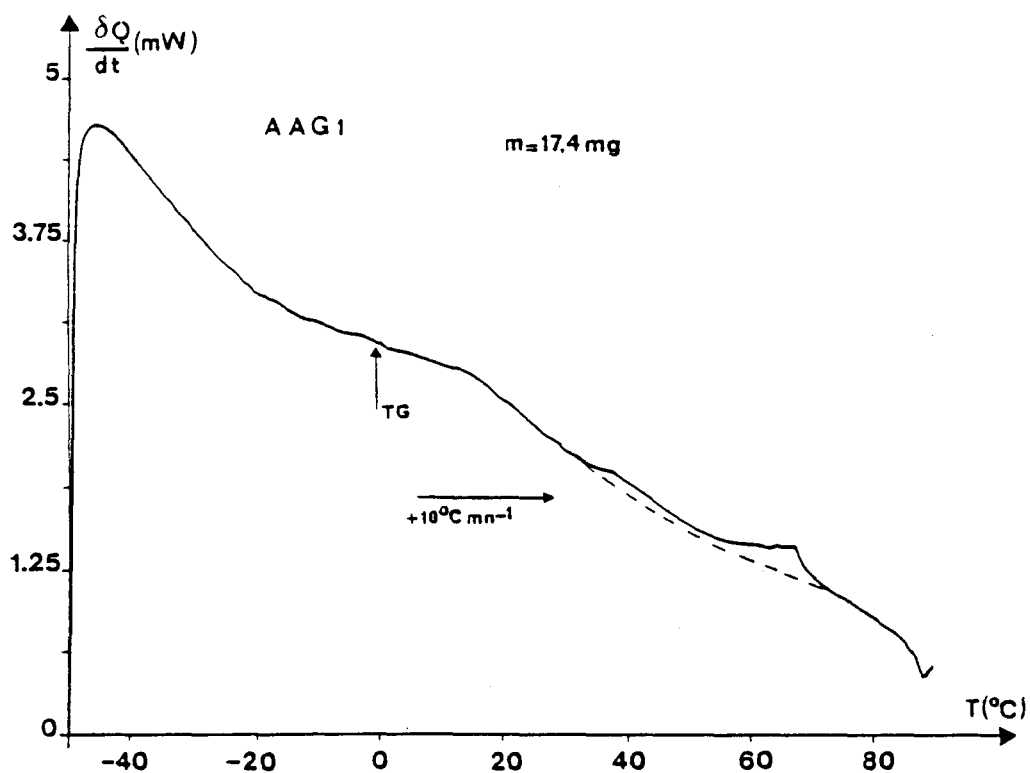


Figure IV - 5.f Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAG1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
 → chauffage ← refroidissement.

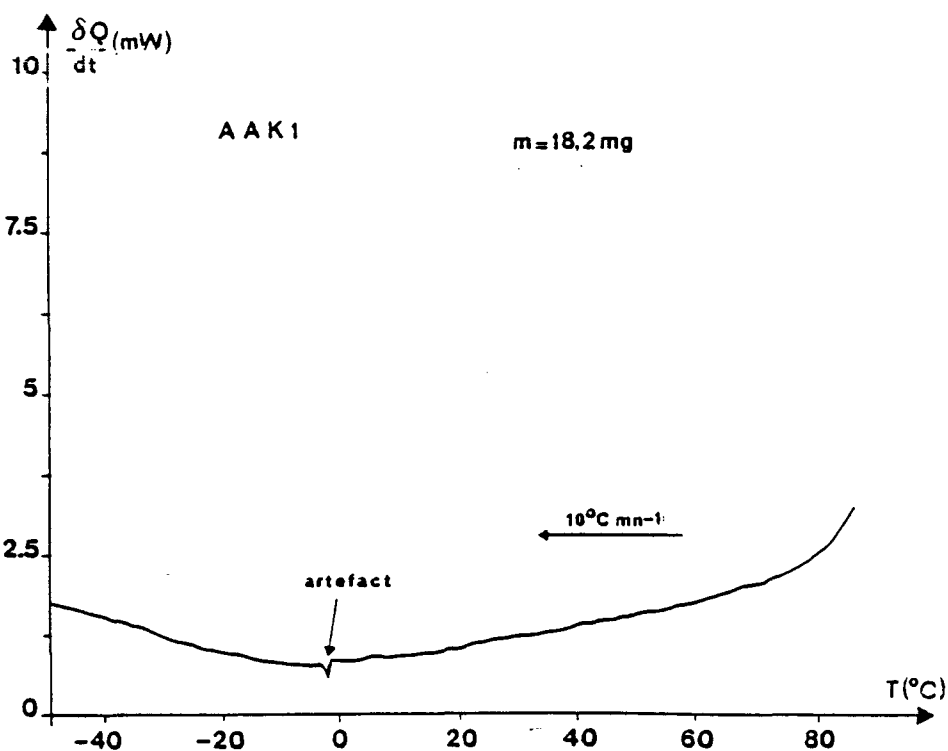
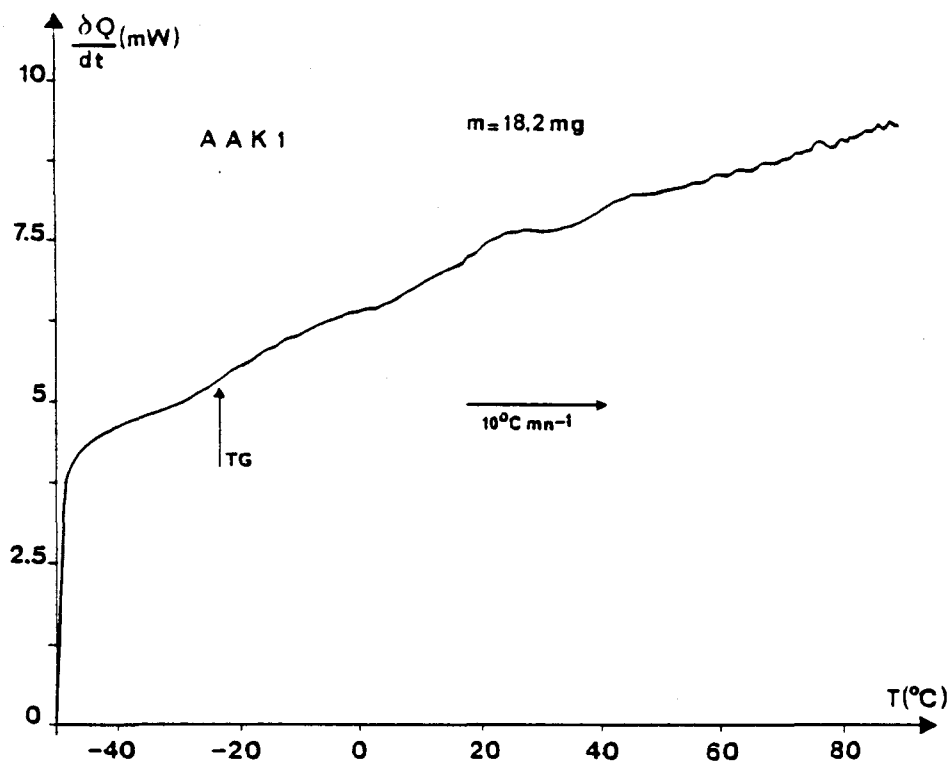


Figure IV - 5.g Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAK1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
 → chauffage ← refroidissement.

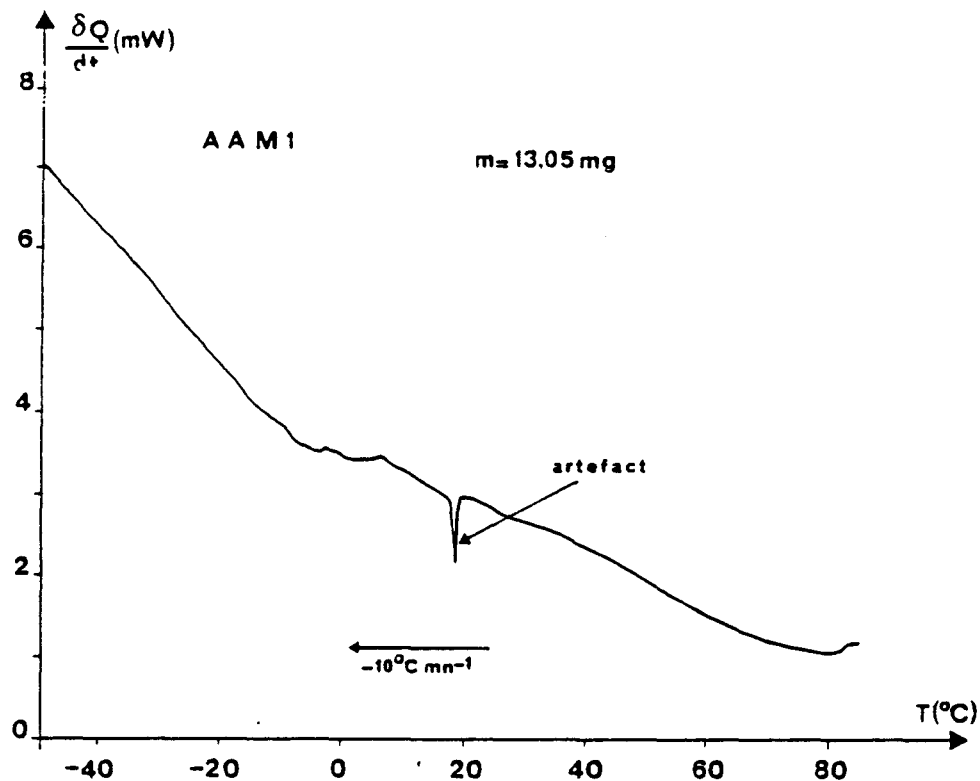
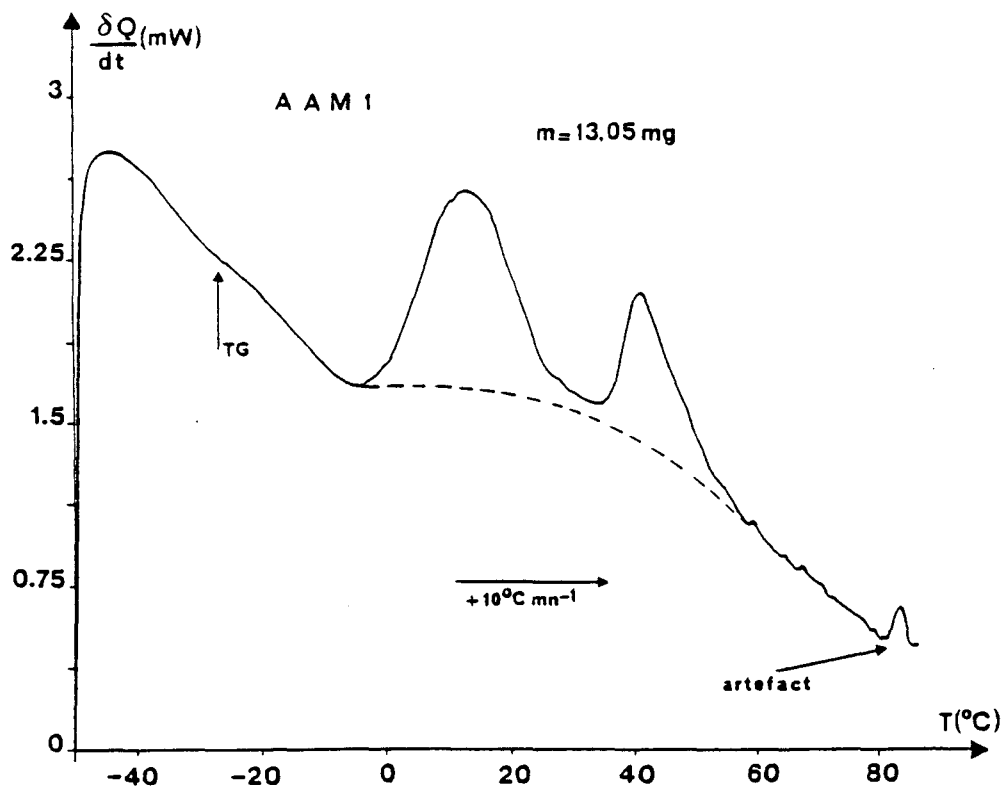


Figure IV - 5.h Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle obtenus pour le bitume Américain AAM1 à l'aide de l'enthalpimètre D.S.C7 Perkin Elmer au L.D.S.M (Lille)
 → chauffage ← refroidissement.

massifs endothermiques sont mis en évidence pour les bitumes AAB1, AAC1, AAF1, AAG1, AAK1 et AAM1. Les thermogrammes obtenus au refroidissement sont plus difficilement exploitables. En effet, il n'apparaît pas possible de faire correspondre une partie des enregistrements obtenus au refroidissement avec les massifs endothermiques obtenus au chauffage. Les pics observés sur certains thermogrammes de refroidissement ne peuvent être interprétés en terme de comportement thermique et ne peuvent être attribués qu'à des artefacts. Ces courbes montrent toute la difficulté qu'il y a d'étudier par analyse enthalpique ces matériaux complexes que sont les bitumes. Notons que des artefacts peuvent aussi apparaître au chauffage (exemple AAC1 et AAM1). Sur certains thermogrammes obtenus au refroidissement une anomalie de C_p est détectable vers les basses températures, qui peut correspondre au gel du bitume.

Parallèlement, des études d'analyses thermiques différentielles ont été entreprises par Claudy et J.M. Letoffe à l'aide d'un calorimètre TA 2000B (METTLER). Des améliorations technologiques importantes ont été apportées par les auteurs au matériel afin d'en accroître la sensibilité et faciliter l'exploitation des enregistrements. La plage de températures étudiées est -100°C , $+100^{\circ}\text{C}$. Les vitesses d'évolution de la température sont $+5^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ (chauffage) et $-10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ (refroidissement). La masse des échantillons est de l'ordre de 30 mg.

Les thermogrammes obtenus au chauffage pour les 8 bitumes du S.H.R.P sont présentés dans la figure IV - 6 a \rightarrow d. D'une façon générale trois observations sont à noter pour tous les bitumes étudiés :

- à basse température : une augmentation de la capacité calorifique, s'étalant sur une trentaine de degrés, signature d'un T_g .
- deux massifs endothermiques, d'amplitudes plus ou moins marquées entre -5°C et 90°C .
- après 90°C aucun signal significatif n'est observable.

Les formes générales des thermogrammes sont similaires à celles précédemment obtenues par les mêmes auteurs sur d'autres bitumes [13]. Les enregistrements sont ici beaucoup plus facilement exploitables que ceux relevés à l'aide du calorimètre D.S.C7, et de plus, tous les enregistrements présentent un T_g et deux massifs endothermiques. Les valeurs des températures vitreuses obtenus par Claudy et Letoffe sont rassemblées dans le tableau IV - 8. Comme il a déjà été observé sur le thermogramme de D.S.C7, le bitume AAG1 se distingue par sa haute valeur de T_g ($-5,2^{\circ}\text{C}$) en comparaison des autres bitumes ($T_g \sim -25^{\circ}\text{C}$). Pour les thermogrammes de refroidissement obtenus par TA2000B, de même que pour ceux obtenus par D.S.C7, les accidents thermiques détectés au

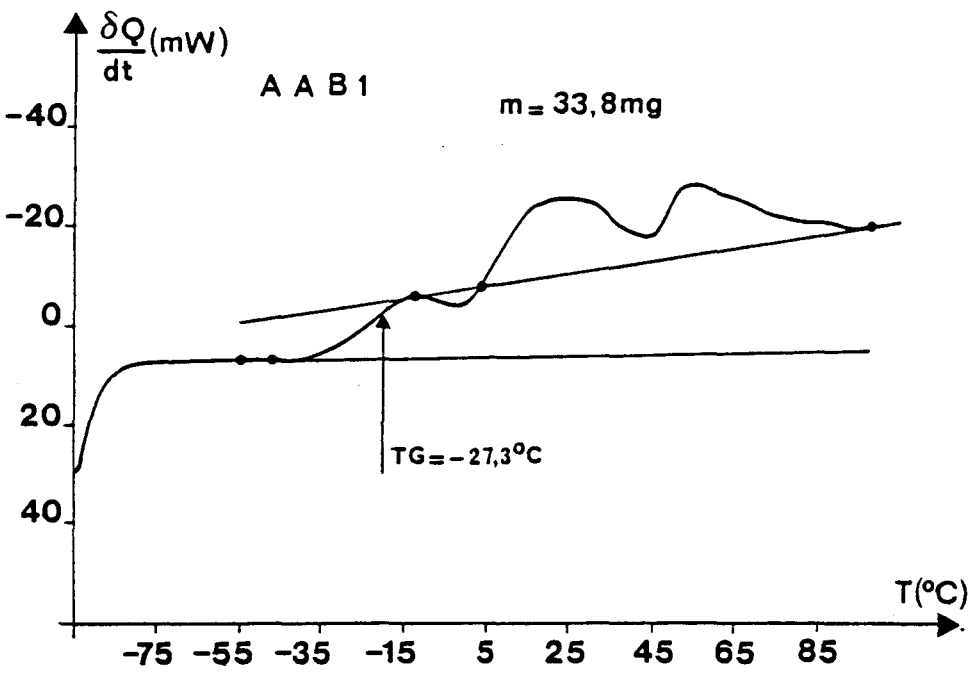
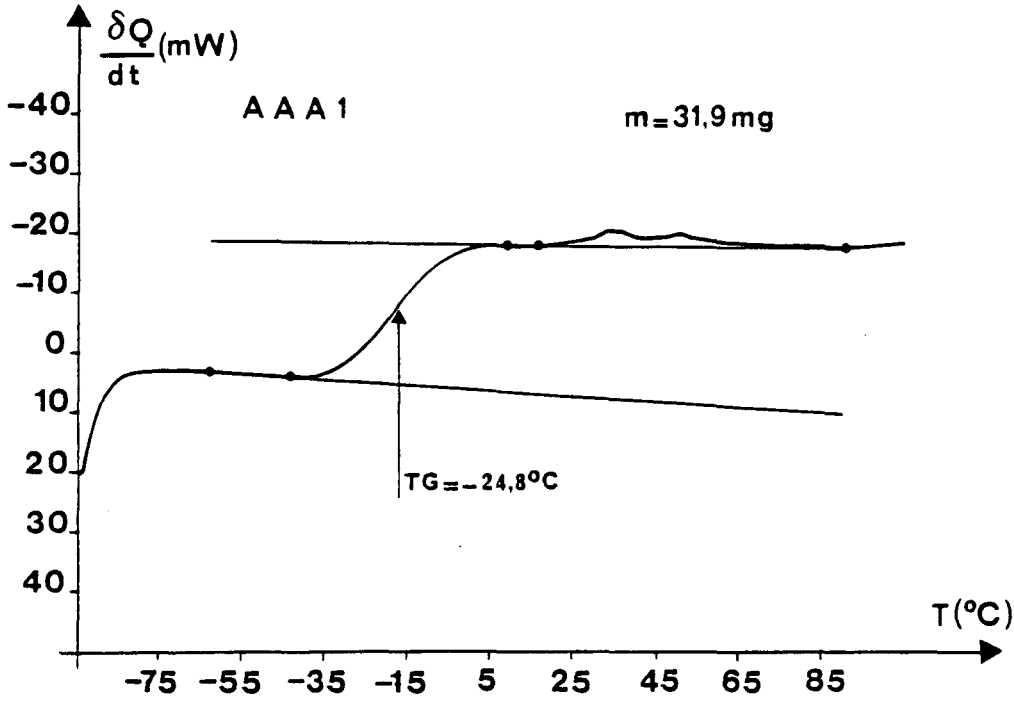


Figure IV - 6.a Thermogrammes d'analyse thermique différentielle obtenus pour les bitumes Américains AAA1 et AAB1 à l'aide de l'analyseur thermique TA 2000 B Mettler au L.T.M (Lyon).

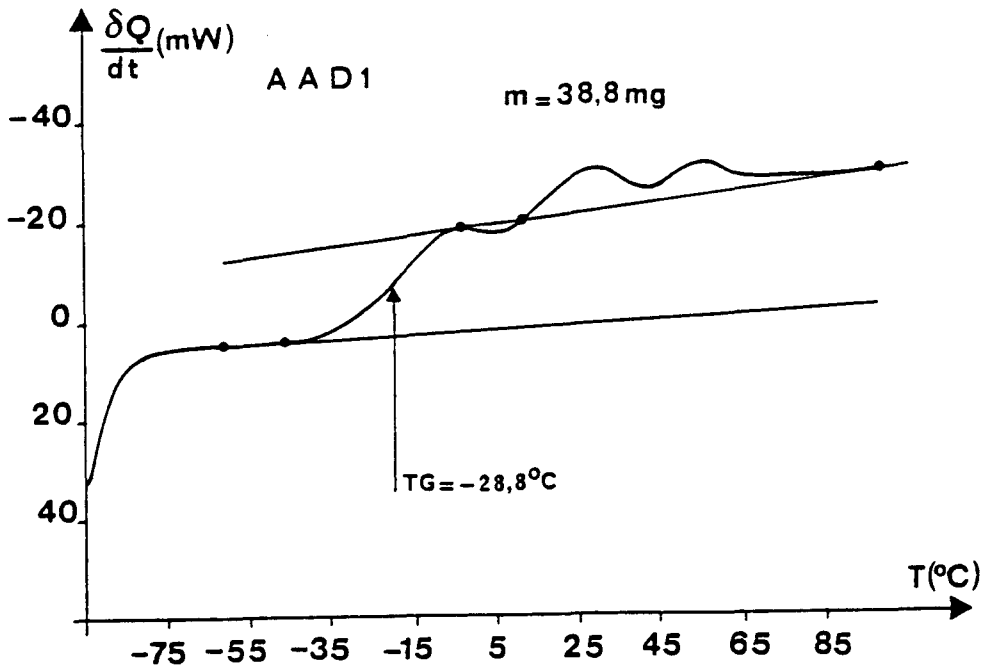
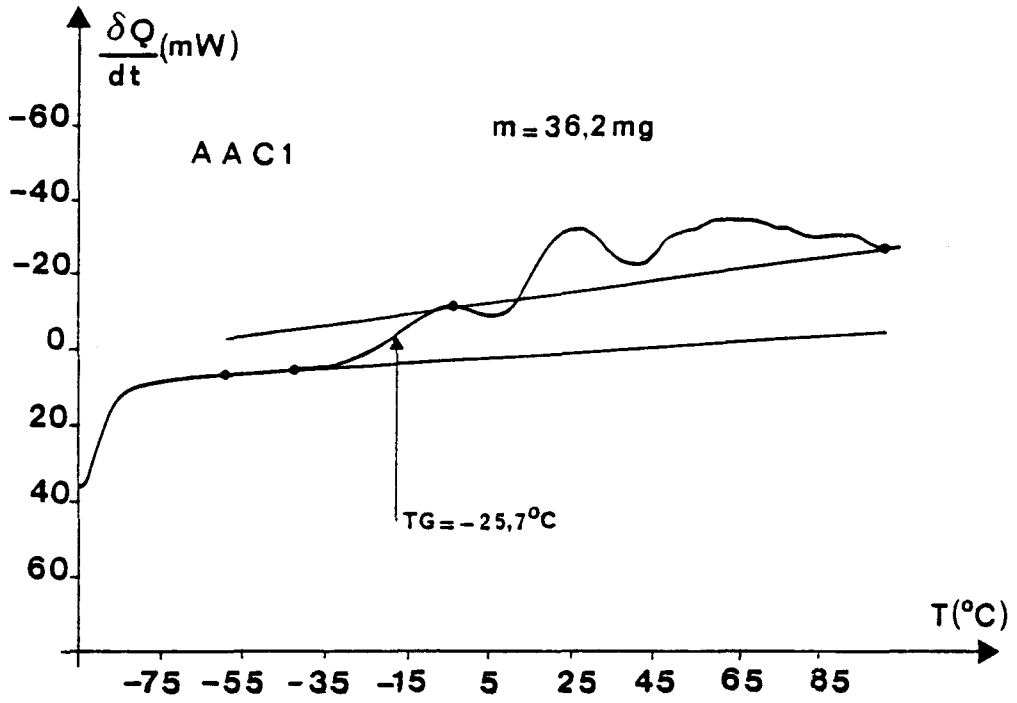


Figure IV - 6.b Thermogrammes d'analyse thermique différentielle obtenus pour les bitumes Américains AAC1 et AAD1 à l'aide de l'analyseur thermique TA 2000 B Mettler au L.T.M (Lyon).

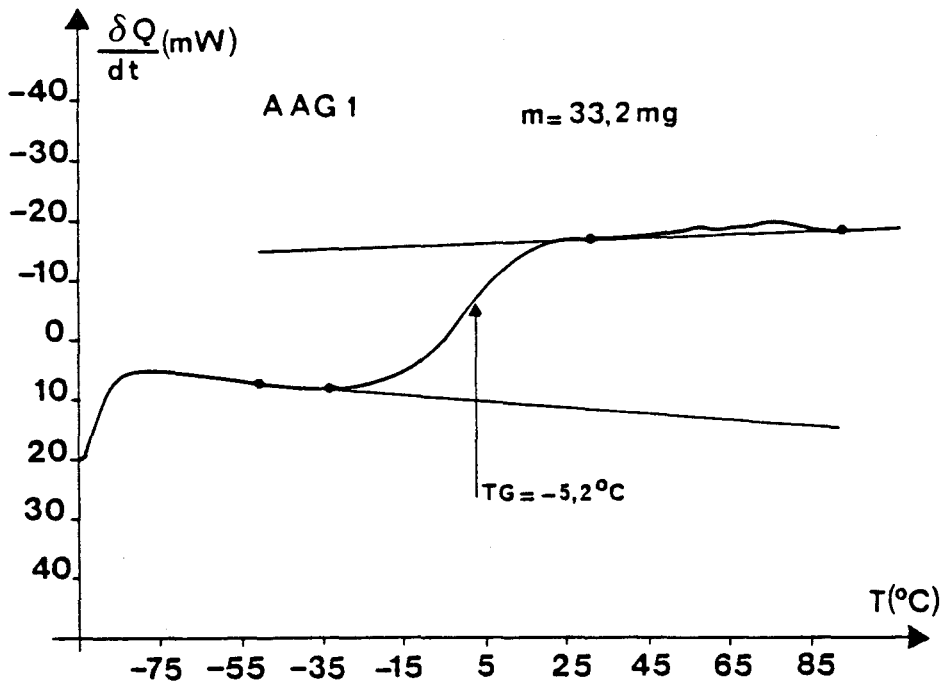
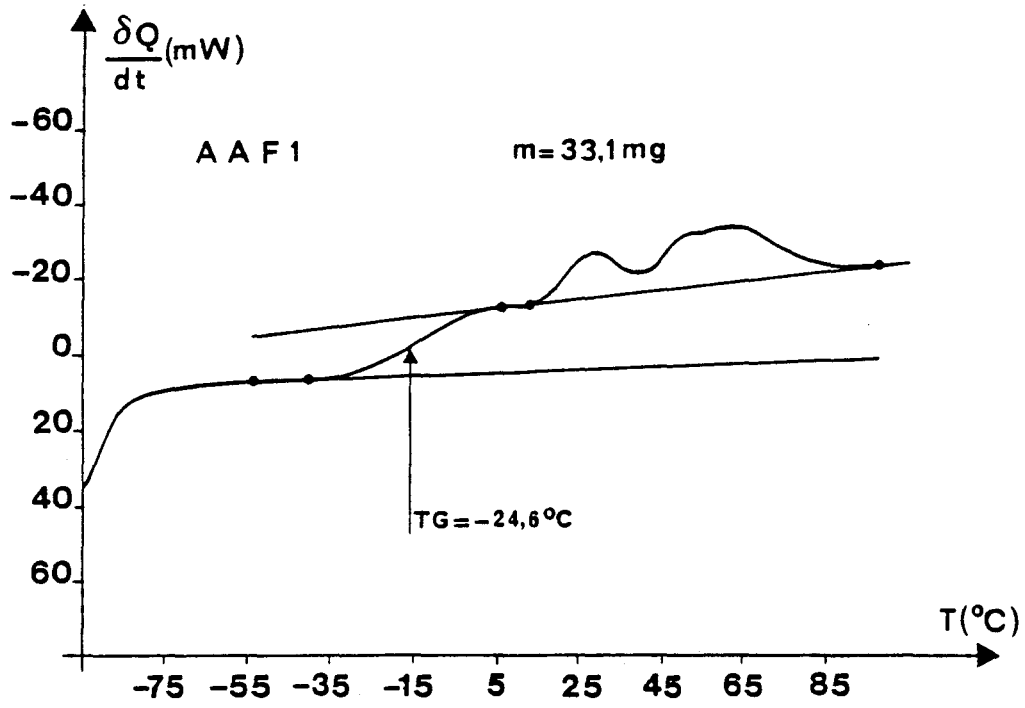


Figure IV - 6.c Thermogrammes d'analyse thermique différentielle obtenus pour les bitumes Américains AAF1 et AAG1 à l'aide de l'analyseur thermique TA 2000 B Mettler au L.T.M (Lyon).

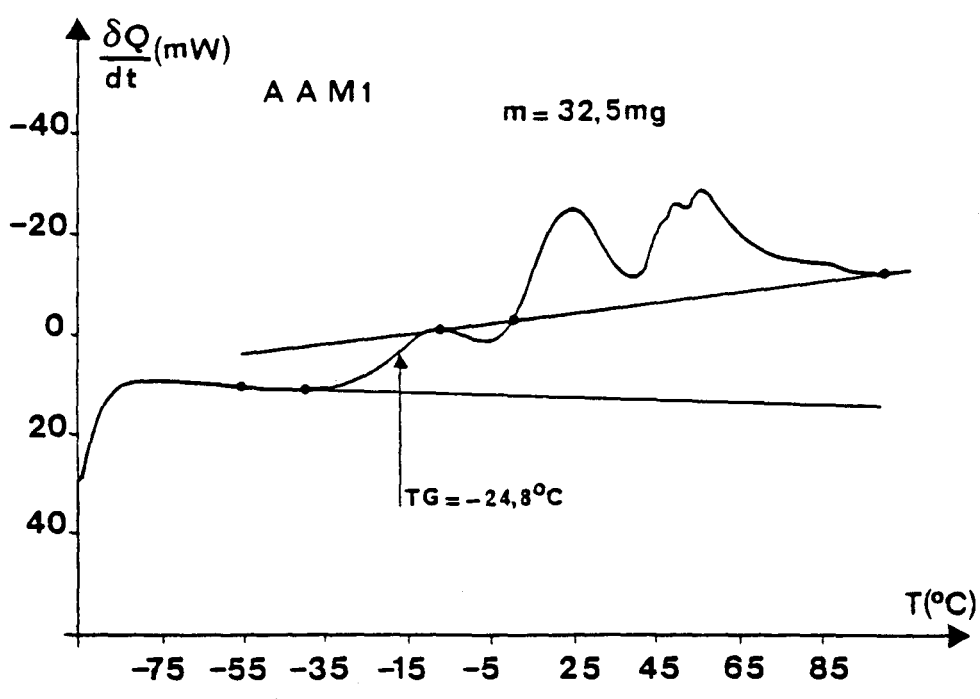
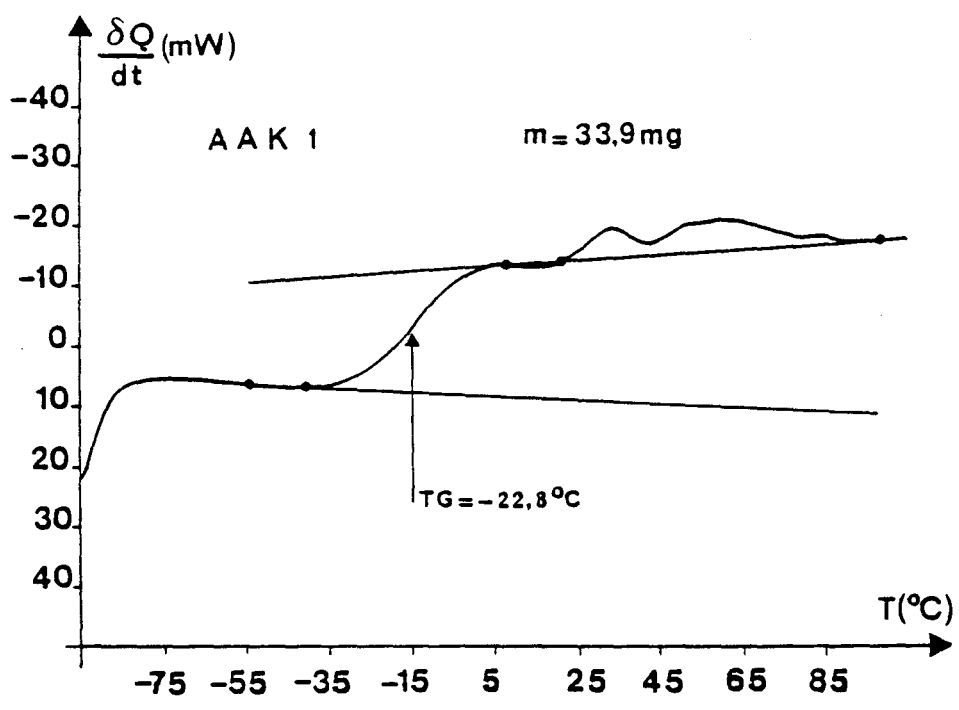


Figure IV - 6.d Thermogrammes d'analyse thermique différentielle obtenus pour les bitumes Américains AAK1 et AAM1 à l'aide de l'analyseur thermique TA 2000 B Mettler au L.T.M (Lyon).

| NOM | Tg °C | FC % |
|------|----------|---------|
| AAA1 | - 24,8 | 0,5 |
| AAB1 | - 27,3 | 4,6 |
| AAC1 | - 25,7 | 4,9 |
| AAD1 | - 28,8 | 1,6 |
| AAF1 | - 24,6 | 3,6 |
| AAG1 | - 5,2 | 0,2 |
| AAK1 | - 22,8 | 1,2 |
| AAM1 | - 24,8 | 5,2 |

Tableau IV - 8 : Températures de transition vitreuse et fractions cristallisées (F.C) pour les huit bitumes du S.H.R.P déterminées à partir d'analyse thermique différentielle sur TA2000B Mettler au LTM (Lyon).

chauffage disparaissent, hormis la discontinuité de C_p de la transition vitreuse qui est observable dans certains cas. Il faut noter enfin que les études d'A.T.D mettent en évidence un effet de température de stockage après environ 24 heures sur la forme des thermogrammes ; alors que deux massifs sont observés après stockage à 25°C (Figure IV - 6), trois massifs apparaissent après stockage à -30°C. Cet effet n'a pas été mis en évidence par A.E.D.

b - Interprétation

Des études antérieures menées par Claudy et Coll sur d'autres séries de bitumes ont eu pour but l'interprétation des différents effets thermiques classiquement observés sur ces types de matériaux [14] ; cette interprétation est proposée pour les bitumes S.H.R.P.

La discontinuité de C_p qui apparaît à basse température, correspond à la transition vitreuse de la matrice hydrocarbonée et est corrélée au point de fragilité de FRAASS [15, 16].

Le double massif endothermique est attribué à la présence de fraction cristallisable (FC) de dérivés saturés. La fraction cristallisable correspond à tous les constituants qui précipitent ou cristallisent par simple refroidissement de l'échantillon ; les paraffines sont des éléments de cette fraction. Cette interprétation est corroborée par des observations en thermomicroscopie. Consistant dans une combinaison de microscopie à contraste de phase et en lumière polarisée, cette méthode permet de caractériser avec beaucoup de finesse les objets cristallisés insérés dans une matrice amorphe [16]. Ainsi les deux massifs endothermiques qui apparaissent entre -5°C et +90°C correspondent à la dissolution des fractions qui ont cristallisées durant le refroidissement. Utilisant les thermogrammes d'A.T.D, une méthode quantitative a été développée pour déterminer les fractions cristallisées [13] ; elle conduit au tracé de la fraction cristallisée (exprimée en pourcentage de la masse totale) en fonction de la température le long du double massif endothermique. Pour la série de bitumes américains, les courbes sont reportées en annexe 1 ; les valeurs numériques maximales des fractions cristallisées sont reportées dans le Tableau IV - 8.

4 - Analyses thermobarométriques

a - Thermobarogrammes de caractérisation

Une première série de thermobarogrammes a été réalisée dans le but de caractériser thermodynamiquement sous pression les huit bitumes du S.H.R.P. Les enregistrements sont obtenus à l'aide du métabolémètre, appareil déjà utilisé pour l'étude de la première série des bitumes. Les températures d'étude sont comprises entre - 20°C et 90°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées sont respectivement + 1°C/mn et - 1°C/mn. Un laps de temps de 12 heures minimum est imposé entre expériences successives (chauffage et refroidissement) pour permettre la relaxation du matériau. Le volume utile de l'échantillon est de 20 mm³ environ.

Des exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage sont présentés Figures IV - 7 à 14 pour les huit bitumes respectivement. Quelque soit le bitume, les courbes de variation de la pression en fonction de la température présentent des parties rectilignes pour lesquelles aucune variation du rapport $\frac{\alpha}{\chi}$ n'est observable et des "accidents" dus à des changements de comportement thermophysique des bitumes sous pression. De même que pour la série des bitumes français, plusieurs changements de pentes sont détectables pour un bitume donné qui permettent de déterminer des zones de stabilité (constance du rapport $\frac{\alpha}{\chi}$) qui sont repérées par un chiffre romain.

De façon générale, les changements de pente qui apparaissent à basse température sont progressifs, mais leur étalement en température est souvent nettement moins marqué que pour la série de bitumes français. Contrairement à ce qui avait été obtenu pour ces bitumes, certains changements de pentes qui apparaissent pour les bitumes du S.H.R.P, sur la plage + 20°C, + 80°C sont étalés en températures. Effectués dans les mêmes conditions opératoires, les enregistrements sont reproductibles. Les ruptures de pente peuvent correspondre à des augmentations ou diminutions du rapport $\frac{\alpha}{\chi}$.

Des réseaux de thermobarogrammes ont été tracés à partir de remplissages de la cellule différents (changements des conditions initiales).

Dans un domaine donné de pression et de température, les changements de pentes évoluent toujours dans le même sens. De même sur des domaines définis de Pression et Température, les valeurs du rapport $\frac{\alpha}{\chi}$ restent quasiment

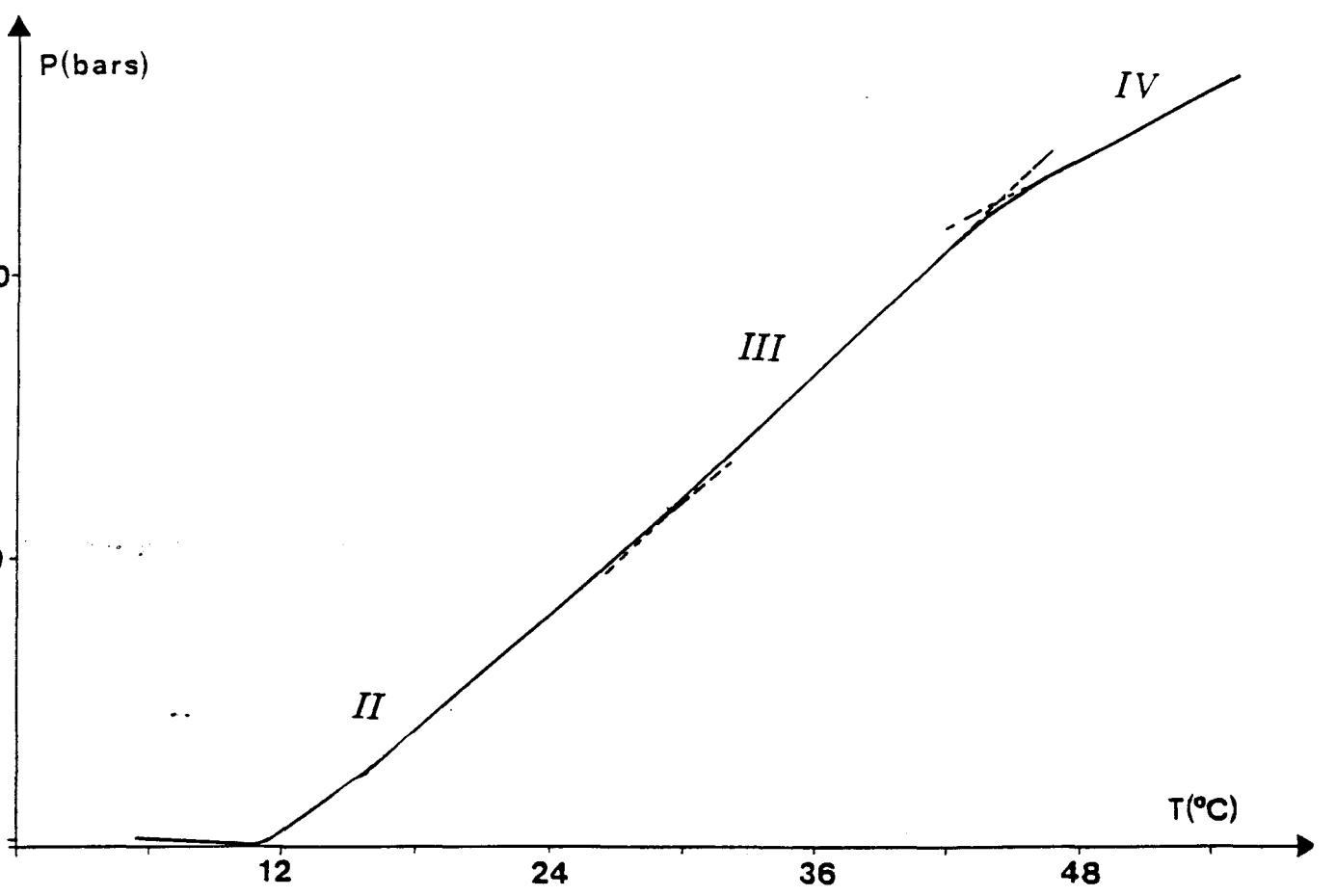
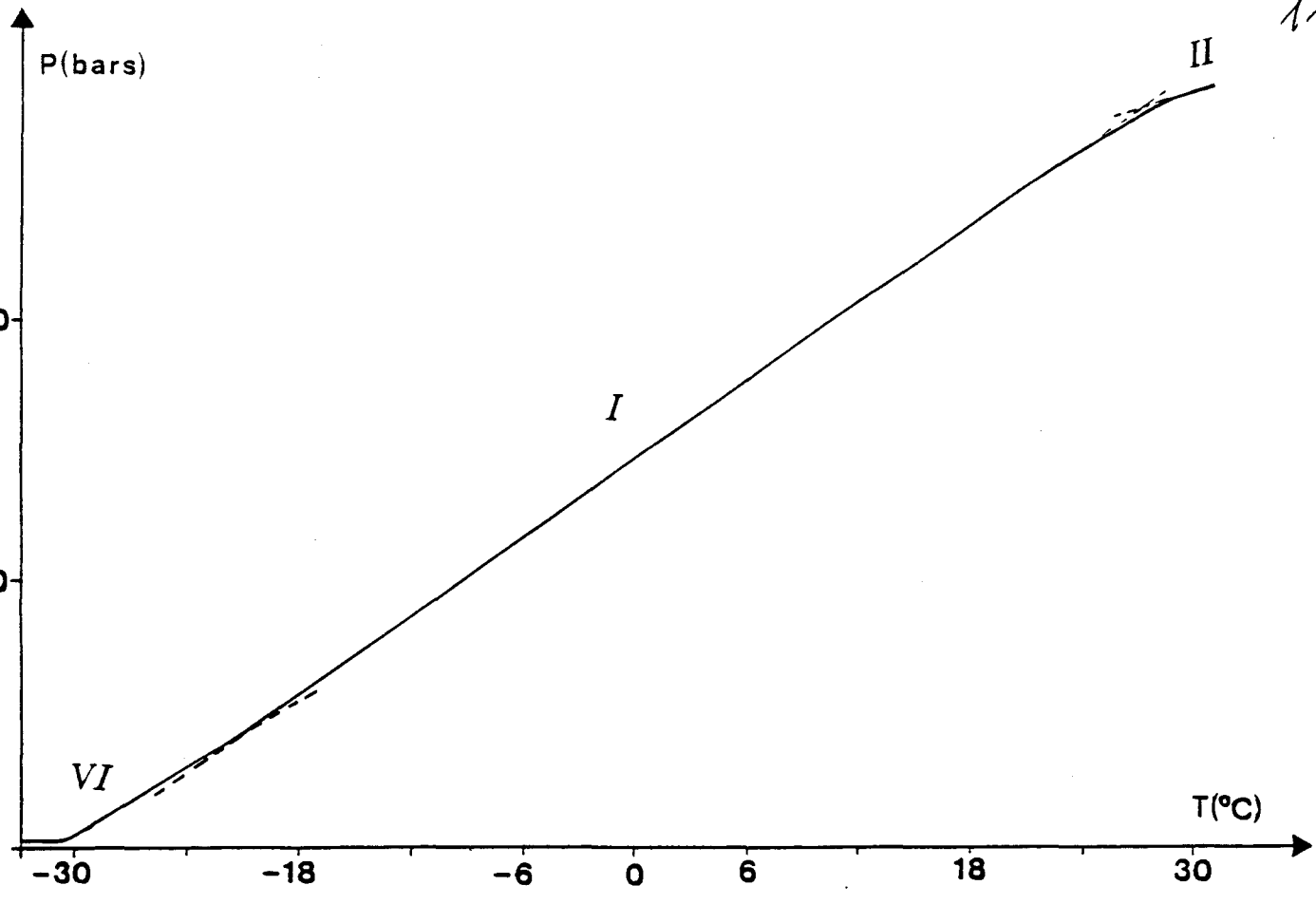


Figure IV - 7 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAA1 à vitesse de chauffage 1°C/mn pour deux remplissages différents de la Cellule.

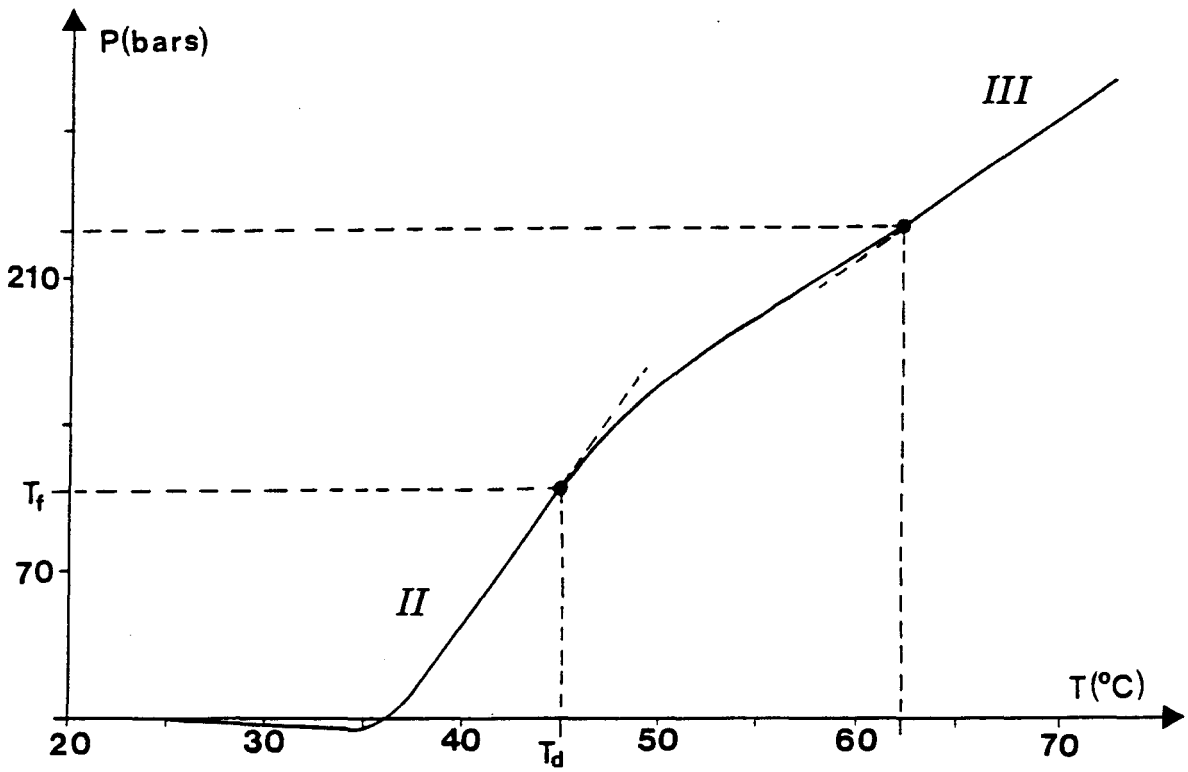
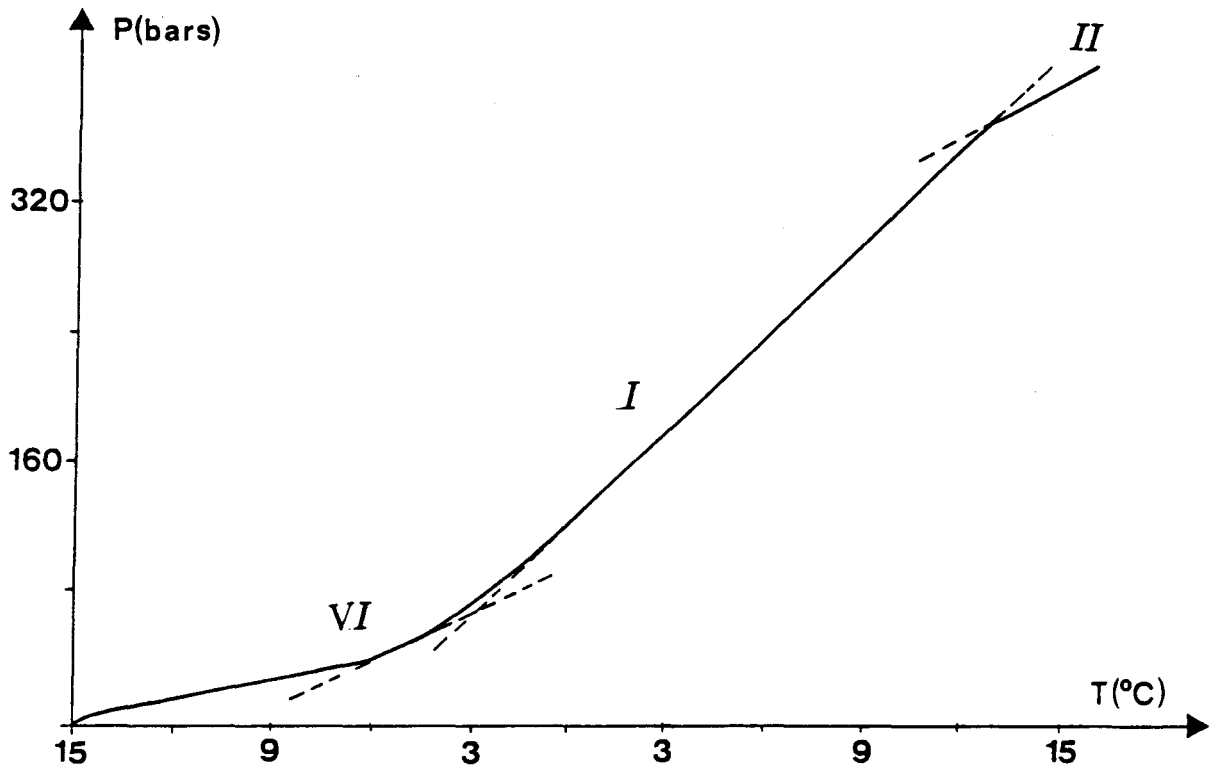


Figure IV - 9 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAC1 à vitesse de chauffage $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ pour deux remplissages différents de la Cellule.

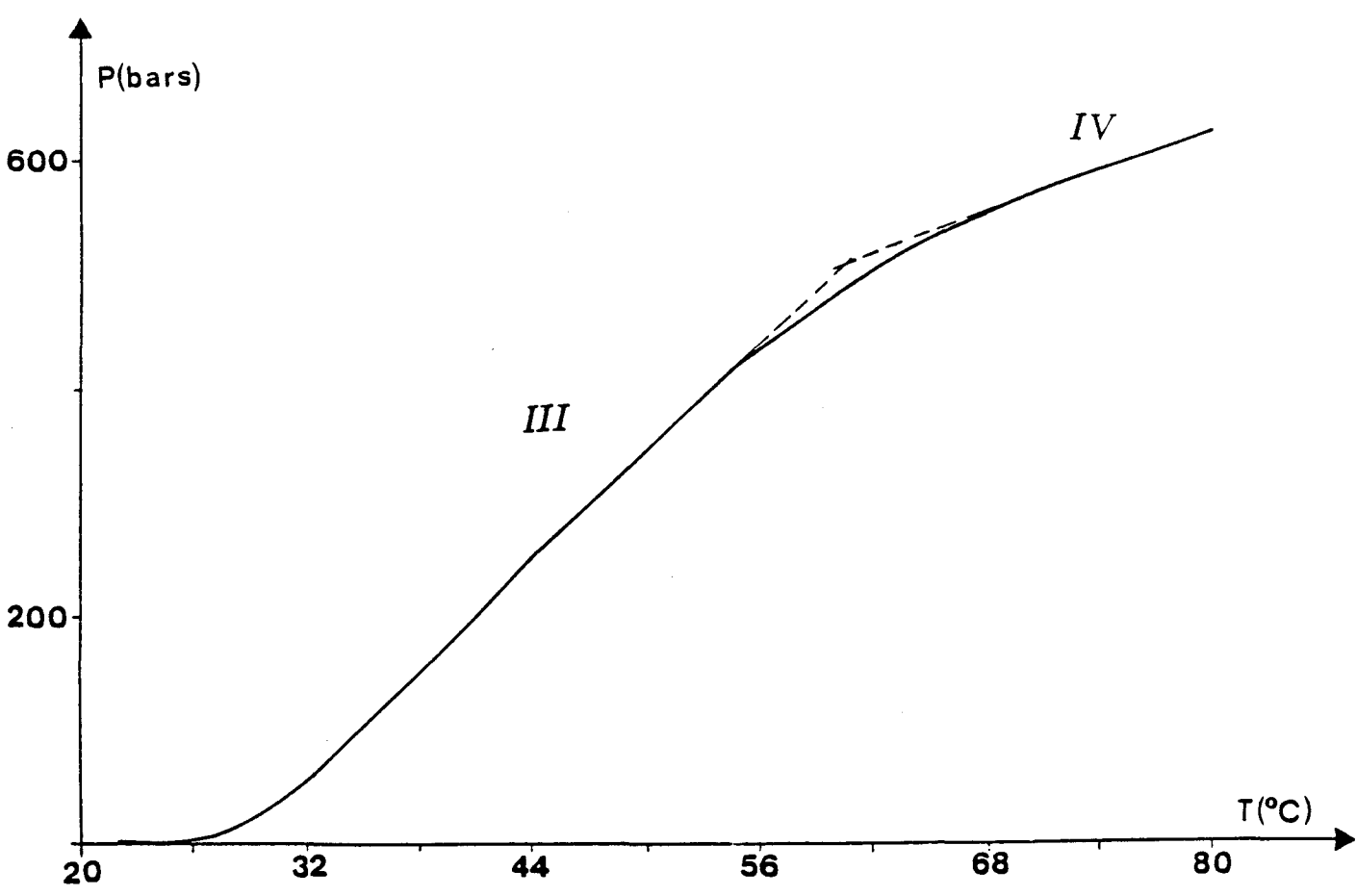
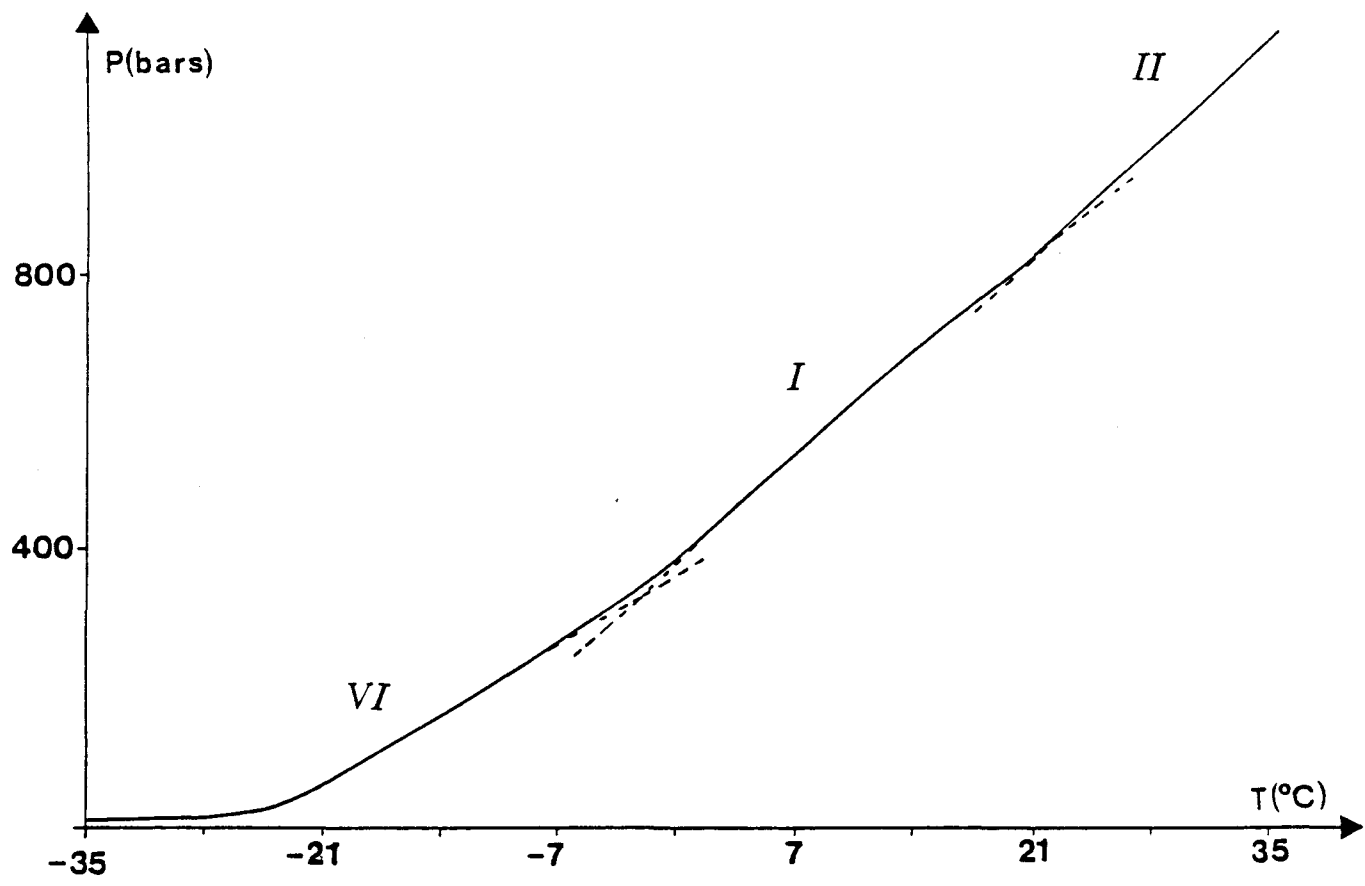


Figure IV - 8 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAB1 à vitesse de chauffage $1^{\circ}C/mn$ pour deux remplissages différents de la Cellule.

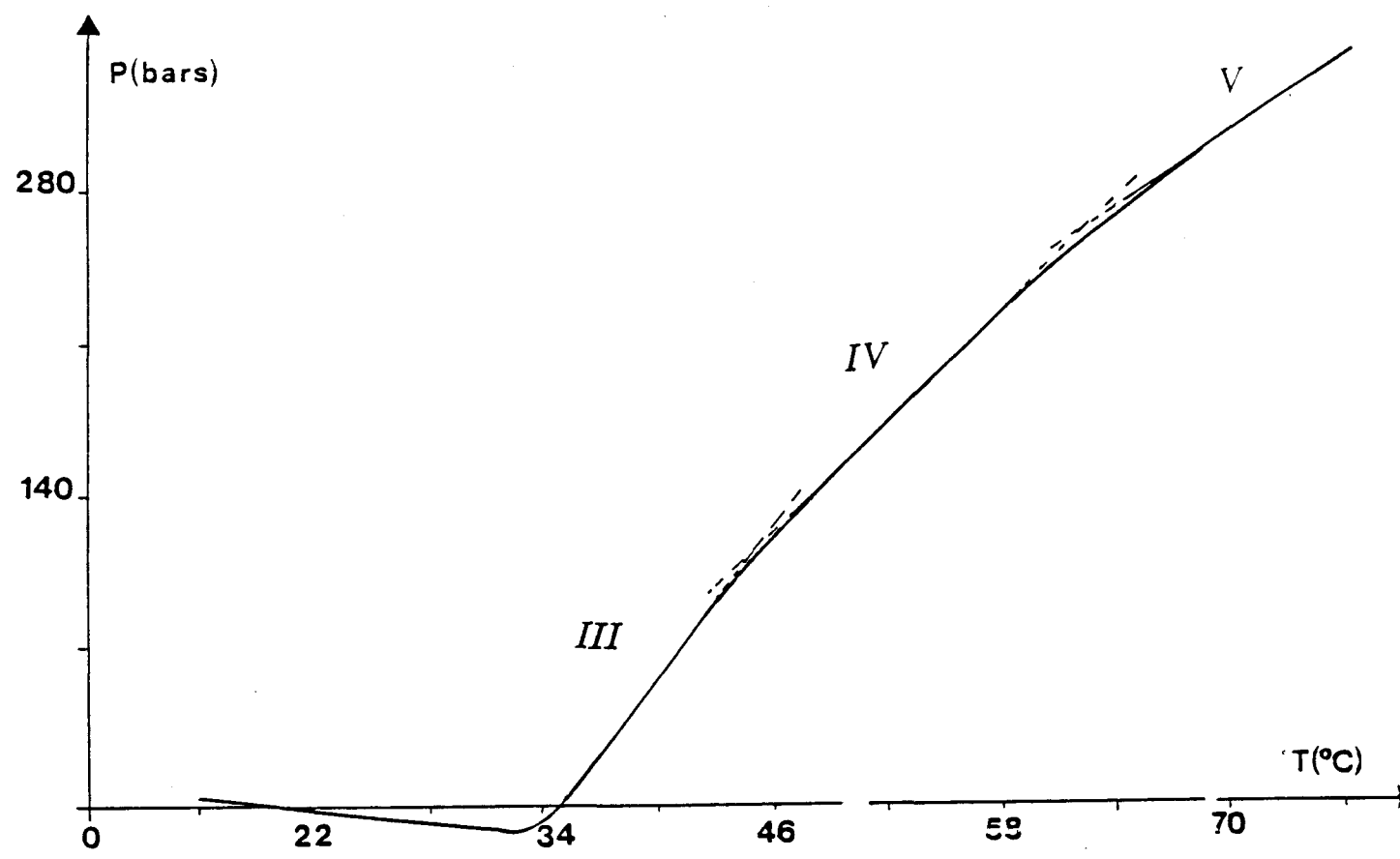
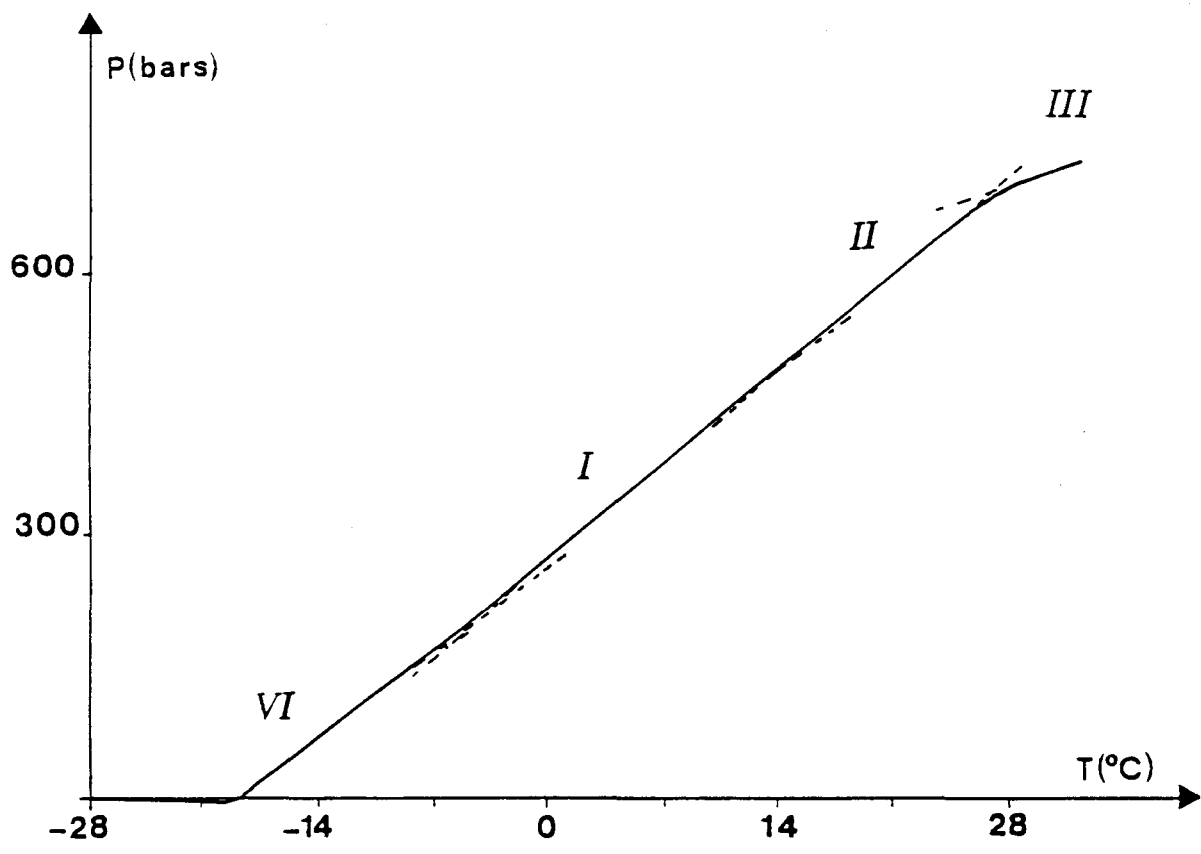


Figure IV - 10. Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAD1 à vitesse de chauffage 1°C/mn pour deux remplissages différents de la Cellule.

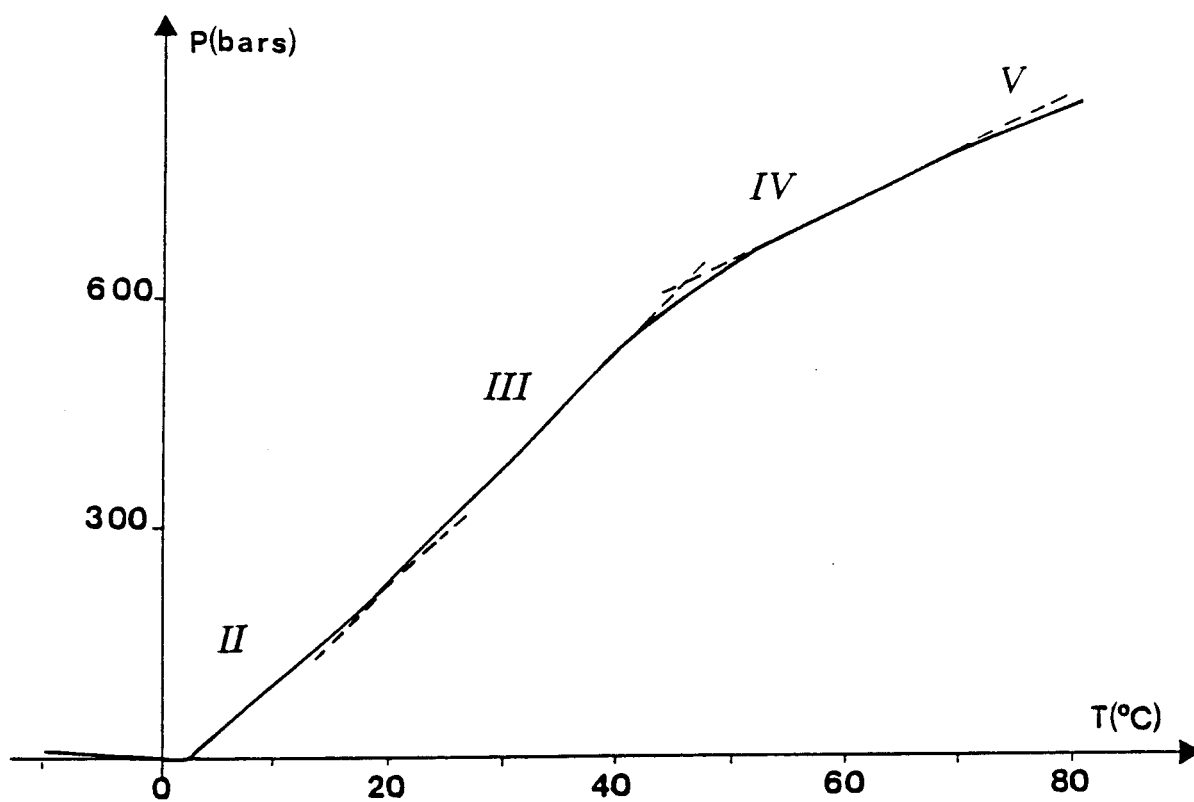
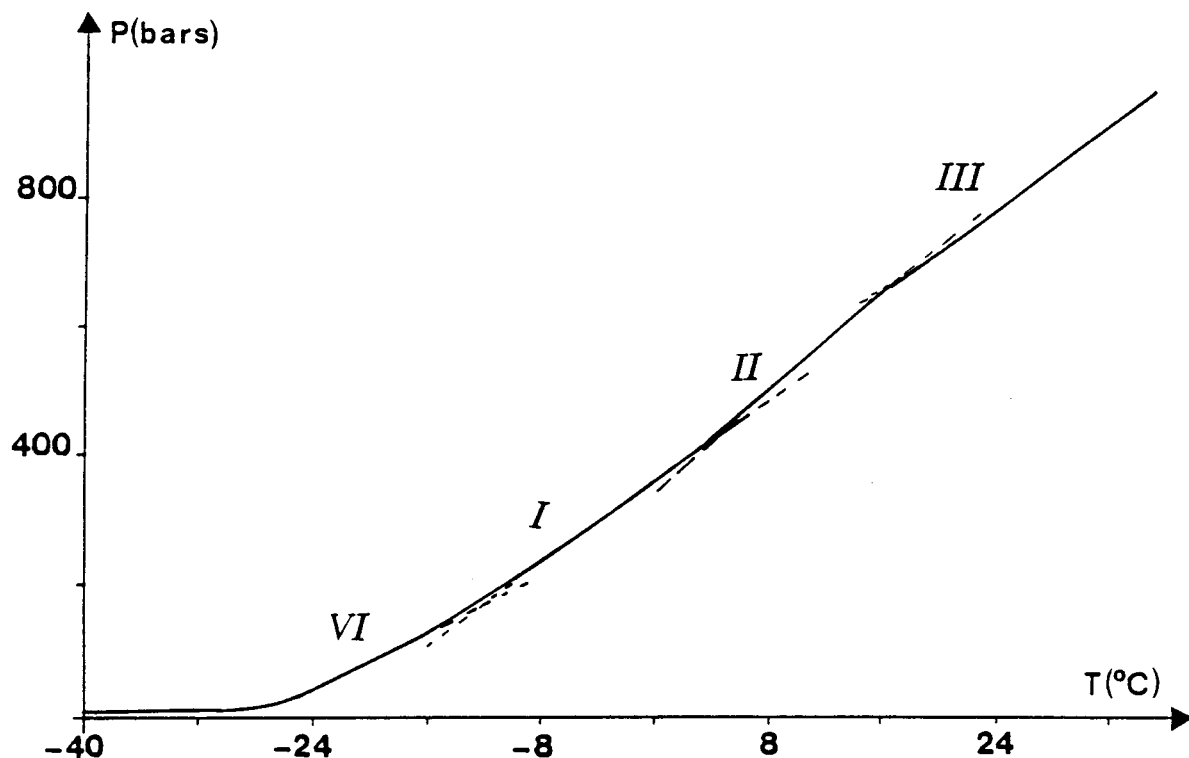


Figure IV - 11 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAF1 à vitesse de chauffage $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ pour deux remplissages différents de la Cellule.

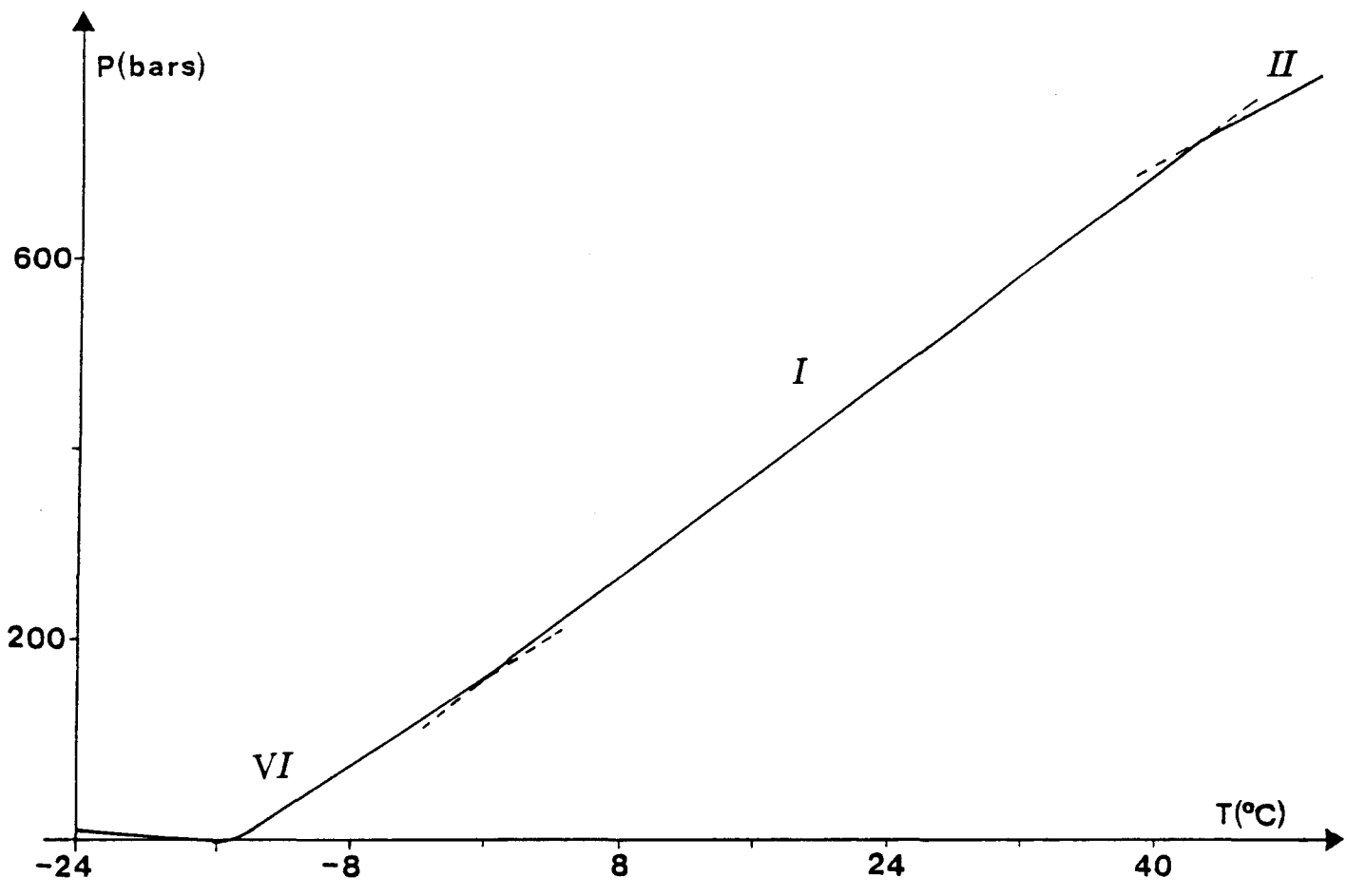


Figure IV - 12 Exemple de thermobarogramme obtenus au chauffage pour le bitume AAG1 à vitesse de chauffage 1°C/mn.

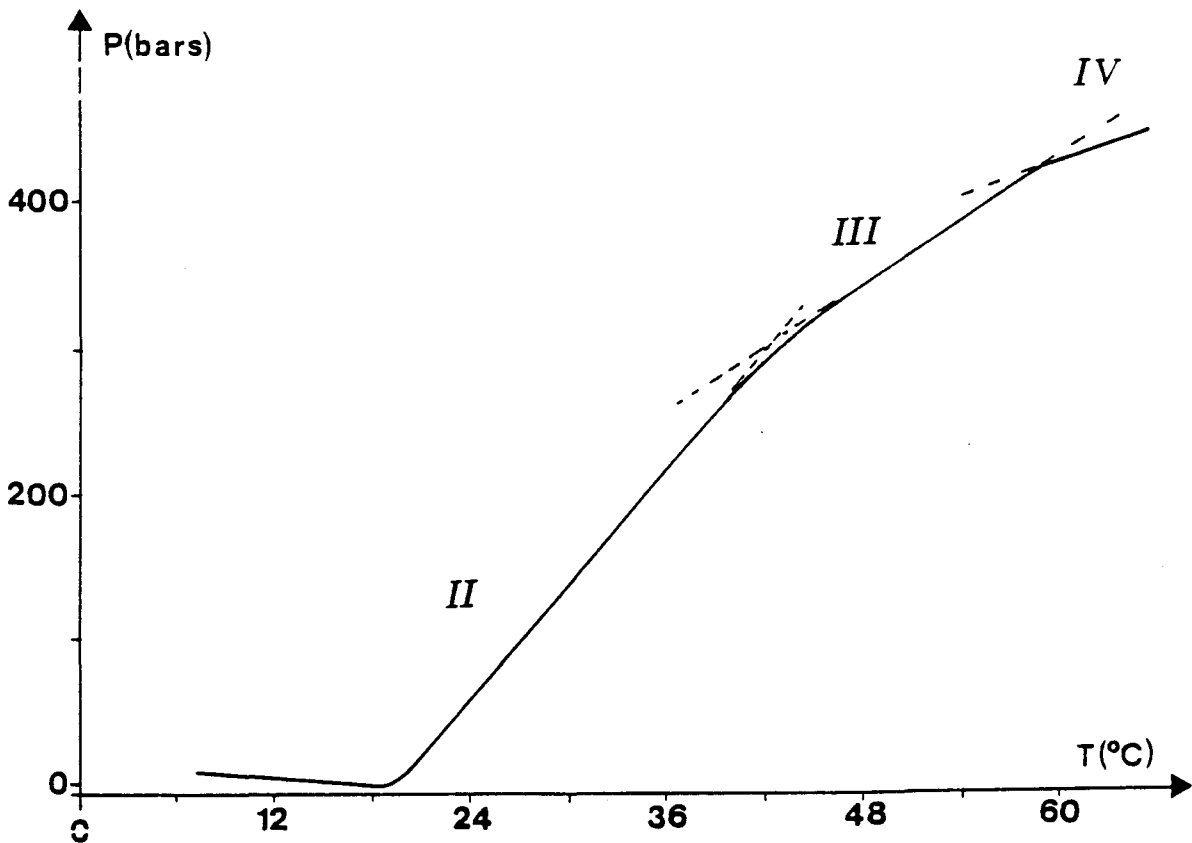
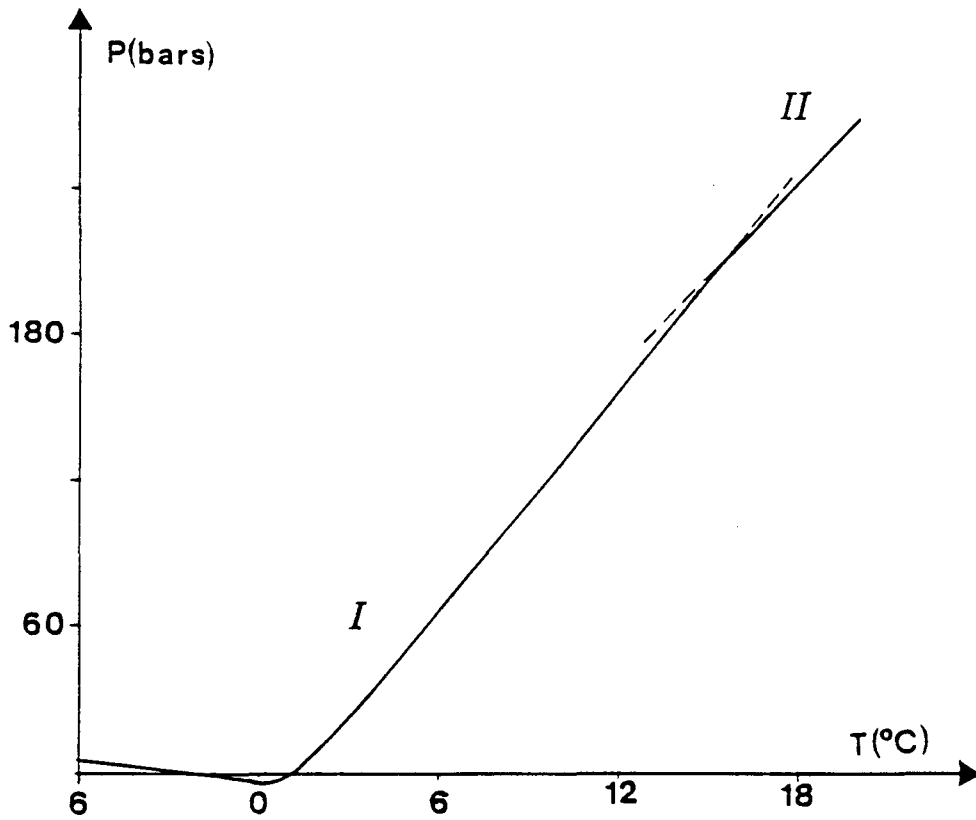


Figure IV - 13 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAK1 à vitesse de chauffage $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ pour deux remplissages différents de la Cellule.

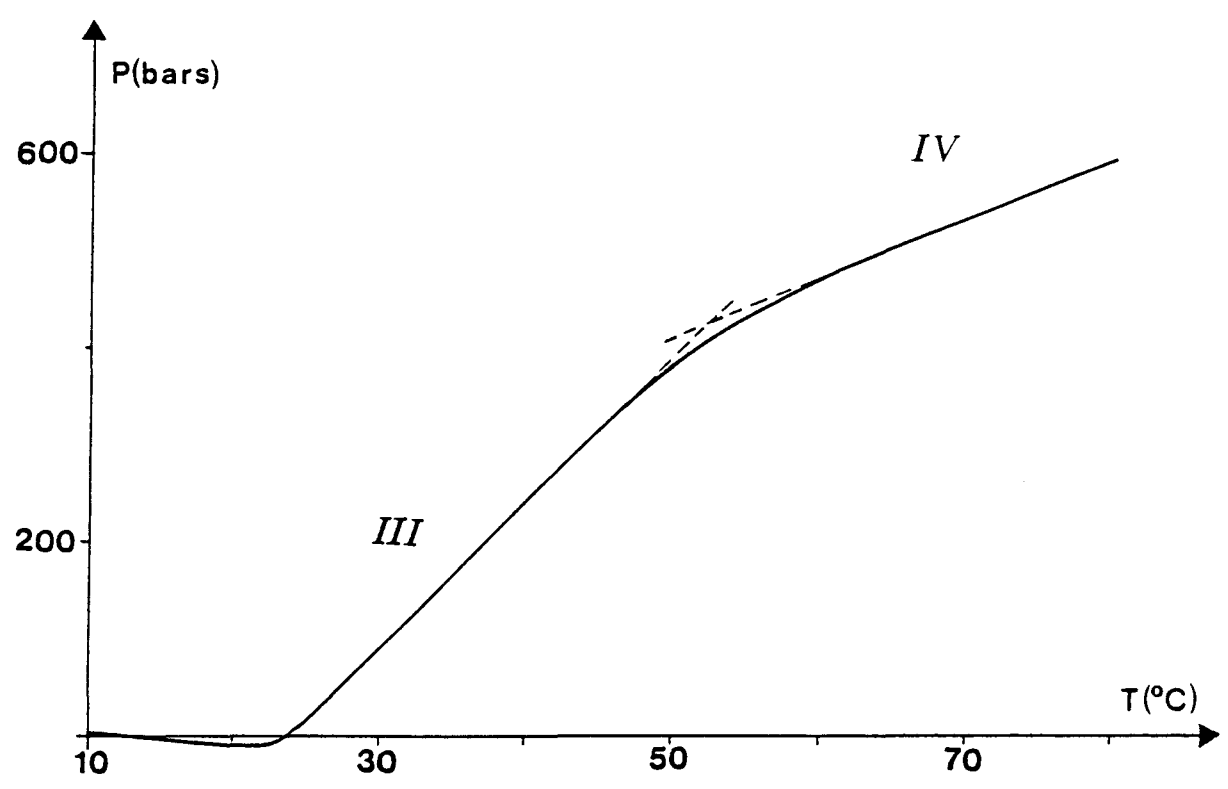
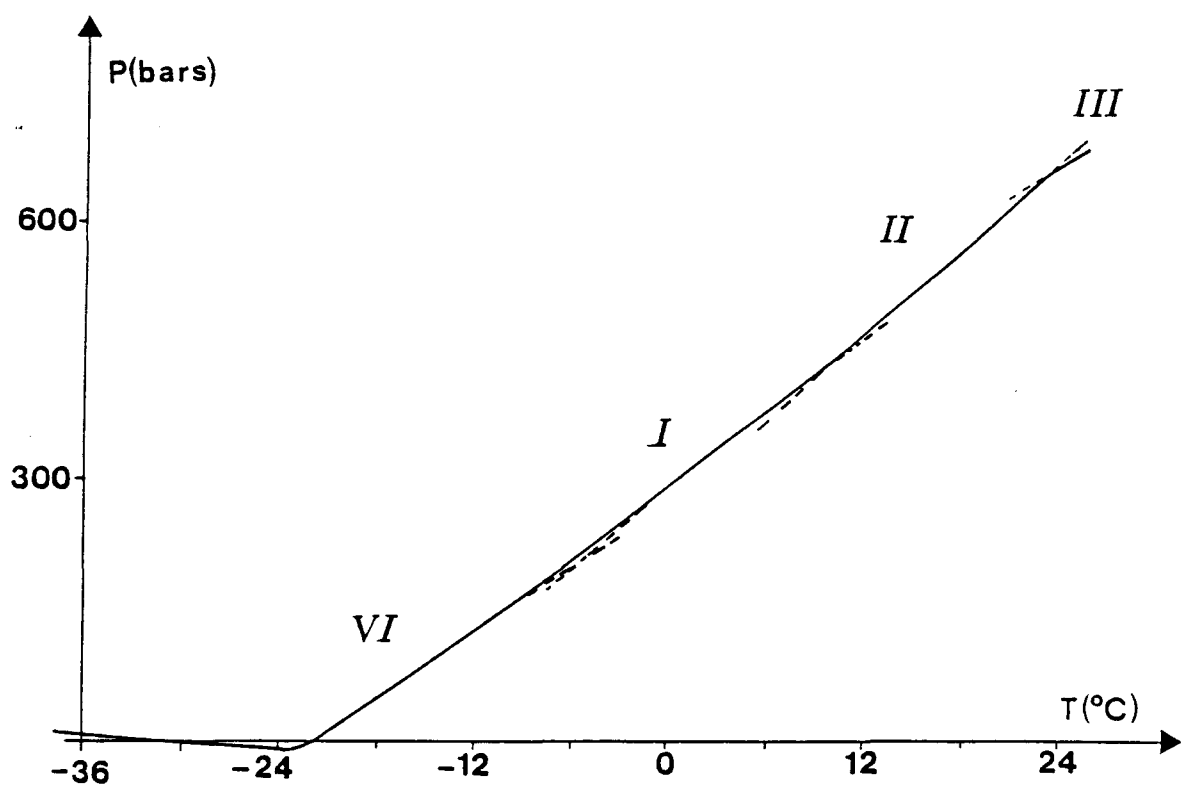


Figure IV - 14 Exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage pour le bitume AAM1 à vitesse de chauffage 1°C/mn.

constantes. Ainsi des domaines de stabilité en pression et en température (constance du rapport $\frac{\alpha}{\chi}$) sont aussi mis en évidence pour les bitumes du S.H.R.P.

b - Diagrammes de stabilité

A partir des températures auxquelles s'effectuent ces changements de pentes, des diagrammes "d'état" Pression-Température (P-T) ont été établis pour les huit bitumes du S.H.R.P.

Ils sont reproduits Figure IV - 15 a et b.

La transformation qui apparaît à basses températures semble être de type vitreux (changement progressif de la pente du thermobarogramme comme pour la série du bitume français) ; l'état stable aux températures les plus basses est dans ce cas une phase gelée notée VI (comme précédemment).

Ces diagrammes de phases P-T montrent que le nombre de domaines de phases stable n'est pas le même pour tous les bitumes : 3 domaines ont été observés pour AAG1, 4 domaines ont été déterminés pour AAK1, 5 domaines ont été mis en évidence pour les bitumes AAA1, AAB1, AAF1 et AAM1 alors qu'il en est apparu 6 pour AAD1.

Pour les bitumes AAA1 et AAB1 la pente de la ligne de séparation des domaines IV et I est négative entraînant une augmentation des domaines de stabilité en température sous l'effet de la pression. Par opposition la valeur négative de la pente de la ligne III - IV pour AAA1 conduit à l'existence d'une diminution de la plage de stabilité en température sous l'effet de la pression et donnant naissance à un domaine de stabilité "lie" par la pression, par comparaison aux phases liées par la pression dans les diagrammes de phases Pression-Température [17]. Pour le composé AAC1, l'établissement d'un diagramme P-T s'est avéré délicat et difficile ; cependant deux lignes de séparation de domaines ont pu être mises en évidence de façon certaine VI, I et II ; la partie haute températures du diagramme de phase n'a pas été tracée faute de données en nombre suffisant pour les couples P-T correspondant aux changements de pentes des thermobarogrammes. En plus une transformation étalée en température suivant une courbe a été mise en évidence, les lieux de début et fin de cette transformation sont reportés en pointillé dans le domaine P-T, la zone de cette transformation s'élargit avec la pression. Ce comportement, du bitume AAC1, est analogue à celui rencontré dans certains mélanges [18]. Les valeurs moyennes des rapports $\frac{\alpha}{\chi}$ pour les domaines I à VI, les pentes $\frac{dP}{dT}$ des

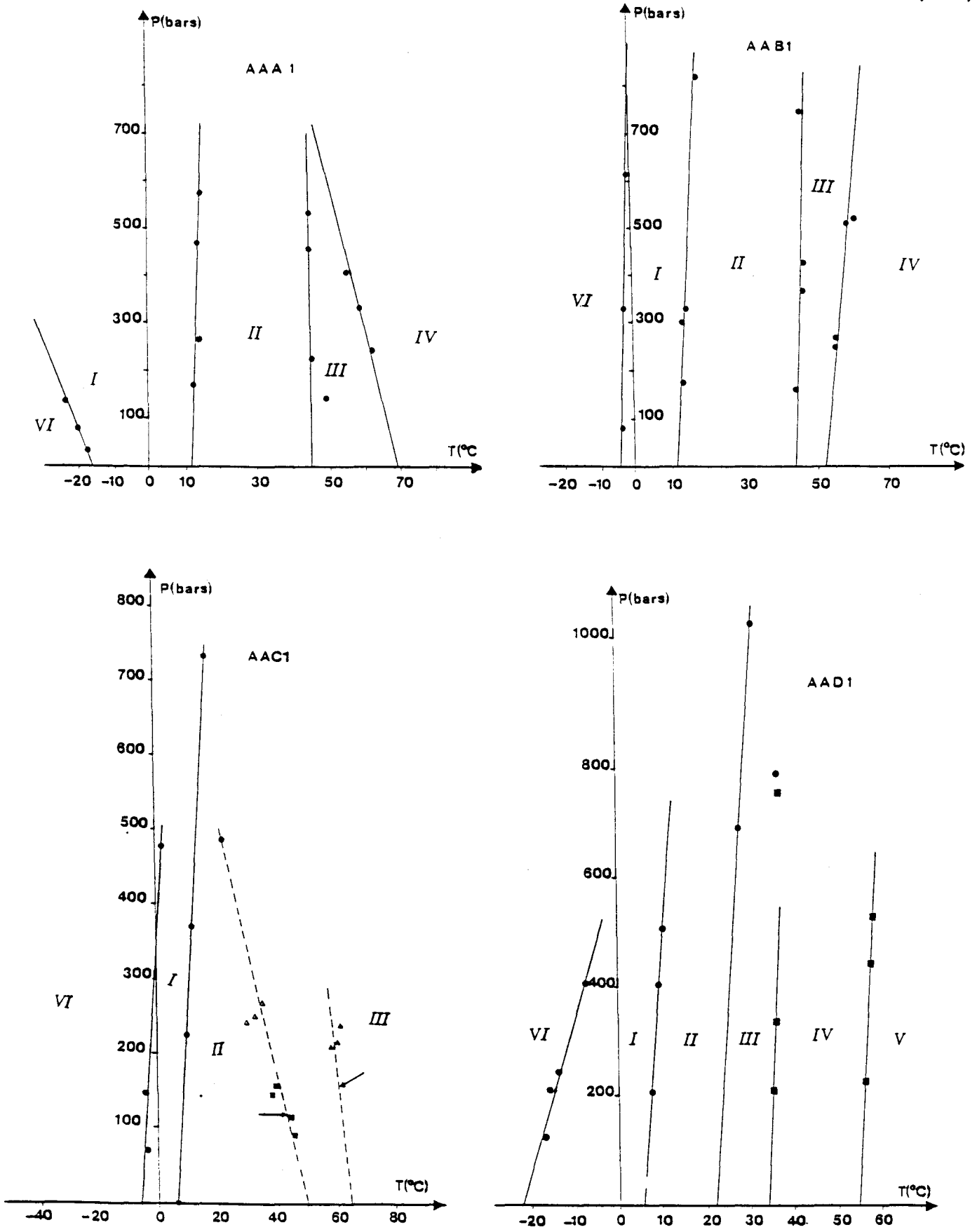


Figure IV - 15.a Diagrammes "d'état" pression-température obtenus pour les bitumes américains AAA1, AAB1, AAC1 et AAD1 montrant les domaines de stabilité des composés.

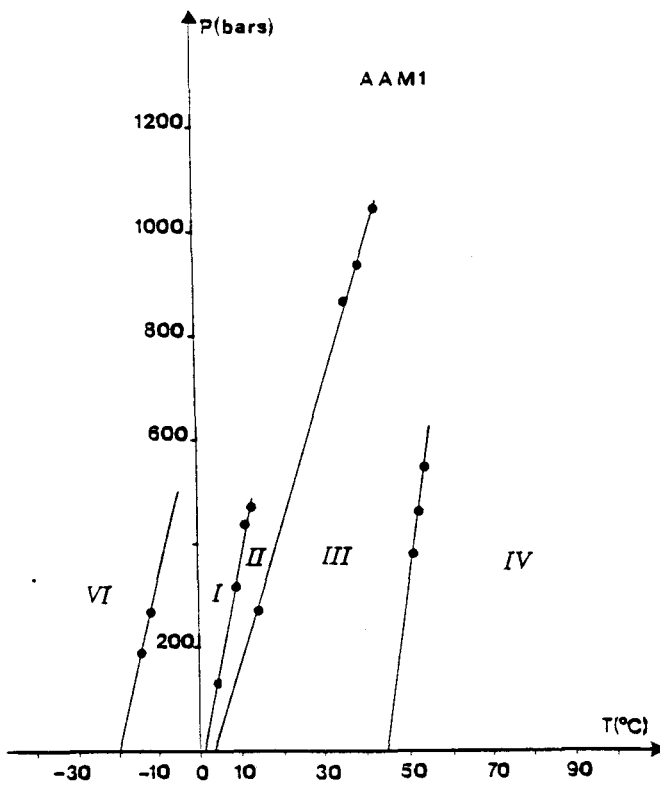
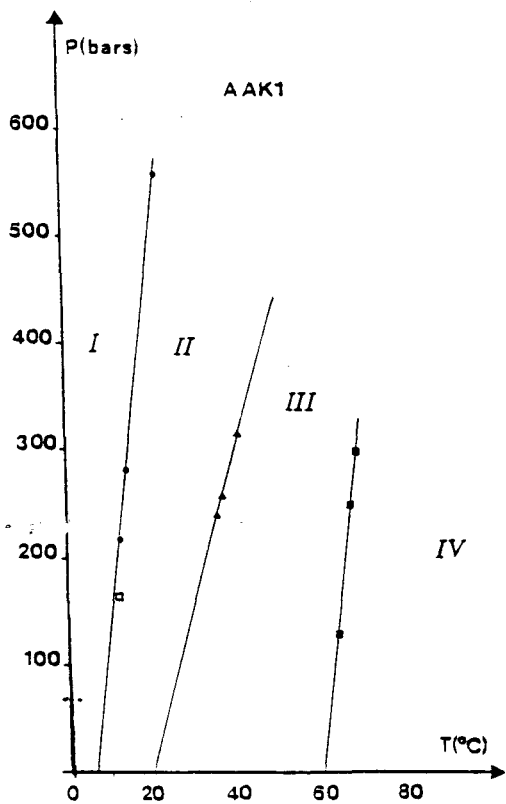
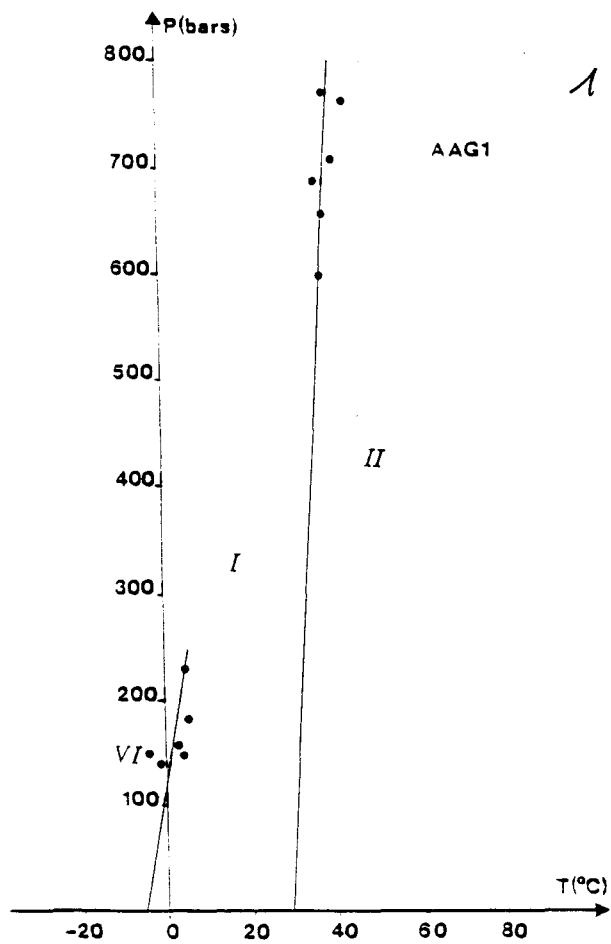
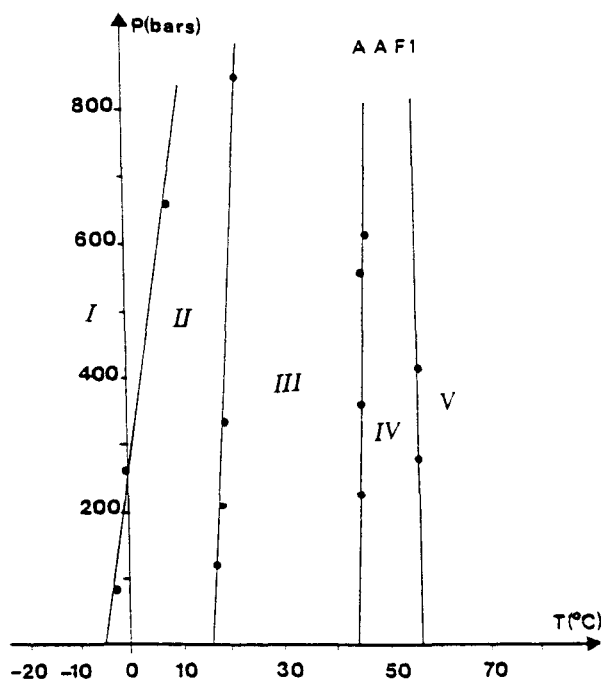


Figure IV - 15.b Diagrammes "d'état" pression-température obtenus pour les bitumes américains AAF1, AAG1, AAK1 et AAM1 montrant les domaines de stabilité des composés.

lignes de séparation des données, et les températures sous pression atmosphérique (obtenues par extrapolation) des séparations de domaines sont reportées dans le Tableau IV - 9.

Les valeurs des rapports $\frac{\alpha}{\chi}$ ne sont pas identiques d'un bitume à l'autre ; de plus ces rapports pour les domaines IV et V sont faibles par comparaison aux autres valeurs obtenues pour tous les bitumes.

Enfin, il apparaît que la répétabilité des résultats issus des thermobarogrammes d'une part et l'exploitation sous forme de diagramme P-T d'autre part permet de confirmer la possibilité de caractérisation des bitumes par des pseudo-diagrammes de phase à partir d'étude sous pression d'analyse thermobarométrique.

Les bitumes se distinguent alors par :

- i) Le nombre de domaines.
- ii) Les températures des limites de domaines sous pression atmosphérique.
- iii) Le type de diagramme de stabilité Pression-Température (domaines liés induits ou quelconques).
- iv) Les pentes $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ des diagrammes de stabilité.
- vi) Les rapports $\frac{\alpha}{\chi}$ des domaines stables.

c - Cycles thermobarométriques

Une seconde série de thermobarogrammes a été réalisée dans le but d'étudier le comportement thermodynamique des 8 bitumes du S.H.R.P au cours de cycles thermiques (traitement se rapprochant des cycles thermiques jours-nuits). Pour chaque cycle les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $+ 1^{\circ}\text{Cmn}^{-1}$ et $- 1^{\circ}\text{Cmn}^{-1}$ respectivement. Des exemples de thermobarogrammes cycliques sont présentés Figure IV - 16.

Pour le bitume AAG1, la courbe obtenue au refroidissement se superpose parfaitement (aux incertitudes expérimentales près) sur celle obtenue lors du chauffage. Ce comportement est reproductible : pour AAG1 deux cycles ont été réalisés successivement, le même comportement est toujours obtenu quelque soit le laps de temps imposé entre deux cycles.

Pour les autres bitumes, l'allure des thermobarogrammes montre que les comportements obtenus au chauffage et au refroidissement sont différents. La courbe de refroidissement est toujours située au dessous de celle obtenue au

| Bitumes | Caractéristique Thermodynamique | VI | I | II | III | IV | V |
|---------|-----------------------------------------------------|--------|--------|-----------|------|------|-----|
| AAA1 | T | . -19 | . 12 | . 44 | . 69 | . | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | 11 | 14,2 | 13,2 | 9 | 6,3 | |
| AAB1 | T | . -5 | . 11 | . 44 | . 52 | . | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | 14,5 | 13,3 | 16,6 | 9,2 | 6,2 | |
| AAC1 | T | . -6 | . 6,5 | . [50-65] | . | . | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | 11 | 19 | 14 | 6 | | |
| AAD1 | T | . -22 | . 6 | . 24 | . 35 | . 55 | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | 9 | 14 | 17 | 12 | 9 | 5,5 |
| AAF1 | T | . | . -5 | . 17 | . 44 | . 56 | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | | 12,6 | 13,6 | 15,6 | 9 | 6,1 |
| AAG1 | T | . -5,5 | . 29,5 | . | . | . | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | 11,5 | 13,5 | 7,4 | | | |
| AAK1 | T | | . 6,5 | . 20 | . 60 | . | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | | 12 | 15 | 9 | 6 | |
| AAM1 | T | . -20 | . 7,5 | . 3,5 | . 45 | . | . |
| | <i>(dP/dT)^{eq}</i> (dP/dT) _V | 12,8 | 14 | 17 | 14 | 6,5 | |

Tableau IV-9 : Température T(°C) extrapolée sous la pression atmosphérique des lignes de séparation de phases, pente $(dP/dT)^{eq}$ (bars °C⁻¹) des lignes de séparation de phases des diagrammes "d'état" (caractère italique) et $(dP/dT)_V$ (bars °C⁻¹) des domaines de stabilité obtenus à partir des thermobarogrammes (caractère droit), un point dénote l'existence d'une phase.

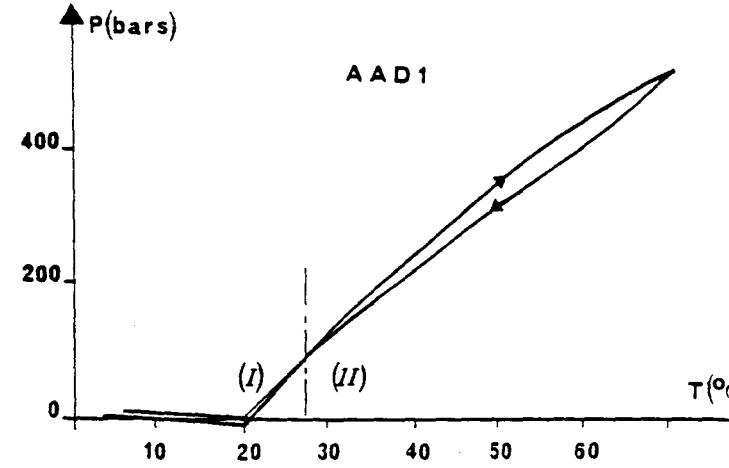
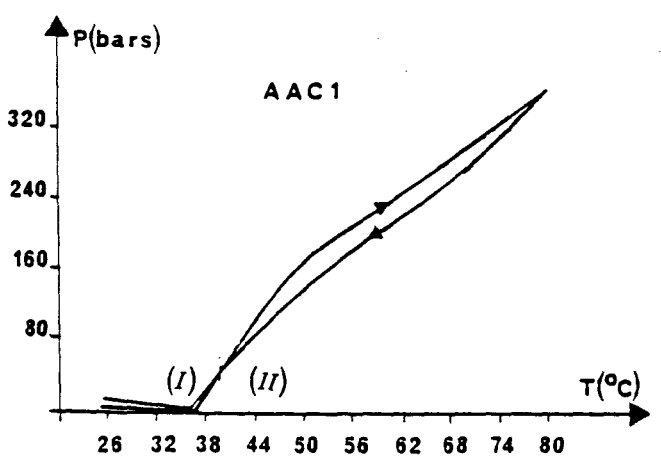
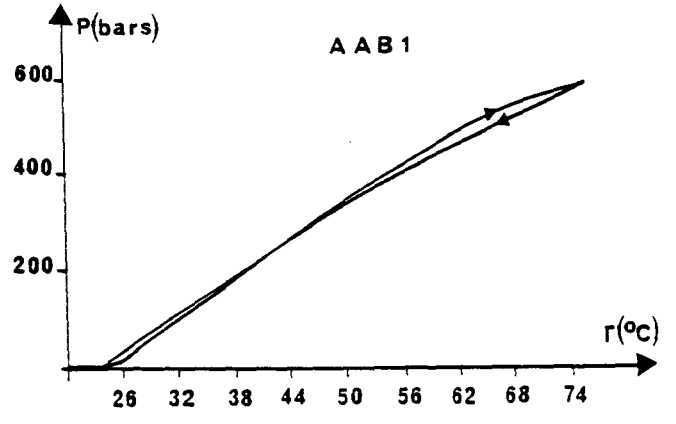
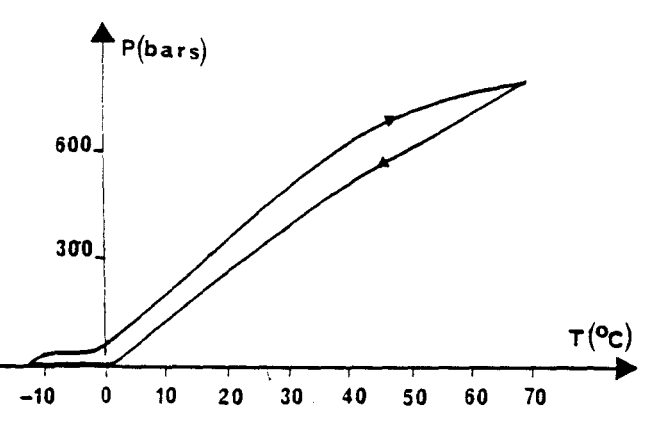


Figure IV - 16.a Thermobarogrammes obtenus pour des cycles de chauffage 1°C/mn et de refroidissement (1°C/mn) pour les bitumes du SHRF AAA1, AAB1, AAC1 et AAD1.

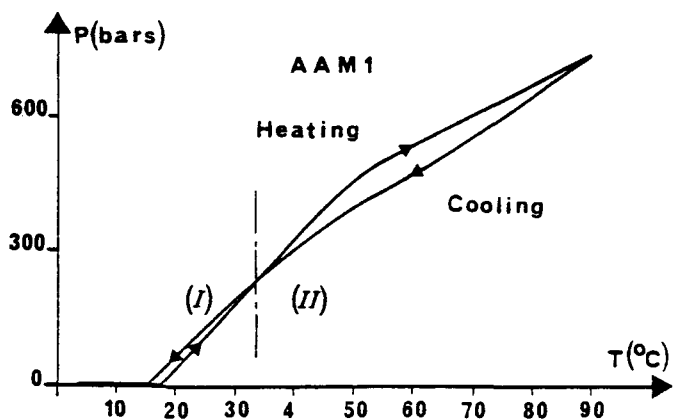
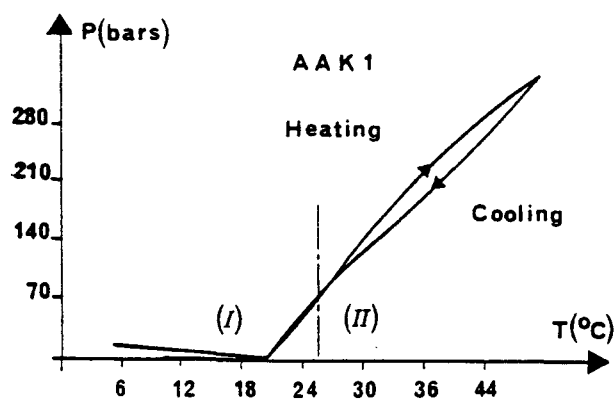
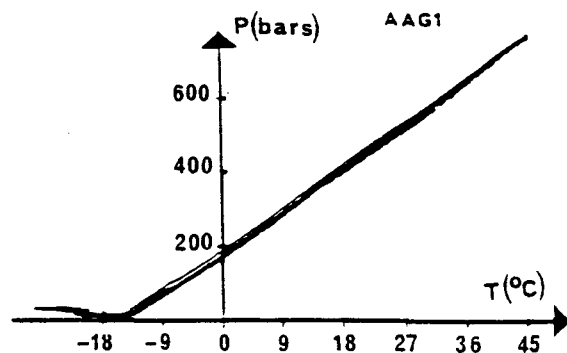
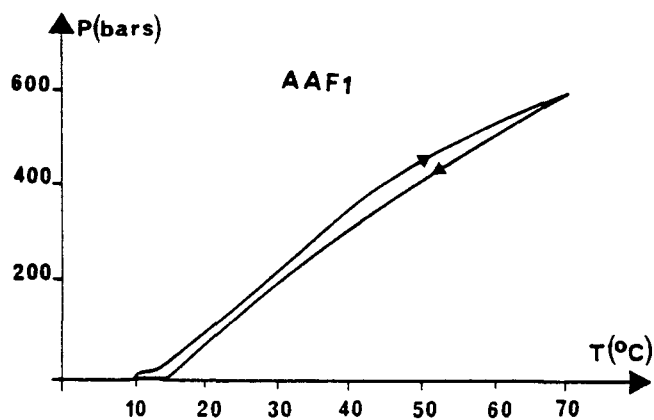


Figure IV - 16.b Thermobarogrammes obtenus pour des cycles de chauffage $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et de refroidissement ($1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) pour les bitumes du SHRP AAF1, AAG1, AAK1 et AAM1.

chauffage ce qui conduit à la mise en évidence d'un phénomène d'hystérésis : en effet pour une température donnée, la pression de l'échantillon obtenue au refroidissement est inférieure à celle obtenue au chauffage. Cela signifie que lors du cycle, il y a eu densification du bitume. Les températures et pressions des changements de pentes caractérisant les limites des domaines de stabilité sont systématiquement abaissées. Les 8 bitumes ont subi au moins deux cycles, afin de connaître leurs influences successive sur l'hystérésis. De façon générale les courbes obtenues pour le premier cycle et celles obtenues pour le deuxième se superposent quelque soit le laps de temps imposé entre deux cycles.

Afin de mieux caractériser l'hystérésis, différents cycles ont été réalisés pour des plages de températures différentes. Ainsi, pour le bitume AAA1, le même échantillon a subi un cycle entre 0°C et 75°C - mettant en évidence plusieurs domaines - et un autre entre 0°C et 45°C ne faisant intervenir qu'un seul domaine : III (Figure IV - 17). L'hystérésis, bien que moins marquée et correspondant à des pentes plus faibles au refroidissement qu'au chauffage, est toujours constaté. Il faut noter aussi que pour les bitumes AAC1, AAD1, AAK1, AAD1, AAF1, les hystérésis sont très marqués à hautes températures tandis qu'ils sont peu marqués pour les basses températures.

Pour tous les bitumes, l'aire du cycle diffère d'un bitume à l'autre, et semble donc une caractéristique du bitume. Cependant cette aire, exprimée en bars.K, ne correspond pas à une grandeur thermodynamique (ou physique) connue, ce qui rend son interprétation difficile. La notion du taux d'hystérésis (τ) a été alors introduite, grandeur sans dimension qui permet de comparer l'importance de ce phénomène pour les différents bitumes.

La grandeur (τ) est définie de la manière suivante :

$$\tau.\% = \frac{A_{\text{cycle}}}{A_{\text{Total}}}$$

avec A_{cycle} : aire du cycle.

A_{Totale} : est l'aire du rectangle dont la diagonale est le segment d'extrémités les deux points extrêmes du cycle.

Les valeurs de τ pour les huit bitumes sont rassemblées dans le Tableau IV-10.

Les analyses thermobarométriques lors de cycles thermiques montrent deux types différents du comportement thermodynamique sous pression vis à vis de la réversibilité : l'un sans hystérésis l'autre avec hystérésis. Le phénomène

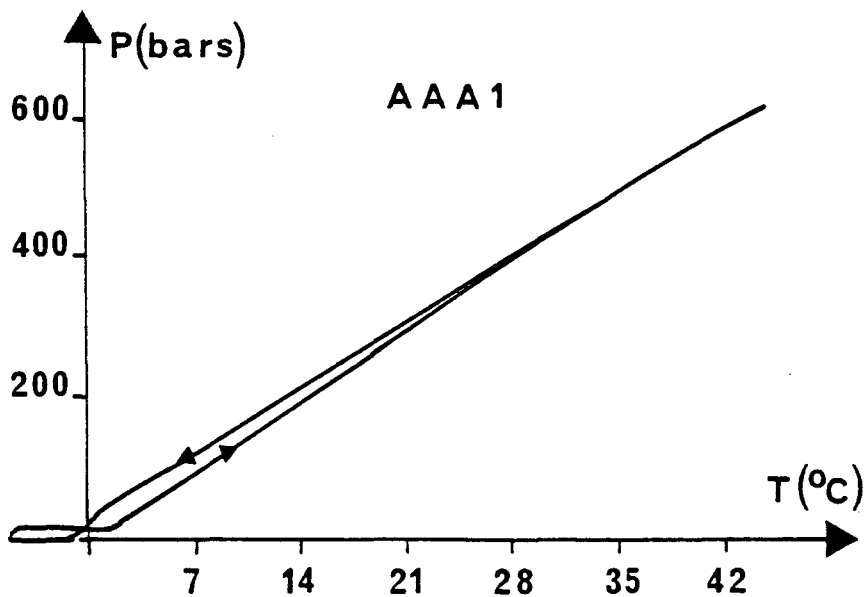
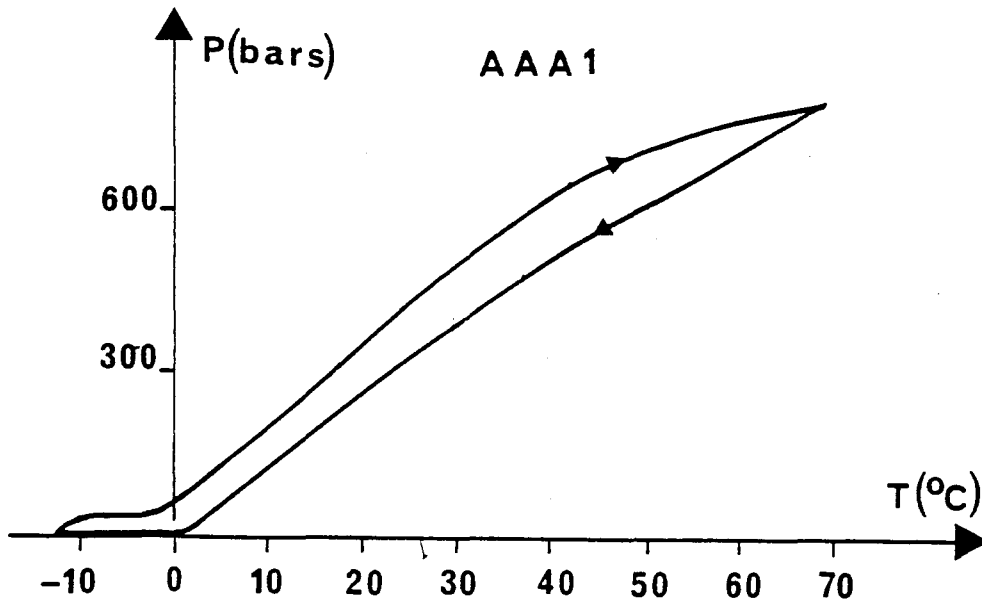


Figure IV-17 Comparaison des thermobarogrammes obtenus pour un cycle thermique chauffage-refroidissement pour le bitume AAA1.

a - plage de température 0°C, 75°C, incluant plusieurs changements de phases

b - Plage de température 0°C 45°C correspondant à un seul domaine ici (III)

| Bitume | τ (%) |
|--------|-------------|
| AAA1 | - |
| AAB1 | 4,7 |
| AAC1 | 8,2 |
| AAD1 | 5 |
| AAF1 | 8,1 |
| AAG1 | ≈ 0 |
| AAK1 | 6,65 |
| AAM1 | 7,6 |

Tableau IV - 10 Taux d'hystérésis (τ %) pour les huit bitumes américains.

d'hystérésis est reproductible (et non cumulatif) et correspond à une densification du bitume. En aucun cas la non superposition des courbes obtenues au chauffage et au refroidissement ne peut correspondre à un retard à la transformation lors du refroidissement (qui entraîne l'existence de domaines métastables), car dans ce cas [18] :

- i) Les courbes de refroidissements sont situées au dessus des courbes de chauffage.
- ii) Il n'y a pas superposition (reproductible) des courbes obtenues au refroidissement.

Pour compléter cette étude il reste à établir une corrélation entre ces phénomènes et les propriétés physico-chimiques des bitumes.

5 - Analyse thermodilatométrique

a - Objectifs

Les études sont réalisées sous pression atmosphérique, dans une plage de température allant de l'ambiante à 70°C. L'analyse thermodilatométrique a été appliquée aux huit bitumes dans le but

- i) De tenter de mettre en évidence l'existence de domaines de stabilité sous la pression atmosphérique par mesures directes (et non indirectes comme par A.T.B).
- ii) Déterminer les coefficients de dilatation thermique isobare pour chaque domaine des bitumes, en vue de déduire le coefficient de compressibilité isotherme, par combinaison des résultats d'A.T.B et A.T.D.M.
- iii) Confirmer l'existence sous la pression atmosphérique de phénomène d'hystérésis observé par A.T.B sous pression.

b - Mise en oeuvre

L'appareillage de mesure, utilisé pour les études d'A.T.D.M est décrit au chapitre II. Préalablement aux expériences il est nécessaire d'élaborer un creuset et réaliser un remplissage "correct".

La préparation des creusets recevant les échantillons nécessite un très grand soin. Les creusets sont réalisés dans des cylindres de laiton de faible dimension (diamètre ~ 4mm, hauteur ~ 9mm) et diamétralement percés de part en part, afin de pouvoir les manipuler facilement à l'aide de crochets lorsqu'ils seront portés à température élevée.

Le choix s'est arrêté sur le laiton pour plusieurs raisons essentielles :

- son coefficient de dilatation volumique à pression constante est connu avec une bonne précision ($17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celui des bitumes ;
- il contient beaucoup de Cuivre et un matériau bon conducteur de la chaleur.

Pour chaque support-cylindre usiné - une des deux surfaces planes est destinée à recevoir l'échantillon de bitume. De façon générale, les faces sont très abondamment rayées. Chaque support va donc être poli en utilisant différents papiers abrasifs et pâtes abrasives dont les granulométries vont en diminuant. Ajoutons que chaque support est périodiquement nettoyé à l'alcool pour être observé à la loupe et suivre l'évolution de l'état de surface.

A l'aide d'une bille d'acier, disposée à l'extrémité d'un pointeau, de diamètre calibré et contrôlé à l'aide d'un micromètre Palmer, la surface polie est estampée dans le but de créer une cavité hémisphérique dans la matrice de laiton. Cette cavité va être utilisée comme contenant, dans lequel on placera le bitume. Bien entendu, comme on pouvait s'y attendre, après l'estampage on peut observer un rejet de métal, ou phénomène de fluage, sur le bord de la cavité, et qui est éliminé par de nouveaux polissages. Le diamètre de la cavité, ainsi réalisée est déterminé par des mesures micrométriques effectuée sous microscope ($\phi \cong 0,6 - 0,8 \text{ mm}$).

Le remplissage de la cavité nécessite quelques précautions. Dans un premier temps le support chaud est placé sous une loupe binoculaire, puis à l'aide d'un scalpel une très petite quantité de bitume est prélevée. Le bitume est alors mis en forme de fil pour rendre plus aisée l'approche puis le remplissage de la cavité. Il faut alors pointer le fil à l'intérieur de la cavité et si possible au centre de celle-ci... Remarquons que la vision binoculaire nous permet d'apprécier relativement et facilement les distances, le relief, ce que n'offre pas un microscope classique.

Si par mégarde, le fil n'est pas placé suffisamment proche du centre, celle-ci peut alors se remplir d'une façon inégale voire très inégale. Tout en observant au binoculaire, le manipulateur devra, une fois la cavité remplie, retirer d'un petit coup sec son scalpel sur lequel il présente son bitume, puis observer si la cavité est correctement remplie. Dans le cas contraire, il est possible de rajouter ou même d'enlever un peu de bitume, mais cela reste difficile et dans de tels cas il est préférable de nettoyer le support au trichloréthylène puis de recommencer. Le support (et le bitume qu'il contient), est ensuite placé sur un porte-échantillons qui permet ainsi de préserver le bitume de toute pollution, poussières essentiellement.

Deux types de remplissages peuvent alors apparaître : un excès ou un défaut, pour des raisons évidentes de manipulations l'excès est beaucoup plus probable, c'est pourquoi tous les remplissages seront réalisés avec excès de matériaux. Il est parfois difficile de juger si l'on se trouve en présence d'un excès ou d'un défaut de bitume.

Pour observer l'accrochage sur les bords de la cavité, le creuset est placé sur le banc de mesure d'A.T.D.M ; de l'état de la figure d'interférence est déduite la qualité du remplissage. Deux exemples de gouttes - l'une "correcte" l'autre "incorrecte" sont présentées Figure IV - 18.

Entre deux expérimentations, il apparaît souhaitable de conserver le bitume sous atmosphère inerte, par exemple d'azote et non pas à l'air comme nous l'avons fait. On prévient ainsi les risques d'oxydation à long terme du bitume.

c - Dilatogrammes

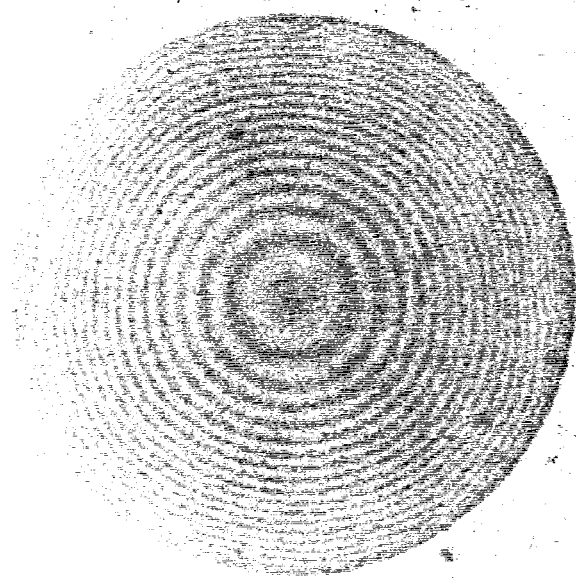
Un exemple d'enregistrement obtenu par A.T.D.M (i.e variation de l'intensité lumineuse I de la frange centrale correspondant au sommet de la goutte) en fonction de la température est présentée Figure IV - 19 pour le bitume AAM1 sur la plage de température 37°C, 48°C. Dans les parties gauche et droite de l'enregistrement les variations de I en fonction de T sont régulières ce qui correspond à des dilatations constantes de l'échantillon. Dans la partie centrale la variation de I en fonction de T n'est pas régulière, ce qui est mis en évidence par la courbe b de la Figure IV - 19 qui représente le demi interfrange en fonction de la température. Dans cette zone centrale, étalée en température, le coefficient de dilatation thermique évolue continûment. Ainsi ce dilatogramme permet de mettre en évidence deux domaines de stabilité séparés par une zone de transformation. Pour les domaines la mesure de l'interfrange donne accès au coefficient α .

Des dilatogrammes ont été tracés pour tous les bitumes sur les plages de température 20°C, +70°C.

Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont respectivement +5°C/mm et -5°C/mm.

De façon générale les enregistrements sont en tout point comparables à ceux obtenus pour AAM1 mettant en évidence des domaines de stabilité (en α) séparés par des zones de transformations : contrairement à ce qui a été précédemment obtenu pour les cristaux liquides [19] ces zones ne sont pas franches et brutales mais toujours étalées en température. Il n'est alors pas possible de définir une température de séparation de domaines ; cependant, la température de séparation de domaines obtenue par A.T.B par extrapolation coïncide toujours avec la zone

Goutte correcte :



Goutte incorrecte :

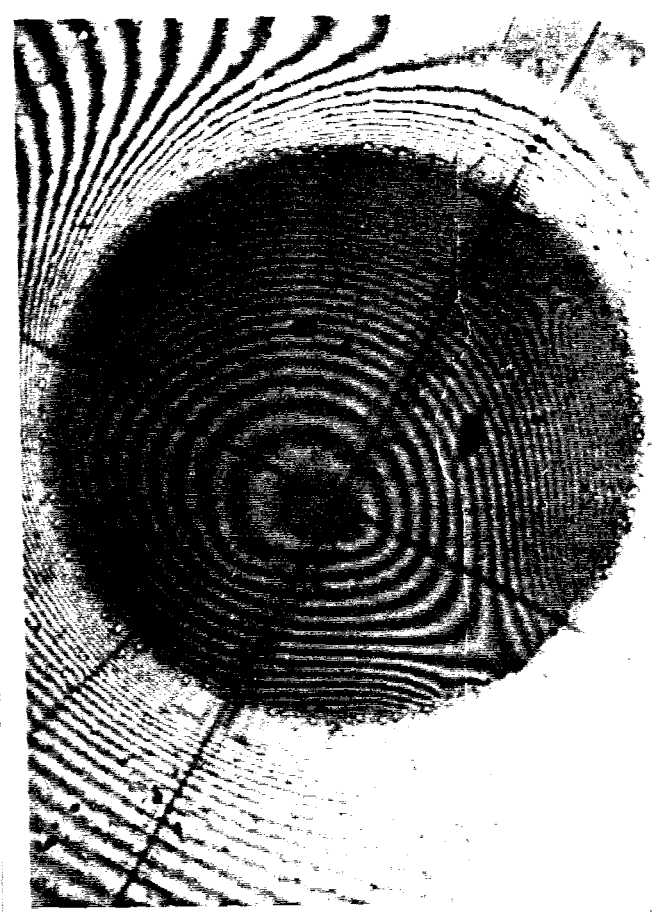


Figure IV - 18 Exemple de figure d'interférences obtenu sur des gouttes de bitumes placés en excès dans une cavité traco-hémisphérique de diamètre 0,6884 mm.

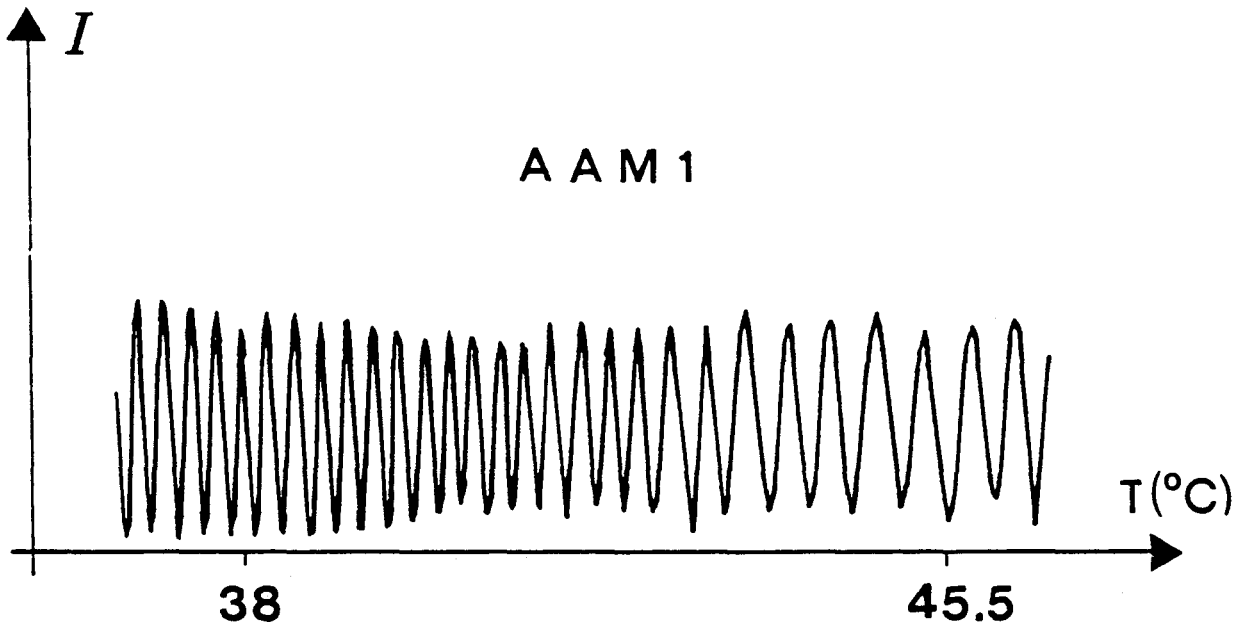


Figure IV - 19 Exemple de dilatogramme obtenu pour le bitume AAM1 au chauffage ($5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).

de température déterminée par A.T.D.M. Une identification des domaines issus des dilatomogrammes a donc été réalisée à l'aide des diagrammes Pression-Température et les coefficients de dilatation déterminés pour les divers domaines de chaque bitume (Tableau IV - 11).

Des cycles de chauffage et de refroidissement ont été entrepris afin de mettre en évidence le phénomène d'hystérésis sous la pression atmosphérique. Quelque soit le bitume et la plage de température considérés, il n'y a presque aucune modification entre l'enregistrement obtenu au chauffage et celui obtenu au refroidissement. Il s'avère donc que les coefficients de dilatations α obtenus au refroidissement sont identiques à ceux obtenus au chauffage ; de plus le comportement de type hystérésis n'est pas mis en évidence par nos études dilatométriques sous la pression atmosphérique.

6 - Discussion

L'objet de ce paragraphe est de synthétiser les différents résultats des études de caractérisation et de comportement physique et physico-chimique et de tenter de tirer des conséquences pour leur utilisation en génie civil. Outre l'interprétation de T_G , pour l'exploitation des résultats thermodynamiques, une exploitation en terme de propriétés rhéologiques est nécessaire. Ainsi, nous commençons ce paragraphe par la présentation des résultats issus d'études rhéologiques.

a - Aspects Rhéologiques

Cet étude a été réalisée au L.C.P.C ; elle est présentée en détails dans l'annexe 1.C, seule sera présentée ici la synthèse brève de ce travail. Le comportement rhéologique des bitumes a été caractérisé sur la base de tests utilisant des contraintes faiblement sinusoïdales pour les fréquences comprises entre 5Hz et 250Hz.

La plage d'étude est - 30°C + 60°C. L'appareillage utilisé est un viscoanalyseur (Metravib). L'exploitation des résultats conduit aux remarques suivantes :

- i) L'édifice microscopique des bitumes est lié à l'existence d'agglomérats en interaction ou/ et à la présence de matière cristallisable à l'état fondu (telle que les paraffines)
- ii) Pour les bitumes AAG1 et AAK1, la sensibilité à la température et aux constantes dynamiques sont importantes.

| Bitumes | Caractéristique Thermodynamique | VI | I | II | III | IV | V |
|---------|------------------------------------|-------|--------|-----------|------|------|------|
| AAA1 | T°C | . -19 | . 12 | . 44 | . 69 | . | . |
| | α | | | 5,7 | 8 | | |
| AAB1 | T°C | . -5 | . 11 | . 44 | . 52 | . | . |
| | α | | | 14,6 | 15 | 8,7 | |
| AAC1 | T°C | . -6 | . 6,5 | . [50-65] | . | . | . |
| | α | | | 5,3 | | | |
| AAD1 | T°C | . -20 | . 6 | . 24 | . 35 | . 55 | . |
| | α | | | | 9,4 | 10,3 | 11,9 |
| AAF1 | T°C | . | . -5 | . 17 | . 44 | . 56 | . |
| | α | | | | 7 | 3 | |
| AAG1 | T°C | . -5 | . 29,5 | . | . | . | . |
| | α | | 3,6 | 4,1 | | | |
| AAK1 | T°C | | . 6,5 | . 20 | . 60 | . | . |
| | α | | | | 6,6 | | |
| AAM1 | T°C | . -20 | . 1,5 | . 3,5 | . 45 | . | . |
| | α | | | | 11,2 | 11,7 | |

Tableau IV-11 : Données thermodynamiques sous pression atmosphérique pour les huit bitumes du S.H.R.P.

T°C : Température de séparation de domaines déterminé par A.T.B.

$\alpha(\times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ coefficient de dilatation thermique isobare déterminé par A.T.D.M.

Un point dénote l'existence d'une phase.

iii) Pour les bitumes AAD1 et AAK1 les sensibilités dynamiques ne sont pas très différentes.

iv) Le bitume AAM1 a un comportement rhéologique caractéristique du type paraffinique.

b - Point de Fraass et transition vitreuse

Le tableau IV - 12 rassemble les données sur les températures de fragilisation de Fraass (déterminés par L. Germanaud - Elf. cf Annexe 1B) et la température T_G de la transition vitreuse obtenu par ATD et ATB.

Concernant T_G , l'accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes n'est que partiellement vérifié. Le désaccord provient tout d'abord des incertitudes de détermination de T_G , car pour ces bitumes américains il a été difficile de déterminer le point d'inflexion de la courbe sigmoïdale d'ATD compte tenu des faibles valeurs de ΔC_p ; de plus par A.T.B une erreur faible sur la pente des diagrammes P-T entraîne une grande imprécision sur T_G extrapolée sous pression atmosphérique. D'autre part, il faut souligner que les conditions expérimentales sont différentes et que la transition vitreuse (phénomène essentiellement cinétique) dépend des méthodes utilisées, ce qui a déjà été remarqué lors d'études antérieures [20].

Le point de fragilité de Fraass est utilisé pour déterminer la température sous laquelle le liant peut devenir trop fragile. Claudy et Létoffé ont tenté de déterminer une corrélation entre le point Fraass (donnée technologique) et la transition vitreuse (donnée physique). Dans des études antérieures [14] ils ont montré que la température de T^{Fraass} peut être prédite à partir de la température vitreuse T_G^{ATD} par une équation linéaire :

$$T^{\text{Fraass}} = a T_G^{\text{ATD}} + b, \quad (a \text{ et } b \text{ positifs})$$

avec un coefficient de corrélation (r^2) pour cette relation, de 0,71.

Dans le cas des bitumes américains, la corrélation des deux grandeurs est beaucoup moins évidente. En effet, si pour la plupart des bitumes, l'ordre de grandeur est respecté, des écarts importants apparaissent pour les bitumes AAF1 et AAK1; de plus, bien que T^{Fraass} soit toujours supérieure à T_G^{ATD} , l'écart entre les valeurs est aléatoire. Ceci peut être compris par les incertitudes sur les valeurs de T_G^{ATD} (effet faible) ou plus certainement par le fait que, pour les bitumes étudiés, la corrélation entre T^{Fraass} et T_G , si elle existe, est régie par une loi plus complexe qu'une loi linéaire.

| Bitumes | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| T _{Fraass} | -20 | -16 | -16 | -18 | -9 | -5 | -8 | -17 |
| T _G ^{ATD} | -24,8 | -27,3 | -25,7 | -28,8 | -24,8 | -5,2 | -22,8 | -24,8 |
| T _G ^{ATD} | -19 | -5 | -6 | -22 | - | -5 | - | -20 |

Tableau IV - 12 Comparaison des températures de point de fragilisation de Fraass T_{Fraass} °C et température de transition vitreuse obtenus par ATD (T_G^{ATD}, °C) et par ATB (T_G^{ATB}, °C).

c - Données thermodynamiques

L'analyse thermobarométrique permet la détermination de la pente $(\frac{dP}{dT})_V$ pour une phase donnée, tandis que l'analyse thermodilatométrique permet celle du coefficient dilatation thermique isobare α . La combinaison de ces deux méthodes conduit à l'évaluation du coefficient de compressibilité χ :

$$\chi = \frac{\alpha}{(\frac{dP}{dT})_V} ,$$

Les valeurs de α et de χ sont données dans le Tableau IV - 13 ; pour χ , deux valeurs sont déterminées selon que la pente $\frac{dP}{dT}$ est déterminée au chauffage (χ^c) ou au refroidissement (χ^r) lors d'un cycle thermique. Les valeurs de α sont pour tous les bitumes de l'ordre de $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ elles sont identiques au chauffage et au refroidissement. Il apparaît donc que l'existence de phénomènes d'hystérésis est reliée aux variations du coefficient χ de compressibilité isotherme entre le chauffage et le refroidissement. La diminution relative $\frac{\Delta\chi}{\chi}$ est reporté dans le Tableau IV - 13 pour chaque bitume et chaque phase accessible à la mesure.

Les courbures des thermobarogrammes sont reliées à la capacité calorifique à volume constant par :

$$(\frac{d^2P}{dT^2})_V = \frac{1}{T} (\frac{\partial C_V}{\partial V})_T .$$

Pour les domaines de stabilité des huit bitumes étudiés, les pentes des thermobarogrammes sont pratiquement constantes. Ainsi, les courbures peuvent être considérées comme nulles, ce qui montre que pour une phase stable, les variations de C_V en fonction du volume à température constante, peuvent être négligeables dans les plages de température et de pression étudiées. Cependant, le long de la transition vitreuse, la courbure est positive et la capacité calorifique doit augmenter avec le volume. De plus pour le bitume A AC1, le passage du domaine II à III est étalé en température et pour ce cas, au cours de la transformation, la capacité calorifique doit diminué avec le volume.

Pour le modèle thermodynamique de Van der Waals des fluides appliqué aux domaines de stabilité des huit bitumes, le volume libre vérifie la relation :

$$0,44 < V_L < 1,6 \text{ cm}^3/\text{mole.}$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle obtenues pour la série des bitumes français.

d - Propriétés physico-chimiques et comportement mécanique

A partir des résultats chimiques obtenus au L.C.P.C, différentes combinaisons des taux de compositions chimiques ont été effectuées pour chaque bitume (Tableau IV - 14) afin de rechercher des critères permettant de définir les éléments qui leur sont communs et ceux qui les différencient. La lecture de ce tableau montre que le bitume AAG1 se distingue nettement des autres matériaux par ses taux d'Asphaltènes + aromatiques et résines + saturés. Pour les autres bitumes, les différentes combinaisons ne permettent pas de groupements sans ambiguïtés. En effet si pour une combinaison donnée des regroupements sont possibles, pour quelques bitumes, cette combinaison s'oppose à des regroupements pour les autres bitumes. Cependant il apparaît une similitude entre le bitume AAC1 et AAF1. Le bitume AAM1 se singularise par un fort taux "aromatique + résine". Les couples de bitumes AAA1, AAB1, d'une part et AAD1 et AAK1 d'autre part semblent proches les uns des autres au vu de la plupart des combinaisons de taux de compositions chimiques.

La volatilité est un critère qui mérite une attention particulière car la méthode proposée peut être utilisée aussi pour résoudre des problèmes difficiles à contrôler par les méthodes conventionnelles.

La comparaison de l'analyse "par les groupes génériques" et de la G.P.C, montre que l'indice d'instabilité colloïdale (I_c) gouverne l'agglomération des asphaltènes ; la G.P.C conduit ainsi à classer les bitumes en trois types. De plus, la présence d'entités pouvant évoluer avec la température (amas et fraction cristallisables FC, dissous ou dans un mélange de fluides non miscibles) peut entraîner une différence dans les lois de transposition temps température. La corrélation est bien satisfaite pour les bitumes AAM1 et AAB1 et moins bonne pour les bitumes AAC1 et AAF1 ; le bitume AAG1 fluide pratiquement parfait n'a pas de F.C ; pour les bitumes AAA1, AAD1 et AAK1 qui ont un fort taux de F.C, la distinction entre fluides est observable à hautes températures. Ces résultats montrent que le comportement rhéologique est gouverné d'une façon complexe, par la composition chimique et l'équilibre entre phases.

Le vieillissement artificiel par R.T.F.O.T implique des changements chimiques qui peuvent être suivis en fluorescence excitation-émission

| bitume | $\tau 10^{-2}$ | FC% | I _C | Asphaltène + Aromatique | Aromatique + résine | résine + saturé | Aromatique + saturé | saturé + Asphaltène |
|--------|----------------|-----|----------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| AAA1 | - | 0,5 | 0,24 | 79,7 | 80,5 | 20,3 | 70,8 | 19,5 |
| AAB | 14,7 | 4,6 | 0,22 | 76,5 | 82 | 23,5 | 67,9 | 18 |
| AAC1 | 8,2 | 4,9 | 0,16 | 78 | 86,1 | 22 | 77,3 | 13,9 |
| AAD1 | 5 | 1,6 | 0,29 | 71,1 | 77,8 | 28,7 | 56,3 | 22,2 |
| AAF1 | 8,1 | 3,6 | 0,17 | 79,8 | 85,2 | 20,3 | 74,1 | 14,9 |
| AAG1 | $\cong 0$ | 0,2 | 0,09 | 66 | 92,1 | 34 | 66,3 | 7,9 |
| AAK1 | 6,65 | 1,2 | 0,24 | 71,2 | 80,5 | 28,8 | 56,1 | 19,5 |
| AAM1 | 7,6 | 5,2 | 0,07 | 78,4 | 93,8 | 21,6 | 78,4 | 6,2 |

Tableau IV - 14 : Différentes combinaisons des taux de composition chimiques des bitumes du S.H.R.P. déterminés par les méthodes du L.C.P.C

τ : taux d'hysteresis déterminé par A.T.B. (Lille)

I_C : indice colloïdal

FC % : taux des fractions cristallisables déterminées par A.T.D. (Lyon)

synchrone. Il cause, en plus des changements qui sont systématiquement observés (pénétration, température de ramollissement, G.P.C, module complexe), une grande évolution des aromatiques les plus condensés (5 noyaux).

Cependant, le bitume AAM1 montre encore une fois un comportement particulier (grandes variations de pratiquement une seule espèce de noyaux aromatiques).

Les bitumes AAF1, AAG1, AAK1 et AAM1 appartiennent à des classes qui en France les feraient utiliser dans les mélanges hautes températures : quand on les compare aux normes françaises, leurs sensibilités thermique et cinétique apparaissent élevées et devraient conduire à de contraintes permanentes non négligeables, si on ne prend pas de précautions spéciales de mise en oeuvre.

e - Histoire thermique

Plusieurs études ont montré que les bitumes sont sensibles à leur passé thermique, notamment les études calorimétriques [21, 22] où il a été montré qu'un bitume ne revient à son état initial qu'après 24 heures. La sensibilité des bitumes à leur passé a été montrée aussi par A.T.B et le bitume revient à son état initial pour une durée approximative de 12 heures.

Les valeurs différentes de Tg obtenues par deux méthodes d'analyse différentes (A.T.D et A.T.B) vont également dans le sens d'un effet important de l'histoire thermique de l'échantillon.

Il en est de même pour la mise en évidence d'un phénomène d'hystérésis thermobarométrique. Cependant, ce comportement qui apparaît clairement par A.T.B n'est pas observable sous pression atmosphérique.

Une corrélation entre la densification des bitumes et leurs propriétés chimiques déterminées par les méthodes de L.C.P.C, est mise en évidence. En effet la lecture du tableau IV - 14 permet de regrouper les couples des bitumes (AAF1, AAC1) d'une part et (AAD1, AAK1) d'autre part. Les taux d'hystérésis de chaque bitume dans chaque couple sont très proches. Les bitumes du premier couple ont un taux de "Asphaltène + aromatique" et un taux d'hystérésis supérieur à ceux du deuxième couple, tandis qu'ils ont un taux plus faible en "résine + saturé". La densification très faible du bitume AAG1 (taux d'hystérésis quasi nul) s'explique aussi par la petitesse du taux "asphaltène + aromatique" et l'important taux "résine + saturé" qu'il possède. Le taux d'hystérésis du bitume AAM1 est plus proche de celui des bitumes (AAF1, AAC1) que celui de (AAK1, AAD1) ; en effet les taux "asphaltènes + aromatiques" et "résines + saturés" de ce bitume sont comparables à ceux des bitumes du couple (AAF1, AAC1). La densification des bitumes apparaît donc comme un phénomène qui est fonction

des taux "asphaltènes + aromatiques" et "résines + saturés" ; elle augmente avec les taux "asphaltènes + aromatiques" et diminue avec la quantité "résines + saturés".

f - Analyse thermique et fractions cristallisables

En dehors du bitume AAD1, les thermogrammes obtenus par ATD et AED présentent la même allure générale. Pour l'AED, les résultats présentés sont bruts (pas de lissage, ni de correction de ligne de base) et la lisibilité est moins bonne que pour les courbes d'ATD. Dans l'interprétation de Claudy et Coll, le double massif endothermique est interprété comme de la dissolution des fractions cristallisables.

Les bitumes S.H.R.P ont une faible teneur en fractions cristallisables ; comme il a été montré [16], à un taux de fractions cristallisables inférieur à 6%, l'observation par contrate de phase et en lumière polarisée est délicate. D'autre part, l'addition de n-alkanes, seuls ou en mélange, ou plus généralement des fractions saturées, au bitume AAG1 fait apparaître des zones organisées de petites dimensions (4 à 6 μm) analogues à celles qui peuvent être observées dans un bitume ayant un taux élevé de F.C ou un résidu de distillation [23].

Une interprétation des masses endothermiques a été proposée [15, 23] : la dépendance de l'effet thermique par rapport à la température et au temps ne peut être attribuée à un changement de l'état cristallin mais à celui de la phase liquide. Il semblerait alors qu'il y a coexistence de deux phases liquides à la température ambiante. Ce résultat est important pour la proposition d'une modélisation des bitumes et pour changer la façon d'interpréter les résultats (mesures rhéologiques par exemple).

Une corrélation entre les taux des fractions cristallisables déterminées par Analyse thermique différentielle et le taux d'hystérésis n'a pu être mis en évidence. En effet, les bitumes AAC1 et AAM1 ont des Fractions Cristallisables très proches (4,9 et 5,2) pour un pourcentage d'hysteresis 7,6 et 8,2 ; les bitumes AAK1 et AAD1 ont des Fractions Cristallisables aussi proches (1,2 et 1,6) comme leurs l'hystérésis est (6,65 et 5); mais le bitume AAB1 qui a un taux en FC intermédiaire doit avoir un taux d'hystérésis aussi intermédiaire entre ceux de (AAM1, AAC1) et (AAK1, AAD1) ce qui n'est pas le cas.

Si les études d'Analyse thermique, montrent un comportement relativement simple des bitumes - de type dissolution des fractions cristallisables. Les études barométriques et dilatométriques mettent en évidence un comportement plus complexe - existence de domaines de stabilité pour lesquelles les paramètres thermodynamiques restent constants. Il semble donc que les

bitumes s'apparentent à des mélanges complexes ; lors de leur échauffement, globalement, les phénomènes mis en jeu s'apparentent à des dissolutions de fractions cristallisables ; cependant à cause de ces dissolutions, il y apparaît différentes transformations (dissociations d'agglomérats, ruptures de liaisons hydrogènes...). Les transformations étant peu énergétiques peuvent ne pas être détectables par des analyses calorimétriques mais observables par des analyses sous pression (changement de pente des thermobarogrammes).

En dehors de ces transformations, le bitume, bien qu'hétérogène présente des propriétés physiques définies (α et χ donnés), ce qui donne naissance à des domaines de stabilité au cours de la dissolution. En d'autres termes, la dissolution a lieu en plusieurs étapes. La complexité du comportement thermo-mécanique des bitumes est ainsi confirmée par le comportement thermobarométrique.

CONCLUSION

Dans le cadre général d'un programme de recherche américain sur l'amélioration des autoroutes, une série de huit bitumes a été étudiée dans le but de les caractériser à partir de leurs propriétés physiques et physicochimiques et d'analyser leur comportement thermodynamique lors de cycles thermiques. Cette étude, réalisée conjointement par quatre laboratoires français a consisté dans l'élaboration des tests traditionnels, des analyses physico-chimiques, calorimétriques, thermobarométriques, thermodilatométriques et rhéologiques.

De la confrontation de l'ensemble des résultats il apparaît que les bitumes américains restent des matériaux complexes, tant par leur composition chimique que par leurs propriétés rhéologiques. Sur leurs plages d'utilisation en température, ces matériaux présentent des comportements thermodynamiques complexes assimilables globalement à un phénomène de dissolution de fractions cristallisables. L'histoire thermique des bitumes apparaît comme un facteur primordial ; ceci a été principalement mis en évidence par l'existence d'un phénomène d'hystérésis thermobarométrique, au cours de cycles thermiques, conduisant à une densification des bitumes et correspondant à une variation importante des valeurs du coefficient de compressibilité isotherme. Une corrélation du phénomène de densification avec les données chimiques a été obtenue. Si d'un point de vue pratique, il ne semble pas possible d'exploiter ces résultats dans le but d'améliorer la qualité des enrobés, il apparaît que, du point de vue plus fondamental, il est possible de caractériser ces matériaux complexes

et de mieux comprendre l'origine du comportement rhéologique au cours des cycles thermiques jour-nuit.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] AFNOR "Normes françaises NFT 66001
1992, Paris La Défense 7 (F 92080).
- [2] J. Ph. Pfeiffer and P.M. Van Doormaal
J. Inst. Petrol. 22 (1936) 414.
- [3] P. Witier, L. Divet, P. Advielle
Bull. Liaison. Labo. P. et Ch. 172 (1991) 133.
- [4] C.L. Stuckey
J. Chrom. Sc. 14 (1978) 482.
- [5] F. Migliori
Journées AFREM (1991).
- [6] B. Brulé
Bull. Liaison. Labo P. et Ch. Spécial V (1977) 89.
- [7] B. Brulé and F. Migliori
Bull. Liaison. Labo P. et Ch. 128 (1983) 107.
- [8] P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, T. Mendes and J.A. Smith
Amer. Chem. Soc. 200 th National Meeting, Div. Pet. Chem., Fuel Chem.,
Preprints of ACS Symposium, (1990).
- [9] P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, T. Mendes and J.A. Smith
International symposium on Chemistry of bitumens lune 5-8, 1991, Rome,
Italy, Ed. C. Giavarini, Univ. Rome and J.S. Speight, Western Research Inst.
pp. 266-279.
- [10] J.F. Branthaver, J.J. Duval and J.C. Petersen
Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, Preprint of
ACS symposium (1990).
- [11] J.B. Lloyd
Nature (London) 64 (1971) 231.
- [12] F. Farcas, C. Such, R. Lavarenne
SHRP Rapport, 1992.
- [13] P. Claudy, J.M. Létoffé, G.N. King, J.P. Planche, B. Brulé
Fuel Sc. and Tech. 9 (1991) 71.
- [14] P. Claudy, J.M. Létoffé, G.N. King, B. Brulé and J.P. Planche
Preprint of ACS symposium, Washington D.C. (1990) 330.
- [15] P. Claudy, J.M. Létoffé, G.N. King and J.P. Planche
International Symposium Rome. (1991) 530.
- [16] P. Claudy, J.M. Letoffé, G.N. King and J.P. Planche
Fuel Sc. Tech. Int. 10 (1992) 735.

- [17] J.M. Buisine
Cont. Mech. Therm. (soumis)
- [18] J. El Khamkami
Thèse (1991) Lille.
- [19] G. Joly, J.M. Buisine
J. Therm. Anal. 38(1992).
- [20] J.M. Buisine, P. Le Barny, J.C. Dubois
J. Polym Sc. Polym. Lett. 22 (1984) 149
- [21] C. Such, A. Bernard et A. Poindefert
J.C. A.T. (1982) Genève
- [22] M. Albert, F. Bosselet, P. Claudy, J.M. Letoffé, E. Lopez, B. Damin et B. Neff
Thermochemica Acta 84. (1985) 101
- [23] P. Claudy, J.M. Letoffé, F. Rondelez, L. Germanaud, G.N. King
and J.P. Planche
Amer. Chem. Soc. (1992) Annual Meeting. Washington D.C.

Conclusion générale

Bien que classiquement utilisés dans l'élaboration de revêtements routiers, les bitumes restent des matériaux méconnus du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques. En effet, les méthodes d'investigation qui permettent de caractériser ces matériaux en vue de leurs applications sont souvent peu précises et empiriques, provenant du fait que les propriétés mises en jeu sont fort complexes. En outre, pour les revêtements routiers il est apparu depuis quelques années une détérioration rapide dont les causes restent inexplicées.

Dans le cadre général des études entreprises au Laboratoire et relatives à la compréhension des propriétés thermophysiques des systèmes colloïdaux, une collaboration avec le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (section Liants Routiers) a été établie, avec pour objet principal l'étude sous pression de deux séries de bitumes.

La première série comporte quatre bitumes routiers français. L'étude a eu pour objectif la caractérisation thermodynamique sous pression, de bitumes appartenant à deux classes de pénétration différentes.

Cette étude a été réalisée par analyse enthalpique différentielle et analyse thermobarométrique. Dans le domaine des températures d'usage (-40°C , $+90^{\circ}\text{C}$) des transformations ont été mises en évidence. La transformation qui apparaît à plus basse température semble être du type vitreux. Entre ces transformations des domaines existent pour lesquels aucune variation des propriétés thermodynamiques n'apparaît. Des diagrammes de stabilité de domaines Pression-Température ont pu être déterminés ; ils permettent de caractériser les bitumes. Des différences de comportement thermique ont été observées en fonction, d'une part de la classe d'appartenance du bitume, et d'autre part, de son mode d'élaboration. Enfin, l'analyse thermobarométrique d'un bitume frais semblait montrer qu'une densification progressive apparaît lors de cycles thermiques, et a permis d'envisager des études cinétiques plus poussées.

La seconde série comporte huit bitumes (américains) et entre dans le cadre d'un programme lancé par le National Research Council (Washington - USA) : the Strategic Highway Research Program (S.H.R.P).

A ce programme ont participé plusieurs laboratoires de recherche français, dont le L.C.P.C, le centre de recherche Elf, l'INSA de Lyon et notre laboratoire (Laboratoire de Physique des Stases Anisotropes). Les études concernant cette série de bitumes ont visé à caractériser, d'une part, leur comportement sous pression, d'autre part leur aptitude à une éventuelle densification au cours de

cycles thermiques, afin d'établir une corrélation entre les propriétés chimiques et thermodynamiques et permettre une meilleure compréhension du comportement rhéologique de ces matériaux. Les mesures physiques ont été réalisées par analyse enthalpique différentielle, thermodilatatomicroscopique et thermobarométrique ; les mesures physico-chimiques permettant la définition des compositions chimiques ont été réalisées au L.C.P.C.

De même que pour la série de bitumes français, il a été possible de caractériser ces matériaux à partir de diagrammes Pression-Température. L'importance de l'histoire thermique de ces matériaux complexes a été montrée, notamment par l'existence d'un phénomène d'hystérésis thermobarométrique. En outre il s'est avéré possible d'établir une corrélation entre ce phénomène et la composition chimique des bitumes. Il apparaît que l'interprétation en terme de dissolution des fractions cristallisées du comportement thermique lors du chauffage des bitumes, soit trop simple et que les bitumes sont le siège de transformations plus complexes. Le point de Fraass a pu être corrélé à la transition vitreuse, mais cette corrélation apparaît plus complexe pour les bitumes américains que pour les bitumes antérieurement présentés dans la littérature. Les résultats relatifs à la première série de bitumes ont été présentés aux Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique de Lille (1988), publiés en français sous forme de résumé [1] et en anglais de façon complète [2] (cf : annexe 2).

Concernant la seconde série de bitumes, les résultats des études physico-chimiques et nos études physiques ont été présentés aux journées de calorimétrie et d'Analyse Thermique de Compiègne (1992) et publiés en français sous forme de résumé [3]. La synthèse englobant l'ensemble de la contribution française aux bitumes S.H.R.P a été présentée sous forme de conférence lors du dernier congrès annuel du Transportation Research Board (Washington - janvier 1993) et publiée [4] (annexe 3).

D'autre part la synthèse rassemblant l'ensemble des résultats obtenus par analyse thermobarométrique et thermodilatatomicroscopique a été présentée sous forme de conférence aux Journées d'Etudes de l'Association Française de Recherche et d'Essais sur les matériaux (Paris - Novembre 1991).

Références bibliographiques de la Conclusion

- [1] J.M. Buisine, C. Such, A. El Adlani
Calorimétrie et Analyse Thermique 19 (1988) 21.1.
- [2] J.M. Buisine, C. Such, A. El Adlani
A.C.S. div. of Petroleum Chemistry 35 (1990) 320.
- [3] G. Joly, F. Farcas, A. El Adlani, C. Such, J.M. Buisine
Calorimétrie et Analyse Thermique 23 (1992) 343.
- [4] J.M. Buisine, G. Joly, A. El Adlani, C. Such, F. Farcas, G. Ramond, P. Claudy,
J.P. Planche et L. Germanaux
Trans. Res. board (sous presse).

Annexe 1 : Détails des études réalisées sur les bitumes américains.

- A - Données du Strategic Highway Research Program.**
- B - Données du Centre de Recherche Elf Solaize.**
- C - Résultats du Laboratoire Central des Pont et Chaussées.**
- D - Résultats du Laboratoire de Thermochimie Minérale.**

A - Données du Statagic Highway Research Program

Nous présentons dans cette partie les données qui nous ont été fournies par le S.H.R.P et qui incluent :

i) bitume frais
viscosité, pénétration, ductilité, constituants analytiques, analyse élémentaire.

ii) bitume vieilli (T.F.O.T)
échange de masse, viscosité

iii) I.E.C (Chromatographie par Echange d'Ions)

IVi) Fraction S.E.C

Vi) Analyse des groupes fonctionnels

Ces données concernent, outre les 8 bitumes que nous avons étudiés, l'ensemble des bitumes de la banque des données du S.H.R.P

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| Al Lab Sample No. | '88-531 | '88-530 | '88-533 | '88-532 | '89-205 | '89-218 | '88-541 |
|-------------------|--------------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
| Asphalt Grade | 150/200 | 22/300 | AC-10 | AC-5 | AC-8 | AC-5 | AR-4000 |
| MRL Code | AAA-1 | AAA-2 | AAB-1 | AAB-2 | AAC-1 | AAC-2 | AAD-1 |
| Crude | Lloydminster | | WY Sour | | Redwater | | CA |

i) Original Asphalt

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
| 140°F, poise | 864 | 363 | 1029 | 403 | 419 | 304 | 1055 |
| 275°F, cSt | 283 | 189 | 289 | 193 | 179 | 143 | 309 |

Penetration, 0.1 mm

| | | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| (77°F, 100g, 5s) | 160 | 291 | 98 | 166 | 133 | 200 | 135 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 15 | 27 | 6 | 13 | 7 | 9 | 9 |

Ductility, cm

| | | | | | | | |
|--------------------|------|------|------|----|-----|------|------|
| (39.2 °F, 1cm/min) | 150+ | 150+ | 40.1 | 81 | 137 | 150+ | 150+ |
|--------------------|------|------|------|----|-----|------|------|

Softening Point (R&B), °F

| | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 112 | 102 | 118 | 115 | 109 | 107 | 118 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Component Analysis, %

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Asphaltenes (n-heptane) | 18.3 | 16.2 | 18.2 | 16.7 | 11.0 | 9.9 | 23.0 |
| Asphaltenes (iso-Octane) | 3.4 | | 2.0 | | 3.1 | 3.4 | 3.4 |
| Polar Aromatics | 37.3 | 36.0 | 38.3 | 35.7 | 37.4 | 35.4 | 41.3 |
| Napthene Aromatics | 31.8 | 36.1 | 33.4 | 36.5 | 37.1 | 37.0 | 25.1 |
| Saturates | 10.6 | 11.4 | 8.6 | 10.8 | 12.9 | 16.6 | 8.6 |

Elemental Analysis

| | | | | | | | |
|-------------------------|-------------|------|-------------|------|-------------|-------------|-------------|
| C, % | <i>83.9</i> | | <i>82.3</i> | | 86.5 | <i>86.6</i> | <i>81.6</i> |
| H, % | <i>10.0</i> | | <i>10.6</i> | | 11.3 | <i>10.6</i> | <i>10.8</i> |
| O, % | <i>0.6</i> | | <i>0.8</i> | | 0.9 | <i>1.0</i> | <i>0.9</i> |
| Nitrogen, % | <i>0.50</i> | 0.50 | <i>0.54</i> | 0.50 | <i>0.66</i> | <i>0.90</i> | <i>0.77</i> |
| Sulfur, % | <i>5.50</i> | 6.00 | <i>4.70</i> | 5.40 | <i>1.90</i> | <i>1.90</i> | <i>6.90</i> |
| Vanadium, ppm | <i>174</i> | 138 | <i>220</i> | 163 | <i>146</i> | <i>100</i> | <i>310</i> |
| Nickel, ppm | <i>86</i> | 77 | <i>56</i> | 36 | <i>63</i> | <i>55</i> | <i>145</i> |
| Fe, ppm | <1 | | 16 | | | <i>29</i> | 13 |
| Aromatic C, % | 28.1 | | 31.9 | | 24.7 | | 23.7 |
| Aromatic H, % | 7.68 | | 7.12 | | 6.41 | | 6.81 |
| Molecular wt. (Toluene) | <i>790</i> | | <i>840</i> | | <i>870</i> | | <i>700</i> |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|--------------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
| Al Lab Sample No. | '88-531 | '88-530 | '88-533 | '88-532 | '89-205 | '89-218 | '88-541 |
| Asphalt Grade | 150/200 | 22/300 | AC-10 | AC-5 | AC-8 | AC-5 | AR-4000 |
| MRL Code | AAA-1 | AAA-2 | AAB-1 | AAB-2 | AAC-1 | AAC-2 | AAD-1 |
| Crude | Lloydminster | | WY Sour | | Redwater | | CA |

ii) Aged Asphalt
(Thin Film Oven Test)

| | | | | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Mass Change, % | -0.3115 | -0.5370 | -0.0362 | -0.0149 | -0.2590 | -0.2780 | -0.8102 |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|------|-----|------|------|------|-----|------|
| 140°F, poise | 1901 | 869 | 2380 | 1073 | 1014 | 648 | 3420 |
|--------------|------|-----|------|------|------|-----|------|

| | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 275°F, cSt | 393 | 270 | 393 | 263 | 239 | 185 | 511 |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Viscosity Ratio (140°F) | 2.20 | 2.39 | 2.31 | 2.66 | 2.42 | 2.13 | 3.24 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|

iii) IEC Separations (wt %)

| | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | AAA-1 | AAB-1 | AAC-1 | AAD-1 |
| Strong Acid* | 6.4 | 15.0 | 7.5 | 11.0 |
| SA Mol. Wt. VPO, Toluene | 2790 | 2390 | | 2500 |
| Amphoterics* | 11 | | | 15 |
| Strong Base | 6.4 | 9.2 | 7.4 | 7.8 |
| Weak Acid | 8.7 | 8.6 | 8.3 | 7.8 |
| Weak Base | 5.0 | 6.5 | 7.2 | 5.5 |
| Neutral | 59.6 | 56.9 | 68.2 | 51.7 |
| Neutrals plus acids** | | | | 59.6 |
| Amphoterics** | | | | 25.9 |
| Bases** | | | | 9.3 |
| Neutral Fraction | | | | |
| Viscosity, poise, 77°F | 355 | 1,553 | 3,100 | 197 |
| *calculated **New Method | | | | |

IVi) SEC Fraction, MW

| | | | | |
|-------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| VPO, Toluene | | | | |
| I | 11000 | 9200 | 7380 | 7000 |
| SEC I, TFAAT Aged | 11500 | 9800 | 8400 | 13900 |
| II | | | | |
| Fraction II - wt. % | 78.2 | 78.3 | 85.8 | 87.8 |
| Visc. with SEC fraction 1 removed (77°F, poise) | 5064 | 13675 | 86020 | 53590 |
| Visc. of whole asphalt, 77°F, Poise x10E-3 | 275.4 | 1,125 | 945.4 | 405.7 |

| Al Lab Sample No. | '88-531 | '88-530 | '88-533 | '88-532 | '89-205 | '89-218 | '88-541 |
|-------------------|--------------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
| Asphalt Grade | 150/200 | 22/300 | AC-10 | AC-5 | AC-8 | AC-5 | AR-4000 |
| MRL Code | AAA-1 | AAA-2 | AAB-1 | AAB-2 | AAC-1 | AAC-2 | AAD-1 |
| Crude | Lloydminster | | WY Sour | | Redwater | | CA |

Viscoelastic Properties

25°, 25mm plates, 3% Strain

| | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------|--|--------------|--|--------------|--------------|--------------|
| G', dyne/cm ² X -E06 | 1.243 | | 1.470 | | 1.070 | 0.934 | 1.498 |
| G'', " X -E06 | 3.957 | | 3.942 | | 4.050 | 3.991 | 3.888 |
| Visc(P) X -E06 | 0.160 | | 0.506 | | 0.572 | 0.143 | 0.195 |
| tan delta (G''/G') | 3.183 | | 2.682 | | 3.786 | 4.274 | 2.596 |
| G*, dyne/cm ² X -E06 | 4.148 | | 4.207 | | 4.189 | 4.099 | 4.166 |

Vi) Functional Group Analysis

(By Infra-Red Analysis)

Carboxylic Acids

(Tank) **0.011** **0.000** *Tr* *tr* **0.011**

(TFO)

(POV (144 hr.))

Acid Salts

(Tank) **0.000** **0.000** **0.000** **0.000**

(TFO)

(POV (144 hr.))

Acid Anhydrides

(Tank) **0.000** **0.000** **0.000** **0.000**

(TFO)

(POV (144 hr.))

Quinolones

(Tank) **0.009** **0.009** **0.009** **0.024**

(TFO)

(POV (144 hr.))

Ketones

(Tank) **0.030** *Tr* **0.035** **0.042** *Tr*(TFO) **0.020** **0.000** **0.020** **0.040**(POV (144 hr.)) **0.000** **0.040** **0.090** **0.050**

Phenols

(Tank) **0.070** **0.062** **0.055** **<0.1** **0.124**

(TFO)

(POV (144 hr.))

Sulfoxides

(Tank) *Tr* *Tr* **0.095** **0.144** *Tr*(TFO) *Tr* **0.080** *Tr* *Tr*(POV (144 hr.)) **0.210** **0.260** **0.200** **0.250**

Pyrroles

(Tank) **0.119** **0.125** **0.217** **0.200** **0.168**

(TFO)

(POV (144 hr.))

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| Al Lab Sample No. | *88-542 | 89-48 | *89-221 | *89-220 | *88-534 | *88-543 | 89-49 |
|-------------------|---------|-------------|-----------|---------|-----------|---------|---------|
| Asphalt Grade | AR-2000 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | AR-4000 | AR-2000 | AC-10 |
| MRL Code | AAD-2 | AAE | AAF-1 | AAF-2 | AAG-1 | AAG-2 | AAH |
| Crude | Costal | Lloydminste | W TX Sour | | CA Valley | | Rangely |

i) Original Asphalt

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|-----|------|------|-----|------|------|------|
| 140°F, poise | 600 | 3634 | 1872 | 867 | 1862 | 1056 | 1058 |
| 275°F, cSt | 225 | 560 | 327 | 223 | 243 | 170 | 298 |

Penetration, 0.1 mm

| | | | | | | | |
|--------------------|-----|----|----|----|----|----|----|
| (77°F, 100g, 5s) | 195 | 73 | 55 | 82 | 53 | 76 | 95 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 17 | 7 | 0 | 2 | 2 | | 7 |

Ductility, cm

| | | | | | | | |
|--------------------|------|------|-----|------|-----|------|------|
| (39.2 °F, 1cm/min) | 150+ | 32.5 | 7.6 | 47.1 | 0.0 | 150+ | 18.8 |
|--------------------|------|------|-----|------|-----|------|------|

Softening Point (R&B), °F

| | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 117 | 125 | 122 | 117 | 120 | 111 | 114 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Component Analysis, %

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|-------------|------------|------|------------|------|------------|
| Asphaltenes (n-heptane) | 21.3 | <i>22.9</i> | 14.1 | 13.0 | 5.8 | 5.1 | 16.2 |
| Asphaltenes (iso-Octane) | | <i>1.9</i> | <i>3.1</i> | | <i>3.3</i> | | <i>3.8</i> |
| Polar Aromatics | 40.1 | 30.5 | 38.3 | 38.7 | 51.2 | 51.0 | 41.4 |
| Napthene Aromatics | 26.7 | 31.6 | 37.7 | 34.6 | 32.5 | 35.3 | 28.6 |
| Saturates | 10.0 | 12.7 | 9.6 | 11.9 | 8.5 | 6.6 | 13.5 |

Elemental Analysis

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|-------------|-------------|------|-------------|------|-------------|
| C, % | 81.9 | <i>83.8</i> | 84.5 | 84.8 | <i>85.6</i> | 87.0 | <i>86.3</i> |
| H, % | 10.3 | <i>10.1</i> | 10.4 | 10.2 | <i>10.5</i> | 10.5 | <i>10.1</i> |
| O, % | | <i>1.0</i> | 1.1 | | <i>1.1</i> | | <i>1.0</i> |
| Nitrogen, % | 0.90 | <i>0.70</i> | <i>0.55</i> | 0.28 | <i>1.10</i> | 1.15 | <i>0.80</i> |
| Sulfur, % | 8.30 | <i>5.20</i> | <i>3.40</i> | 4.60 | <i>1.30</i> | 2.90 | <i>2.80</i> |
| Vanadium, ppm | 266 | <i>179</i> | <i>87</i> | 102 | <i>37</i> | 33 | <i>84</i> |
| Nickel, ppm | 135 | <i>91</i> | <i>35</i> | 22 | <i>95</i> | 11 | <i>43</i> |
| Fe, ppm | | <i>6</i> | 100 | | <i>48</i> | | <i>105</i> |
| Aromatic C, % | | | 32.8 | | 28.3 | | |
| Aromatic H, % | | | 8.66 | | 7.27 | | |
| Molecular wt. (Toluene) | | <i>820</i> | <i>840</i> | | <i>710</i> | | |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

| Al Lab Sample No. | '88-542 | 89-48 | '89-221 | '89-220 | '88-534 | '88-543 | 89-49 |
|-------------------|---------|-------------|-----------|---------|-----------|---------|---------|
| Asphalt Grade | AR-2000 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | AR-4000 | AR-2000 | AC-10 |
| MRL Code | AAD-2 | AAE | AAF-1 | AAF-2 | AAG-1 | AAG-2 | AAH |
| Crude | Costal | Lloydminste | W TX Sour | | CA Valley | | Rangely |

Viscoelastic Properties

| | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--|-------|--------|-------|
| G', dyne/cm ² X -E06 | 1.495 | 1.846 | 1.066 | | 0.472 | 0.391 | 1.589 |
| G'', " X -E06 | 4.020 | 3.826 | 4.125 | | 4.204 | 4.177 | 3.906 |
| Visc(P) X -E06 | 0.083 | 0.679 | 2.376 | | 2.318 | 1.226 | 0.582 |
| tan delta (G'/G'') | 2.689 | 2.072 | 3.870 | | 8.914 | 10.683 | 2.458 |
| G*, dyne/cm ² X -E06 | 4.289 | 4.248 | 4.260 | | 4.230 | 4.195 | 4.270 |

(vi) Functional Group Analysis

Carboxylic Acids

| | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|--|-------|--|----|
| (Tank) | 0.036 | 0.009 | 0.000 | | 0.000 | | tr |
| (TFO) | | | | | | | |

POV (144 hr.)

Acid Salts

| | | | | | | | |
|--------|--|-------|-------|--|-------|--|--|
| (Tank) | | 0.000 | 0.000 | | 0.051 | | |
| (TFO) | | | | | | | |

(POV (144 hr.))

Acid Anhydrides

| | | | | | | | |
|--------|--|-------|-------|--|-------|--|--|
| (Tank) | | 0.000 | 0.000 | | 0.000 | | |
| (TFO) | | | | | | | |

(POV (144 hr.))

Quinolones

| | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|--|-------|--|-------|
| (Tank) | 0.029 | 0.008 | 0.007 | | 0.010 | | 0.013 |
| (TFO) | | | | | | | |

(POV (144 hr.))

Ketones

| | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|--|-------|--|----|
| (Tank) | 0.053 | 0.018 | Tr | | Tr | | tr |
| (TFO) | | | 0.000 | | 0.030 | | |
| (POV (144 hr.)) | | | 0.060 | | 0.110 | | |

Phenols

| | | | | | | | |
|--------|-----|-------|-------|--|-------|--|------|
| (Tank) | <.1 | 0.033 | 0.009 | | 0.122 | | <0.1 |
| (TFO) | | | | | | | |

(POV (144 hr.))

Sulfoxides

| | | | | | | | |
|-----------------|----|----|-------|--|-------|--|-------|
| (Tank) | tr | Tr | Tr | | Tr | | 0.067 |
| (TFO) | | | 0.060 | | Tr | | |
| (POV (144 hr.)) | | | 0.250 | | 0.160 | | |

Pyrroles

| | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|--|-------|--|-------|
| (Tank) | 0.200 | 0.149 | 0.149 | | 0.363 | | 0.200 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources. key below)

| Al Lab Sample No. | *88-542 | 89-48 | *89-221 | *89-220 | *88-534 | *88-543 | 89-49 |
|-------------------|---------|-------------|-----------|---------|-----------|---------|---------|
| Asphalt Grade | AR-2000 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | AR-4000 | AR-2000 | AC-10 |
| MRL Code | AAD-2 | AAE | AAF-1 | AAF-2 | AAG-1 | AAG-2 | AAH |
| Crude | Costal | Lloydminste | W TX Sour | | CA Valley | | Rangely |

ii) Aged Asphalt
(Thin Film Oven Test)

| | | | | | | | |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Mass Change, % | -0.7085 | -0.2888 | -0.0921 | -0.0685 | -0.1799 | -0.0190 | -0.4524 |
| Viscosity | | | | | | | |
| 140°F, poise | 1715 | 11589 | 4579 | 2011 | 3253 | 1781 | 2809 |
| 275°F, cSt | 370 | 914 | 472 | 321 | 304 | 216 | 441 |
| Viscosity Ratio (140°F) | 2.86 | 3.19 | 2.45 | 2.32 | 1.75 | 1.69 | 2.66 |

iii) IEC Separations (wt %)

| | AAF-1 | AAG-1 |
|--------------------------|-------|-------|
| Strong Acid* | 15.4 | 18.1 |
| SA Mol. Wt, VPO, Toluene | 1170 | 1080 |
| Amphoterics* | | |
| Strong Base | 6.1 | 12.0 |
| Weak Acid | 9.8 | 11.4 |
| Weak Base | 8.5 | 9.1 |
| Neutral | 56.7 | 50.4 |
| Neutrals plus acids** | | 66.4 |
| Amphoterics** | | 18.6 |
| Bases** | | 13.3 |
| Neutral Fraction | | |
| Viscosity, poise, 77°F | 4,795 | 2,605 |
| *calculated **New Method | | |

IVi) SEC Fraction, MW

| | | | | |
|-------------------------------------------------|------|--------|--------|-------|
| VPO, Toluene | | | | |
| I | | 8690 | 7900 | |
| SEC I, TFAAT Aged | | 10100 | 7800 | |
| II | | | | |
| Fraction II - wt. % | 73.6 | 85.6 | 87.1 | 75.0 |
| Visc. with SEC fraction 1 removed (77°F, poise) | 3144 | 533500 | 623800 | 36540 |
| Visc. of whole asphalt, 77°F, Poise x10E-3 | | 3,078 | 3,540 | |

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|---------|---------|-----------|------------|---------|---------|
| Al Lab Sample No. | 89-50 | '88-539 | '88-537 | 89-51 | '88-540 | '88-538 | 39-108 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-30 | AC-10 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | 35/100 |
| MRL Code | AAJ | AAK-1 | AAK-2 | AAL | AAM-1 | AAM-2 | AAN |
| Crude | OK Mix | Boscan | Boscan | Cold Lake | W TX Inter | | Bow Riv |

i) Original Asphalt

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|
| 140°F, poise | 1765 | 3256 | 996 | 800 | 1992 | 924 | 1429 |
| 275°F, cSt | 415 | 562 | 320 | 259 | 569 | 407 | 328 |

Penetration, 0.1 mm

| | | | | | | | |
|--------------------|----|----|-----|-----|----|-----|----|
| (77°F, 100g, 5s) | 67 | 70 | 154 | 156 | 64 | 102 | 90 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 0 | 2 | 12 | 16 | 4 | 3 | 2 |

Ductility, cm

| | | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| 39.2 °F, 1cm/min) | 14.7 | 27.8 | 150+ | 150+ | 4.6 | 3.4 | 51.8 |
|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|

Softening Point (R&B), °F

| | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 118 | 121 | 108 | 107 | 125 | 116 | 110 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Component Analysis, %

| | | | | | | | |
|--------------------------|-------------|------------|------|------|------|------|-------------|
| Asphaltenes (n-heptane) | <i>10.6</i> | 21.1 | 20.5 | 18.9 | 3.9 | 4.0 | <i>15.7</i> |
| Asphaltenes (iso-Octane) | <i>3.9</i> | <i>2.8</i> | | | | | <i>2.8</i> |
| Polar Aromatics | 41.5 | 41.8 | 39.4 | 37.3 | 50.3 | 50.0 | 33.9 |
| Napthene Aromatics | 35.9 | 30.0 | 30.6 | 30.3 | 41.9 | 41.3 | 40.1 |
| Saturates | 10.9 | 5.1 | 7.5 | 12.1 | 1.9 | 3.0 | 10.3 |

Elemental Analysis

| | | | | | | | |
|-------------------------|-------------|-------------|------|------|-------------|------|-------------|
| C, % | <i>86.5</i> | <i>83.7</i> | 83.2 | | <i>86.8</i> | 87.3 | <i>84.5</i> |
| H, % | <i>10.7</i> | <i>10.2</i> | 10.3 | | <i>11.2</i> | 11.0 | <i>10.2</i> |
| O, % | <i>0.7</i> | <i>0.80</i> | | | <i>0.5</i> | | <i>0.8</i> |
| Nitrogen, % | <i>0.60</i> | <i>0.70</i> | 0.70 | 0.48 | <i>0.55</i> | 0.55 | <i>0.70</i> |
| Sulfur, % | <i>1.90</i> | <i>6.40</i> | 6.90 | 7.71 | <i>1.20</i> | 1.90 | <i>4.30</i> |
| Vanadium, ppm | <i>148</i> | <i>1480</i> | 1165 | 256 | <i>58</i> | 54 | <i>157</i> |
| Nickel, ppm | <i>74</i> | <i>142</i> | 117 | 83 | <i>36</i> | 32 | <i>65</i> |
| Fe, ppm | <i>63</i> | 24 | | | 255 | | <i>21</i> |
| Aromatic C, % | | 31.9 | | | 24.7 | | |
| Aromatic H, % | | 6.83 | | | 6.51 | | |
| Molecular wt. (Toluene) | <i>1030</i> | <i>860</i> | | | <i>1300</i> | | <i>890</i> |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data various Sources, key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|---------|---------|-----------|------------|---------|---------|
| AI Lab Sample No. | 89-50 | *38-539 | *38-537 | 89-51 | *38-540 | *38-538 | 89-108 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-30 | AC-10 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | 35/100 |
| MRL Code | AAJ | AAK-1 | AAK-2 | AAL | AAM-1 | AAM-2 | AAN |
| Crude | OK Mix | Boscan | Boscan | Cold Lake | W TX Inter | | Bow Riv |

ii) Aged Asphalt

| | | | | | | | |
|-------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| (Thin Film Oven Test) | | | | | | | |
| Mass Change, % | 0.0260 | -0.5483 | -1.2305 | -0.4151 | +0.0516 | +0.0671 | -0.0502 |
| Viscosity | | | | | | | |
| 140°F, poise | 4021 | 9708 | 3098 | 2180 | 3947 | 1816 | 3027 |
| 275°F, cSt | 550 | 930 | 533 | 403 | 744 | 526 | 460 |
| Viscosity Ratio (140°F) | 2.28 | 2.98 | 3.11 | 2.73 | 1.98 | 1.96 | 2.12 |

iii) IEC Separations (wt %)

| | | |
|--------------------------|-------|--------|
| | AAK-1 | AAM-1 |
| Strong Acid* | 3.7 | 4.7 |
| SA Mol. Wt. VPO, Toluene | 2780 | 3040 |
| Amphoterics* | 15 | 9 |
| Strong Base | 8.0 | 10.4 |
| Weak Acid | 8.6 | 10.0 |
| Weak Base | 7.5 | 9.1 |
| Neutral | 52.5 | 53.4 |
| Neutrals plus acids** | 61.7 | 63.9 |
| Amphoterics** | 24.1 | 18.9 |
| Bases** | 9.6 | 15.6 |
| Neutral Fraction | | |
| Viscosity, poise, 77°F | 463 | 11,910 |
| *calculated **New Method | | |

IVi) SEC Fraction, MW

| | | | |
|-------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| VPO, Toluene | | | |
| I | 10000 | 4600 | |
| SEC I, TFAAT Aged | 13000 | 5700 | |
| II | | | |
| Fraction II - wt. % | 78.9 | 74.1 | 69.5 |
| Visc. with SEC fraction 1 removed (77°F, poise) | 47220 | 11240 | 263500 |
| Visc. of whole asphalt, 77°F, Poise x10E-3 | | 1,077 | 1123 |

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|---------|---------|-----------|------------|---------|---------|
| Al Lab Sample No. | 89-50 | '88-539 | '88-537 | 89-51 | '88-540 | '88-538 | 89-108 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-30 | AC-10 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | 55/100 |
| MRL Code | AAJ | AAK-1 | AAK-2 | AAL | AAM-1 | AAM-2 | AAN |
| Crude | OK Mix | Boscan | Boscan | Cold Lake | W TX Inter | | Bow Riv |

i) Original Asphalt

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|
| 140°F, poise | 1765 | 3256 | 996 | 800 | 1992 | 924 | 1429 |
| 275°F, cSt | 415 | 562 | 320 | 259 | 569 | 407 | 328 |

Penetration, 0.1 mm

| | | | | | | | |
|--------------------|----|----|-----|-----|----|-----|----|
| (77°F, 100g, 5s) | 67 | 70 | 154 | 156 | 64 | 102 | 90 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 0 | 2 | 12 | 16 | 4 | 3 | 2 |

Ductility, cm

| | | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| (39.2°F, 1cm/min) | 14.7 | 27.8 | 150+ | 150+ | 4.6 | 3.4 | 51.8 |
|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|

Softening Point (R&B), °F

| | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 118 | 121 | 108 | 107 | 125 | 116 | 110 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Component Analysis, %

| | | | | | | | |
|--------------------------|-------------|------------|------|------|------|------|-------------|
| Asphaltenes (n-heptane) | <i>10.6</i> | 21.1 | 20.5 | 18.9 | 3.9 | 4.0 | <i>15.7</i> |
| Asphaltenes (iso-Octane) | <i>3.9</i> | <i>2.8</i> | | | | | <i>2.8</i> |
| Polar Aromatics | 41.5 | 41.8 | 39.4 | 37.3 | 50.3 | 50.0 | 33.9 |
| Napthene Aromatics | 35.9 | 30.0 | 30.6 | 30.3 | 41.9 | 41.3 | 40.1 |
| Saturates | 10.9 | 5.1 | 7.5 | 12.1 | 1.9 | 3.0 | 10.3 |

Elemental Analysis

| | | | | | | | |
|-------------------------|-------------|-------------|------|------|-------------|------|-------------|
| C, % | <i>86.5</i> | <i>83.7</i> | 83.2 | | <i>86.8</i> | 87.3 | <i>84.5</i> |
| H, % | <i>10.7</i> | <i>10.2</i> | 10.3 | | <i>11.2</i> | 11.0 | <i>10.2</i> |
| O, % | <i>0.7</i> | <i>0.80</i> | | | <i>0.5</i> | | <i>0.8</i> |
| Nitrogen, % | <i>0.60</i> | <i>0.70</i> | 0.70 | 0.48 | <i>0.55</i> | 0.55 | <i>0.70</i> |
| Sulfur, % | <i>1.90</i> | <i>6.40</i> | 6.90 | 7.71 | <i>1.20</i> | 1.90 | <i>4.30</i> |
| Vanadium, ppm | <i>148</i> | <i>1480</i> | 1165 | 256 | <i>58</i> | 54 | <i>157</i> |
| Nickel, ppm | <i>74</i> | <i>142</i> | 117 | 83 | <i>36</i> | 32 | <i>65</i> |
| Fe, ppm | <i>63</i> | 24 | | | 255 | | 21 |
| Aromatic C, % | | 31.9 | | | 24.7 | | |
| Aromatic H, % | | 6.83 | | | 6.51 | | |
| Molecular wt. (Toluene) | <i>1030</i> | <i>860</i> | | | <i>1300</i> | | <i>890</i> |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|---------|---------|-----------|------------|---------|---------|
| Al Lab Sample No. | 89-50 | '88-539 | '88-537 | 89-51 | '88-540 | '88-538 | 89-108 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-30 | AC-10 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | 35/100 |
| MRL Code | AAJ | AAK-1 | AAK-2 | AAL | AAM-1 | AAM-2 | AAN |
| Crude | OK Mix | Boscan | Boscan | Cold Lake | W TX Inter | | Bow Riv |

ii) Aged Asphalt

| | | | | | | | |
|-------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| (Thin Film Oven Test) | | | | | | | |
| Mass Change, % | 0.0260 | -0.5483 | -1.2305 | -0.4151 | +0.0516 | +0.0671 | -0.0502 |
| Viscosity | | | | | | | |
| 140°F, poise | 4021 | 9708 | 3098 | 2180 | 3947 | 1816 | 3027 |
| 275°F, cSt | 550 | 930 | 533 | 403 | 744 | 526 | 460 |
| Viscosity Ratio (140°F) | 2.28 | 2.98 | 3.11 | 2.73 | 1.98 | 1.96 | 2.12 |

iii) IEC Separations (wt %)

| | | |
|--------------------------|-------|--------|
| | AAK-1 | AAM-1 |
| Strong Acid* | 3.7 | 4.7 |
| SA Mol. Wt. VPO, Toluene | 2780 | 3040 |
| Amphoterics* | 15 | 9 |
| Strong Base | 8.0 | 10.4 |
| Weak Acid | 8.6 | 10.0 |
| Weak Base | 7.5 | 9.1 |
| Neutral | 52.5 | 53.4 |
| Neutrals plus acids** | 61.7 | 63.9 |
| Amphoterics** | 24.1 | 18.9 |
| Bases** | 9.6 | 15.6 |
| Neutral Fraction | | |
| Viscosity, poise, 77°F | 463 | 11,910 |
| *calculated **New Method | | |

IVi) SEC Fraction, MW

| | | | |
|-------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| VPO, Toluene | | | |
| I | | 10000 | 4600 |
| SEC I, TFAAT Aged | | 13000 | 5700 |
| II | | | |
| Fraction II - wt. % | 78.9 | 74.1 | 69.5 |
| | | | 79.2 |
| Visc. with SEC fraction 1 removed (77°F, poise) | 47220 | 11240 | 263500 |
| Visc. of whole asphalt, 77°F, Poise x10E-3 | | 1,077 | 1123 |

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|---------|---------|-----------|------------|---------|---------|
| Al Lab Sample No. | 89-50 | '38-539 | '38-537 | 89-51 | '38-540 | '38-538 | 89-108 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-30 | AC-10 | 150/200 | AC-20 | AC-10 | 35/100 |
| MRL Code | AAJ | AAK-1 | AAK-2 | AAL | AAM-1 | AAM-2 | AAN |
| Crude | OK Mix | Boscan | Boscan | Cold Lake | W TX Inter | | Bow Riv |

Viscoelastic Properties

| | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|
| G', dyne/cm ² X -E06 | 1.417 | 1.596 | 1.403 | | 1.701 | 1.557 | 1.232 |
| G'', " X -E06 | 4.011 | 3.935 | 3.912 | | 3.928 | 3.901 | 4.015 |
| Visc(P) X -E06 | 1.146 | 0.782 | 0.144 | | 1.389 | 4.604 | 0.593 |
| Ian delta (G'/G'') | 2.830 | 2.466 | 2.788 | | 2.309 | 2.505 | 3.259 |
| G*, dyne/cm ² X -E06 | 4.254 | 4.247 | 4.156 | | 4.280 | 4.200 | 4.200 |

Vi)Functional Group Analysis

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|--|--|-------|-------|-------|
| Carboxylic Acids | | | | | | | |
| (Tank) | tr | 0.013 | | | 0.000 | 0.010 | 0.000 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Acid Salts | | | | | | | |
| (Tank) | | 0.000 | | | 0.000 | | 0.000 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Acid Anhydrides | | | | | | | |
| (Tank) | | 0.000 | | | 0.000 | | 0.000 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Quinolones | | | | | | | |
| (Tank) | 0.013 | 0.012 | | | 0.012 | 0.009 | 0.016 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Ketones | | | | | | | |
| (Tank) | 0.028 | Tr | | | Tr | tr | 0.000 |
| (TFO) | | 0.030 | | | 0.020 | | |
| (POV (144 hr.)) | | 0.050 | | | 0.110 | | |
| Phenols | | | | | | | |
| (Tank) | <0.1 | 0.027 | | | 0.070 | <0.1 | 0.100 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Sulfoxides | | | | | | | |
| (Tank) | tr | Tr | | | Tr | tr | Tr |
| (TFO) | | Tr | | | Tr | | |
| (POV (144 hr.)) | | 0.190 | | | 0.110 | | |
| Pyrroles | | | | | | | |
| (Tank) | 0.200 | 0.110 | | | 0.157 | 0.200 | 0.200 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data various sources, key below)

| AI Lab Sample No. | 89-190 | 39-52 | 39-109 | 39-191 | 90-103 | 90-104 | 90-105 |
|-------------------|----------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AC-10 | AC-20 | AC-20 | AC-10 | AC-30 |
| MRL Code | AAO | AAP | AAQ | AAR | AAS-1 | AAS-2 | AAS-3 |
| Crude | Arab Hvg | OK Mix | WY/Can | Maya/Wy | | Arab/Wy | |

i) Original Asphalt

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|-------------|------|------|
| Viscosity | | | | | | | |
| 140°F. poise | 1151 | 2300 | 994 | 1896 | 2187 | 1220 | 3129 |
| 275°F. cSt | 335 | 505 | 239 | 390 | 472 | 358 | 557 |
| Penetration, 0.1 mm | | | | | | | |
| (77°F. 100g, 5s) | 106 | 71 | 92 | 76 | 64 | 96 | 52 |
| (39.2°F. 100g, 5s) | 8 | 1 | 4 | 6 | 8 | 10 | 5 |
| Ductility, cm | | | | | | | |
| (39.2°F. 1cm/min) | 55.3 | 11.2 | 25.3 | 17.3 | 13.7 | 56.1 | 7.7 |
| Softening Point (R&B), °F | | | | | | | |
| | 115 | 120 | 108 | 120 | 121 | 112 | 124 |
| Component Analysis, % | | | | | | | |
| Asphaltenes (n-heptane) | 16.4 | 12.6 | 16.2 | 18.4 | <i>18.4</i> | 17.1 | 17.3 |
| Asphaltenes (iso-Octane) | | | | | <i>2.9</i> | | |
| Polar Aromatics | 32.9 | 36.9 | 25.9 | 30.5 | 34.1 | 30.0 | 37.7 |
| Napthene Aromatics | 41.8 | 36.4 | 44.8 | 41.1 | 39.7 | 46.4 | 39.9 |
| Saturates | 8.6 | 13.2 | 12.5 | 10.0 | 5.9 | 6.4 | 3.8 |
| Elemental Analysis | | | | | | | |
| C, % | | | 85.0 | | <i>84.0</i> | 83.1 | 81.7 |
| H, % | | | 10.5 | | <i>10.0</i> | 9.8 | 10.1 |
| O, % | | | | | <i>0.8</i> | | |
| Nitrogen, % | 0.47 | 0.59 | 0.55 | 0.69 | <i>0.60</i> | 0.44 | 0.48 |
| Sulfur, % | 6.39 | 3.35 | 4.94 | 5.96 | <i>5.40</i> | 6.76 | 6.21 |
| Vanadium, ppm | 179 | 113 | 126 | 327 | <i>159</i> | 133 | 137 |
| Nickel, ppm | 49 | 29 | 50 | 84 | <i>52</i> | 37 | 40 |
| Fe, ppm | | | | | <i>51</i> | | |
| Aromatic C, % | | | | | | | |
| Aromatic H, % | | | | | | | |
| Molecular wt. (Toluene) | | | | | <i>960</i> | | |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|----------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|
| AI Lab Sample No. | 89-190 | 89-52 | 89-109 | 89-191 | 90-103 | 90-104 | 90-105 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AC-10 | AC-20 | AC-20 | AC-10 | AC-30 |
| MRL Code | AAO | AAP | AAQ | AAR | AAS-1 | AAS-2 | AAS-3 |
| Crude | Arab Hvg | OK Mix | WY/Can | Maya/Wy | | Arab/Wy | |

ii) Aged Asphalt

(Thin Film Oven Test)

Mass Change, % -0.0071 -0.0527 -0.0864 -0.0972 --0.0394 --0.0160 --0.0550

Viscosity

140°F, poise 2332 5854 1872 4224 4827 2739 7547

275°F, cSt 442 712 299 518 659 495 789

Viscosity Ratio (140°F) 2.03 2.55 1.88 2.23 2.21 3.25 2.41

iii) IEC Separations (wt %)

Strong Acid*

SA Mol. Wt. VPO, Toluene

Amphoterics*

Strong Base

Weak Acid

Weak Base

Neutral

Neutrals plus acids**

Amphoterics**

Bases**

Neutral Fraction

Viscosity, poise, 77°F

*calculated **New Method

IVi) SEC Fraction, MW

VPO, Toluene

I

SEC I, TFAAT Aged

II

Fraction II - wt. %

76.5

Visc. with SEC fraction 1

removed (77°F, poise)

Visc. of whole asphalt,

77°F. Poise x10E-3

13130

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|----------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Al Lab Sample No. | 89-190 | 89-52 | 89-109 | 89-191 | 90-103 | 90-104 | 90-105 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AC-10 | AC-20 | AC-20 | AC-10 | AC-30 |
| MRL Code | AAO | AAP | AAQ | AAR | AAS-1 | AAS-2 | AAS-3 |
| Crude | Arab Hvg | OK Mix | WY/Can | Maya/Wy | | Arab/Wy | |

Viscoelastic Properties

| | |
|---------------------------------|-------|
| G', dyne/cm ² X -E06 | 1.530 |
| G'', " X -E06 | 3.953 |
| Visc(P) X -E06 | 0.695 |
| tan delta (G'/G'') | 2.583 |
| G*, dyne/cm ² X -E06 | 4.239 |

Vi) Functional Group Analysis

| | |
|------------------|-------|
| Carboxylic Acids | |
| (Tank) | 0.000 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Acid Salts | |
| (Tank) | 0.000 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Acid Anhydrides | |
| (Tank) | 0.000 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Quinolones | |
| (Tank) | 0.009 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Ketones | |
| (Tank) | 0.000 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Phenols | |
| (Tank) | <.1 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Sulfoxides | |
| (Tank) | Tr |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Pyrroles | |
| (Tank) | 0.139 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| Al Lab Sample No. | 90-117 | 90-118 | 90-106 | 89-192 | 90-107 | 89-204 | 90-108 |
|-------------------|------------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AC-5 | AC-20 | AC-20 | AC-20 | AC-20 |
| MRL Code | AAT | AAU | AAV | AAW | AAX | AAZ | AAZ |
| Crude | Maya/Blenc | Ans/Ca | Ans | W TX/Maya | Potaku/La | Maya/Arab | WTX/Cost |

i) Original Asphalt

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|-----|------|------|------|------|
| 140°F, poise | 2092 | 2073 | 561 | 1971 | 1908 | 2155 | 1952 |
| 275°F, cSt | 395 | 381 | 240 | 384 | 380 | 425 | 359 |

Penetration, 0.1 mm

| | | | | | | | |
|--------------------|----|----|-----|----|----|----|----|
| (77°F, 100g, 5s) | 63 | 68 | 121 | 64 | 51 | 82 | 58 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 5 | 2 | 8 | 1 | 4 | 5 | 3 |

Ductility, cm

| | | | | | | | |
|--------------------|-----|------|------|-----|-----|------|------|
| (39.2 °F, 1cm/min) | 9.9 | 11.1 | 150+ | 8.3 | 7.3 | 13.9 | 13.9 |
|--------------------|-----|------|------|-----|-----|------|------|

Softening Point (R&B), °F

| | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 120 | 121 | 110 | 120 | 121 | 119 | 117 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Component Analysis, %

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Asphaltenes (n-heptane) | 17.3 | 17.7 | 9.7 | 17.9 | 11.9 | 22.4 | 8.9 |
| Asphaltenes (iso-Octane) | | | 3.3 | 2.9 | 3.2 | | 3.8 |
| Polar Aromatics | 42.5 | 40.5 | 39.5 | 35.7 | 41.3 | 31.4 | 42.0 |
| Napthene Aromatics | 32.3 | 33.6 | 38.9 | 37.1 | 39.6 | 35.4 | 43.1 |
| Saturates | 7.7 | 7.9 | 10.9 | 9.3 | 7.9 | 9.4 | 6.8 |

Elemental Analysis

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| C, % | | 83.3 | 86.4 | 84.5 | 86.6 | 85.9 | 85.0 |
| H, % | | 10.2 | 10.5 | 10.1 | 10.4 | 10.6 | 10.0 |
| O, % | | | 1.1 | 0.9 | 1.1 | 2.0 | 0.9 |
| Nitrogen, % | 0.78 | 0.82 | 0.80 | 0.70 | 0.80 | 0.50 | 0.60 |
| Sulfur, % | 5.04 | 3.74 | 2.40 | 4.50 | 2.40 | 5.81 | 4.40 |
| Vanadium, ppm | 209 | 185 | 92 | 334 | 116 | 401 | 102 |
| Nickel, ppm | 70 | 83 | 41 | 80 | 56 | 94 | 35 |
| Fe, ppm | | | 6 | 33 | 94 | 15 | 40 |
| Aromatic C, % | | | | | | | |
| Aromatic H, % | | | | | | | |
| Molecular wt. (Toluene) | | | | 890 | | | |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources. key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|------------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Al Lab Sample No. | 90-117 | 90-118 | 90-106 | 89-192 | 90-107 | 89-204 | 90-108 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AC-5 | AC-20 | AC-20 | AC-20 | AC-20 |
| MRL Code | AAT | AAU | AAV | AAW | AAX | AAZ | AAZ |
| Crude | Maya/Blenc | Ans/Ca | Ans | W TX/Maya | Potaku/La | Maya/Arab | WTX/Cost |

ii) Aged Asphalt

(Thin Film Oven Test)

Mass Change, %

| | | | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | -0.1559 | -0.6364 | -0.1338 | -0.0819 | -0.0576 | -0.1877 | 0.0716 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|

Viscosity

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 140°F, poise | 5297 | 5526 | 1037 | 4868 | 4048 | 6356 | 3214 |
| 275°F, cSt | 562 | 566 | 293 | 526 | 503 | 664 | 446 |

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Viscosity Ratio (140°F) | 2.53 | 2.67 | 1.85 | 2.47 | 2.12 | 2.95 | 1.65 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|

iii) IEC Separations (wt %)

Strong Acid*
 SA Mol. Wt, VPO, Toluene
 Amphoterics*
 Strong Base
 Weak Acid
 Weak Base
 Neutral
 Neutrals plus acids**
 Amphoterics**
 Bases**
 Neutral Fraction
 Viscosity, poise, 77°F
 *calculated **New Method

IVi) SEC Fraction, MW

VPO, Toluene

SEC I, TFAAT Aged

Fraction II - wt. %

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| | 84.3 | 80.1 | 81.8 | 84.6 |
|--|------|------|------|------|

| | | | | |
|-------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------|
| Visc. with SEC fraction 1 removed (77°F, poise) | 36930 | 42770 | 137700 | 228300 |
| Visc. of whole asphalt, 77°F, Poise x10E-3 | | | | |

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources, key below)

| Al Lab Sample No. | 90-117 | 90-118 | 90-106 | 89-192 | 90-107 | 89-204 | 90-108 |
|-------------------|------------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AC-5 | AC-20 | AC-20 | AC-20 | AC-20 |
| MRL Code | AAT | AAU | AAV | AAW | AAX | AAY | AAZ |
| Crude | Maya/Blenc | Ans/Ca | Ans | W TX/Maya | Potaku/La | Maya/Arab | WTX/Cost |

Viscoelastic Properties

| | | | | | | | |
|---------------------------------|--|--|-------|-------|-------|--|-------|
| G', dyne/cm ² X -E06 | | | 0.843 | 1.502 | 1.110 | | 0.723 |
| G'', " X -E06 | | | 4.026 | 4.000 | 4.119 | | 4.166 |
| Visc(P) X -E06 | | | 0.306 | 1.378 | 1.673 | | 1.416 |
| tan delta (G''/G') | | | 4.776 | #### | 3.712 | | 5.765 |
| G*, dyne/cm ² X -E06 | | | 4.113 | 4.272 | 4.265 | | 4.229 |

Vi) Functional Group Analysis

| | | | | | | | |
|------------------|--|--|-------|-------|-------|--|-------|
| Carboxylic Acids | | | | | | | |
| (Tank) | | | 0.000 | 0.000 | tr | | 0.006 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Acid Salts | | | | | | | |
| (Tank) | | | | 0.000 | | | |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Acid Anhydrides | | | | | | | |
| (Tank) | | | | 0.000 | | | |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Quinolones | | | | | | | |
| (Tank) | | | 0.015 | 0.019 | 0.013 | | 0.017 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Ketones | | | | | | | |
| (Tank) | | | tr | 0.000 | tr | | tr |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Phenols | | | | | | | |
| (Tank) | | | <0.1 | 0.100 | 0.100 | | <0.1 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Sulfoxides | | | | | | | |
| (Tank) | | | tr | Tr | 0.086 | | tr |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |
| Pyrroles | | | | | | | |
| (Tank) | | | 0.200 | 0.200 | 0.200 | | 0.200 |
| (TFO) | | | | | | | |
| (POV (144 hr.)) | | | | | | | |

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources. key below)

| AI Lab Sample No. | 89-203 | | | | | | 89-244 |
|-------------------|--------|-----------|-----------|---------|-------------|--------|---------|
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AR-4000 | SPECIAL | AC-20 | B-85 | AC-20 |
| MRL Code | ABA | ABC | ABD | ABE | ABF | ABG | ABH |
| Crude | WTXI/S | MS Valley | CA Valley | * | TiaJuana(H) | Laguna | Russian |

i) Original Asphalt

Viscosity

| | | | | | | |
|--------------|------|------|--|--|------|-----|
| 140°F, poise | 1822 | 2091 | | | 2226 | 782 |
| 275°F, cSt | 356 | 474 | | | 392 | 212 |

Penetration, 0.1 mm

| | | | | | | |
|--------------------|----|----|--|--|----|----|
| (77°F, 100g, 5s) | 70 | 76 | | | 89 | 98 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 8 | 10 | | | 7 | 5 |

Ductility, cm

| | | | | | | |
|--------------------|-----|------|--|--|-------|------|
| (39.2 °F, 1cm/min) | 5.5 | 31.4 | | | 112.4 | 69.6 |
|--------------------|-----|------|--|--|-------|------|

Softening Point (R&B), °F

| | | | | | | |
|--|-----|-----|--|--|-----|-----|
| | 120 | 117 | | | 118 | 114 |
|--|-----|-----|--|--|-----|-----|

Component Analysis, %

| | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------------|--|-------|------|
| Asphaltenes (n-heptane) | 15.7 | 25.6 | <i>6.7</i> | | 15.7 | 19.5 |
| Asphaltenes (iso-Octane) | | | <i>3.2</i> | | | |
| Polar Aromatics | 34.1 | 23.2 | | | 18.66 | 26.4 |
| Napthene Aromatics | 37.5 | 44.0 | | | 46.6 | 44.3 |
| Saturates | 11.2 | 7.1 | | | 19.1 | 9.7 |

Elemental Analysis

| | | | | | | |
|-------------------------|------|------|--------------|--|------|------|
| C, % | 86.4 | | <i>86.8</i> | | 83.7 | |
| H, % | 10.8 | | <i>10.7</i> | | 11.2 | |
| O, % | 1.5 | | <i>1.2</i> | | | |
| Nitrogen, % | 0.42 | 0.25 | <i>1.20</i> | | 0.38 | 0.72 |
| Sulfur, % | 2.30 | 7.82 | <i>1.60</i> | | 4.05 | 2.69 |
| Vanadium, ppm | 28 | 35 | <i>62</i> | | 494 | 141 |
| Nickel, ppm | 14 | 21 | <i>123</i> | | 82 | 40 |
| Fe, ppm | 61 | | <i>#####</i> | | | |
| Aromatic C, % | | | | | | |
| Aromatic H, % | | | | | | |
| Molecular wt. (Toluene) | | | | | | |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|-----------|-----------|---------|-------------|--------|---------|
| Al Lab Sample No. | 89-203 | | | | | | 89-244 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AR-4000 | SPECIAL | AC-20 | B-85 | AC-20 |
| MRL Code | ABA | ABC | ABD | ABE | ABF | ABG | ABH |
| Crude | WTX/S | MS Valley | CA Valley | * | TiaJuana(H) | Laguna | Russian |

ii) Aged Asphalt

(Thin Film Oven Test)

Mass Change, % -0.0205 -0.219 -0.288 0.0303

Viscosity

140°F, poise 4024 5009 5415 1967

275°F, cSt 456 668 577 317

Viscosity Ratio (140°F) 2.21 2.4 2.43 2.51

iii) IEC Separations (wt %)

Strong Acid*

SA Mol. Wt. VPO, Toluene

Amphoterics*

Strong Base

Weak Acid

Weak Base

Neutral

Neutrals plus acids**

Amphoterics**

Bases**

Neutral Fraction

Viscosity, poise, 77°F

*calculated **New Method

IVi) SEC Fraction, MW

VPO, Toluene

I

SEC I, TFAAT Aged

II

Fraction II - wt. %

88.7

Visc. with SEC fraction 1

removed (77°F, poise)

686800

Visc. of whole asphalt,

77°F, Poise x10E-3

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources. key below)

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|-----------|-----------|---------|-------------|--------|---------|
| AI Lab Sample No. | 89-203 | | | | | | 89-244 |
| Asphalt Grade | AC-20 | AC-20 | AR-4000 | SPECIAL | AC-20 | B-85 | AC-20 |
| MRL Code | ABA | ABC | ABD | ABE | ABF | ABG | ABH |
| Crude | WTXI/S | MS Valley | CA Valley | * | TiaJuana(H) | Laguna | Russian |

Viscoelastic Properties

| | |
|---------------------------------|-------|
| G', dyne/cm ² X -E06 | 0.491 |
| G'', " X -E06 | 4.225 |
| Visc(P) X -E06 | 2.691 |
| tan delta (G'/G'') | 8.614 |
| G*, dyne/cm ² X -E06 | 4.254 |

Vi) Functional Group Analyst

| | |
|------------------|-------|
| Carboxylic Acids | |
| (Tank) | 0.002 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Acid Salts | |
| (Tank) | |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Acid Anhydrides | |
| (Tank) | |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Quinolones | |
| (Tank) | 0.014 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Ketones | |
| (Tank) | tr |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Phenols | |
| (Tank) | 0.100 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Sulfoxides | |
| (Tank) | tr |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |
| Pyroles | |
| (Tank) | 0.400 |
| (TFO) | |
| (POV (144 hr.)) | |

| | | |
|-------------------|----------|---------|
| Al Lab Sample No. | Lake | AR-4000 |
| Asphalt Grade | ABJ | ABK |
| MRL Code | Trinidad | CaWilm |
| Crude | | |

i) Original Asphalt

| | |
|--------------------------------------|------|
| Viscosity | |
| 140°F, poise | 2148 |
| 275°F, cSt | 275 |
| Penetration, 0.1 mm | |
| (77°F, 100g, 5s) | 56 |
| (39.2°F, 100g, 5s) | 3 |
| Ductility, cm | |
| (39.2 °F, 1cm/min) | 0 |
| Softening Point (R&B), °F | 119 |
| Component Analysis, % | |
| Asphatenes (n-neptane) | 9.3 |
| Asphatenes (iso-Octane) | |
| Polar Aromatics | 46.3 |
| Napthene Aromatics | 33.1 |
| Saturates | 10.4 |
| Elemental Analysis | |
| C, % | 85 |
| H, % | 10.7 |
| O, % | |
| Nitrogen, % | 1.03 |
| Sulfur, % | 2.79 |
| Vanadium, ppm | 64 |
| Nickel, ppm | 113 |
| Fe, ppm | |
| Aromatic C, % | |
| Aromatic H, % | |
| Molecular wt. (Toluene) | |

Data in italics from WRI

Data in Helvetica from TAI

Data in outline from MSU

MRL ASPHALT PROPERTIES (Data Various Sources. key below)

| | | |
|-------------------|----------|---------|
| AI Lab Sample No. | | |
| Asphalt Grade | Lake | AR-4000 |
| MRL Code | ABJ | ABK |
| Crude | Trinidad | CaWilm |

ii) Aged Asphalt

(Thin Film Oven Test)

Mass Change, % -0.1521

Viscosity

140°F. poise 4212

275°F, cSt 378

Viscosity Ratio (140°F) 1.96

iii) IEC Separations (wt %)

Strong Acid*

SA Mol. Wt. VPO, Toluene

Amphoterics*

Strong Base

Weak Acid

Weak Base

Neutral

Neutrals plus acids**

Amphoterics**

Bases**

Neutral Fraction

Viscosity, poise, 77°F

*calculated **New Method

IVi) SEC Fraction, MW

VPO, Toluene

I

SEC I, TFAAT Aged

II

Fraction II - wt. %

Visc. with SEC fraction 1
removed (77°F, poise)

Visc. of whole asphalt,
77°F, Poise x10E-3

| | | |
|-------------------|----------|---------|
| AI Lab Sample No. | | |
| Asphalt Grade | Lake | AR-4000 |
| MRL Code | ABJ | ABK |
| Crude | Trinidad | CaWilm |

Viscoelastic PropertiesG', dyne/cm² X -E06

G'', " X -E06

Visc(P) X -E06

tan delta (G''/G')

G'', dyne/cm² X -E06**Functional Group Analysis**

Carboxylic Acids

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Acid Salts

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Acid Anhydrides

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Quinolones

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Ketones

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Phenols

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Sulfoxides

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

Pyrroles

(Tank)

(TFO)

(POV (144 hr.))

B - Données du Centre de Recherche Elf Solaize.

Nous présentons ici les résultats d'analyse des bitumes du S.H.R.P obtenus au centre de recherche Elf Solaize et qui incluent :

- les caractéristiques physiques avant et après oxydation dans les conditions du test RTFOT
- la composition générique Saturés-Aromatiques-Résines-Asphaltènes par la méthode IATROSCAN après désasphaltage selon la norme ASTM D 3279,
- les valeurs de transition vitreuse Tg1 et le pourcentage de fractions cristallisables FC1 par DSC,
- l'analyse élémentaire,
- la séparation par Chromatographie par Perméation de Gel selon différentes méthodes :

ANAPICS - les chromatogrammes sont décomposés en plusieurs pics gaussiens (de 1 à 5) et quantifiés par leur surface relative S, leurs masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mp.

PBRIBANIC - les chromatogrammes sont décomposés arbitrairement en trois domaines LMS (Large Molecular Size), MMS (Medium Molecular Size) et SMS (Small Molecular Size), pour lesquels les pourcentages respectifs et les paramètres Mn et Mw (= Mn) définis précédemment sont connus.

LCPC - ces essais ont été réalisés par le laboratoire régional LRPC d'AIX EN PROVENCE selon la technique "GPC ultra-rapide" développée par M. Brule.

Analyse IATROSCAN + Analyse Élémentaire

| | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|-------------------------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| GRADE | 120/150 | 80/100 | 80/100 | 120/150 | 60/70 | 60/70 | 60/70 | 60/70 |
| Indice acide (mg KOH/g) | 0,41 | 0,11 | 0,1 | 0,92 | 0,05 | 0,2 | 0,58 | 0,03 |
| % Saturés | 4,6 | 8,5 | 10,9 | 5 | 6,7 | 5,2 | 4,3 | 7,5 |
| % Aromatiques | 69,4 | 63,6 | 64,1 | 64,5 | 70,4 | 74,1 | 66,5 | 70,6 |
| % Résines | 14,5 | 14,2 | 12,9 | 15,5 | 13,6 | 17,4 | 17,2 | 19,2 |
| % Asphaltènes | 11,5 | 13,7 | 12,1 | 15 | 9,3 | 3,3 | 12 | 2,7 |
| Instabilité colloïdale | 0,192 | 0,285 | 0,299 | 0,25 | 0,19 | 0,093 | 0,195 | 0,114 |
| Tg1 (DSC) | -26,5 | -33,6 | -28,2 | -29,4 | -26,9 | -10,6 | -24,4 | -25,3 |
| % FC1 | 0,4 | 4,6 | 4,9 | 1,6 | 3,7 | 0,26 | 1,2 | 5,3 |
| % Carbone | 83,5 | 84,5 | 86,2 | 81,5 | 84,9 | 86,1 | 82,7 | 87,5 |
| % Hydrogène | 10,6 | 10,6 | 11 | 10,4 | 10,2 | 10,4 | 10,4 | 11,4 |
| % Azote | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,9 | 0,5 | 1,1 | 0,7 | 0,5 |
| % Soufre | 5 | 4,1 | 1,7 | 6,2 | 3,7 | 1 | 5,8 | 0,9 |
| Fe ppm | 2 | 10 | 21 | 10 | 111 | 34 | 6 | 163 |
| Ni ppm | 91 | 60 | 67 | 149 | 45 | 97 | 158 | 47 |
| V ppm | 181 | 231 | 150 | 319 | 96 | 37 | 1530 | 61 |
| H/C | 0,127 | 0,1254 | 0,1276 | 0,1276 | 0,1201 | 0,1279 | 0,1258 | 0,1303 |

shrd2

Propriétés physiques avant et après oxydation RTFOT

| | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|-------------------------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| GRADE | 120/150 | 80/100 | 80/100 | 120/150 | 60/70 | 60/70 | 60/70 | 60/70 |
| AVANT RTFOT | | | | | | | | |
| Pénétrabilité à 25°C | 155 | 90 | 102 | 137 | 54 | 55 | 65 | 63 |
| TBA | 40,1 | 45,2 | 45 | 44 | 49,2 | 48 | 50,1 | 48,1 |
| TBA à 13000 Po | 36,8 | 41,3 | 39,1 | 39,8 | 44,1 | 46 | 48,3 | 44,6 |
| IP LCPC | -1,1 | -1 | -1,8 | -1,8 | -2,2 | -3,3 | -1,3 | -1,2 |
| IP PFEIFFER | -1,1 | -1 | -0,7 | -0,1 | -1,2 | -1,5 | -0,5 | -1,1 |
| Viscosité à 60°C | 641 | 919 | 672 | 880 | 1359 | 1454 | 2549 | 1686 |
| Viscosité à 135°C | 263 | 239 | 195 | 292 | 306 | 217 | 499 | 453 |
| Point de Fraass | -20 | -16 | -16 | -18 | -9 | -5 | -8 | -17 |
| APRES RTFOT | | | | | | | | |
| % Perte de poids | -0,06 | 0 | -0,19 | -0,17 | -0,11 | -0,03 | -0,11 | 0,14 |
| Pénétrabilité à 25°C | 80 | 56 | 54 | 60 | 29 | 35 | 40 | 42 |
| Aging Index Péné. | 51,6 | 62,2 | 52,0 | 43,8 | 53,7 | 63,6 | 61,5 | 66,7 |
| TBA | 46,6 | 51,4 | 50,3 | 52,4 | 54 | 50,6 | 57 | 51 |
| Aging Index TBA | 6,5 | 6,2 | 5,3 | 8,4 | 4,8 | 2,6 | 6,9 | 2,9 |
| TBA à 13000 Po | 44,8 | 48,5 | 46,1 | * | 51,4 | 50,5 | 57,3 | 51,2 |
| IP PFEIFFER | -0,9 | -0,6 | -0,9 | -0,2 | -1,4 | -1,8 | -0,1 | -1,3 |
| Viscosité à 60°C | 1628 | 2349 | 1613 | 3696 | 3479 | 2725 | 8814 | 3892 |
| Aging Index Visco 60°C | 2,5 | 2,6 | 2,4 | 4,2 | 2,6 | 1,9 | 3,5 | 2,3 |
| Viscosité à 135°C | 397 | 355 | 272 | 513 | 397 | 263 | 914 | 702 |
| Aging Index Visco 135°C | 1,5 | 1,5 | 1,4 | 1,9 | 1,3 | 1,2 | 1,8 | 1,5 |

GPC selon méthode ANAPICS

| | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|-------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|--------|
| GRADE | 120/150 | 80/100 | 80/100 | 120/150 | 60/70 | 60/70 | 60/70 | 60/70 |
| S1 | 4,6 | 3,7 | 0,9 | 5,7 | 0,8 | 2,9 | 3,8 | 3,7 |
| Mn1 | 24000 | 23000 | 13500 | 32800 | 14300 | 2270 | 27000 | 26900 |
| Mw1 | 32000 | 31200 | 15400 | 51200 | 15900 | 3160 | 35500 | 15400 |
| Ip1 | 1,33 | 1,36 | 1,14 | 1,56 | 1,11 | 1,39 | 1,31 | 1,39 |
| Mp1 | 20600 | 19600 | 12600 | 26000 | 13600 | 1900 | 23300 | 22500 |
| S2 | 15 | 12,8 | 99,1 | 48,6 | 26,5 | 97,1 | 34,3 | 1,4 |
| Mn2 | 8600 | 8700 | 1915 | 12130 | 4070 | 1505 | 9350 | 6060 |
| Mw2 | 32150 | 31000 | 8130 | 152600 | 18200 | 6020 | 69000 | 7470 |
| Ip2 | 3,74 | 4,25 | 4,25 | 12,58 | 4,47 | 4 | 7,38 | 1,23 |
| Mp2 | 4490 | 990 | 990 | 3420 | 2000 | 806 | 3530 | 5400 |
| S3 | 80,4 | 77,3 | 0 | 45,7 | 72,7 | 0 | 61,9 | 94,9 |
| Mn3 | 3800 | 2220 | 0 | 1510 | 1650 | 0 | 3070 | 6110 |
| Mw3 | 52400 | 12000 | 0 | 8980 | 6830 | 0 | 36800 | 101800 |
| Ip3 | 13,79 | 5,41 | 0 | 5,95 | 4,14 | 0 | 11,99 | 16,8 |
| Mp3 | 1140 | 1040 | 0 | 698 | 868 | 0 | 1000 | 1580 |
| S4 | 0 | 6,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mn4 | 0 | 440 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mw4 | 0 | 560 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ip4 | 0 | 1,27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mp4 | 0 | 370 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

GPC selon méthode J. PRIBANIC

| | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|-------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| GRADE | 120/150 | 80/100 | 80/100 | 120/150 | 60/70 | 60/70 | 60/70 | 60/70 |
| Mn | 560 | 100 | 470 | 525 | 480 | 380 | 560 | 650 |
| Mw | 2550 | 2050 | 1350 | 3200 | 1500 | 1050 | 2550 | 2650 |
| Ip | 4,55 | 20,5 | 2,87 | 6,1 | 3,13 | 2,76 | 4,55 | 4,08 |
| % LMS | 18,3 | 13,6 | 5,6 | 22,9 | 6,9 | 2,8 | 18,3 | 17,6 |
| MnL | 7450 | 7250 | 6350 | 8050 | 6450 | 6100 | 7450 | 7450 |
| MwL | 8600 | 8300 | 6850 | 9900 | 7000 | 6500 | 8600 | 9000 |
| IpL | 1,15 | 1,14 | 1,08 | 1,23 | 1,09 | 1,07 | 1,15 | 1,21 |
| % MMS | 74,4 | 77,5 | 86,6 | 68 | 85,5 | 85,6 | 74,7 | 77,5 |
| MnS | 700 | 660 | 650 | 725 | 650 | 550 | 700 | 750 |
| MwS | 1400 | 1300 | 1100 | 1450 | 1200 | 1000 | 1400 | 1450 |
| IpM | 2 | 1,97 | 1,69 | 2 | 1,85 | 1,82 | 2 | 1,93 |
| %SMS | 7,3 | 8,9 | 7,8 | 9,1 | 7,6 | 11,6 | 7,3 | 4,9 |
| MnS | 100 | 100 | 110 | 100 | 110 | 110 | 100 | 100 |
| MwS | 130 | 130 | 140 | 130 | 130 | 140 | 130 | 130 |
| IpS | 1,3 | 1,3 | 1,27 | 1,3 | 1,18 | 1,27 | 1,3 | 1,3 |

GFC selon méthode LCPC

| | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|---------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| GRADE | 120/150 | 80/100 | 80/100 | 120/150 | 60/70 | 60/70 | 60/70 | 60/70 |
| S1 | 1,7 | 1 | P | 4,6 | 0,1 | P | 2,5 | 0,9 |
| M1 Po | >= 38000 | >= 38000 | A | >= 38000 | >= 38000 | A | >= 38000 | >= 38000 |
| M1 bi | >= 251000 | >= 251000 | S | >= 251000 | >= 251000 | S | >= 251000 | >= 251000 |
| EC1 | 2,1 | 3,8 | | 2,5 | 0,9 | | 2,6 | 2,3 |
| | | | D | | | D | | |
| S2 | 36,3 | 13 | E | 48,6 | 63,7 | E | 30,2 | 41,2 |
| M2 Po | 7174 | 13367 | | 5742 | 1255 | | 8877 | 5742 |
| M2BI | 13213 | 35805 | D | 9500 | 2357 | D | 18355 | 9500 |
| EC2 | 15,9 | 8,8 | E | 18,7 | 17,2 | E | 14,6 | 15,1 |
| | | | C | | | C | | |
| S3 | 62 | 86 | O | 46,8 | 36,2 | O | 67,4 | 57,9 |
| M3 Po | 1053 | 1537 | N | 911 | 1392 | N | 1242 | 1831 |
| M3 Bi | 1234 | 1854 | V | 1075 | 1629 | V | 1449 | 2190 |
| EC3 | 12 | 13,3 | O | 11,5 | 9,5 | O | 13,4 | 14,4 |
| | | | L | | | L | | |
| | | | U | | | U | | |
| S1R | 2,6 | 1,4 | T | 6,7 | 0,7 | T | 3,4 | 1,7 |
| M1R Po | >= 38000 | >= 38000 | I | >= 38000 | >= 38000 | I | >= 38000 | >= 38000 |
| M1R Bi | >= 251000 | >= 251000 | O | >= 251000 | >= 251000 | O | >= 251000 | >= 251000 |
| EC1R | 2,4 | 2,9 | N | 2,4 | 5 | N | 2,5 | 26 |
| S2R | 35,2 | 17,9 | POSSIBLE | 37,5 | 10 | POSSIBLE | 30,9 | 15,1 |
| M2R Po | 8877 | 13186 | | 9260 | 10875 | | 11259 | 11575 |
| M2R BI | 18355 | 34990 | | 19622 | 25412 | | 26896 | 28149 |
| EC2R | 15,4 | 9,9 | | 16,9 | 8,2 | | 14,5 | 11,3 |
| S3R | 62,3 | 80,7 | | 55,7 | 89,4 | | 65,6 | 83,3 |
| M3R Po | 1063 | 1485 | | 977 | 1518 | | 1269 | 2449 |
| M3R BI | 1242 | 1743 | | 1147 | 1784 | | 1481 | 3070 |
| EC3R | 12 | 13 | | 12,3 | 12,7 | | 13,4 | 15,1 |

Detection RD

C - Résultats du Laboratoire Central des Pont et Chaussées.

Dans cette partie nous présentons les différents résultats obtenus par le L.C.P.C sur les 8 bitumes du S.H.R.P et qui sont :

- les essais courants
- détermination des composés génériques par la méthode Iatroscan
- distillation stimulée
- analyse par G.P.C (chromatographie en phase gazeuse)
- module complexe

Essais courants : T. B. A, IC, IP et % d'Asphaltènes ; avant et après R.T.F.O.T.

- T. B. A : température Bille-Anneau
- IC : indice colloïdal déterminé au L.C.P.C.
- IP : indice de Pfeiffer
- R.T. F.O.T : vieillissement artificiel (Rolling Thin Film Oven Test)

ESSAIS COURANTS

| | TBA | 5°C | 10°C | 15°C | 20°C | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C | IP LCPC | IP Pfeiffer | % Asphaltènes | |
|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|-------------|---------------|------|
| AAA1 | * | 44.6 | 18 | 30 | 53 | 91 | 153 | 232 | / | / | - 0.71 | + 0.59 | 14.2 |
| | ** | 47.0 | 12 | 19 | 34 | 55 | 87 | 145 | / | / | - 0.53 | - 0.60 | 16.5 |
| AAB1 | * | 47.4 | / | 18 | 31 | 52 | 88 | 145 | / | / | - 0.81 | - 0.45 | 13.3 |
| | ** | 52.7 | / | 14 | 20 | 34 | 56 | / | / | / | - 0.13 | - 0.27 | 16.3 |
| AAC1 | * | 46.5 | / | 15 | 26 | 50 | 96 | 158 | / | / | - 1.70 | - 0.45 | 7.3 |
| | ** | 51.5 | / | / | 21 | 34 | 56 | 92 | 156 | / | - 0.55 | - 0.56 | 9.9 |
| AAD1 | * | 40.9 | / | / | 44 | 76 | 127 | 205 | / | / | - 0.71 | - 1.46 | 18.5 |
| | ** | 52.0 | / | / | 27 | 41 | 66 | 106 | / | / | + 0.07 | + 0.02 | 21.3 |
| AAF1 | * | 50.2 | / | / | 17 | / | 54 | 88 | 173 | / | - 1.39 | - 0.97 | 10.3 |
| | ** | 54.5 | / | / | 15 | / | 33 | / | 104 | 167 | - 0.43 | - 1.04 | 13.0 |
| AAG1 | * | 48.5 | / | / | / | 27 | 49 | 96 | 175 | 240 | - 1.1 | - 1.62 | 3.7 |
| | ** | 51.6 | / | / | / | 20 | 36 | 71 | 127 | 212 | - 1.58 | - 1.51 | 5.3 |
| AAK1 | * | 50.0 | / | / | 26 | 45 | 70 | 119 | 183 | / | - 0.38 | + 0.37 | 17.3 |
| | ** | 56.5 | / | / | / | / | 42 | 71 | 106 | 159 | + 0.31 | - 0.10 | 20.0 |
| AAM1 | * | 49.5 | / | / | 22 | 35 | 65 | 102 | 175 | / | - 0.81 | - 0.70 | 3.1 |
| | ** | 54.5 | / | / | 18 | 29 | 46 | 72 | 108 | 178 | + 0.17 | - 0.33 | 4.4 |

* Avant RTFOT

** Après RTFOT

**Résultat déterminé par la méthode IATROSCAN, avant et après
R.T.F.O.T**

IATROSCAN

| | % Asphaltènes | % Résines | % Aromatiques | % Saturés | IC | |
|------|---------------|-----------|---------------|-----------|-----|------|
| AAA1 | * | 14.2 | 15.0 | 65.5 | 5.3 | 0.24 |
| | ** | 16.5 | 17.8 | 60.0 | 5.7 | 0.29 |
| AAB1 | * | 13.3 | 18.8 | 63.2 | 4.7 | 0.22 |
| | ** | 16.3 | 22.1 | 56.9 | 5.0 | 0.27 |
| AAC1 | * | 7.3 | 15.4 | 70.7 | 6.6 | 0.16 |
| | ** | 9.9 | 19.0 | 64.1 | 7.0 | 0.2 |
| AAD1 | * | 18.5 | 25.2 | 52.6 | 3.7 | 0.29 |
| | ** | 21.3 | 27.5 | 47.4 | 3.8 | 0.34 |
| AAF1 | * | 10.3 | 15.7 | 69.5 | 4.6 | 0.17 |
| | ** | 13.0 | 18.6 | 63.8 | 4.6 | 0.21 |
| AAG1 | * | 3.7 | 29.8 | 62.3 | 4.2 | 0.09 |
| | ** | 5.3 | 31.5 | 58.8 | 4.4 | 0.11 |
| AAK1 | * | 17.3 | 26.6 | 53.9 | 2.2 | 0.24 |
| | ** | 20.0 | 28.5 | 49.4 | 2.1 | 0.28 |
| AAM1 | * | 3.1 | 18.5 | 75.3 | 3.1 | 0.07 |
| | ** | 4.4 | 21.7 | 70.7 | 3.2 | 0.08 |

* Avant RTFOT
 ** Après RTFOT

Bitume de référence :
 (REICHSTETT 60/70)

Asphaltènes 16.6%
 Résines 13.4%
 Aromatiques 62.1%
 Saturés 7.9%

IC = 0.32

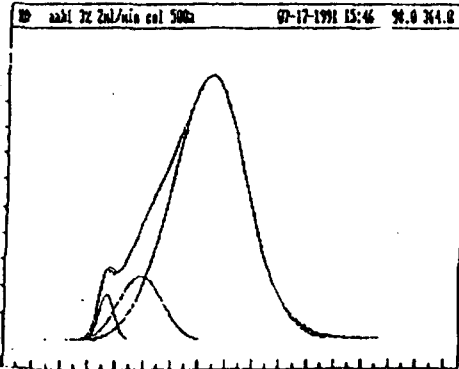
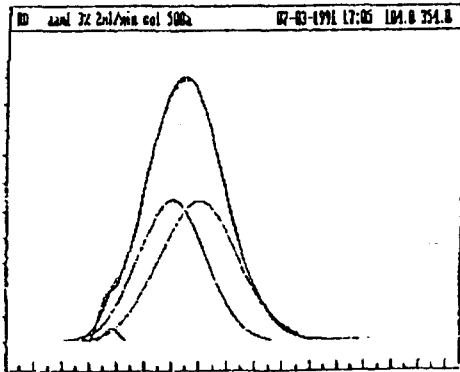
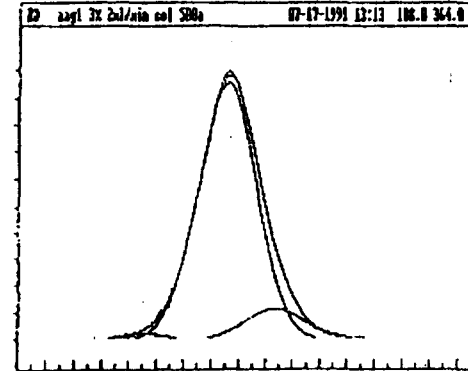
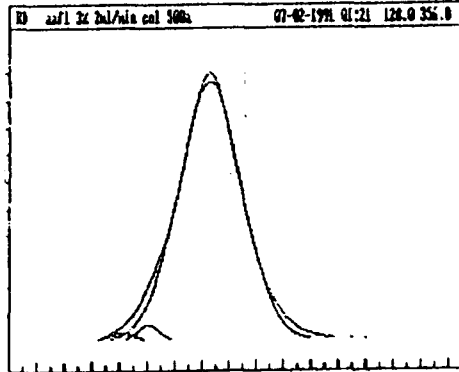
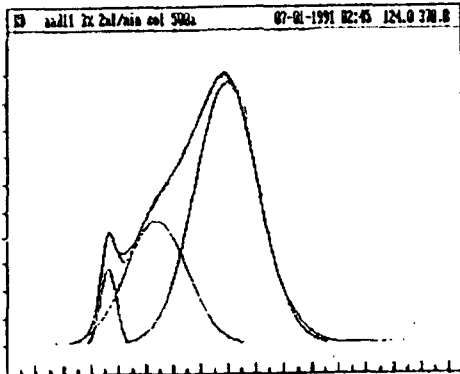
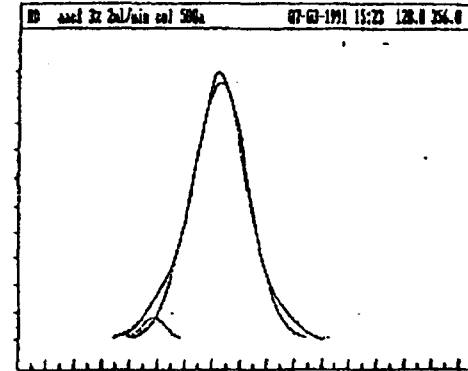
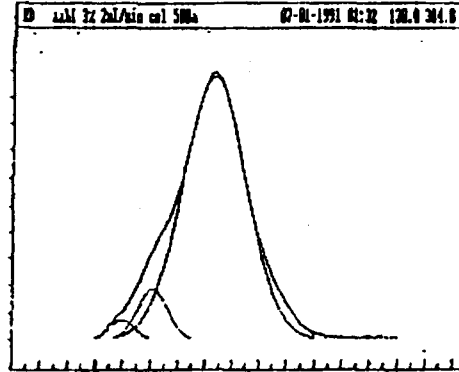
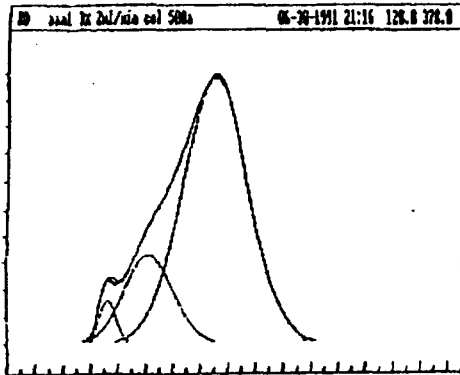
Distillation simulée

DISTILLATION
SIMULEE

| | Distillat 160°C - 480°C | Distillat 160°C - 540°C |
|------|----------------------------|----------------------------|
| AAA1 | 13.6 % | 26.0 % |
| AAB1 | 4.9 % | 13.4 % |
| AAC1 | 1.8 % | 5.7 % |
| AAD1 | 19.1 % | 29.9 % |
| AAF1 | 4.0 % | 11.8 % |
| AAG1 | 7.0 % | 18.7 % |
| AAK1 | 14.3 % | 23.0 % |
| AAM1 | 1.2 % | 2.3 % |

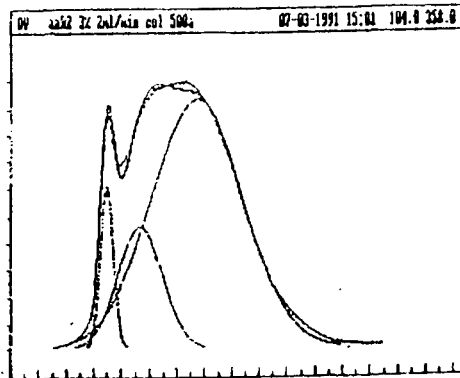
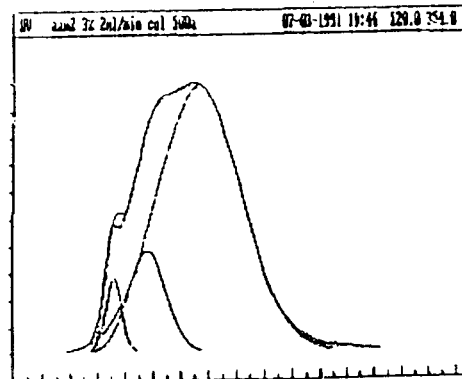
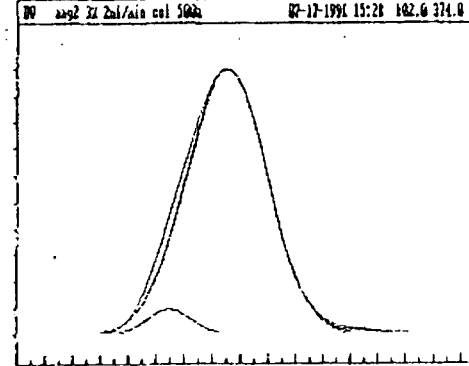
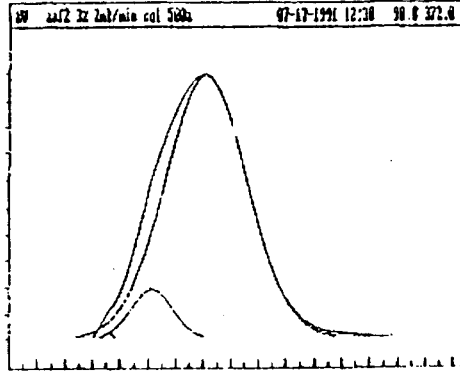
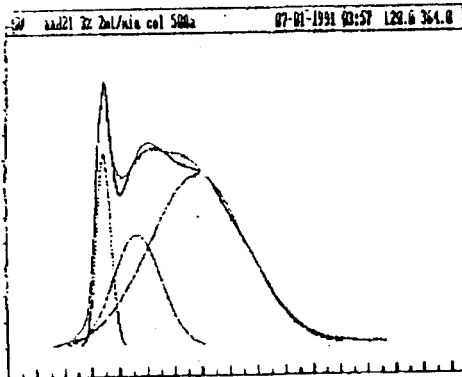
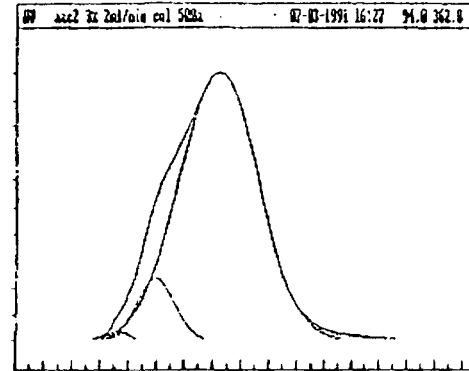
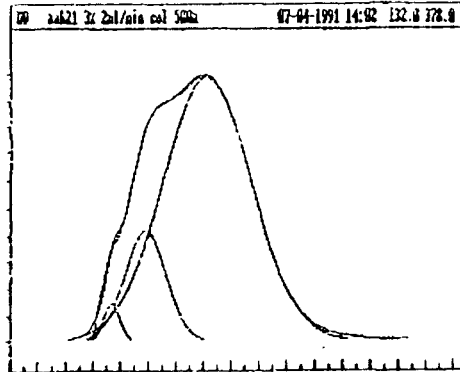
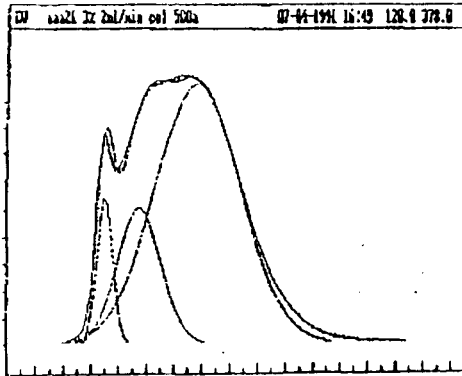
- Analyse par GPC des bitumes du S.H.R.P
- initiaux
- après RTFOT
- Analyse par G.P.C ultra rapide avant R.T.F.O.T
- Analyse par G.P.C ultra rapide après R.T.F.O.T

Analyse par GPC
des bitumes du SHRP tels quels.



Débit: 2ml/min.
Concentration: 3%
Eluant: THF
Détection: - R.D.
Atténuation: 8X
Colonne: 500A
taille des pores: 10µm

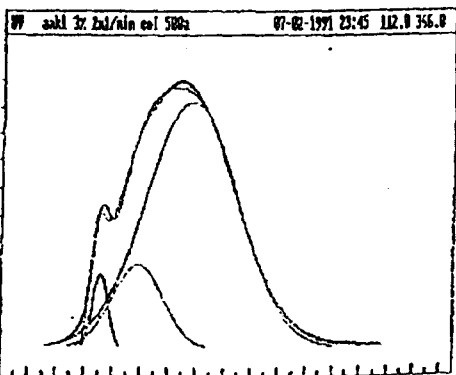
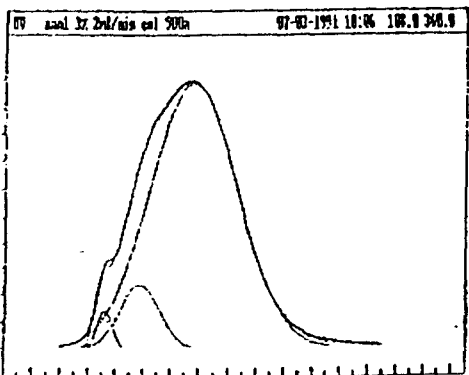
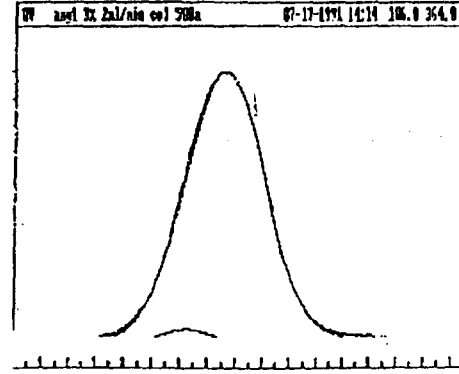
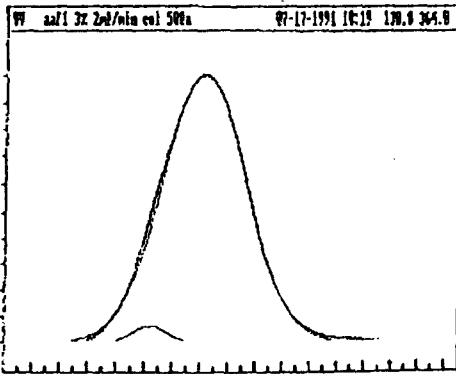
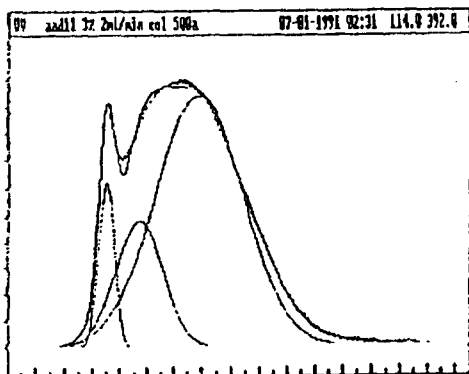
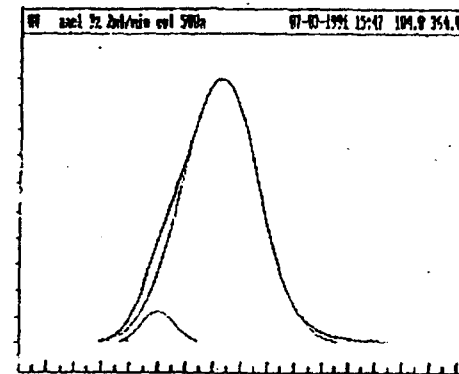
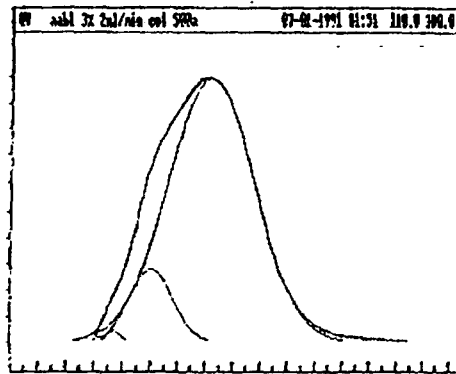
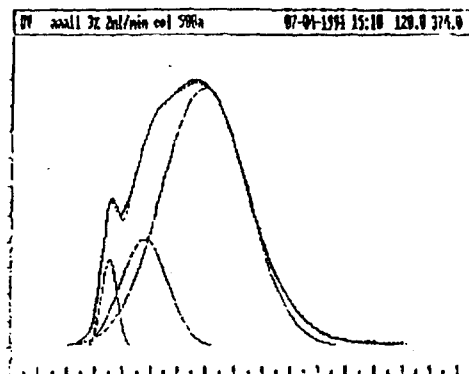
Analyse par GPC
des bitumes du SHRP après RTPOT.



Débit: 2ml/min.
Concentration: 3%
Eluant: THF
Détecteurs: - U.V. à 350nm
D.O.: 2

Colonne: 500Å
taille des pores: 10µ

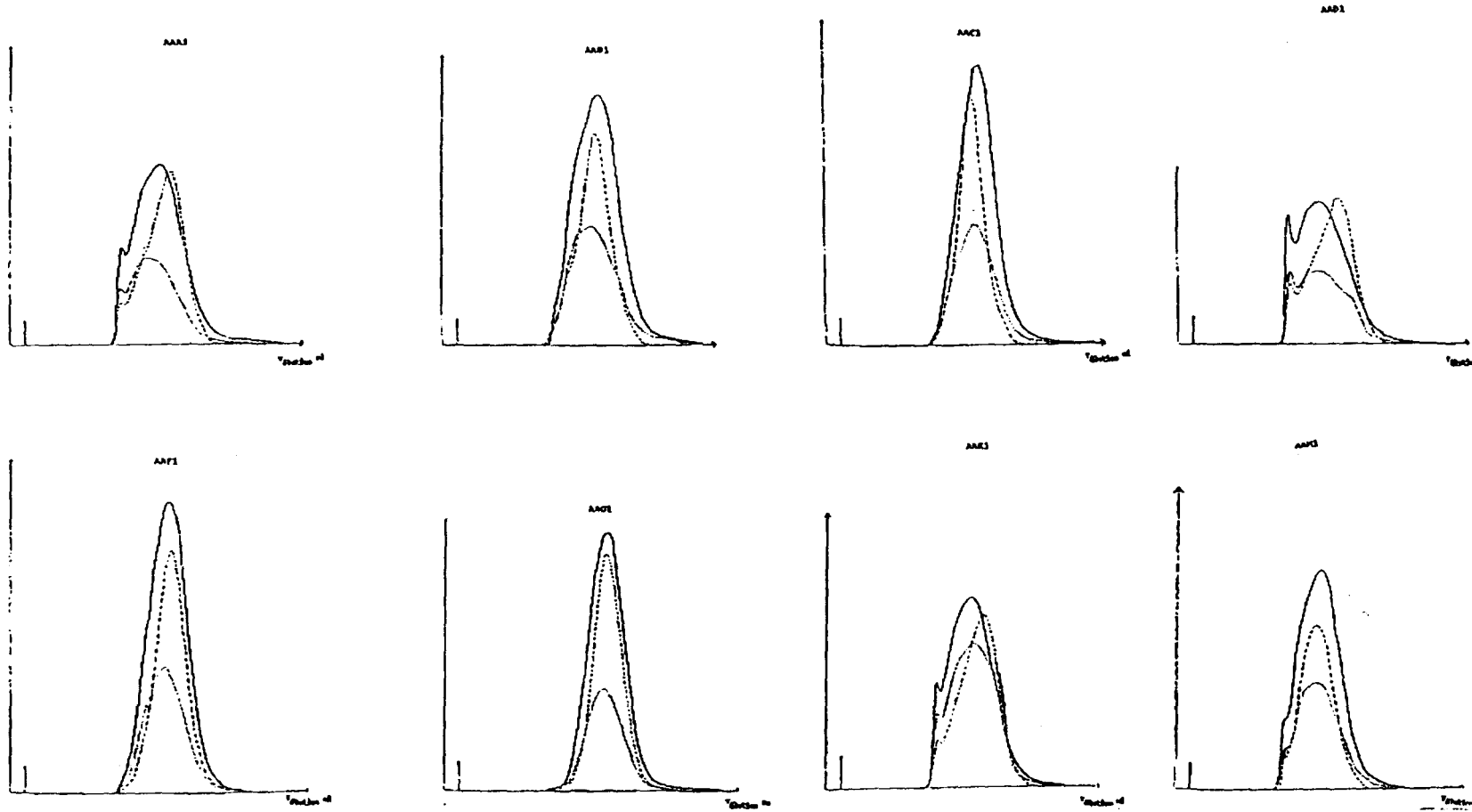
Analyse par GPC
des bitumes du SHRP tels quels.



Débit: 2ml/min.
Concentration: 3%
Eluant: THF
Détecteurs: - U.V. à 350nm
D.O.: 2

Colonne: 500Å
taille des pores: 10µm

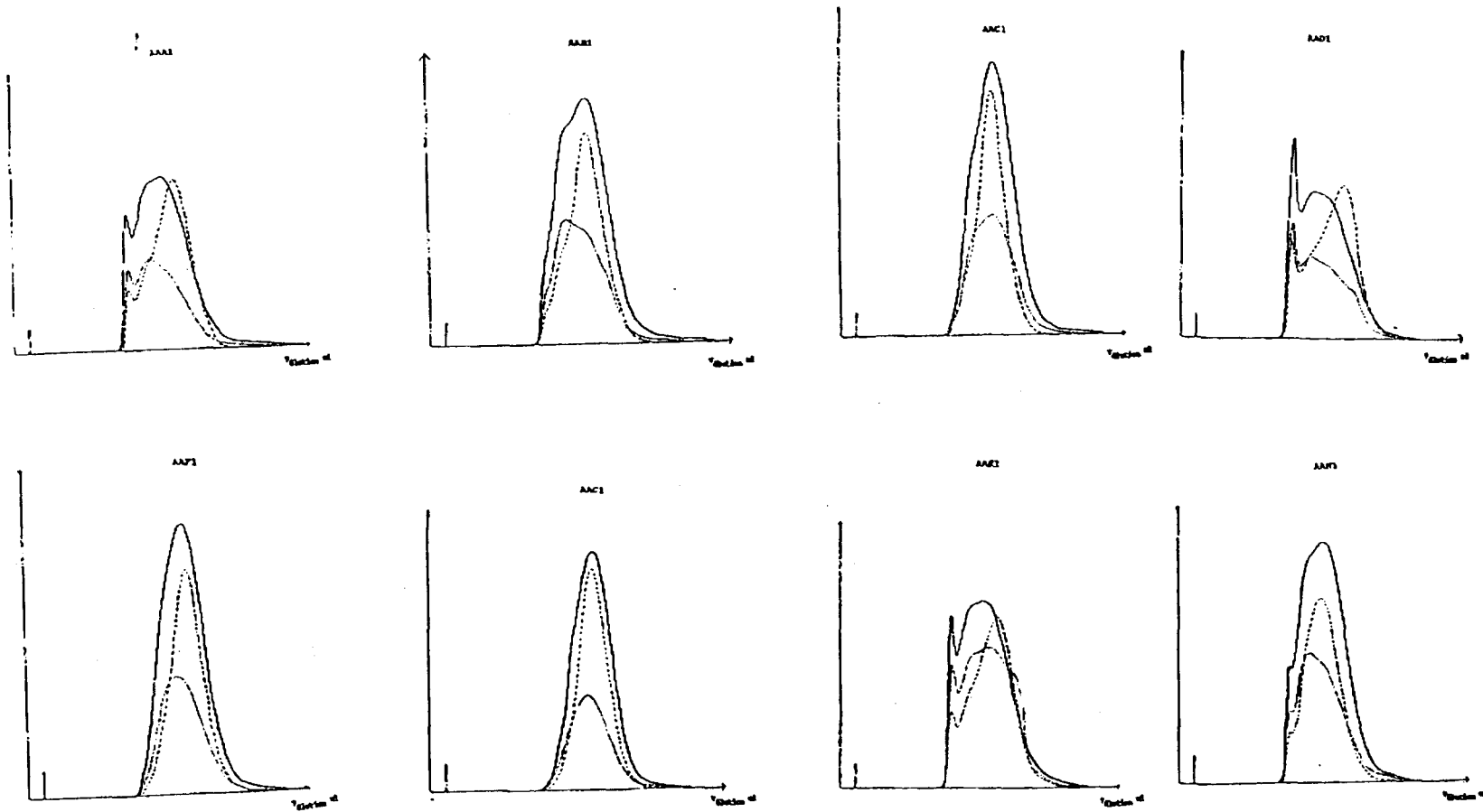
Analyse par GPC
des bitumes du SHRP.



Débit: 2ml/min.
 Concentration: 3%
 Eluant: THF
 Détections: - R.D. Atténuation: 8X
 - U.V. à 350nm et 410nm
 D.O.: 2
 Colonne: 500Å
 taille des pores: 10µm

---- R.D.
 ——— U.V. 350nm
 U.V. 410nm

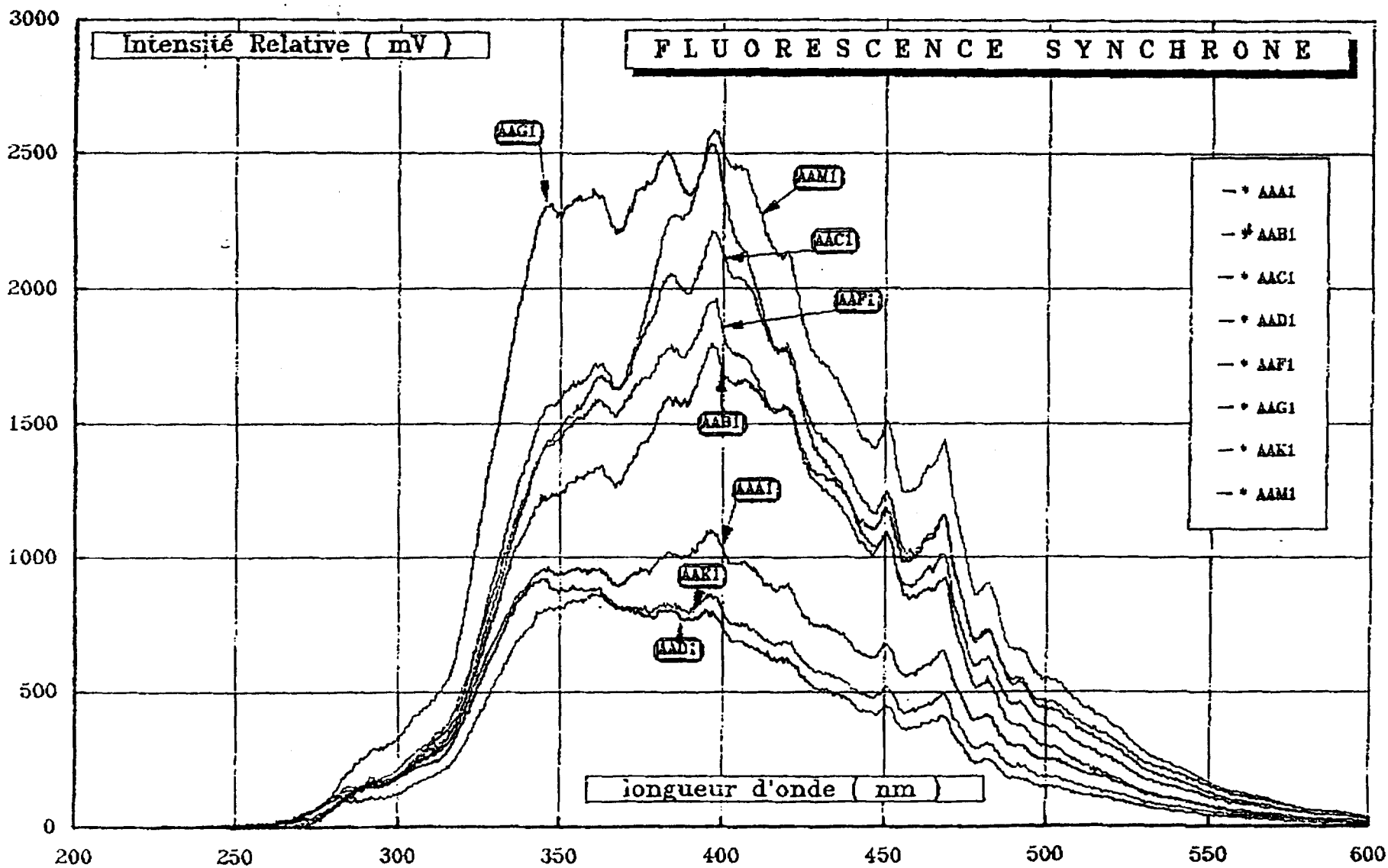
ANALYSE par GPC
des bitumes du SHRP après RTFOT.



Débit: 2ml/min.
 Concentration: 3%
 Eluant: THF
 Détections: - R.D. Atténuation: 8X
 - U.V. à 350nm et 410nm
 D.O.: 2
 Colonne: 500Å
 taille des pores: 10µm

- - - R.D.
 — U.V. 350nm
 U.V. 410nm

Fluorescence synchrone, avant et après R.T.F.O.T.



Module complexe, avant et après R.T.F.O.T.

Le module complexe est défini comme suit :

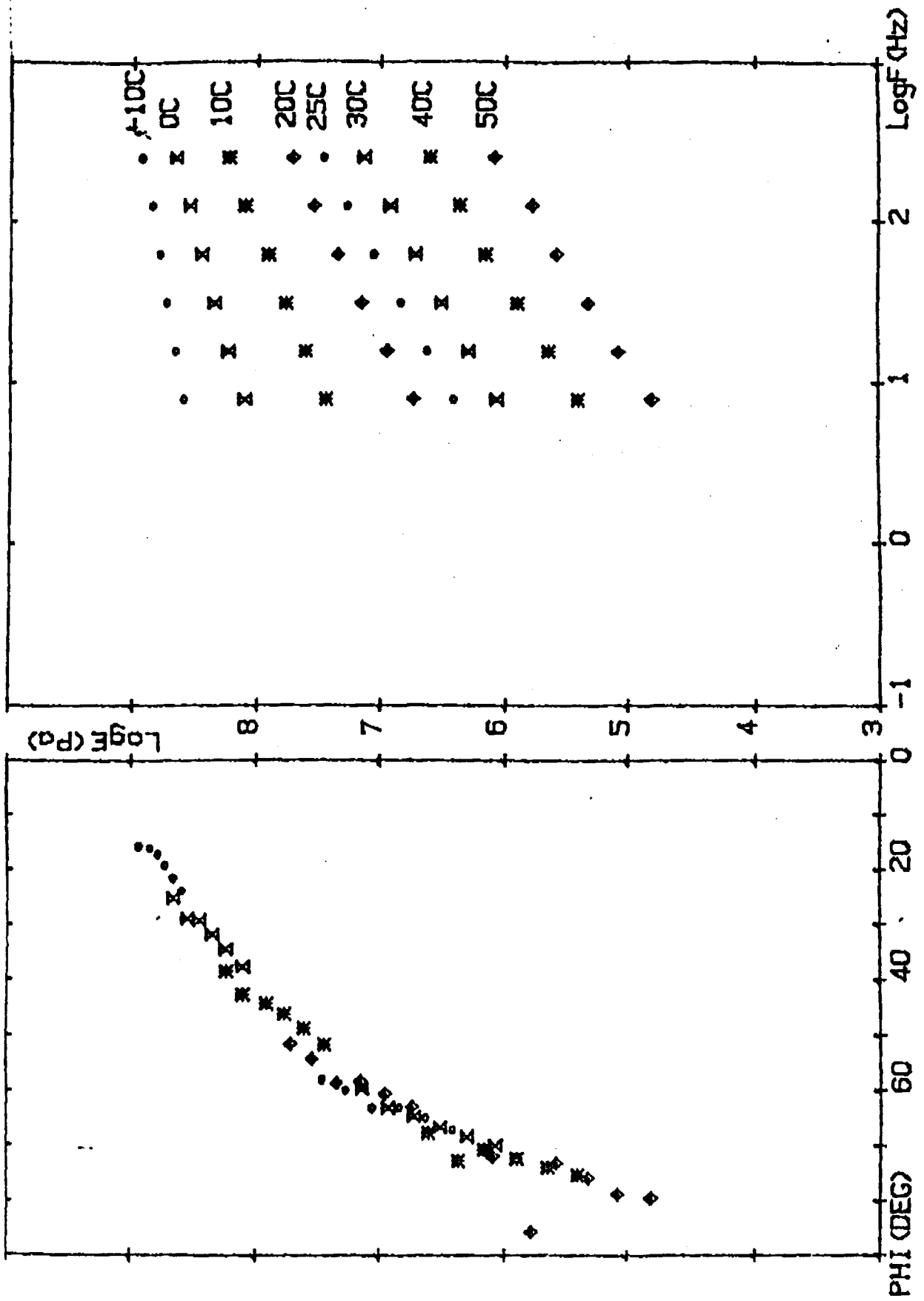
$$E^*(f, T) = |E^*(f, T)| \exp i \phi = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(T, t)}$$

$|E^*|$: le module de rigidité

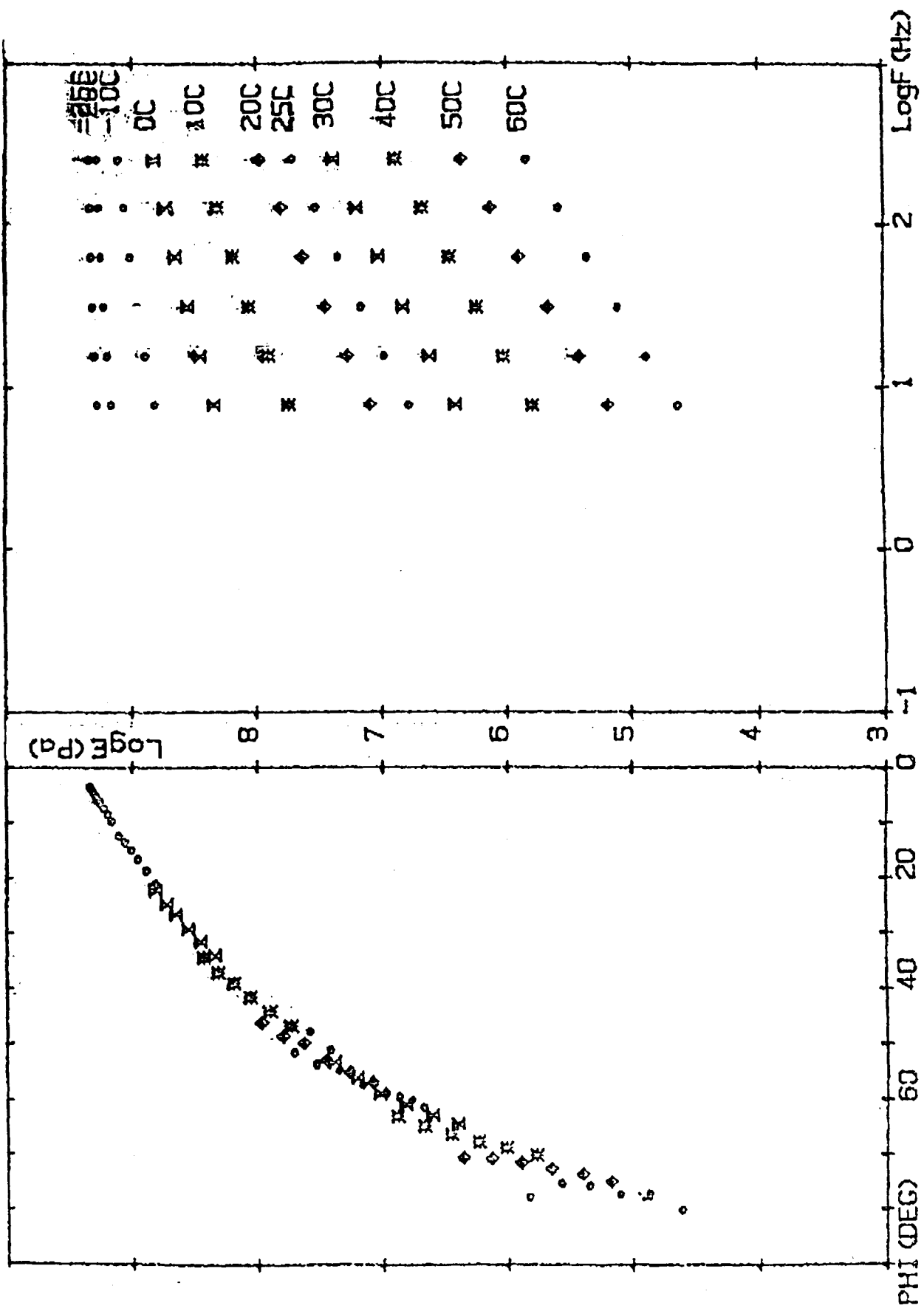
ϕ : est l'angle de déphasage entre la contrainte $\sigma(t)$, appliquée au matériau et la déformation ε résultante.

Les courbes présentées dans cette partie, représentent le logarithme de la contrainte en fonction de ϕ (courbe en bas) et le logarithme de la contrainte en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures (courbe en haut).

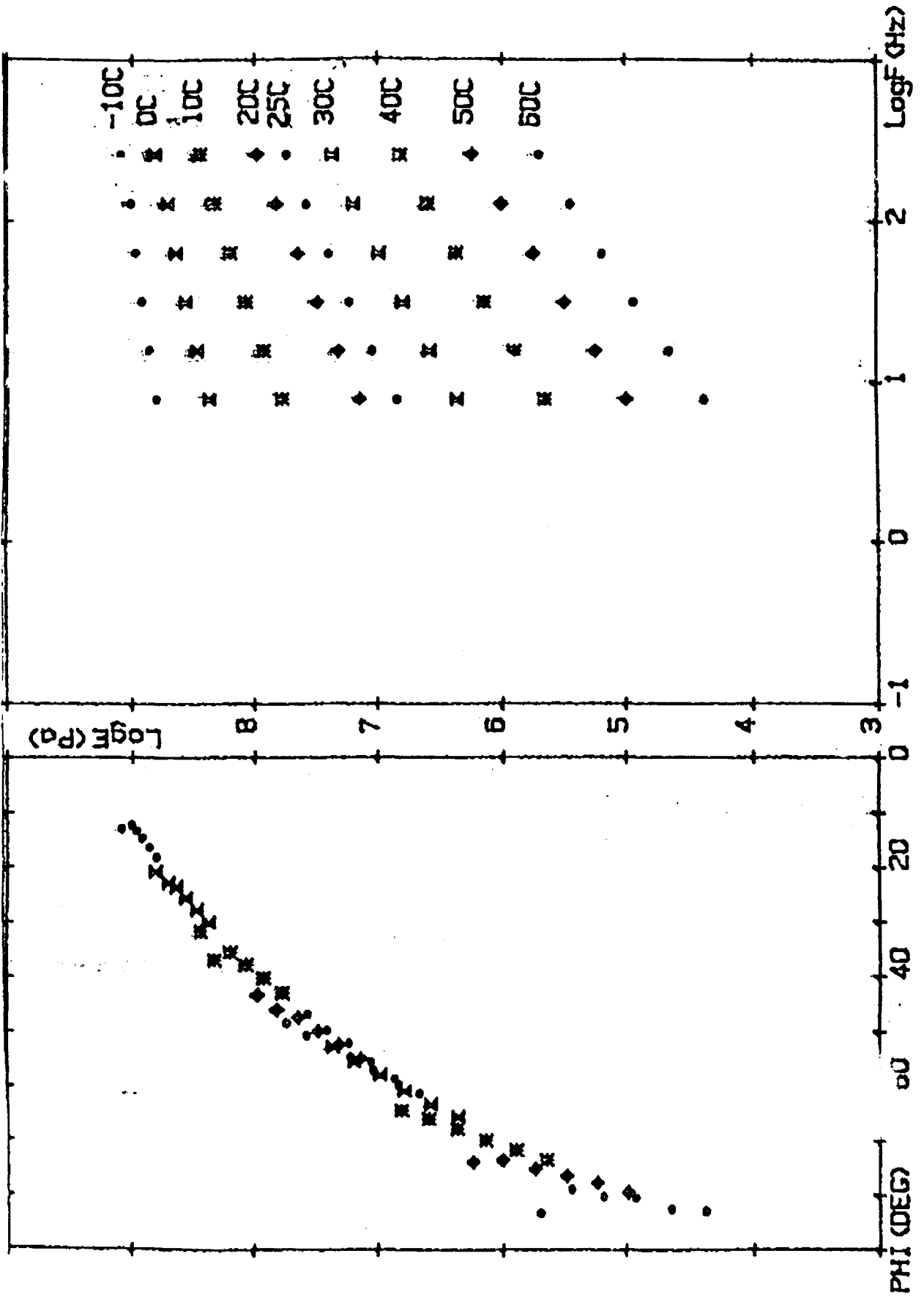
A



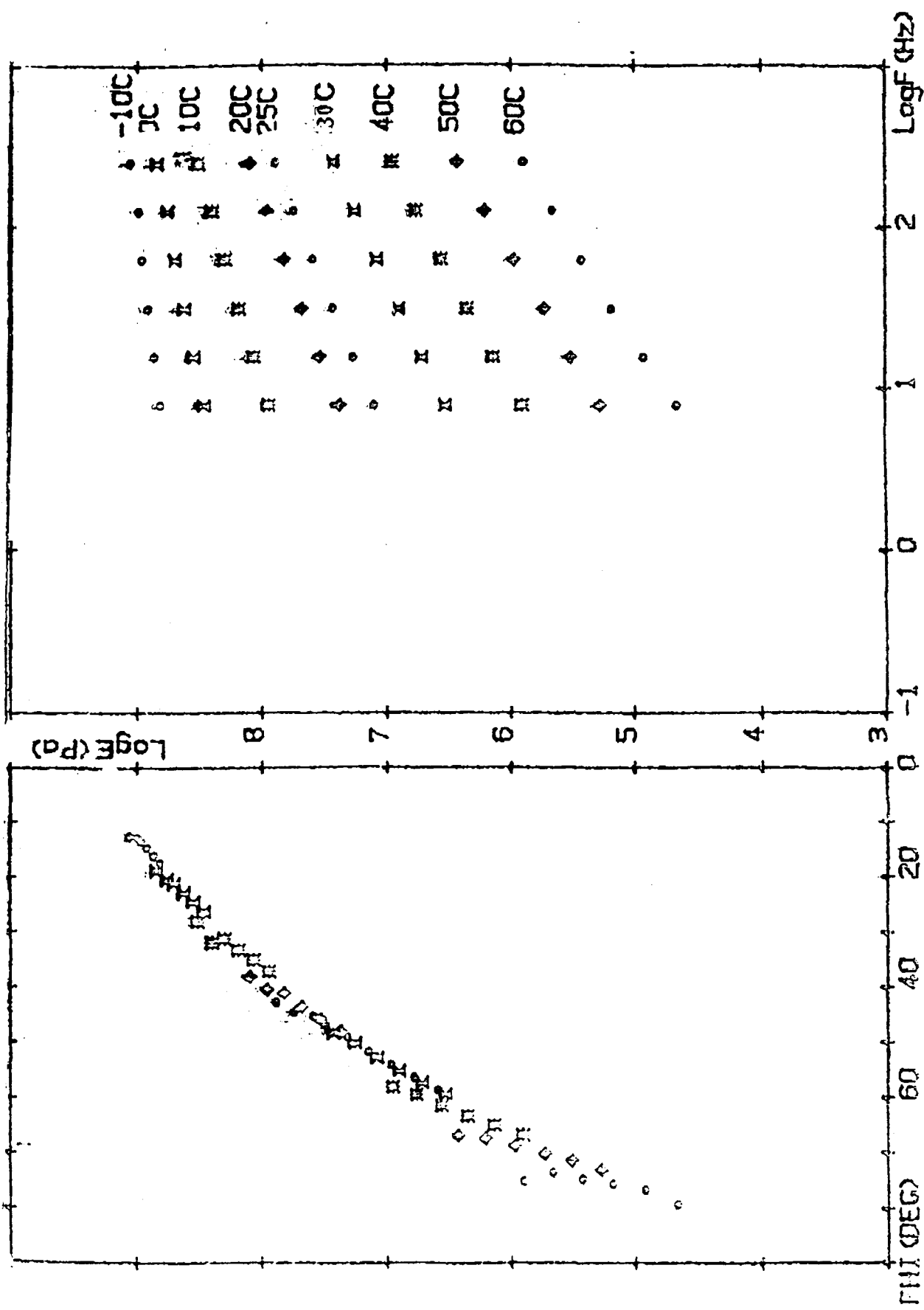
A RTFOT



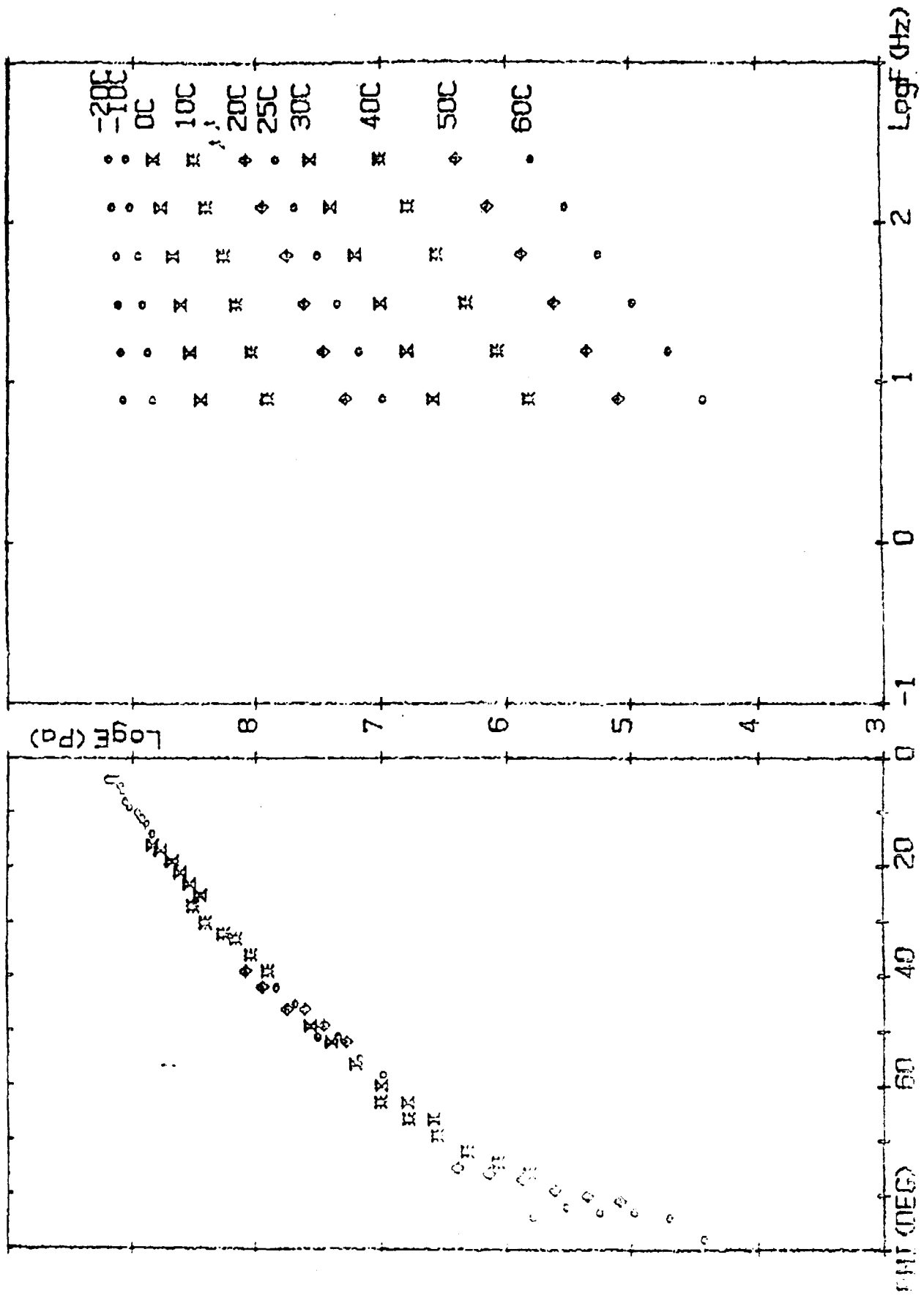
B



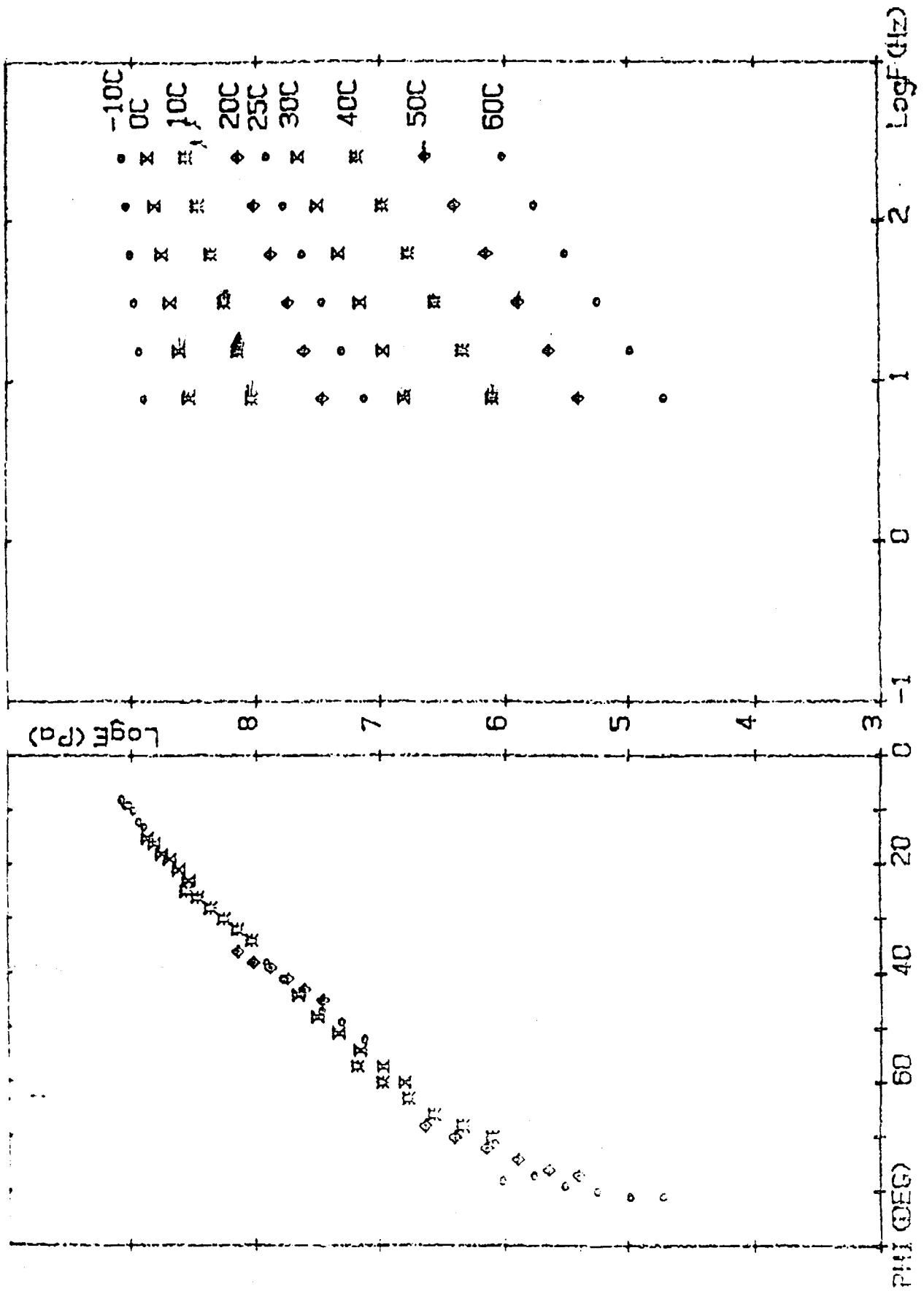
B RTFOT



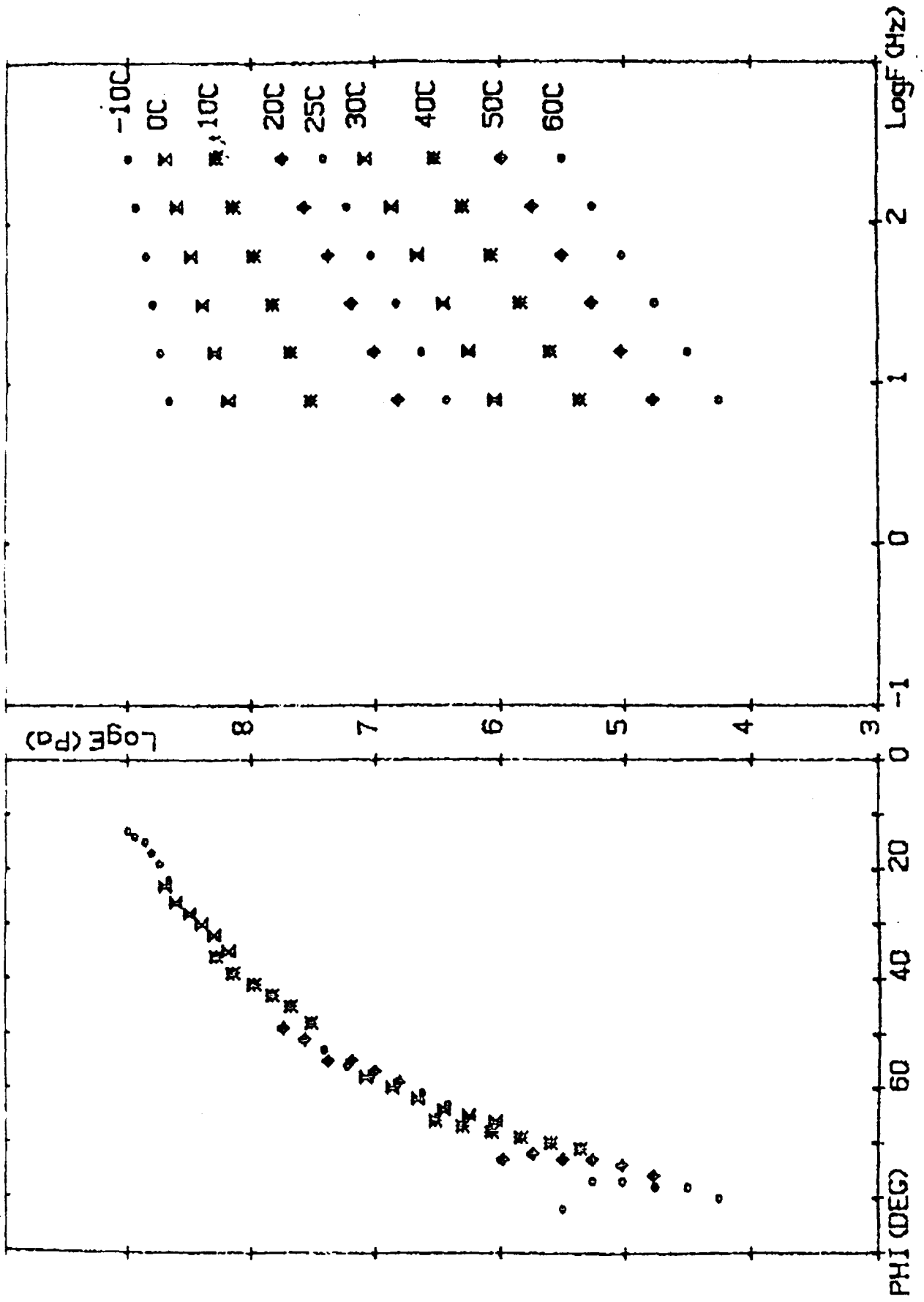
C



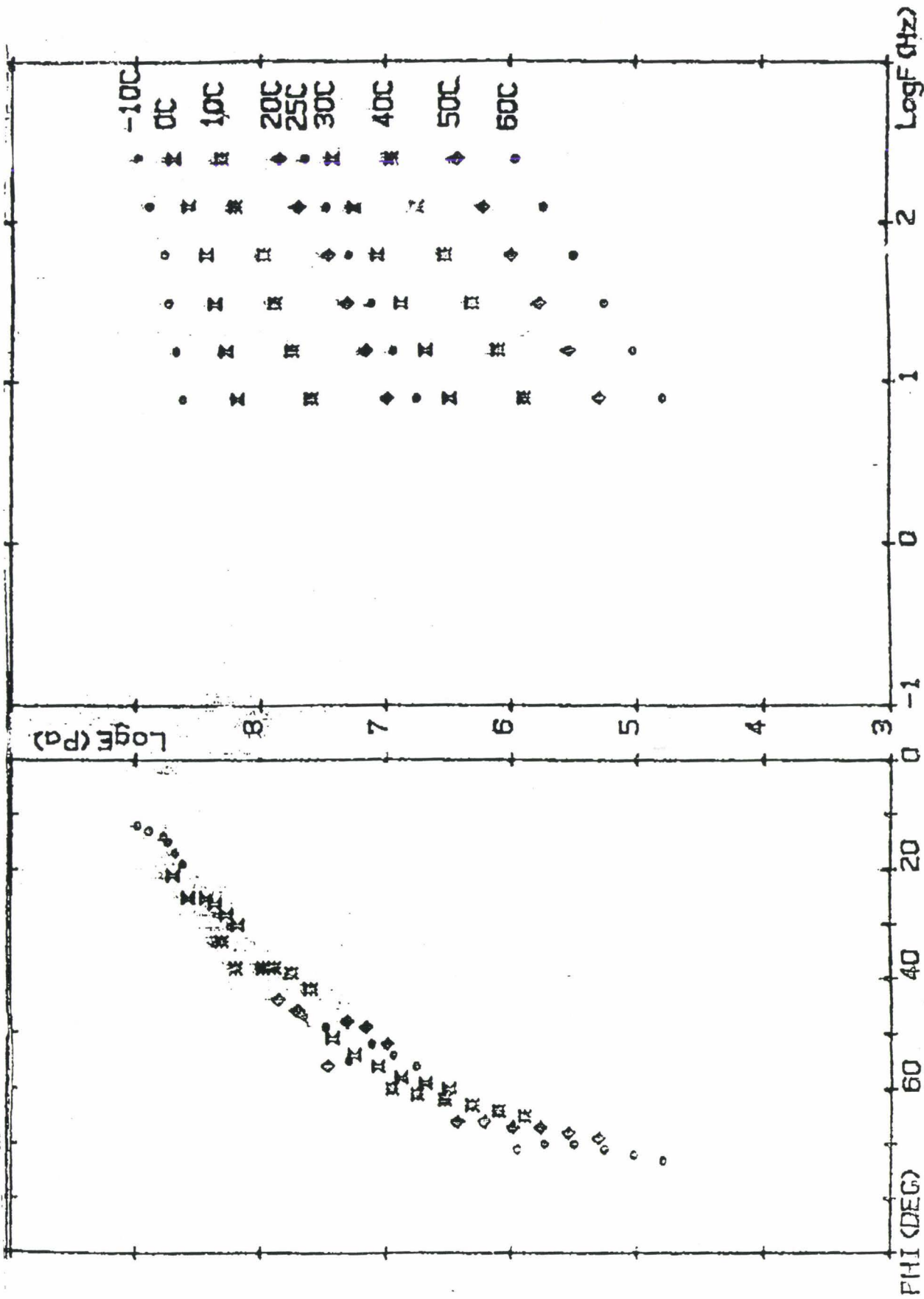
C RTFOT



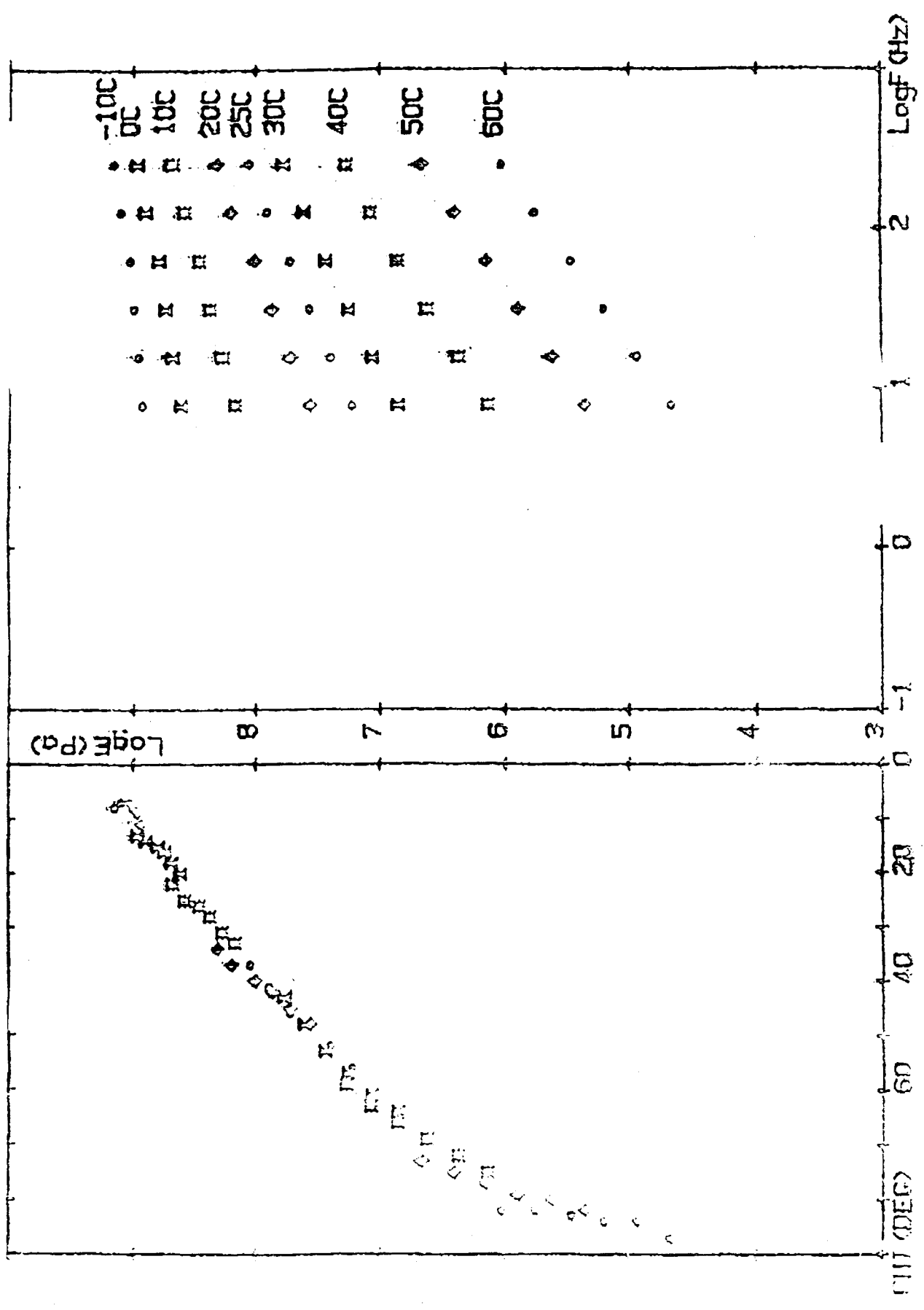
D



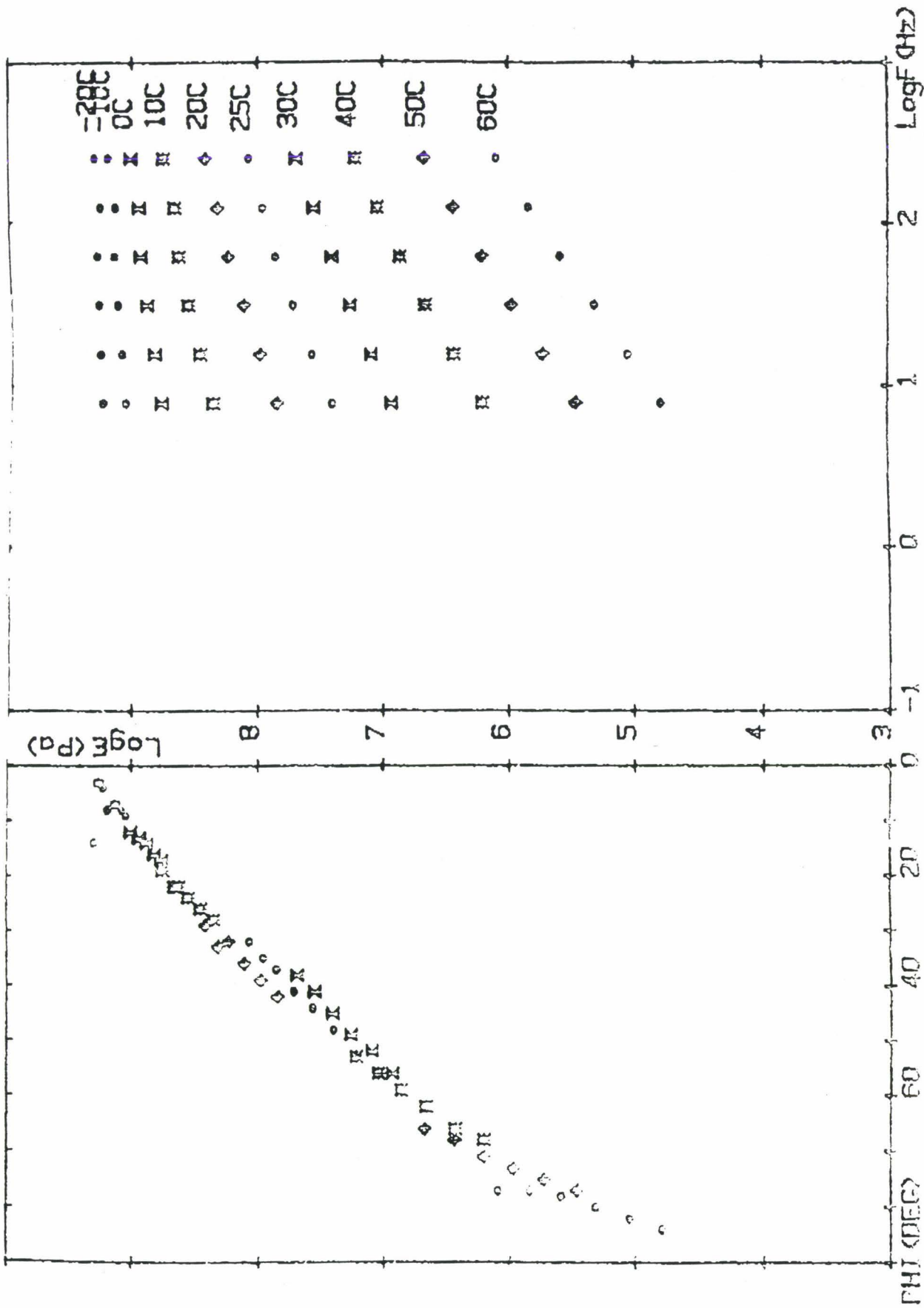
D RTFOT



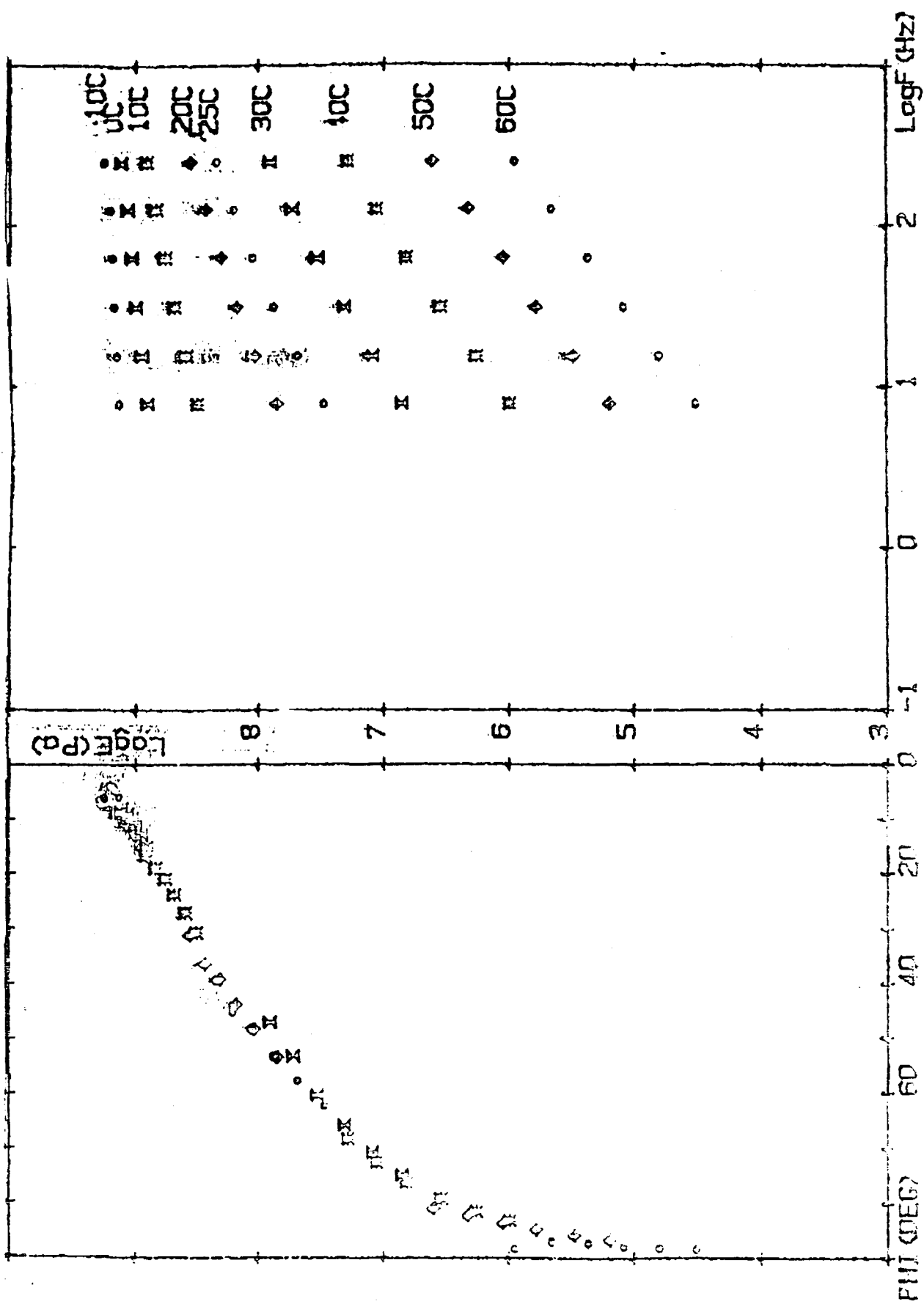
F



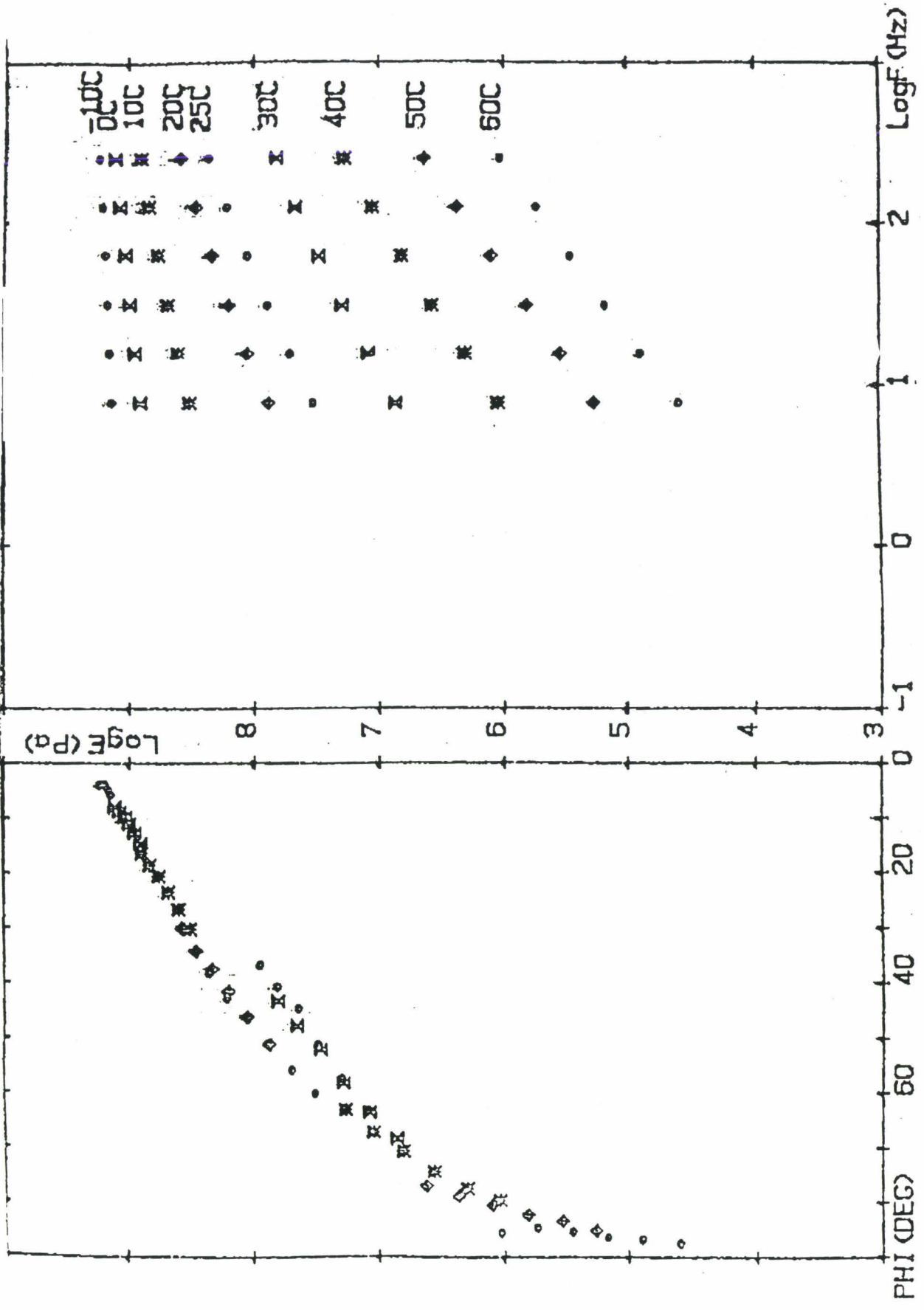
F RTFOT



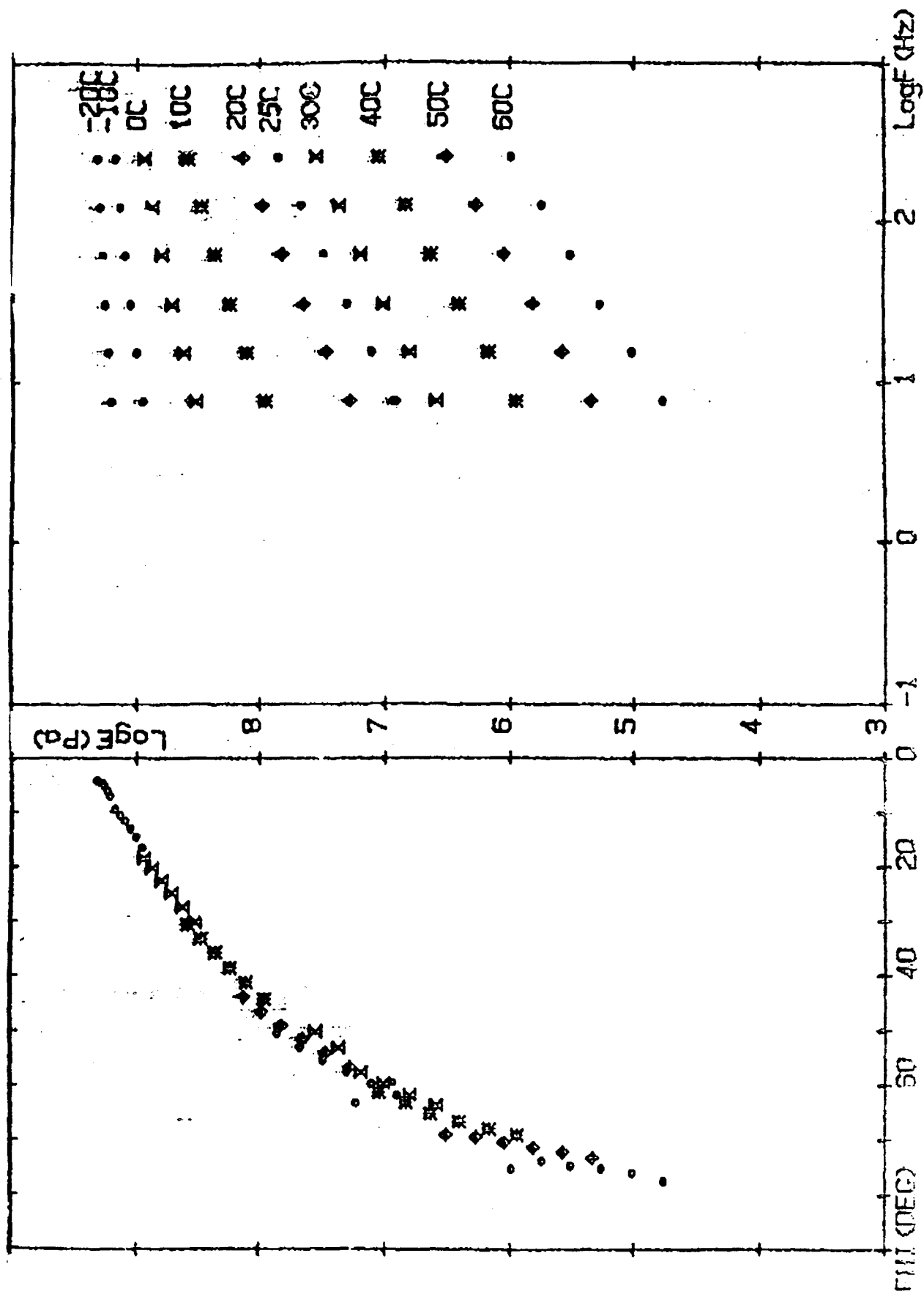
G



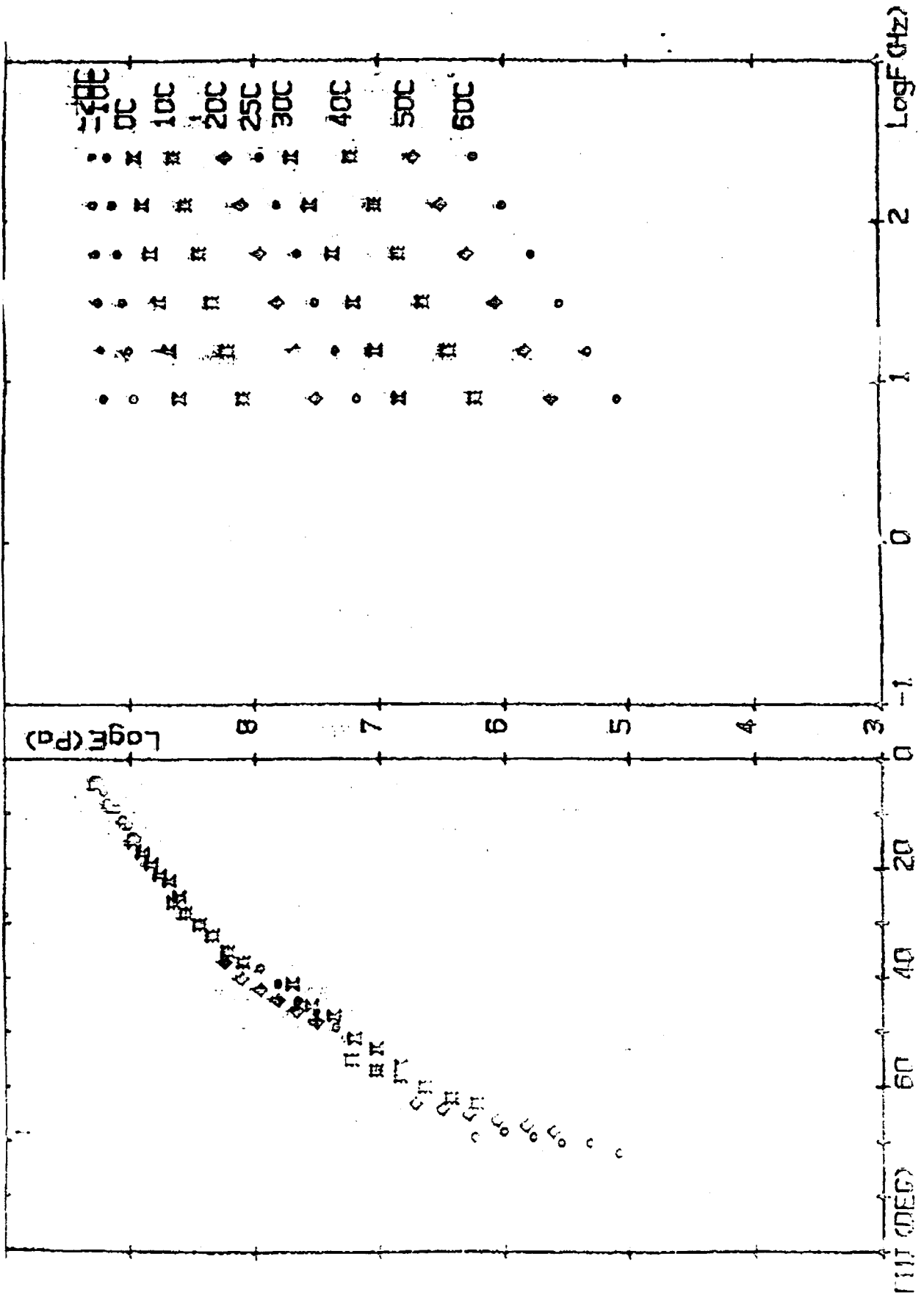
G RTFOT



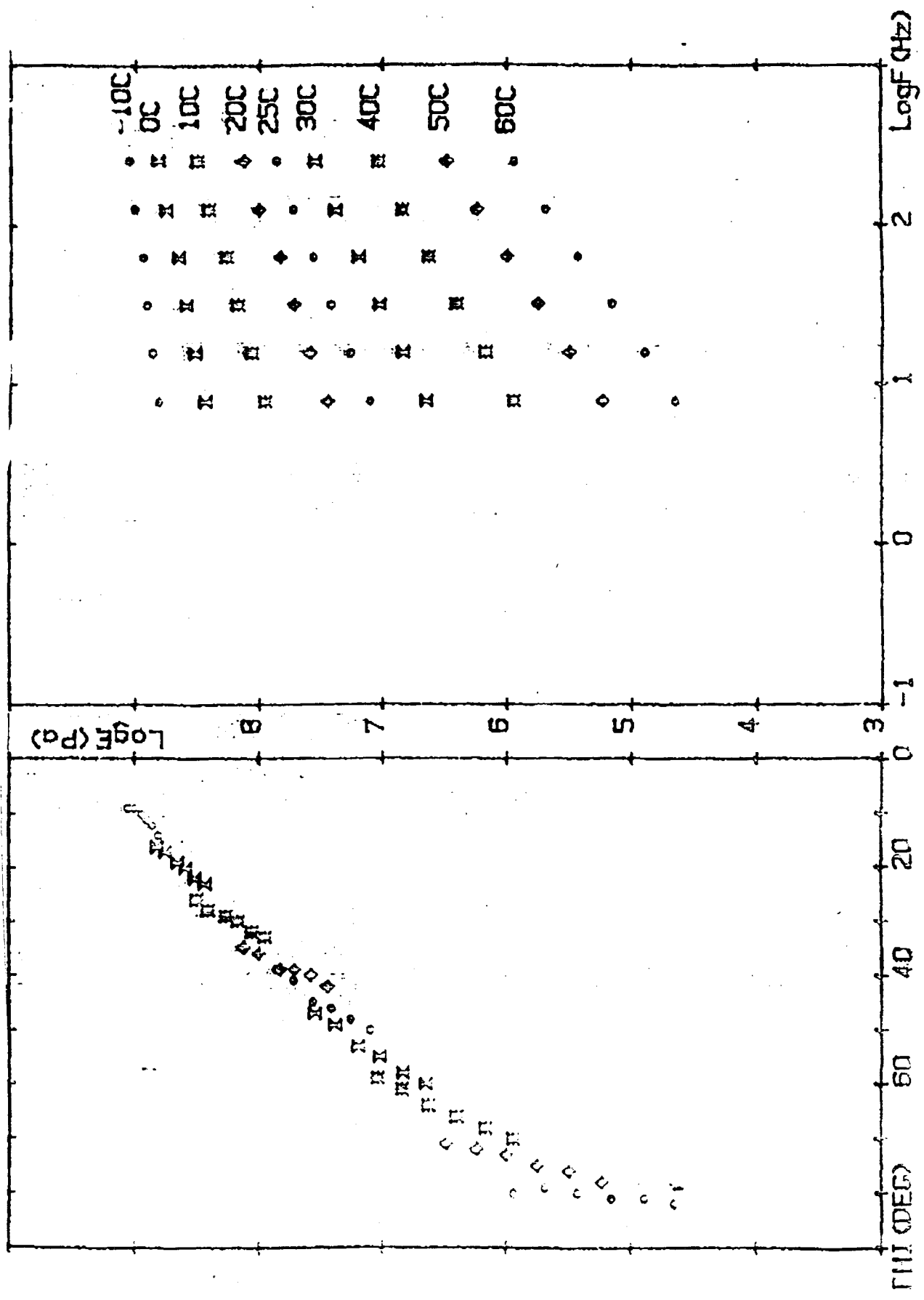
K



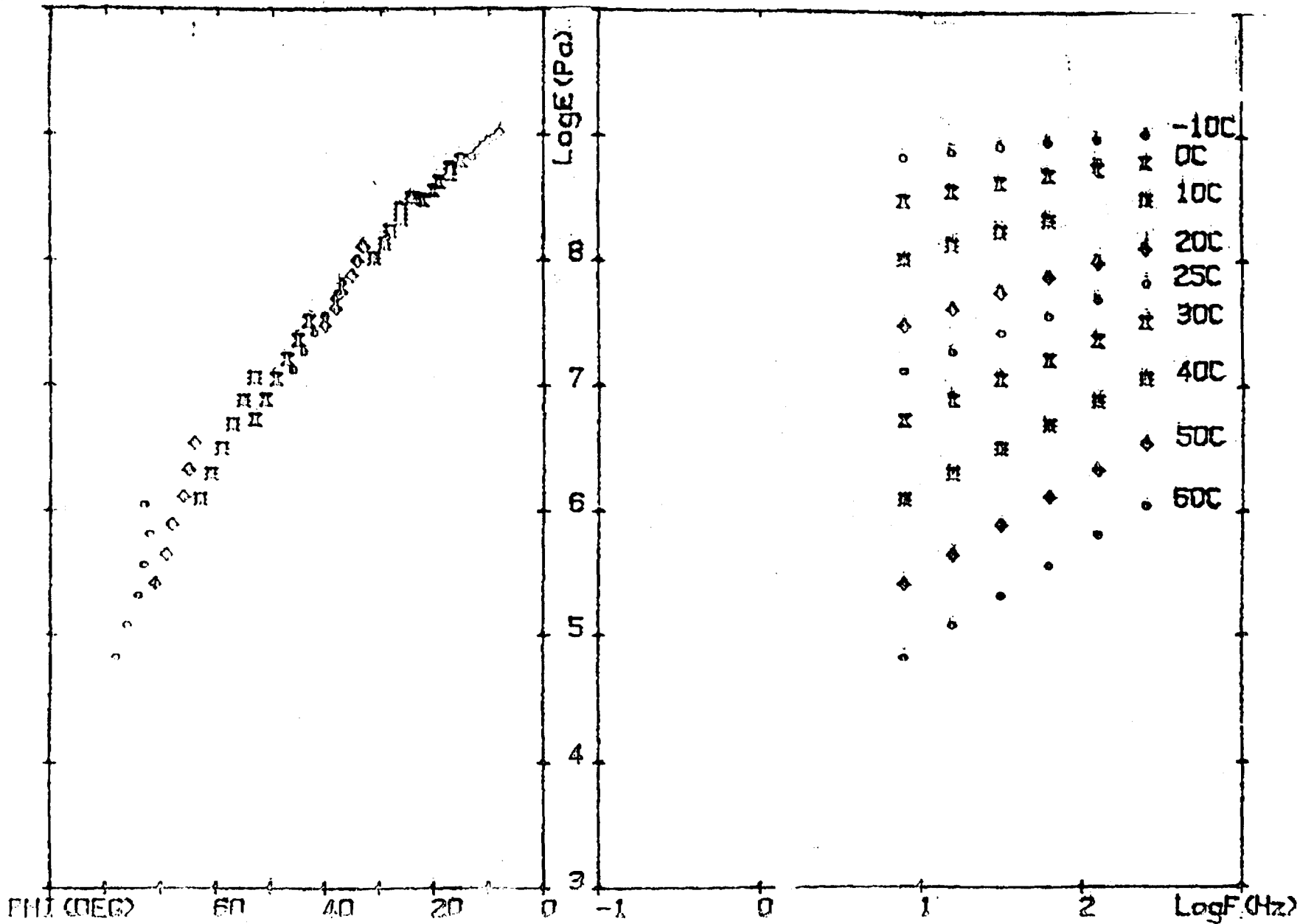
K RTFOT



MI



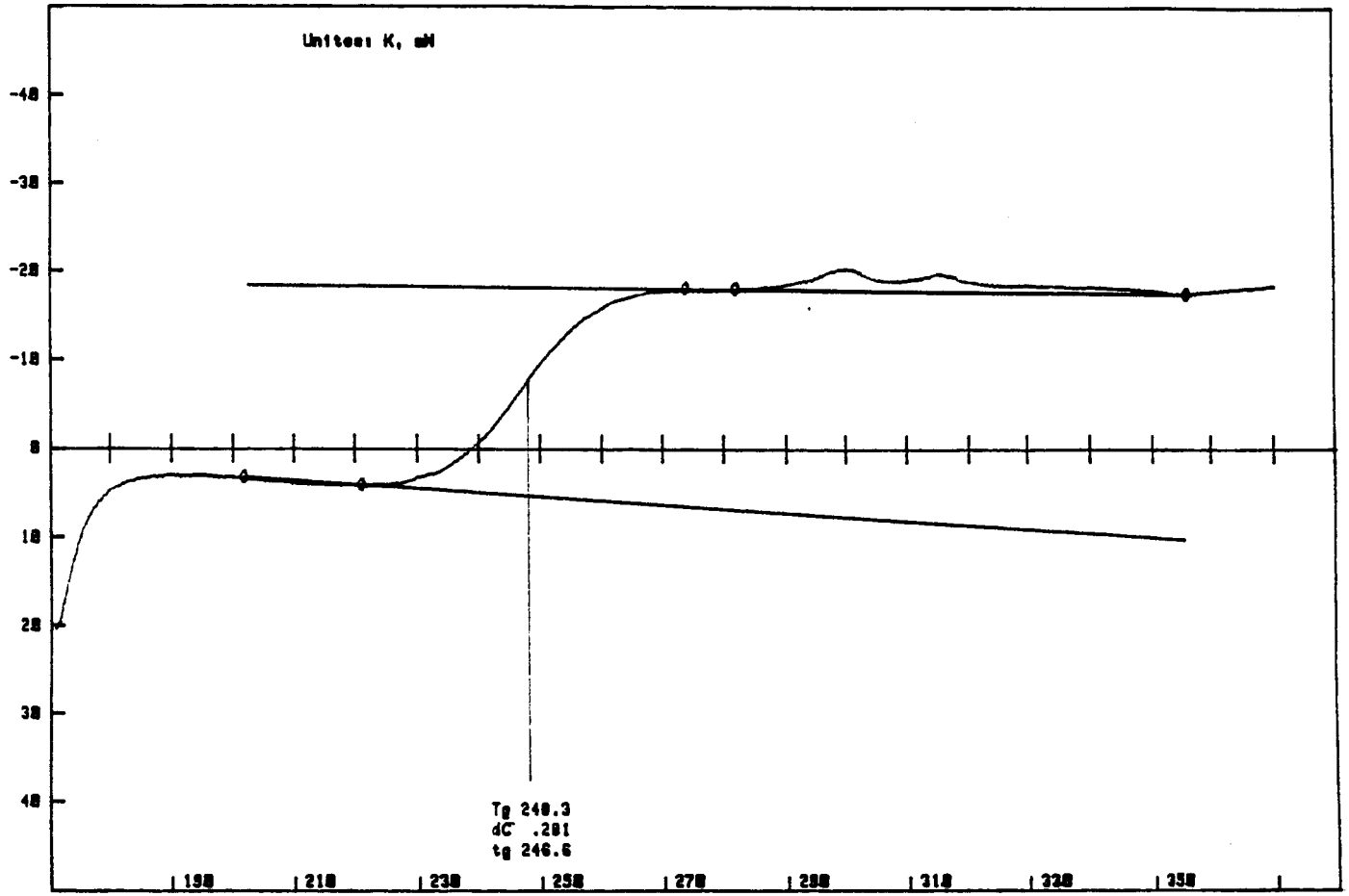
M RTFOT



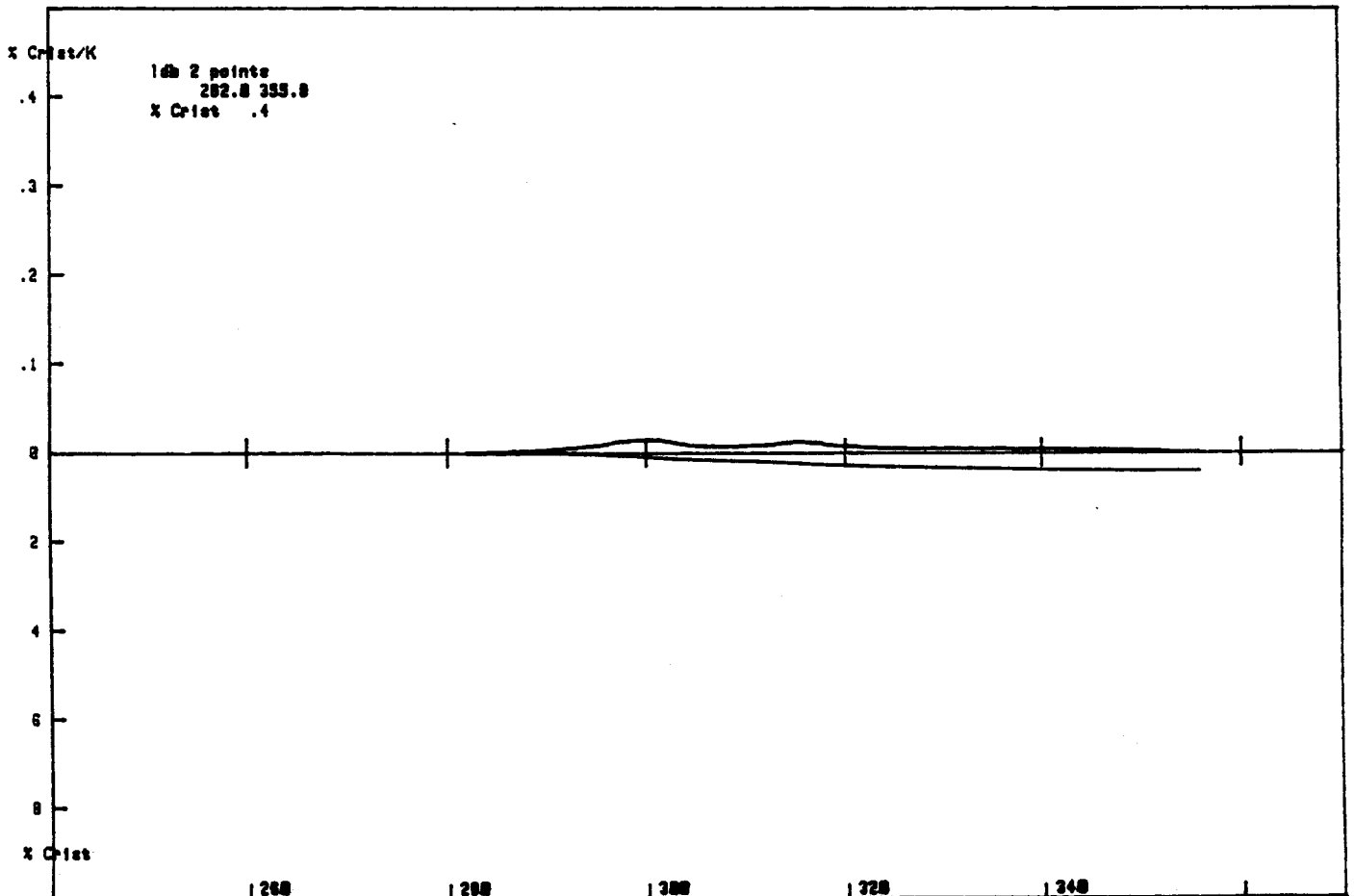
D - Résultats du Laboratoire de Thermochimie Minérale. (Lyon)

L'objet de cette partie est la présentation des résultats obtenus par Analyse Enthalpique différentielle appliquée aux 8 bitumes du S.H.R.P, au Laboratoire de Thermochimie Minérale (Lyon) et qui concernent la détermination des fractions cristallisables et de la température (T_G) de la transition vitreuse.

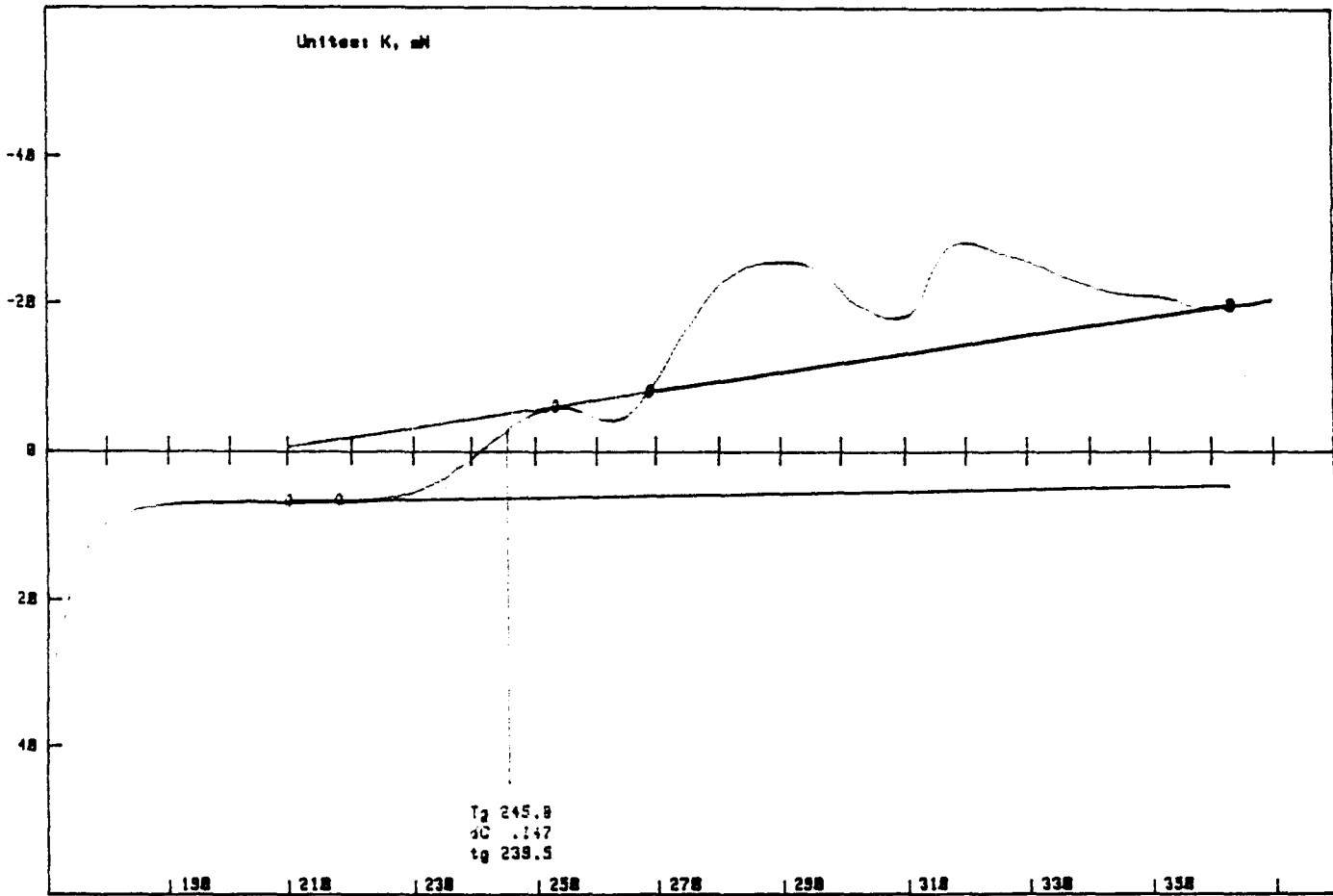
AA A1



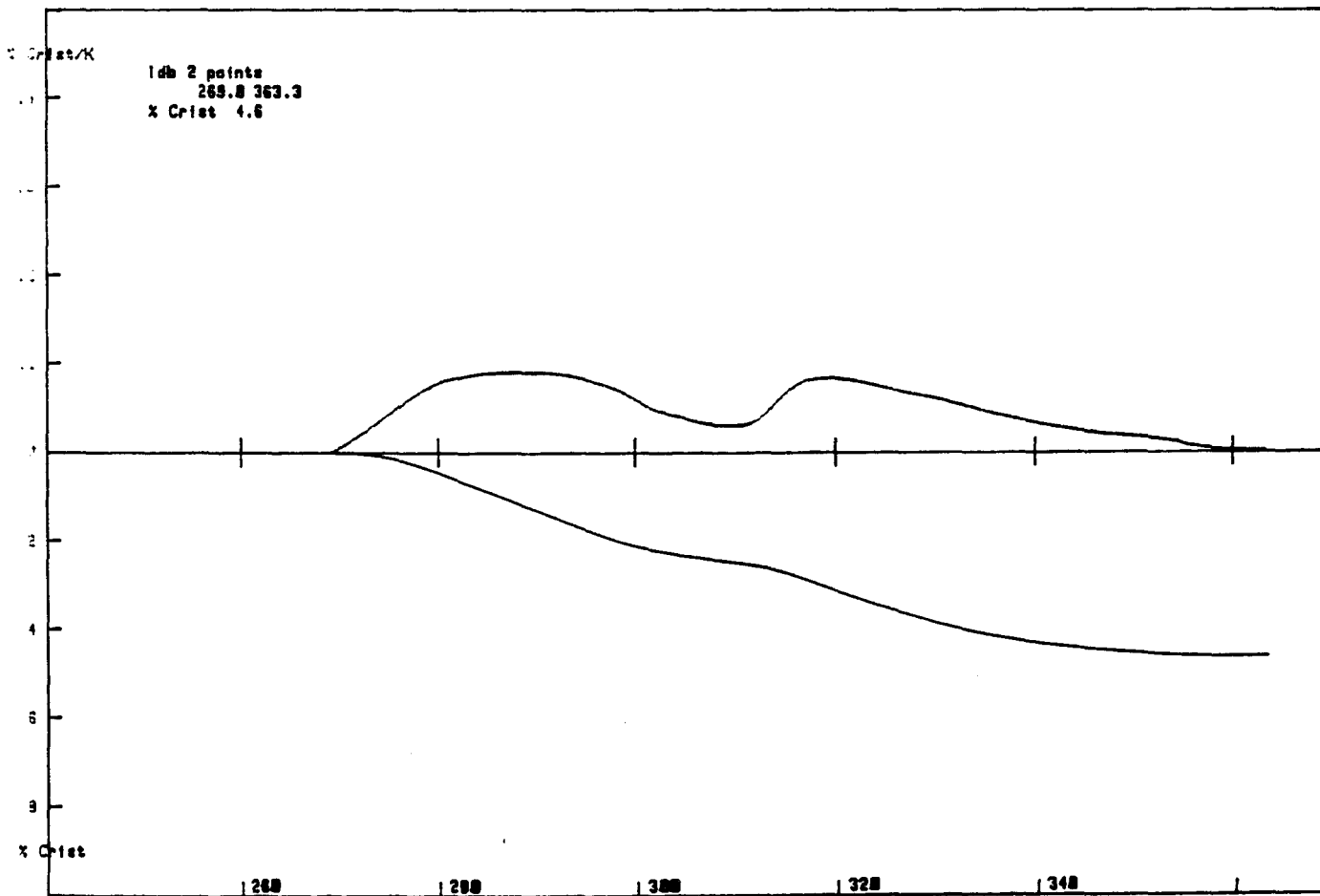
900 42 31.93 mg 5 C/min vCUGENED 68 sur BITEKI 23 Jan 1992 UR 116 CNRS/INSR
Rens 8/11/99



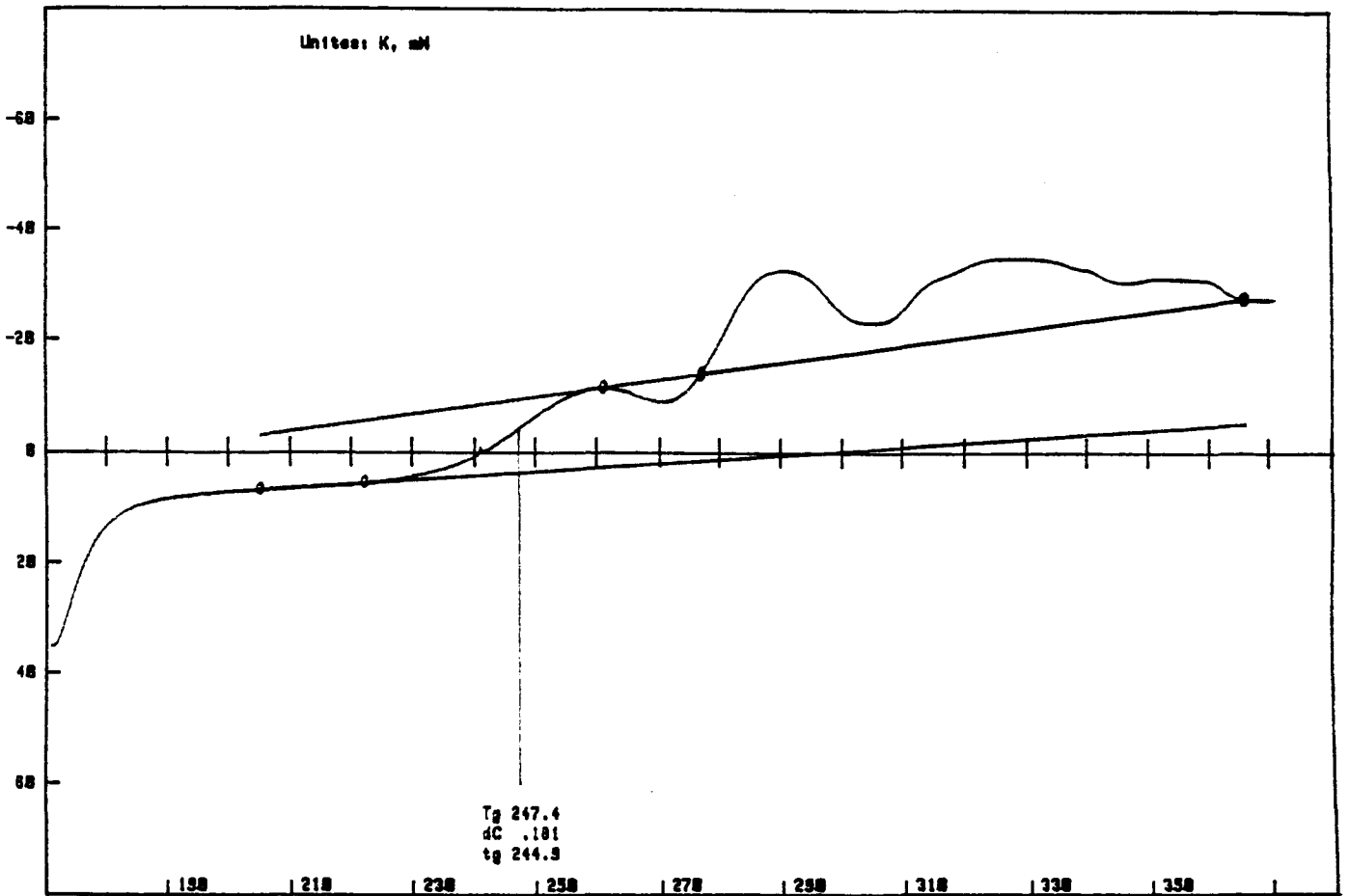
77 B1



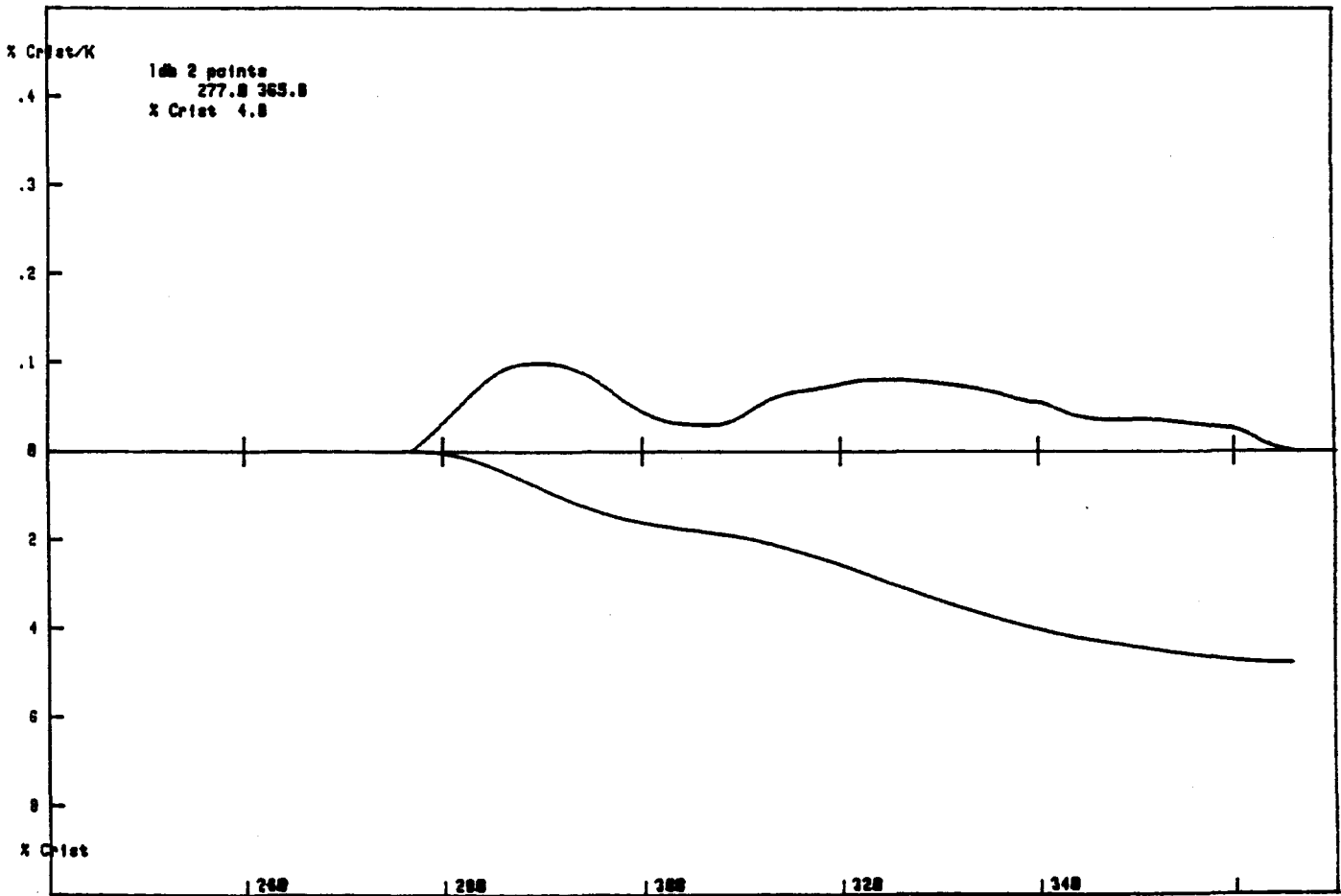
B00 40 33.03 mg 5 C/min VCUGENED 54 sur BITEK1 23 Jan 1992 UR 116 CHR8/INSR
Rem: 8/11/98 B4



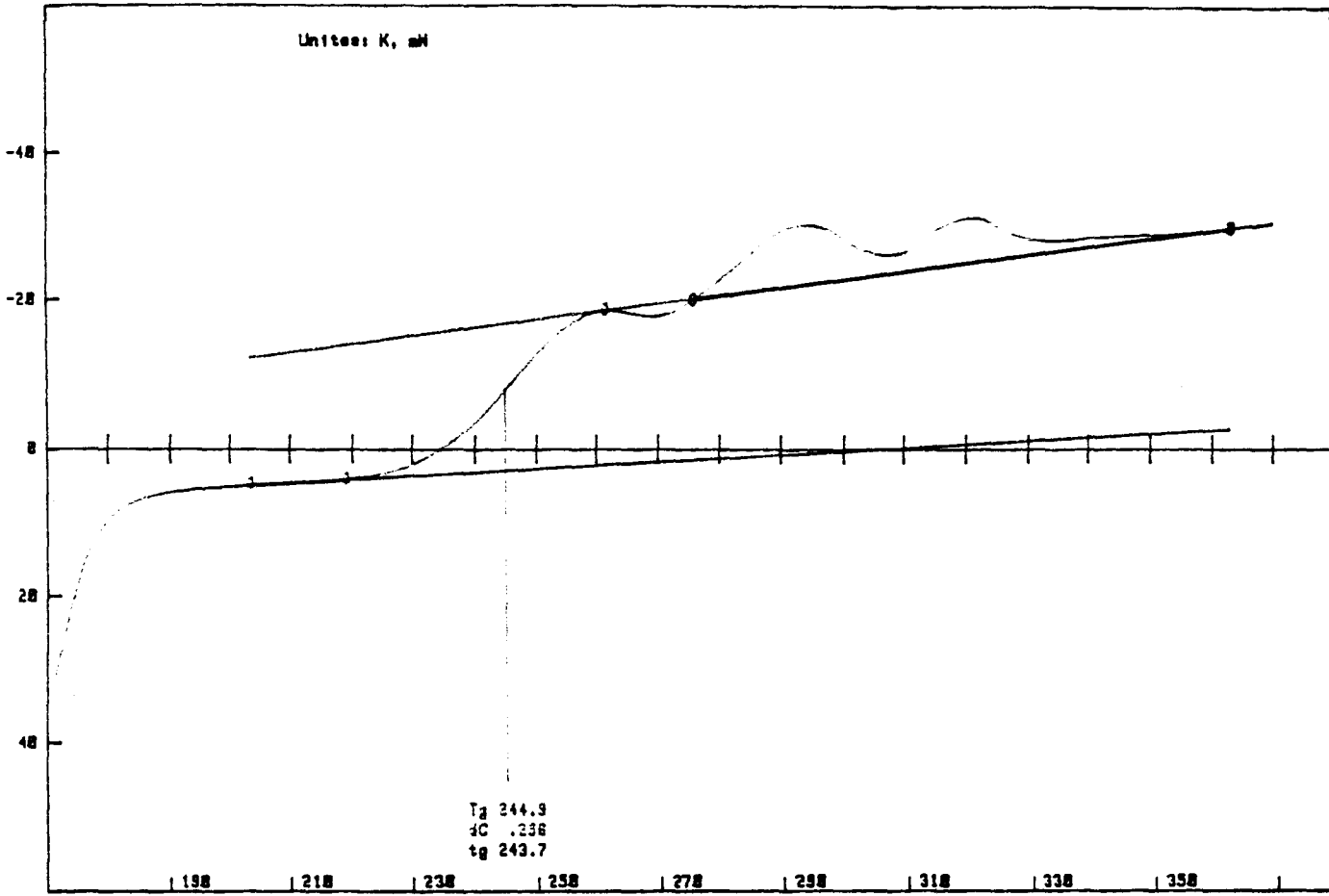
AA C1



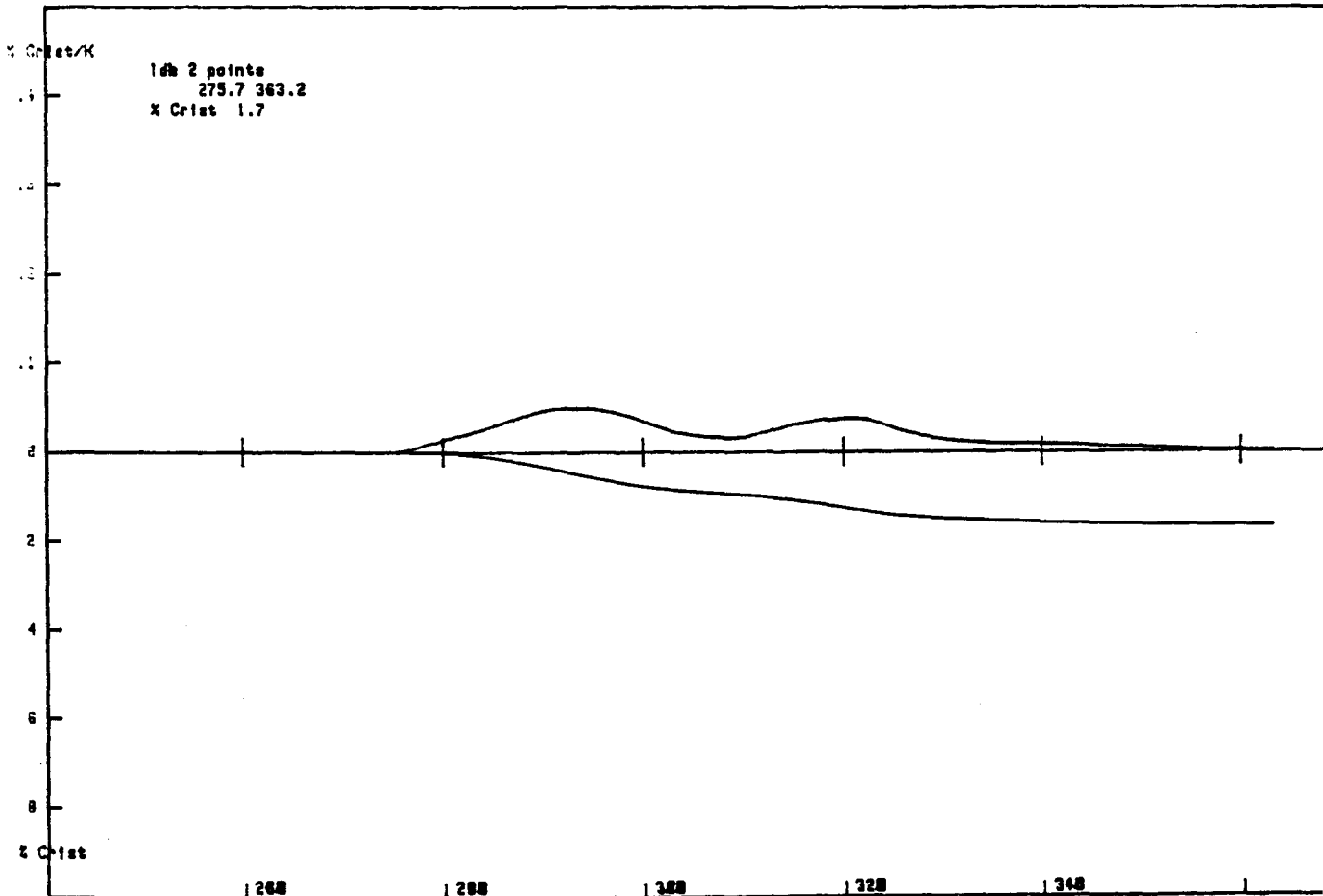
B00 44 36.23 mg 5 C/min 10UGENE8 66 cur BITEX1 23 Jan 1992 UR 116 CHR8/INSR
 Run: 7/11/88



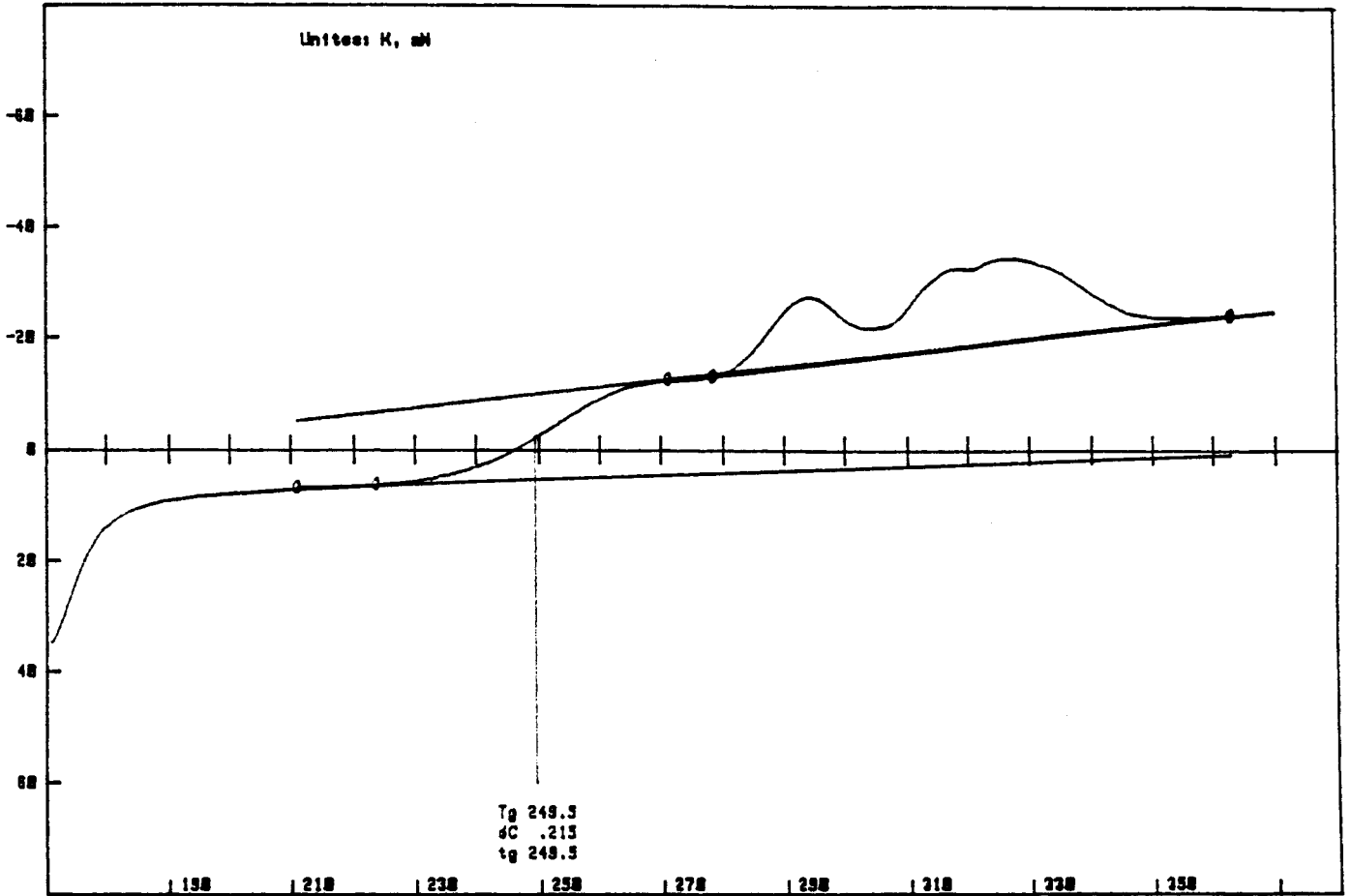
77D1



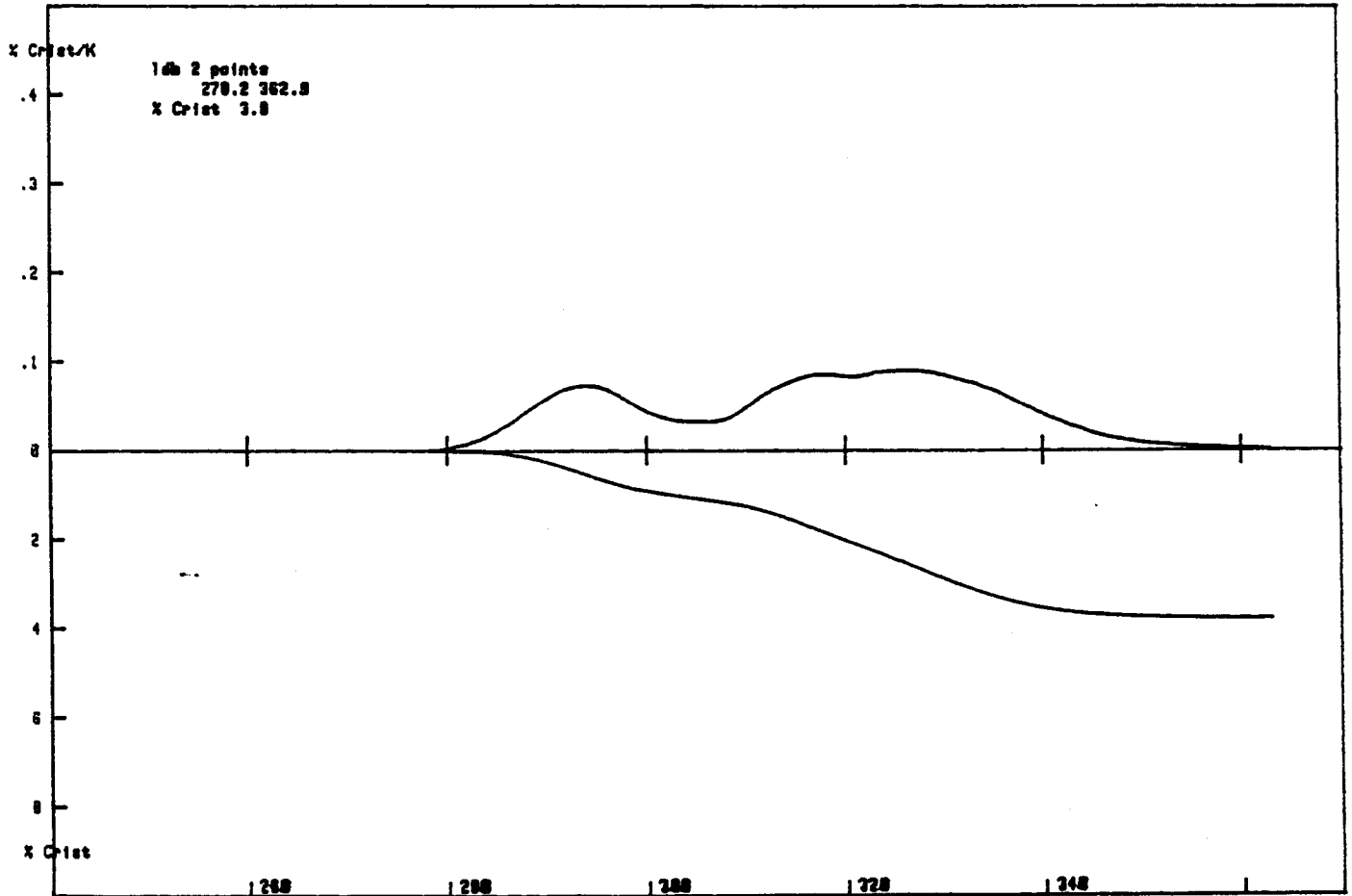
B00 52 30.0 mg 5 C/min POLYGENE 34 eur DITEK2 23 Jan 1992 UR 116 CHR5/INSP
 Remi /



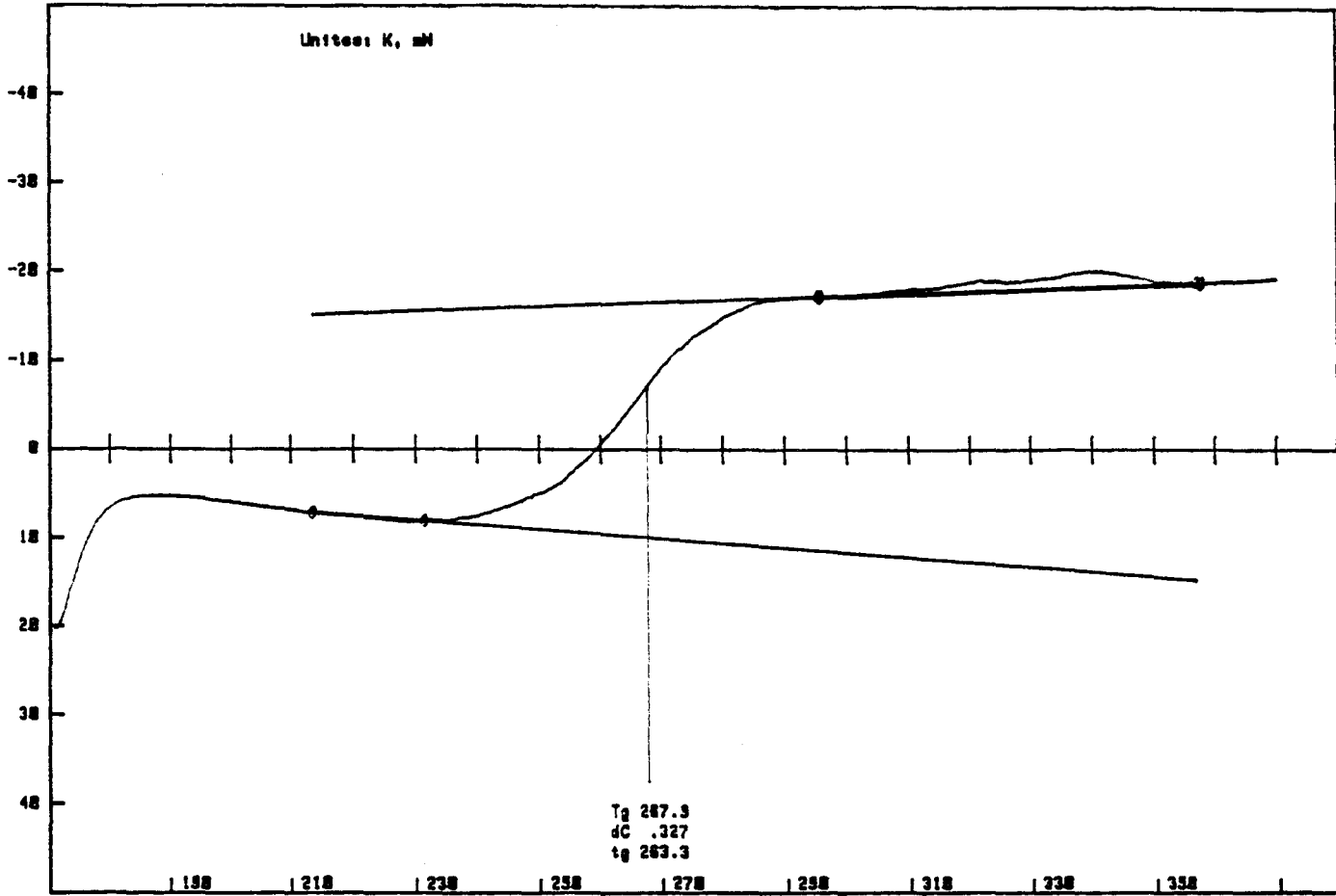
AA FA



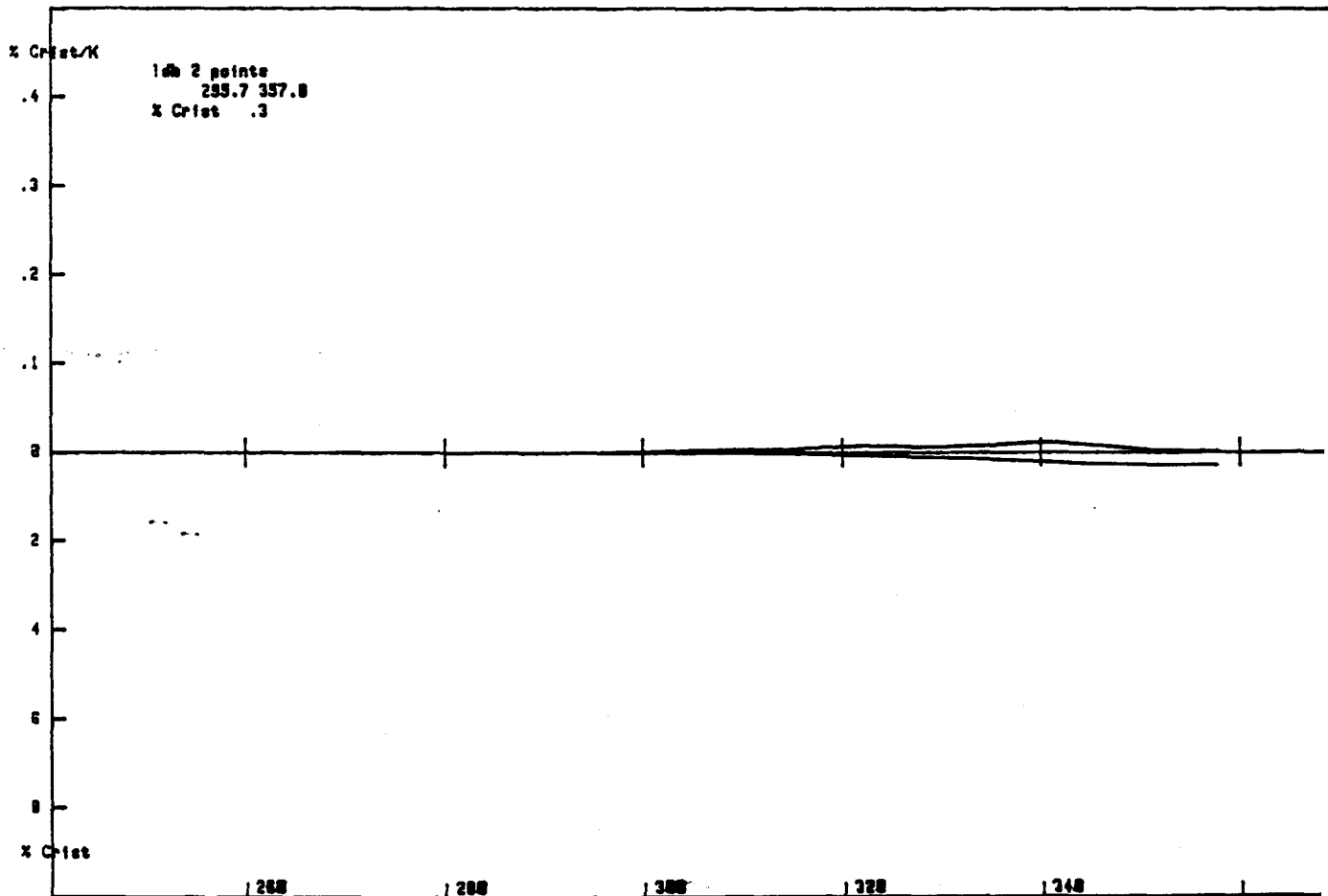
900 49 33.13 mg 5 C/min xCLGENEB 83 sur BITEKI 23 Jan 1992 UR 116 CNRS/INRS



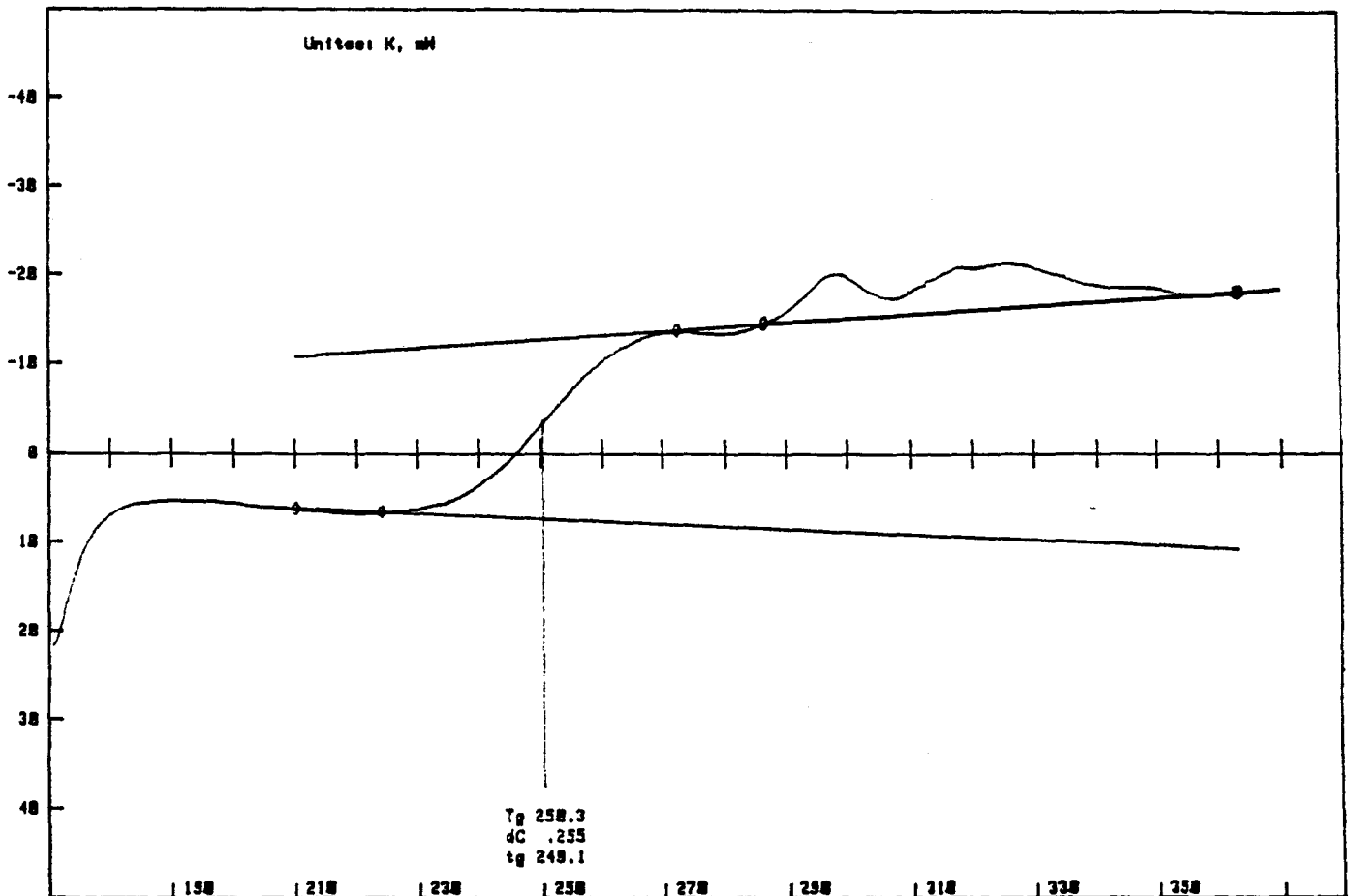
AA61



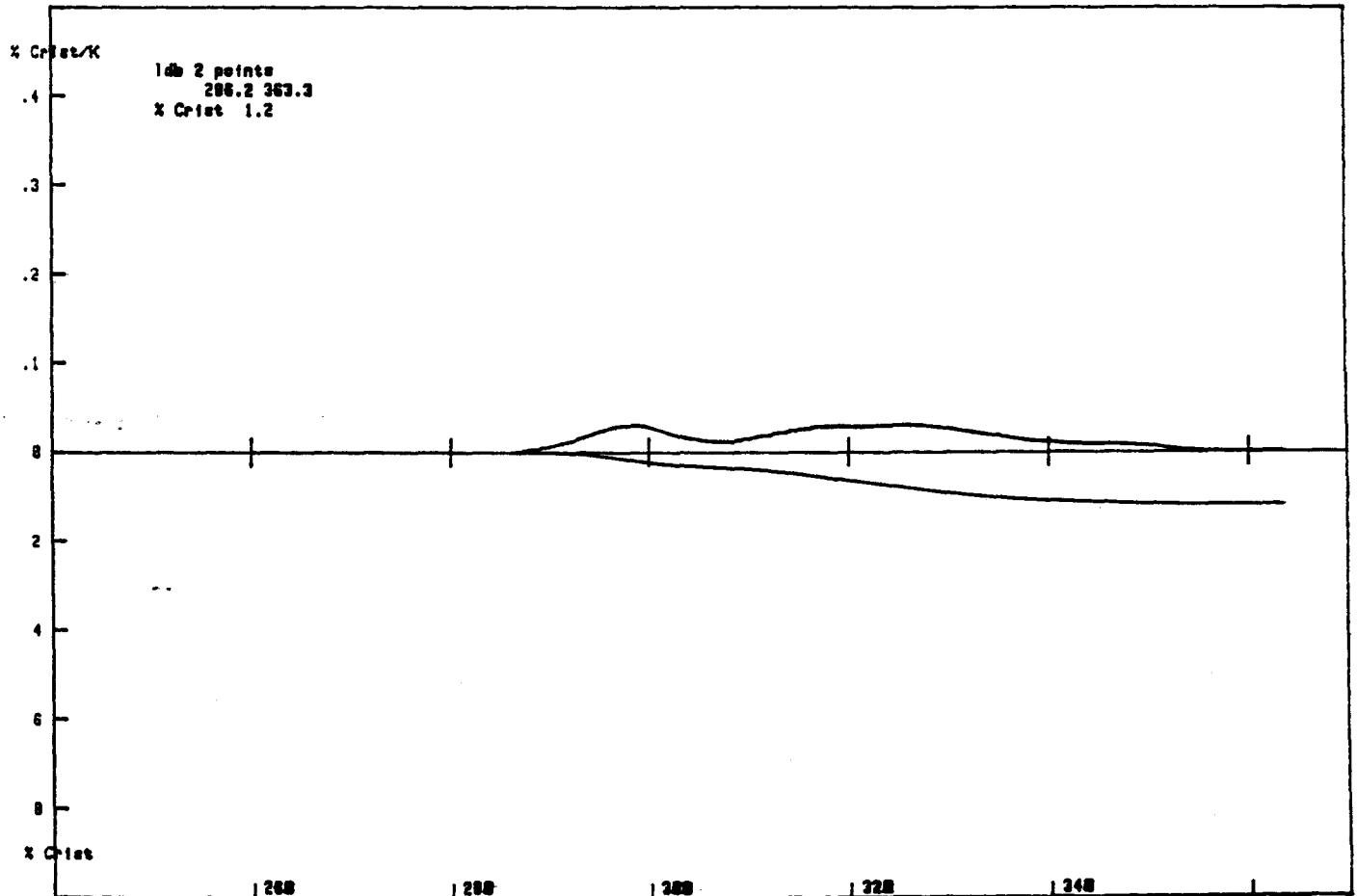
B00 51 33.25 mg 5 C/min +CLIGENES 31 sup BITEK2 23 Jan 1992 UR 116 CNRS/INSM
 Rem: 18/11/89



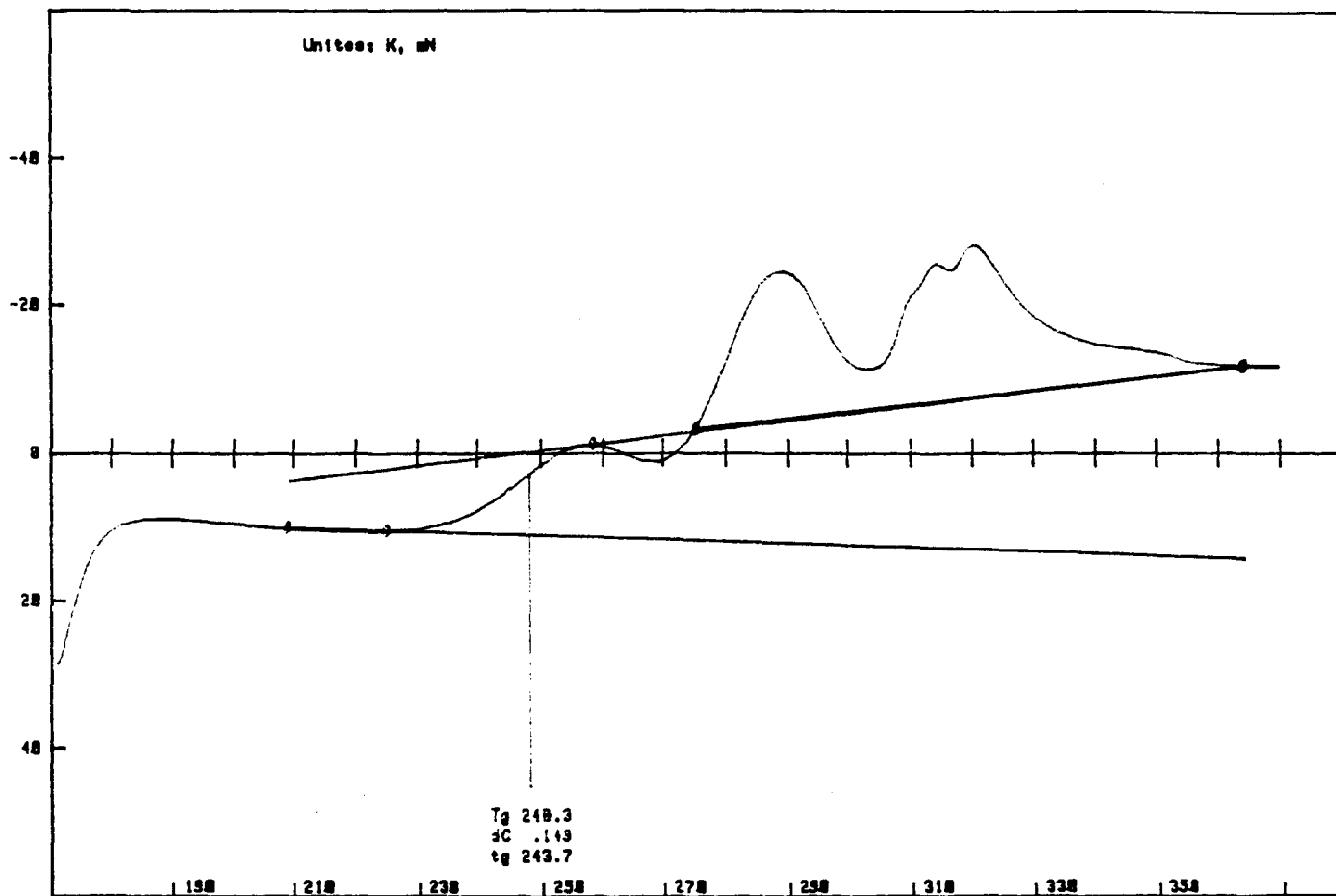
77 K1



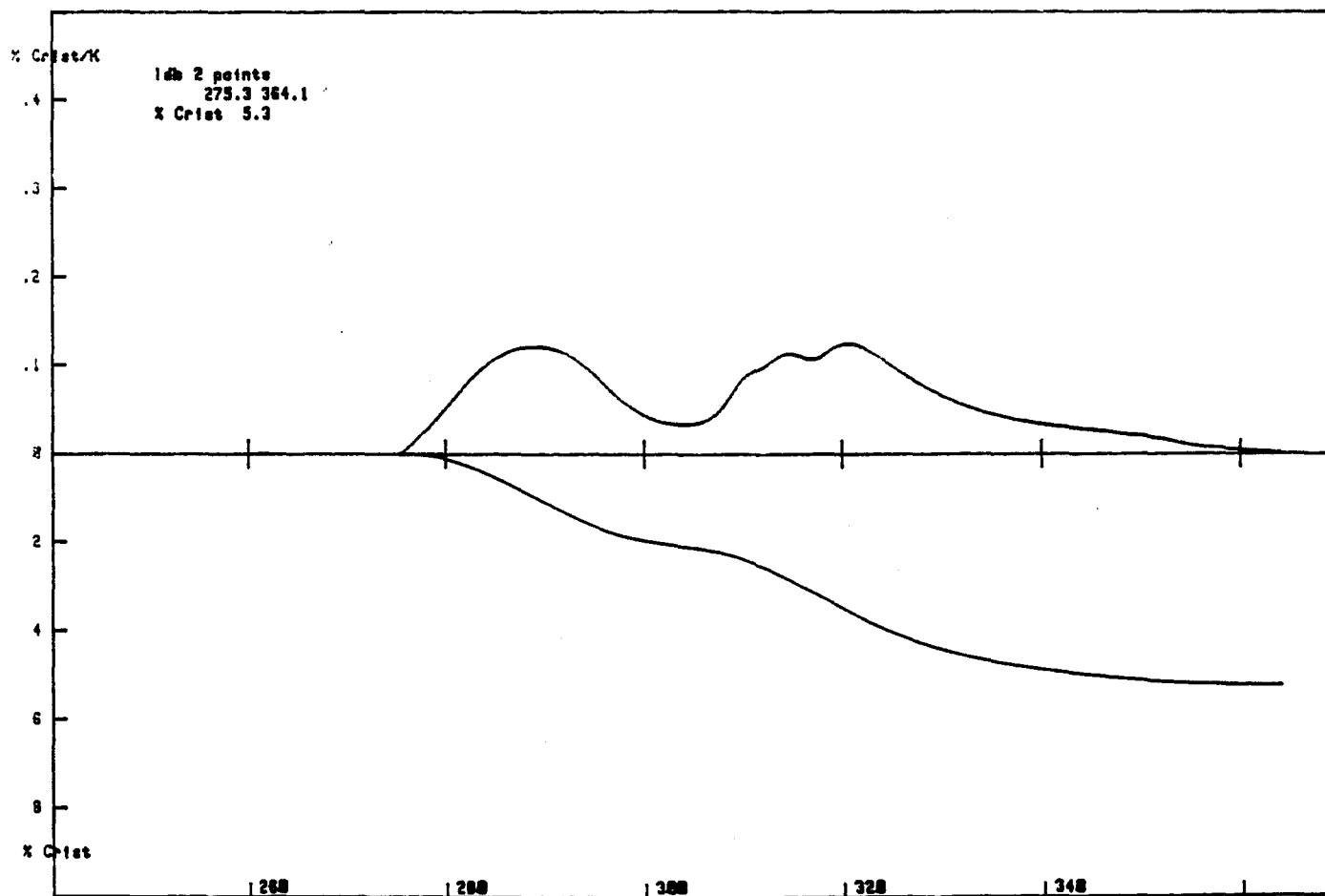
300 41 33.00 mg 5 C/min vCUGENCO 57 eur BITEK1 23 Jan 1992 UA 116 CNRS/INSM
Rens 2/11/89 84



AA M1



B00 45 32.5 mg 5 C/min vCUGENES 69 sur DITEX1 23 Jan 1992 UR 118 CNRS/INSR
 Rem: 7/11/89 B4



Annexe 2 : Publication sur la série des bitumes français

PHASES BEHAVIOUR OF BITUMENS STUDIED BY ISOBARIC
CALORIMETRY AND ISOCHORIC THERMOBAROMETRY.

J.M. Buisine*, C. Such* and A. El Adlani*

A. C.S. div. of Petroleum Chemistry, 35, 320 (1990)

PHASES BEHAVIOUR OF BITUMENS STUDIED BY
ISOBARIC CALORIMETRY AND ISOCHORIC THERMOBAROMETRY.

J.M.BUISINE^{*+}, C.SUCH[#] and A.EIADLANI⁺

^{*}Société MTM LEADER, 2 Allée de la Créativité-Parc des Moulins- BP 33,
59651 VILLENEUVE D'ASCQ Cédex.

[#]Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,
58 Bd.Lefebvre 75732 PARIS Cédex 15.

⁺Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires, U.A.CNRS n°801,
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 59655
VILLENEUVE D'ASCQ Cédex.

ABSTRACT:

Thermodynamic behaviour of bitumens - three *fresh*, one oxydative *aged* - relative to two different penetration classes, has been studied by isobaric calorimetry and isochoric thermobarometry to lay down characterisation criteria of bitumens from transformation temperatures. The thermobarograms are analysed in terms of phases transitions and compared to thermograms. A Pressure - Temperature phase diagram is determined for each bitumen. Five transformations are observed on the usual temperature range. The transition that occurs at lower temperature seems to be glass type; generally, the other transformations are attended with weak enthalpy changes. For the Van der Waals state equation applied to bitumens, the free volumes are determined from the slopes of thermobarograms. Transformations temperatures under atmospheric pressure are always higher for *soft* bitumens than for *harder* ones. It occurs that aging increases transformations temperatures. Thermobarometric analysis of a *fresh* bitumen show that a progressive densification appears during thermal cycles.

I. INTRODUCTION.

Issue from petroleum distillats, road bitumens are complex organic states both by the large number of their components and by the kind of the molecular arrangements that gives a very viscous and macroscopically homogene materials. During the viscous melting, that extends on several ten degrees (from -5°C to $+70^{\circ}\text{C}$) [1], important changes occur for the physical and physico-mecanical properties, we still badly know the practice consequences [2].

Nowadays, the usual feature for the bitumens structure is assumed to a more or less thin dispersion of *asphaltenes* suspended in an oil medium constituted of *maltenes*; it is the aggregate state of *asphaltenes* that gives the characteristic "GEL"-and non-Newtonian- or "SOL"-and Newtonian [3-4]. Besides, the particularly high viscosity of this medium retards greatly all the kinetics of association and dissociation of *asphaltenes* aggregates during thermal cycles (for example: day and night). So, it is important to known, for each bitumen, the existence ranges of the different melting phases and to control their reversibility capability for understand the correspondant mecanical behaviours.

Both by calorimetric and by thermobarometric analysis, the thermodynamic behaviour of four bitumens has been studied to determine the existence ranges of phases, to observe the dependence of phases transitions versus the elaboration process of bitumens and to give the first tendencies to reversibility for further kinetics studies.

II. TEST MATERIALS AND USED METHODS.

The studied compounds are four bitumens called here 3 V (40/50), 3 I (40/50), 23 I (60/70), 31 I (60/70) -the first artificially aged (labelled: V as "Vieilli" in french) par RTFOT (oxydative aged with great changes in the chemical composition) and the other fresh (labelled: I

as *Initial*)- relating to two different penetration classes, respectively 40/50 and 60/70.

The isobaric calorimetric behaviour have been studied by the well-known differential scanning calorimetry (micro-calorimeter STA-409, Netzsch, F.77340 Pontault Combault). Experiments are performed under nitrogen controlled atmosphere. Previously, the samples are cooled until -100°C ; then, the measurements are recorded between -70 and $+130^{\circ}\text{C}$ for $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ heating rates. The mass of the samples is about 35 milligrams.

The isochoric thermobarometric measurements consist by recording, versus temperature T , the pressure P of a sample enclosed in a non-dilatable cell [7]. Pressure and temperature are intensive data; so, for a volume cell higher than 6 cubic millimeters, the measurements are independent of the mass of tested matter [8]. By thermobarometric analysis, changes for both volume V and entropy S - often weak and hardly detectable effects - are converted into pressure and temperature variations, often great and easily detectable effects. The thermobarometric measurements are performed in closed volume on samples filling up the whole cell that avoids both all pollution risk and materials disappearing. Experiments take place in definite thermodynamical conditions, so, for a given temperature, the pressure in the cell is definite; then the thermobarograms are independent of the heating and cooling rates, and thermodynamical kinetics phenomena studies can be considered [9]. Thermobarometric measurements have been performed with a Numerical Scanning Metabolemeter (MAB02-A-20, MTM LEADER C°, F.59650 VILLENEUVE D'ASCQ) on using a 20 cubic millimeters P-T cell. For experiments below room temperature the P-T cell is introduced in a freezing housing with gas nitrogen flow obtained from a liquid nitrogen can (MAB02-F, MTM LEADER C°). The heating and cooling rates are respectively $+1$ and $-1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

III EXPERIMENTAL RESULTS.

Examples of thermograms for the four studied bitumens are presented Figure 1. The obtained features do not allow to determine a basic line without any ambiguity; so, it is impossible to state if the thermal phenomena, that are both weak (transitions with weak enthalpy changes) and extended on several ten degrees, are exo or endo effects. For all the studied bitumens, the part of the thermogram at low temperature seems to exhibit a glass type transformation. For the fresh bitumens (Figure 1b, 1c and 1d) the thermograms have the same general feature. However, for the bitumen 3, it occurs different thermal behaviours according as the bitumen is fresh (Figure 1b) or artificially aged (Figure 1a); especially, aging shifts the glass transformation to the low temperatures.

Figure 2 gives three examples of thermobarograms obtained on heating mode for the bitumen 3 V allowing to study the -20 to +90°C temperature range. Slopes changes are detectable; they can be fitted to changes for the thermodynamical properties under pressure [10] i.e. changes for the ratio between the thermal expansion

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

and the isothermal compressibility

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

at both definite pressure and temperature. In terms of phase transitions, these slopes changes correspond to weakly first order or second order transitions [10]. From each side of such transitions a stable phase can be regarded; then, the slope of the thermobarograms for a given phase is expressed [7] by the relation

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V = \frac{\alpha}{\chi_T} \quad (3)$$

A thermobarograms system, obtained from different initial conditions for both pressure and temperature, but for the same thermal cycles, has been established; all the isochores have the same feature as those of Figure 2. By plotting the whole co-ordinates of the slopes changes on a pressure-temperature diagram, five domains can be identified on the -10 to +100°C temperature range, in which no transformation is observed, that then defines a phase diagram (Figure 3); the phases are labelled in roman numbers from I to V. If the transformations can be assumed to second order transitions the slopes of the P-T phase diagram are given by the Ehrenfest relation [11]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^c = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi_T} = -\frac{\Delta C_p}{\Delta h} \quad (4)$$

where $\Delta\alpha$, $\Delta\chi_T$, ΔC_p and Δh are respectively the variations, from each side of the transition, of the thermal expansion, isothermal compressibility, isobaric specific heat and isothermal compression heat coefficients. For weakly first order transition [12]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^c = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5)$$

where ΔS and ΔV are respectively the entropy and volume changes at the transformation. For the bitumen 3 I the thermobarograms and the P-T phase diagram (Figure 4) have the same general feature as for the bitumen 3 V. The phases of the *Initial* bitumen have been labelled in regard to the identified phases for the *Aged* bitumen. For the bitumen 3 I heating and cooling cycles have been performed; cooling thermobarograms are always placed a bit lower than heating ones (Figure 5); it seems that the volume sample progressively decreases along thermal cycles. For bitumen 23 I, the thermobarograms (Figure 6) and the P-T phase diagram (Figure 7) allow to identify six stable phases ranges. Comparison between thermobarograms and P-T diagrams obtained for both *Initial* bitumens

conducts to identify the phases stable at high temperatures for the bitumen 23 I to the five phases observed for the bitumen 3 I. The phase stable at low temperature for 23 I - labelled VI - (Figure 6a and 7) is transformed into phase I by a glass type transition [13] (progressive change of slope on several degrees relating to a progressive change for the isochoric pressure change coefficient); here, the co-ordinates P_G and T_G of the glass transition are determined by extrapolation of the rectilinear parts of the thermobarogram and, then, are less accurate. For bitumen 31 I a glass transition is also observed at about -20°C under about .1 kbar pressure between the VI and I phases (Figure 8), and the lower part of the P-T phase diagram has been drawn (Figure 9).

IV. DISCUSSION.

Calorimetric and thermobarometric analysis show numerous transformations exist in the usual temperature range (-40 , $+90^\circ\text{C}$) for the studied bitumens relating to both 40/50 and 60/70 penetration classes, whether being *fresh* or *aged*; the transformation occurring at lower temperature is glass type. When performed in all the same conditions, experiments are reproducible. However, the experimental conditions are different for both used methods, and no comparison between the results can be try. More, a quantitative exploitation of the thermograms (determination of the transition temperatures and enthalpy changes) is impossible to perform.

The exploitation of thermobarograms is much easier and allows to determine with a good accuracy the Pressure and Temperature co-ordinates of the slopes changes. For a given material, all the curves of a same thermobarogram system are consistent (all the points relating to a given transformation are arranged on a same line, even for two different samples). From P-T phase diagrams, the transition temperatures extrapolated under atmospheric

pressure and the slopes of the curves separating the phases are reported on the Table.

The slopes of the thermobarograms for the different phases of each bitumen are also reported on the Table. They are binded to the thermodynamical coefficients by the relations [14]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi T} = \beta P \quad (6)$$

$$= -\frac{C_p - C_v}{h} = \frac{C_v}{\lambda} = \frac{L}{T} = \frac{C_p \chi_s}{\lambda \chi T} \quad (7)$$

with $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ the pressure change coefficient

$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ and $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ the specific

heats at constant volume and pressure respectively

$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ and $L = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ the

compression and detent heat coefficients at constant temperature

$\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$ the compression heat coefficient

at constant volume

$\chi_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ the isentropic compressibility.

The slopes $(dP/dT)_V$ also appear in the explicite expressions of the internal energy [14]

$$E = E_0 + \int_0^T C_{V_0} dT + \int_{V_0}^V \left[T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V - P \right] dV \quad (8)$$

and of the entropy

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_{V_0}}{T} dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{dP}{dT}\right)_V dV \quad (9)$$

Basically, these energies allow the theoretical evaluation of the thermodynamical properties of materials. For the thermodynamic models of fluids based on the notion of free volume, the state equation is given by the relation [14]

$$P = RT \left[\frac{d \log V_L(v)}{dV} + \frac{1}{RT} \frac{d\Lambda(v)}{dV} \right] \quad (10)$$

where $V_L(v)$ is the volume in which the molecule can move (free volume) and $\Lambda(v)$ the potential energy of attraction of the molecules; the measure of $(dP/dT)_v$ allows to evaluate the free volume [15]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_v = R \frac{d \log V_L(v)}{dV} \quad (11)$$

and the attraction term at given pressure and temperature

$$\frac{d\Lambda(v)}{dV} = P - T \left(\frac{dP}{dT} \right)_v \quad (12)$$

So, for the particular case of the Van der Waals's state equation

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (13)$$

the coefficients a (cohesion term) and b (co-volume) can be determined from the measure of the slopes of the thermobarograms

$$V - b = V_L(v) = \frac{R}{\left(\frac{dP}{dT} \right)_v} \quad (14)$$

$$\Lambda(v) = \frac{a}{V} = \left[T \left(\frac{dP}{dT} \right)_v - P \right] V \quad (15)$$

In the special case of the mean field theory with a molecular interaction potential $E(r) = -\mu \cdot r^{-6}$, the state equation is [14]

$$\left(P + \frac{2c}{V^3} \right) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right] V = RT \quad (16)$$

where V_0 is a function of the volume of the molecule. The free volume and the coefficient c are then given, versus the slopes $(dP/dT)_V$, by the relations

$$\begin{aligned} V_L(v) &= \frac{4\pi\gamma}{3V^2} \left[\frac{R}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_V} \right]^3 \\ &= \frac{4}{3}\pi\gamma \left(V^{\frac{1}{3}} - V_0^{\frac{1}{3}} \right)^3 \end{aligned}$$

$$\Lambda(v) = \frac{c}{V^2} = \frac{1}{2} \left[T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P \right] V \quad (17)$$

where γ is a constant that is a function of the geometrical arrangement of the molecules.

For the studied bitumens the free volumes for the Van der Waals's liquids verify the relation

$$0.47 < V_L < 1.1 \text{ cm}^3/\text{mole};$$

at our knowledge, they are the first experimental data for the free volume of bitumens.

The curvature of thermobarograms is binded to the heat capacity at constant volume by the relation

$$\left(\frac{d^2 P}{dT^2} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{dC_V}{dV} \right)_T \quad (18)$$

for all the phases of each studied bitumen, the slopes of thermobarograms are practically constant; then the curvatures can be assumed to zero, that shows, for the stable phases, the C_V changes versus the volume at constant temperature can be neglected over the studied ranges of pressure and temperature. However, along the glass transition, the curvature is positive and the heat capacity C_V must increase for increasing the volume.

The transition temperatures under atmospheric pressure are always higher for softer bitumens (60/70 class) than for harder ones (40/50 class); that behaviour is confirmed by the positions of the extrema of the most significative

pics of DSC analysis (Figure 1). With respect to the *fresh* material, the artificial *aging* denotes an increasing of the transformation temperatures (see Figure 1a and 1b and Figure 3 and 4 respectively). These results are in agreement with the observed evolution of technological effects such as the hardness (penetration at 25°C) and the softening temperature. Last, thermobarometric analysis of the bitumen 3 I (Figure 5, curves a and b) seems to show the progressive densification of a *fresh* bitumen during thermal cycles. However, the observed phenomenon is weak (a bit higher than experimental uncertainties) and the displacement of the thermobarograms toward low pressures can find its origin in technological reasons (micro-cracs of the tight joint of the P-T cell); so, the observation of the densification is not sure event.

V. CONCLUSION.

The thermodynamical behaviour of four bitumens relating to two different penetration classes has been studied by isobaric differential thermal analysis and isochoric thermobarometric analysis. In the usual temperature range (-40, +90°C) transformations can be observed; those which appear at low temperature seem to be glass transitions. Pressure-Temperature phase diagrams have been established, that allow to characterize each bitume. For the thermodynamic model of the Van der Waals fluids, the free volumes have been determined for each considered phase. Differences for the thermal behaviours have been observed according to both the hardness class of the bitumen and its elaboration process. Last, the thermobarometric analysis of a *fresh* bitumen seems to show that a progressive densification appears during thermal cycles, and allows to consider further kinetics studies.

Acknowledgment: the authors thank Messrs S. Gradys and M. Cordonnier for their help in the experiments and Professor J. Billard for fruitful discussions.

REFERENCES.

1. C.Such, A.Bernard and A.Poindefert,
Calorimétrie et Analyse Thermique, Ed. AFCAT 2(1982)8.
2. E.T.Barth, "Asphalt, Science et Technology" Gordon and
Breach Ed. New-York (1962).
3. A.S.Kolbanoskaya and V.V.Mihajlov,"Les Bitumes
Routiers" Transport, Moscou (1973), (Traduction LCPC
ref.74T23,77T14).
4. R.Dron, M.Bestougeff and I.A.Voïnovitch, Rap.
Recherche LCPC n°75(1978) Paris.
5. B.Brulé, F.Migliori and C.Such, Bull.Liaison Labo.P.&
C.141(1986)81.
6. B.Brulé, G.Ramond and C.Such, Transp.Research Record
1096(1986)22.
7. J.M.Buisine, B.Soulestin and J.Billard,
Mol.Cyst.Liq.Cryst.91(1983)115-127.
8. J.M.Buisine, B.Soulestin and J.Billard,
Mol.Cyst.Liq.Cryst.97(1983)397-406.
9. J.M.Buisine and B.Soulestin,
Rev.Phys.App.22(1987)1211-1214.
10. J.M.Buisine, Mol.Cryst.Liq.Cryst.109(1984)143-158.
11. P.Ehrenfest, Leiden Comm.Suppl.75B(1933)8.
12. E. Clapeyron, J.Ec. Polytech.14(1834)153.
13. J.M.Buisine, P.Le Barny and J.C.Dubois
J.Polym.Sc.:Polym.Lett. 22(1984)149-152.
14. I.Prigogine and R.Defay,
"Thermodynamique chimique" Dunod, Paris(1950).
15. Eyring and Hirschfelder, J.Chem.Phys.41(1937)244.

TABLE

| Bitumens | Thermodynamic Characteristics | Phases | | | | | | | | | |
|----------|-------------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| | | VI | I | II | III | IV | V | | | | |
| 3 V | I | . | . | -7 | . | 27 | . | 57 | . | 83 | . |
| | <i>(dP/dT)^e</i> | | | <i>40</i> | | <i>40</i> | | <i>50</i> | | <i>45</i> | |
| | <i>(dP/dT)_v</i> | | 12.7 | | 16.9 | | 14.6 | | 12.5 | | 10.8 |
| 3 I | I | . | . | -14 | . | 1.5 | . | 27 | . | 50 | . |
| | <i>(dP/dT)^e</i> | | | <i>27.3</i> | | <i>37.5</i> | | <i>36.4</i> | | <i>21.8</i> | |
| | <i>(dP/dT)_v</i> | | 13.6 | | 16.7 | | 16 | | 15.7 | | 13.2 |
| 23 I | I | . | -17 | . | 6 | . | 42 | . | 63 | . | 88 |
| | <i>(dP/dT)^e</i> | | <i>33.3</i> | | <i>53.3</i> | | <i>72.7</i> | | <i>28.6</i> | | <i>50</i> |
| | <i>(dP/dT)_v</i> | 13.4 | | 15 | | 17.5 | | 13.9 | | 12 | 7.1 |
| 31 I | I | . | -25 | . | -2 | . | | | | | |
| | <i>(dP/dT)^e</i> | | <i>33.3</i> | | <i>66</i> | | | | | | |
| | <i>(dP/dT)_v</i> | 12.2 | | 13.8 | | 15.7 | | | | | |

Experimental data for the:

-transformation temperatures under atmospheric pressure I [^oC; Courier Char. between the phase symbols],

-slopes for the phases separation curves on the P-T diagram *(dP/dT)^e* [bar/K; Italic Char. between the phase symbols],

-slopes of the thermobarograms for the phases *(dP/dT)_v* [bar/K; Courier Char. under the phase symbols], obtained by isochoric thermobarometry, for the 3 V, 3 I, 23 I and 31 I bitumens; the phases are labelled by a roman number ; the existence of a phase is noted with a point.

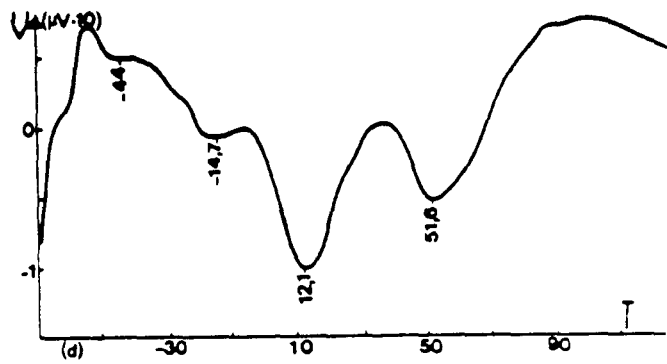
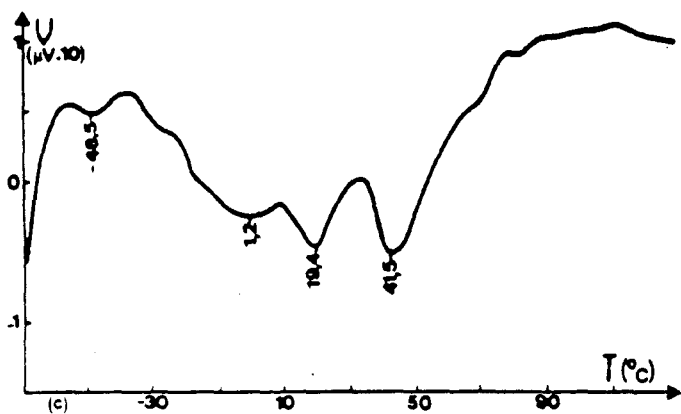
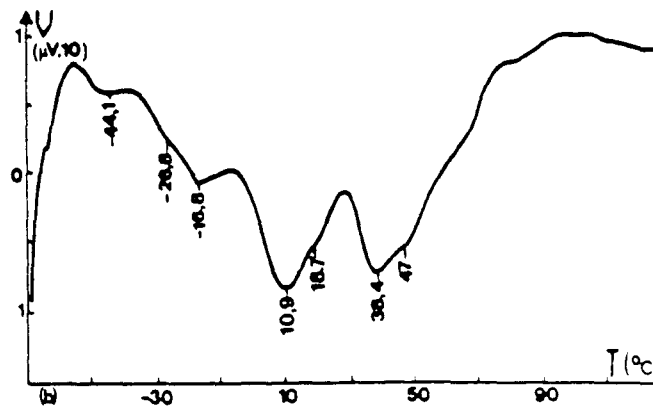
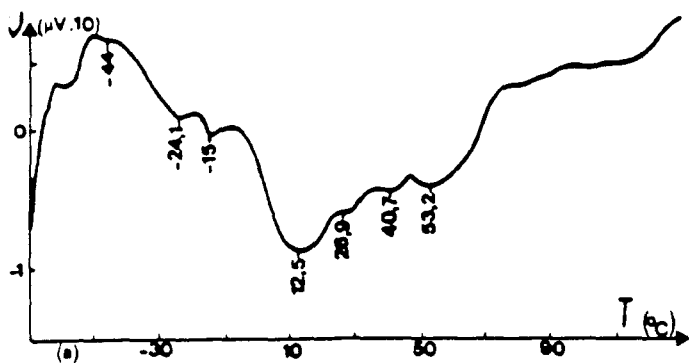


FIGURE 1: Thermograms for the 3 V (a), 3 I (b), 23 I (c) and 31 I (d) bitumens (10°C heating rates).

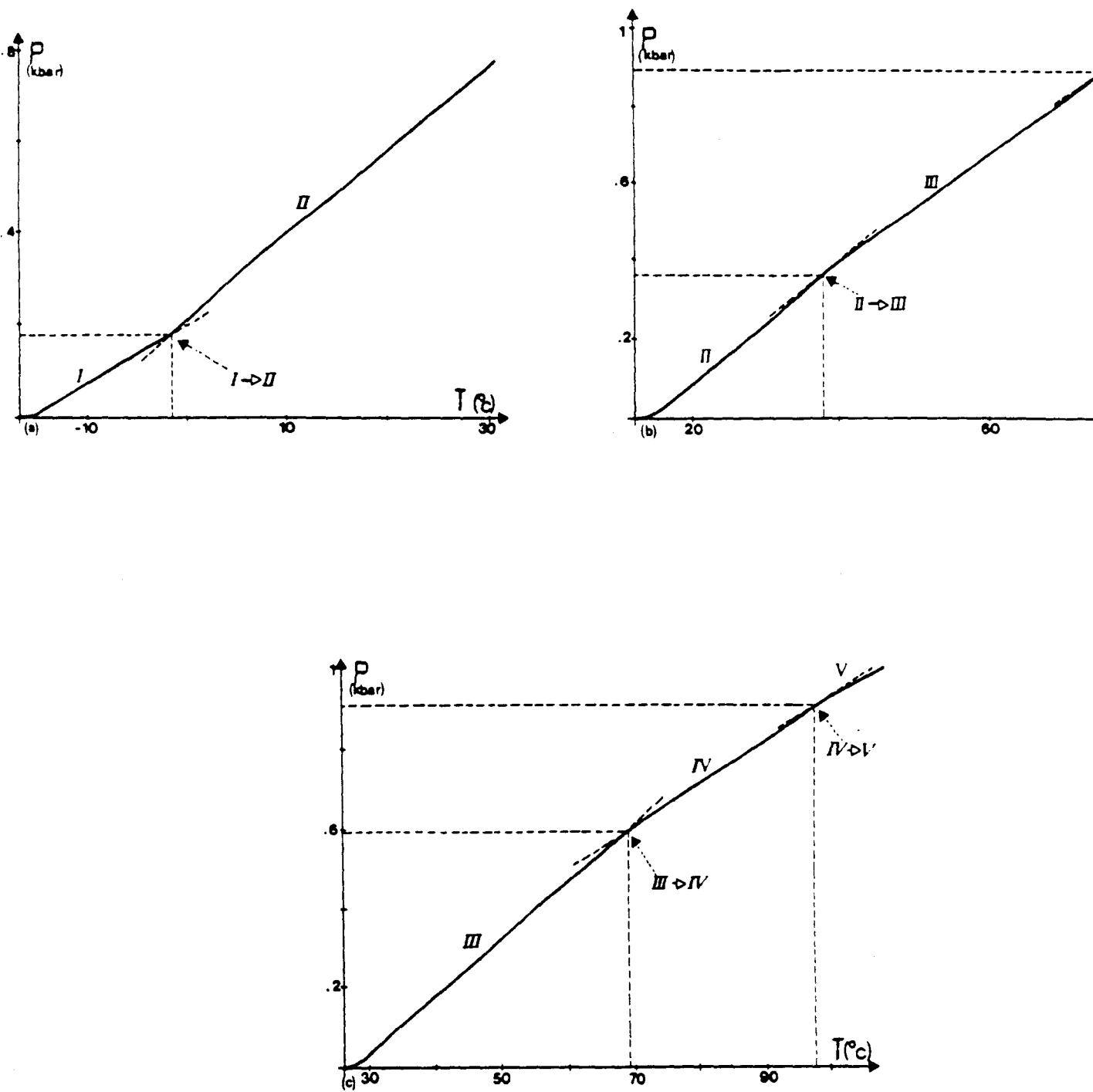


FIGURE 2: Thermobarograms for the 3 V bitumen (heating mode).

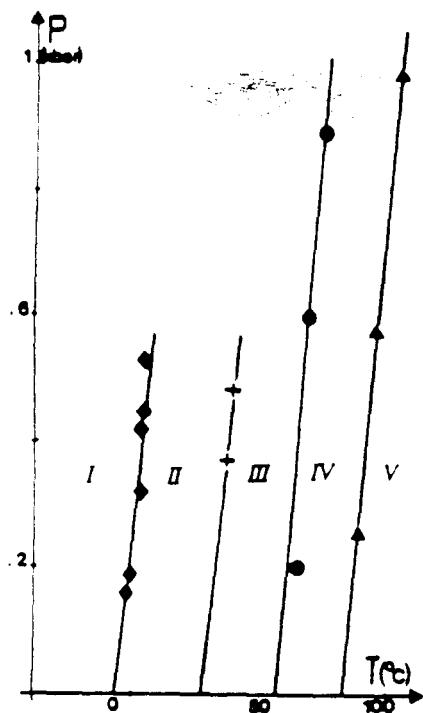


FIGURE 3: Pressure-Temperature phase diagram for the 3 V bitumen.

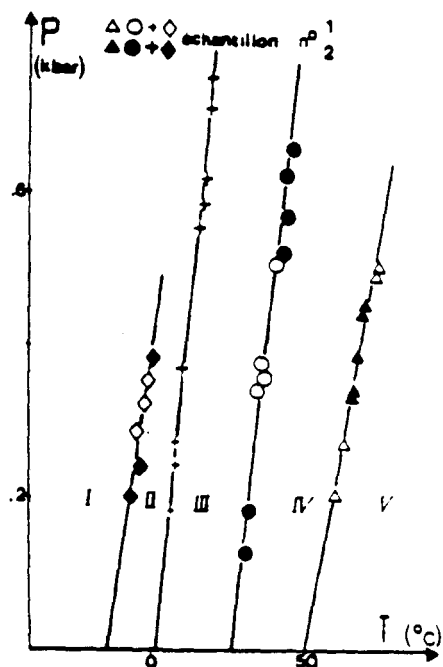


FIGURE 4: Pressure-Temperature phase diagram for the 3 I bitumen.

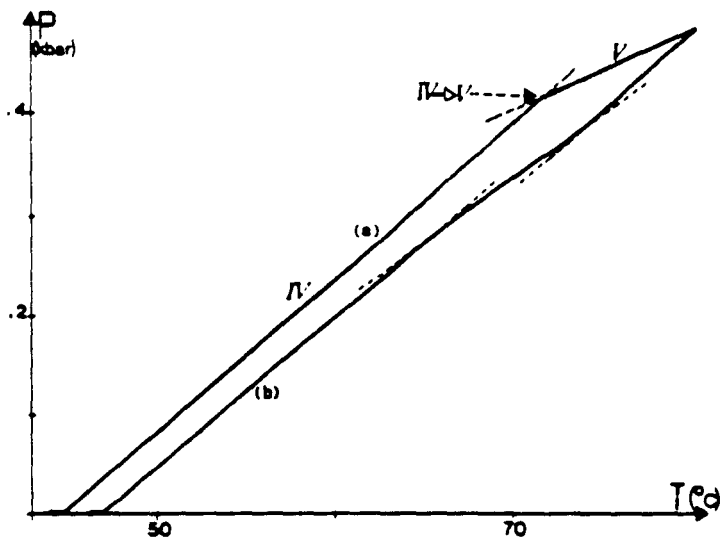


FIGURE 5: Thermobarograms (a) heating mode and (b) cooling mode, for the 3 I bitumen.

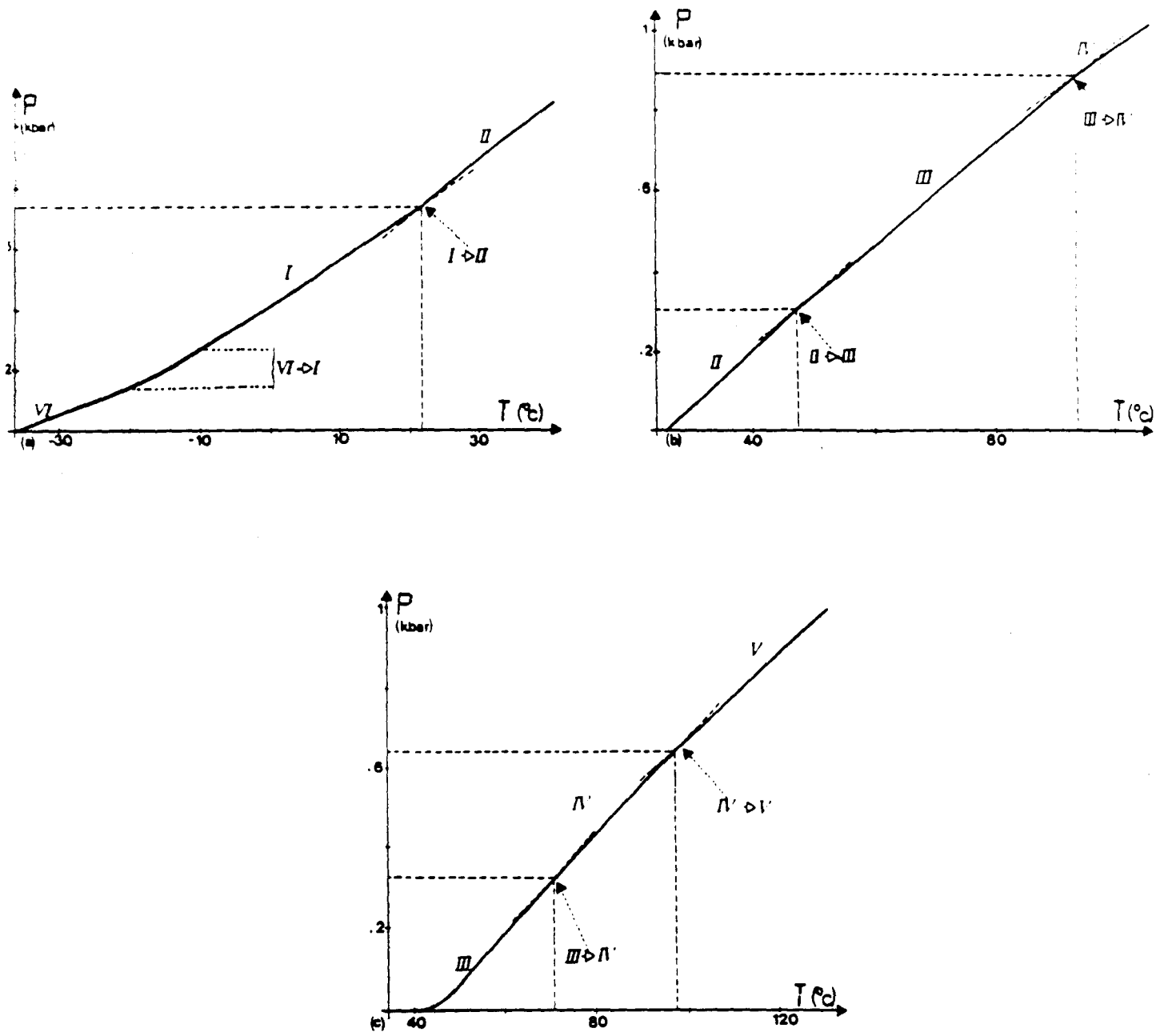


FIGURE 6: Thermobarograms for the 23 I bitumen (heating mode).

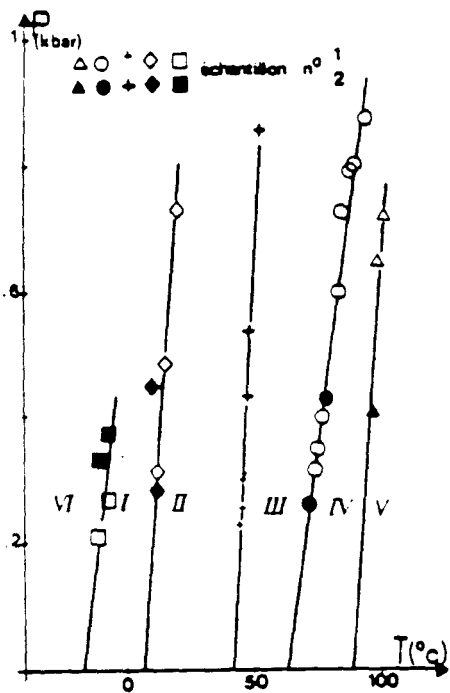


FIGURE 7: Pressure-Temperature phase diagram for the 23 I bitumen.

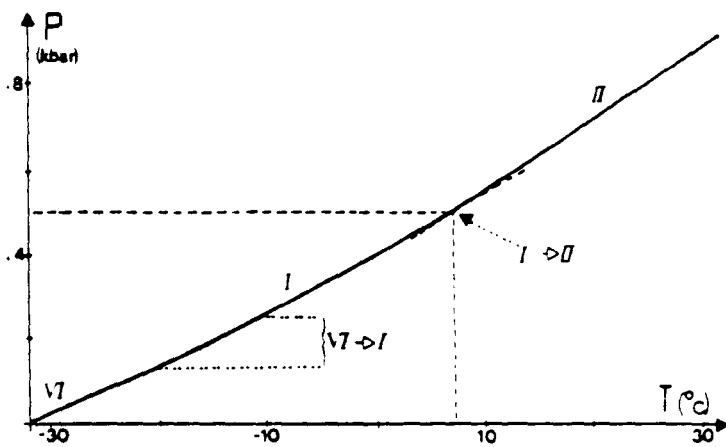
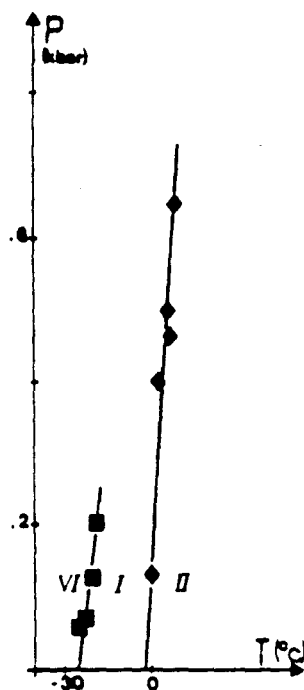


FIGURE 8: Thermobarogram for the 31 bitumen (heating mode).

FIGURE 9: Pressure-Temperature phase diagram for the 31 I bitumen.



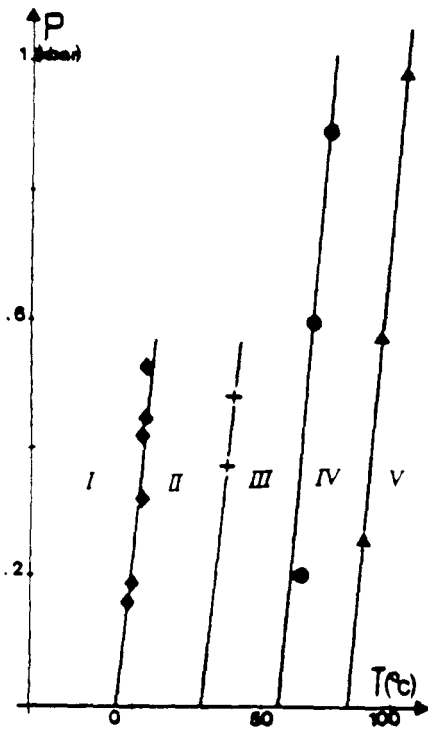


FIGURE 3: Pressure-Temperature phase diagram for the 3 V bitumen.

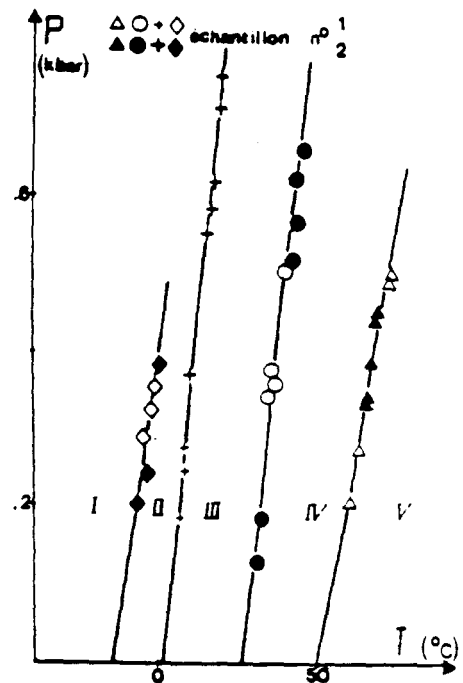


FIGURE 4: Pressure-Temperature phase diagram for the 3 I bitumen.

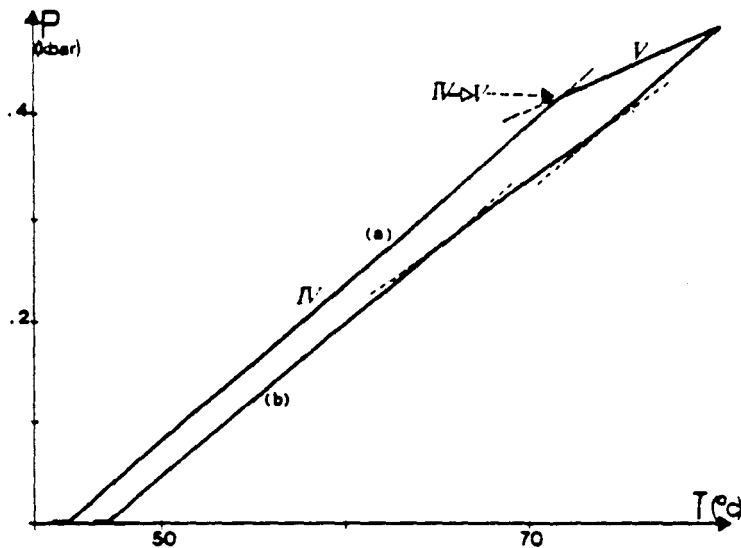


FIGURE 5: Thermobarograms (a) heating mode and (b) cooling mode, for the 3 I bitumen.

Annexe 3 : Publication sur la série des bitumes Américains

THERMODYNAMIQUE BEHAVIOR and PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE EIGHT SHRP BITUMENS

Pr J.M. Buisine, Dr G. Joly, A. El Adlani
Dr C. Such, Ing F. Farcas, Ing G. Ramond
Dr P. Claudy, Dr J.M. Letoffe
Dr G.N. King, Ing J.P. Planche,
Ing L. Germanaud

Transp. Res. Board (sous presse)

NB : un affinement a été réalisé pour les 3 bitumes, AAC1, AAG1 et AAK1, qui entraîne un changement de certaines valeurs du tableau 4 ; les valeurs exactes sont celles reportées dans la thèse.

**-THERMODYNAMIC BEHAVIOR and PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE EIGHT SHRP
BITUMENS**

Summary of work by LCPC, ELF, and CNRS laboratories (Université de Lille and INSA Lyon)

By

1. Pr J.M. BUISINE, Dr G. JOLY, A. ELADLANI
2. Dr C. SUCH, Ing F. FARCAS, Ing G. RAMOND
3. Dr P. CLAUDY, Dr J.M. LETOFFE
4. Dr G.N. KING, Ing J.P. PLANCHE,
5. Ing L. GERMANAUD

Addresses:

1. Université des Sciences et Technologies de Lille. U.F.R. de Physique
Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (C.N.R.S. U.R.A. 801)
F 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
2. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
58, Boulevard Lefèbvre
F 75732 Paris Cedex, France
3. Laboratoire de Thermochimie Minérale (CNRS URA 116) INSA
F 69621 Villeurbanne, France
4. ELF Asphalt, Inc. Lab., 400 N 10th St., Terre Haute, IN. P.O. Box 47807, USA
5. Centre de Recherche ELF Solaize BP 22, F 69360 St Symphorien d'Ozon, France

SUMMARY

In order to determine criteria for the characterization of bitumens from physical data and to analyze their thermodynamic behaviour during thermal cycles, a homogeneous series of eight bitumens provided by the National Research Council as part of the Strategic Highway Research Program has been studied. Thermodynamic properties, i.e., transformation temperatures, crystallized fractions, enthalpy changes, expansion and compressibility coefficients, pressure-temperature state diagrams, have been studied using four complementary methods of analysis: differential scanning calorimetry, thermomicroscopy, thermobarometry, and thermodilatometry. The chemical compositions have been defined by gel permeation chromatography, high performance liquid chromatography, and synchronous excitation-emission ultra-violet fluorescence. Evidence of modification of physical properties, especially during thermal cycles, compared with the proportions of the different chemical components is shown and discussed.

INTRODUCTION

All laboratories that attempt to understand the complex nature of bitumens with a view to better application in road techniques are interested in the work of the Strategic Highway Research Program (SHRP), since this large American program has parallel goals (1). The authors have therefore analyzed the same bitumens, with emphasis on additional data provided either by an apparatus not applied before on these bitumens or by an alternative interpretation.

This study of the physical and physico-chemical properties and behaviour of bitumens is aimed at showing that at the customary temperatures (-10°C to +50°C), melting is accompanied by complex transformations that entail accompanying variations of rheological properties. But the desired properties of coated materials are primarily mechanical (resistance to rutting, to cracking, to loss of binder, and to thermal and mechanical fatigue) ; the rheological properties of bitumens, whether aged or not (and of binders more generally) will therefore play a basic role in the field behaviour of coated materials. Any research aimed at a better understanding of the relation between physico-chemical characteristics and rheological properties of bitumens is then of interest. In addition to the traditional characterization tests (penetrability at various temperatures, ring and ball softening temperature (RBT), artificial aging in the RTFOT), measurements of thermodynamic magnitudes by differential scanning calorimetry (DSC) and thermobarometry, and measurements of behaviour under small strains (complex modulus) have been carried out. The object of this article is to sum up the results.

1 - COLLOIDAL STRUCTURE OF BITUMENS (2)

Derived from the distillation of crude oil, road bitumens are complex organic media both in their large number of constituents and in the nature of the associations that make them macroscopically homogeneous and viscous materials. When fractionation by selective precipitation is attempted, it is found that n-alkanes can be used to isolate a family of insoluble products called asphaltenes, the soluble part being called maltenes. This fractionation has been known for a long time and has enabled many researchers to perform very many analyses of composition and structure. It was not until the work of Yen, in 1961, on asphaltenes alone (3) that better definitions of the terms

micelles and clusters became available. According to Yen, the molecules of asphaltenes are in an associated state either in the form of micelles (elementary entities of a few lamellae of molecules) or in the form of packets of micelles called "clusters", (these lamellae and clusters are held together by forces of the hydrogen bond type, induced or permanent dipoles and pi - pi bonding). Given this description and the incompatibility of this chemical family with n-alkanes, it is easier to understand that, according to their chemical composition, the maltenes more or less completely scatter these micelles and clusters. Figures of this colloidal structure are given in previous articles (4, 5). To arrive at a better understanding of the rheological behavior, this model has the advantage over the others known of overpassing the molecular scale and of incorporating the microscopic scale. In effect, any rheological study assumes that the matter is continuous, and so can not be thought of the molecular scale (6). The discontinuity of the molecular distribution (in property and in size) as suggested in this study is not an obstacle to the rheological approach: it is rather favorable to the interpretation of the observed differences in linear behaviour.

2 - THE TRADITIONAL TESTS

The results of the traditional tests obtained by the ELF and LCPC laboratories and those of the SHRP data base are stated in Table 1.

They suggest the following remarks :

a) If an attempt is made to group the bitumens, before artificial aging, by grade according to the French standards (7), the result is :

- AAF1, AAG1, AAK1, AAM1 belong to the 60/70 class (commonly used for hot mixes),
- AAB1, AAC1 belong to the 80/100 class (commonly used for hot mixes, surfaces dressing or emulsion);
- AAD1 belong to the 100/140 class (commonly used for surfaces dressing or emulsion);
- AAA1 belong to the 180/220 class (commonly used for surfaces dressing or emulsion).

After RTFOT it is found that they lose, on average, one class.

b) The temperature sensitivities are very different and their values depend on the method of calculation, which suggests that the hypothesis of Pfeiffer and Van Doormaal (penetrability of 800 0.1mm at the softening temperature) (8) is not verified.

c) The arrangement according to temperature sensitivity (penetration index PI) by class is the following :

LCPC PI : $AAF1 \cong AAG1 < AAM1 < AAK1$ and $AAC1 < AAB1$

Pfeiffer PI : $AAG1 < AAF1 < AAM1 < AAK1$ and $AAC1 \cong AAB1$

The arrangement is the same before and after artificial aging : bitumen AAG1 is the most sensitive, bitumen AAK1 the least sensitive to temperature.

d) The indices of colloidal instability for bitumens AAG1 and AAM1 are low (0.07 and 0.09), which places these bitumens among the stable bitumens of the sol type : it will be noted that they have little asphaltenes and that AAM1 is very rich in aromatics for the class: bitumens AAF1 and AAK1, with a higher index (0.17 and 0.24), are closer to French bitumens.

3 - SIMULATED DISTILLATION

Simulated distillation by gas chromatography is based on the principle of elution of compounds in the order of their boiling points (9). This is strictly verified only for non-polar compounds and for stationary phases that are also non-polar.

The experimental conditions and the method of calculation of the boiling points are given in previous articles (10 - 11).

One of the important characteristics of bitumen is durability, which can be defined as the ability to retain the initial rheological properties under the conditions of service. Volatility, measured by loss of mass, is a criterion found in the standards of most countries ; but the methods used for this measurement are not very discriminating and so not very useful. Simulated distillation, a more precise technique, gives a fingerprint of the light compounds and allows quantitative evaluation of them.

Applied to evaluate the volatility of the eight SHRP bitumens, this technique gives the results recorded in Table 2 and for three particular bitumens illustrated in Figure 1.

Bitumens AAF1, AAG1, AAK1, AAM1, which belong to the same class (60/70 for hot mixes), only volatile content of the bitumen AAK1 is located at the upper limit. Volatility of the others lies approximatively within the range of their classes. Bitumen AAM1 is remarkable for its low volatile matter content.

At excessively high volatilities, one can wonder about the long-term evolution of the rheology of these bitumens. Furthermore it is necessary to report that bitumens rich in volatile matter cause (blue) fumes to be emitted in coating plants, thereby harming the environment. Unfortunately, we have not yet been able to specify maximum values of volatiles.

4 - GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY (GPC)

Brûlé has shown that GPC, under special conditions (high concentration and rapid flowrate), can approach the structural character of bitumens. Thus, the presence of a population of very large - size molecules or of highly associated entities of smaller sizes (12) is detected on the chromatogram by the presence of a peak called the "interaction peak", at the exclusion volume of the column. GPC is therefore an analytical technique that can reveal the existence of more or less intense intermolecular interactions.

The usual GPC data are given in detail in the publications of Jennings and al. (13, 14) and Brenthaver (15) ; we recall only the key facts concerning "ultra-fast" GPC. Three types of structures can be distinguished according to whether the bitumen consists of one (AAC1, AAG1, AAF1), two (AAB1, AAM1), or three (AAA1, AAD1, AAK1) molecular modes. Each of these populations that elutes under a peak is quantified by a convolution program that also serves to determine the mean molecular mass corresponding to each entity. Simultaneous detection at 350 nm and 410 nm and by differential refractometry reveals the following :

- the presence of a population of low molecular mass (AAD1, AAK1) responding at 410 nm ;
- a shift in the maximum of the elution volume between the UV at 350 nm and differential refractometry (AAA1, AAD1, AAK1) whenever an interaction peak is observed and not otherwise (Fig.2).
- bitumen AAM1 consists of large size molecules with respect to the masses usually detected in the other asphalts.

Remark : UV detection (340 nm and 410nm) is not sufficient to obtain the true mass distribution. UV detection only give informations about condensed aromatic compounds. If we assume response coefficients of UV detection are located on an unique curve for different asphalts like Brûlé shown (16), this detection can be used to compare the variation of the aromatic molecules mass distributions for different road asphalts.

The artificial aging is reflected in an increase of the population of the largest - size molecules.

5 - SYNCHRONOUS EMISSION-EXCITATION FLUORESCENCE (17)

This technique, developed in cooperation with researches on the evolution of the structure of coals (18), has recently been applied to road bitumens (19). The phenomenon of UV fluorescence deals with the electron excitation of molecules having π electrons. Aromatic molecules are therefore analyzed.

Synchronous excitation-emission (SEE) spectra are produced recording the fluorescence intensity of a mixture while the excitation and emission wavelengths are made to vary at the same time with a constant offset.

SEE is a useful tool for the analysis of aromatic substances because :

- It responds to the properties characteristic of both absorption and emission.
- It represents each molecule by a single peak, which considerably simplifies the spectrum in the case

of complex mixtures.

The position of the fluorescence peaks depend on the number of condensed aromatic rings. Substances listed in the literature were used to determine the zones with 1 ring, 2 rings, 3-4 rings, and 5 rings (20).

All the bitumens analyzed have practically the same spectral fingerprint between 250 nm and 600 nm and their maximum intensity is at 398 nm (Fig. 3).

The differences of intensity are due in part to asphaltenes, present in quantities that vary from one bitumen to another. Asphaltenes have a net extinction effect. An increasing of asphaltene content induce a decreasing of the fluorescence intensity.

The aging of the binder, during coating, placement, or on site, is reflected in modification of the rheological properties that can be linked, among other things, to the appearance of chemical functions (carboxylic, ketonic,

anhydric, hydroxylic) together with intermolecular rearrangements. SEE fluorescence spectroscopy serves to monitor the evolution of the aromatic compounds during the aging of a bitumen.

The eight SHRP bitumens analyzed constitute a broad range of polyaromatic substances and so allowed a few general tendencies to be discerned (Fig. 3) :

- the ratio of the relative intensities of 5 rings to 2 rings most sharply discriminates among the eight bitumens.
- AAM1 is distinguished by a high fluorescence of 3-4 rings with respect to 2 rings.
- AAG1 has the smallest proportion of highly condensed rings.
- aging mainly affects the highly condensed polyaromatics.
- the extinction of fluorescence after aging of bitumen AAM1 is highly marked: it has been noted that it consists mainly of 3-4 aromatic rings.
- bitumen AAG1, rich in small rings, aged more homogeneously over the whole spectrum.

This technique coupled with GPC shows that the fluorescence of the interaction peak is practically zero, the second population has a spectrum that corresponds to the fluorescence of compounds with 3-4 and 5 polyaromatic rings, and the third population, which corresponds to the smaller molecules, fluoresces in the zone of only slightly condensed aromatic rings. The spectral response of the fluorescence is therefore in agreement with the distribution of molecular sizes.

Size exclusion chromatography using UV detection (at 340 nm) shows that the largest size molecules are highly aromatic materials but their fluorescence are weak in opposite with usual fluorescence intensities of high aromatic ring models. This alteration of the fluorescence is consistent with the presence of molecular interactions. This interpretation agrees with the Branthaver's one (15).

The diversity of the sampling also made it possible to find, for these bitumens, a relation between the colloidal instability index and the maximum intensity of fluorescence at 398 nm. This linear relation ($r=0.84$), which seems to be independent of the origin and production of the bitumen, deserves to be extended to other samples.

6 - COMPLEX MODULUS

The rheological behaviour of road bitumens was characterized on the basis of tests using small sinusoidal strains at frequencies between 5 Hz and 250 Hz : this complex modulus test was performed at low temperatures (-30°C to +30°C) in the tension-compression mode on cylindrical specimens (diameter=0.9 cm, thickness=1.8 cm) of bitumen and at temperatures between +20°C and +60°C in the annular shear mode, with the bitumen trapped between a piston and its cylinder. The characteristics of the equipment used (vicoanalyser METRAVIB) is described by Duperray (21).

The results are given in Figure 4, which shows the isotherms of the moduli and a representation of the master curve in Black's space (22) : this representation has the advantage of avoiding any smoothing of the experimental points and highlights any non-equivalence of time and temperature.

As in the study of GPC, the work of Anderson and others have led to a detailed analysis of the 8 core bitumens (23).

A mathematical model has been proposed for the complex shear modulus G^* and for the phase angle δ .

We therefore do not give all of our results here, but only new results and interpretations.

The model used for quantitative interpretation is that proposed by Jongepier and Kuilman (24). It allows a Gaussian distribution on the logarithmic scale of relaxation times τ : the relaxation spectrum $H(\tau)$ is log-normal.

The dynamic sensitivity depends on R in Anderson's mathematical model and on σ in Jongepier and Kuilman's model. The relaxation time, defined by the intersection of the vitreous and viscous asymptotes, corresponds to $1/\omega_0$ and τ_0 , respectively.

The results are given in Table 3.

Examination of the modulus curves of the eight bitumens in Black's space shows that :

1 - The experimental points are not always on a single curve; the isotherm forms "waves", in Black's space. Repetability of the phase angles are determine within 1.2° or less. Unicity (i.e. a single curve in Black's space) is not satisfied by bitumens AAM1 and AAD1, poorly satisfied by AAA1, AAB1, and AAC1, and rather well satisfied by AAF1, AAK1 and AAG1. However when the master curve is constructed by recording the modulus versus the reduced frequency, we can observe a well-defined curve for real part of the modulus, a less well-defined curve for

the imaginary part and a bad (more or less) defined curve for the phase angle. The non-unicity means that the microscopic edifice of the bitumen has a non-equivalent response when studied in terms of frequency (time) or in terms of temperature; this generally occurs when transitions (vitreous or otherwise) are possible in the frequency and temperature range used. This microscopic edifice is linked to the existence of clusters in interaction and/or to the presence of molten crystallizable matter (such as paraffins). Parameters σ and τ_m of the model are in this case calculated from the nearest envelope curve.

2 - If one compares the curves of bitumens AAG1 and AAK1, the phase angle of bitumen AAG1 increases much faster with the logarithm of the modulus, and its isotherms have steeper slopes and are more closely spaced; this implies a larger dynamic and temperature sensitivity for AAG1 than for AAK1.

3- The curves in Black's space of bitumens AAD1 and AAK1 are practically the same: the isotherms, while offset, have similar slopes, and so the dynamic sensitivities of the two bitumens are not very different. The unicity of AAD1 is mediocre even though this bitumen is less viscous than AAK1.

4- Bitumen AAM1, poor in asphaltenes and having a standard deviation σ smaller than that of AAK1, has a rheological behaviour typical of a bitumen regarded as "paraffinic".

5- We notice the low value of the complex modulus of AAM1 for a phase angle of 45°.

7 - THERMOBAROMETRY AND THERMODILATOMICROSCOPY (25)

*** PRINCIPLE OF THE THERMOBAROMETRIC ANALYSIS**

Thermobarometric analysis consists of recording, versus temperature, the pressure variations of a sample enclosed in a rigid housing. Any first-order transition will be detected by a sudden large increase of pressure reflecting the existence of discontinuities for the entropy (ΔS) and the molar volume (ΔV); the slopes away from transformation (o.tr.) can be expressed by the ratio of the coefficient of isobaric thermal expansion α to the isothermal compressibility χ such that :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{0, tr} = \frac{\alpha}{\chi} \quad (1)$$

At second-order transitions, only the thermodynamic coefficients α and χ undergo discontinuities without changes of molar volume or entropy. The transformation will be detected by a simple change of slope (25), the coordinates of which are the transition temperature and pressure: the set of these points, recorded on a P-T phase diagram, is used to plot the lines of phase equilibrium, the slopes of which are governed by Ehrenfest's relation.

In the case of vitreous transitions, the transition from the low-temperature phase to the high-temperature phase occurs without discontinuity and gradually over a few degrees. The vitreous (glass) transition temperature (T_g) and pressure (P_g) are obtained at the point of intersection of the straight parts corresponding to the single-phase system. Since the experiment is performed under well-defined thermodynamic conditions, the thermobarograms are independent of the rate of heating or cooling. Temperature cycles were used to test the suitability for densification of the samples (presence of hysteresis in the thermobarogram).

*PRINCIPLE OF THE THERMODILATOMICROSCOPY

The method consists of analyzing the interference figure obtained at the surface of a sample when it is used as one of the mirrors of a Michelson interferometer. Concentric rings that represent the curves of equal thickness are observed. When the temperature of the sample is made to vary, the resulting variation of volume is reflected by a movement of the interference rings. The changes of intensity of the central fringe are recorded versus temperature to detect transitions by sudden or gradual variations of the speed of movement. It is then possible to determine the coefficient of thermal expansion (α) and the variation of the molar volume (ΔV).

The thermobarometry and thermodilatometry apparatus used are described by Buisine (26): the temperature domains accessible are, respectively, from -40° to $+270^\circ\text{C}$ and from $+20^\circ$ to $+90^\circ\text{C}$ (at atmospheric pressure) : the heating and cooling rates used are $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ and $5^\circ\text{C}/\text{min.}$

Both methods can determine the thermodynamic quantities α and χ , the values of which for five bitumens are given in Table 4.

It will be noted that for the five samples analyzed, the P-T phase diagrams consist of many domains where the coefficients of pressure α/χ are stable : their characteristic temperatures are given in Table 4. This means that changes of the properties of the material are detected (26). They can be ascribed to changes of phase that are beginning or ending.

Under the conditions of analysis, only bitumen AAC1 exhibits a vitreous transition at -17.5°C ; for the other bitumens the domain is not accessible.

It will however be noted that :

- AAG1 and AAM1 have few domains (2 or 3) ;
- AAK1 and AAC1 show the largest number of transformations ;
- AAK1 and AAD1 have several practically identical domains of stability of composition.

The temperature cycles applied reveal that the bitumens behave differently: thermal hysteresis may or may not be observed (Fig 5) ;

- for example, AAG1 has a very flat cycle whereas AAM1 exhibits a very marked hysteresis.
- the thermal cycles of bitumens AAK1, AAD1, and AAM1, for example, have two quite distinct parts: the pressure obtained during heating is always greater than that obtained during cooling, which means that there has been densification, since the sample occupies a smaller volume during cooling,
- several consecutive cycles with no resting time were performed; they failed to detect any accumulation of densification.

The thermodilatometric measurements also showed that the coefficient of thermal expansion α in a domain of stability does not change during the heating and cooling cycles. Thus the existence of hysteresis results from the variation of the coefficient of compressibility χ in the course of the temperature cycle.

8 - DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THERMOMICROSCOPY

Differential calorimetric analysis is used at constant pressure to determine the behaviour as a function of temperature. The detection of a thermal effect will be the sign of a change in the properties of the material studied.

Previous studies had already shown the importance of thermal relaxation and of the type of gases adsorbed on the repeatability of endothermal effects (27), while other researches have determined the origin of these effects by correlating them with the presence of the crystallized fractions (CF) of saturated derivatives and proposed a rapid assay method (28). "Crystallizable fraction", refers to any constituent that precipitates or crystallizes by simple cooling of the sample. Paraffins are elements of this fraction, and it has been observed that bitumens derived from crudes that are paraffinic or are very sensitive to temperature have a high level of crystallizable fractions.

The study of SHRP bitumens was presented at Rome in 1991 (29).

* DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

The thermograms are obtained between -100°C and +100°C at a heating rate of 5°C/min. Whatever bitumen is studied (SHRP and others), the DSC profile shows the following features :

1 - At low temperature an increase of the thermal capacity extending over approximately thirty degrees, corresponding to the vitreous transition of the hydrocarbon matrix and correlated with the Fraass brittleness point (29, 30).

2 - Two endothermal masses of more or less large amplitude at temperatures between -5° and +90°C due to the dissolution of the fractions that have crystallized during cooling. The crystallized fractions content has been correlated with the difference in the linear variation of viscosity versus temperature shown in Heukelom's diagram (for a straight-run bitumen, not paraffinic and not blown) (30).

3 - Beyond 90°C there is no further significant evolution of the signal.

Thermal parameters Tg and CF of the various SHRP bitumens are grouped in table 5.

The temperature of storage of the samples (after 24 hours) affect both the CF content and the DSC profile of the bitumens. (31). While two effects can be observed after storage at 25°C, three masses appear after storage at -30°C. This applies to the 8 SHRP bitumens generally, and the CF content passes through a maximum for a storage temperature of -15°C.

* THERMOMICROSCOPY (30)

Observation of bitumens in thermomicroscopy is by phase contrast microscopy (Zernick's method) or in polarized light (the most widely used method). The two methods can be combined to characterize highly or slightly crystallized objects in an amorphous matrix and to distinguish the differences between non-miscible liquid phases and precipitations-crystallizations in the solid phase.

The SHRP bitumens have a low crystallized fractions (CF) content. As we have already shown (30), at CF levels below 6 %, observation both by phase contrast and by polarization is delicate. On the other hand, the addition of n-alkanes, alone or in a mixture, or more generally of saturated fractions, to bitumen AAG1 leads to the appearance of organized zones of small size (4 to 6 μm) similar to those that can be observed in a bitumen having a high CF content or a distillation residue (31).

An interpretation of the endothermal masses has been proposed (29, 31) : the time and temperature dependence of the thermal effects can be ascribed not to the change of crystalline type but to the change of the type of liquid phase: there would therefore seem to be two coexisting liquid phases at ambient temperature. This result is important for the generation of a model of bitumen and may change the way results (rheological results, for example) are interpreted.

It would therefore seem that bitumens at ambient temperature have at least two phases.

DISCUSSION

The body of results presented here must be interpreted in two parts: one concerning composition and physico-chemical structure and one concerning mechanical behaviour.

Volatility is a criterion that merits special attention because the method proposed can also be used to solve practical problems such as identifying the origin of pollution, a problem difficult to handle by conventional methods.

The comparison of the analysis by generic group and GPC shows us that the index of colloidal instability (CI) governs the agglomeration of asphaltenes; and so GPC classifies bitumens into three type. In addition, the CI, being correlated with the width of the relaxation spectrum, has a direct influence on rheological behaviour. Furthermore, the presence of entities likely to evolve with the temperature (clusters and crystallizable matter CF, molten or in

non-miscible fluid equilibrium) can entail a difference in the laws of time-temperature transposition (non unicity of Black's curve). The correlation is well satisfied by bitumens AAM1 and AAB1 and less well by bitumens AAC1 and AAF1; bitumen AAG1, practically perfect in unicity, has no CF; for bitumens AAA1, AAD1, and AAK1, with a low level of CF, non-unicity is observed at high temperatures. These results mean that the rheological behaviour is governed in a complex way by the chemical composition and phase equilibria.

This complexity of the thermo-mechanical behaviour is confirmed by the thermal analysis.

Artificial aging by the RTFOT implies chemical changes that can be tracked by synchronous emission-excitation fluorescence. It causes, in addition to the changes that are systematically observed (penetrability, softening temperature, GPC, complex modulus), a greater evolution of the most condensed aromatic rings (5 rings). However, bitumen AAM1 here again exhibits a behaviour of its own (large evolution and practically unique species of aromatic rings). Bitumens AAF1, AAG1, AAK1, and AAM1 belong to classes that in France would be used in hot mixes. While they meet the French specifications, their kinetic and thermal sensitivities are high and might therefore lead, without special formulation precautions, to non-negligible permanent strains.

Bibliography

- (1) J. S. Moulthrop, P. E. Ronald J. Comminsky, T. W. Kennedy and E. T. Harrigan "Strategic Highway Research Program. Asphalt Research - An Overview". *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists*, vol 60, 1991, pp 403-412.
- (2) F. J. Nellensteyn, *Chem. Weekbl.*, vol. 21, 1924, pp42
- (3) T.F. Yen, J.G.Erdman, S.S. Pollack. "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction". *Anal. Chem.*, vol. 33, 1961, pp. 1587-1594.
- (4) B. Brûlé, G. Ramond and C. Such "Relationship between composition, structure and properties of road asphalts: state of research at french LCPC". *Transportation Research Board*, 67th annual meeting, 1986, Washington DC, *Transportation Research Record*, 1096, 1986, pp 22-34.
- (5) J. G. Speight and H. Plancher. ". Molecular models for petroleum asphaltenes and applications for asphaltenes and technology". *International symposium on Chemistry of bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, Ed. C. Giavarini, Univ. Rome and J.S. Speight, Western Research Inst., pp. 154-207.
- (6) D. R. Jones IV, and T. W. Kennedy, "The Asphalt Model: Result of the SHRP Asphalt Research Program", *Proc. Conference SHRP and Traffic Safety on Two Continents*, Gothenburg, Swedeen , V.T.I. Rapport 372A part 5, Sept. 18-20, 1991, pp 2-13.
- (7) AFNOR "Normes françaises NFT 66001 - 1992", Paris La défense 7 (F 92080).
- (8) J. Ph. Pfeiffer and P. M. Van Doormaal, *J. Inst. Petrol.*, vol 22, 1936, pp 414
- (9) P. Witier, L. Divet, P. Advielle "Distillation simulée des bitumes par Chromatographie en phase gaseuse. Principe et exemples d'applications". *Bull Liaison Labo. P. et Ch.*, 1991, vol 172, pp.133-147.
- (10) C.L. Stuckey, "Simulated true boiling point curves by gas chromatography -selection of response factors", *J. Chrom. Sc.*, vol 14, 1978, pp 482-487.
- (11) F. Migliori, "Contribution de la distillation simulée à la caractérisation des liants hydrocarbonnés", *Journées AFREM* 28-29 Nov. 1991 -Ed. AFREM Domaine St.Paul, St Rémy les Chevreuse, France, pp 56-64.

(12) B. Brûlé and F. Migliori "Application de la chromatographie sur gel perméable à la caractérisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel". *Bull. liaison Labo P. et Ch.*, vol 128, 1983, pp 107-120.

(13) P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, T. Mendes and J.A. Smith "High pressure gel permeation chromatography in the characterization of self assemblies in asphalt". *Amer. Chem. Soc.*, 200th National Meeting, Div. Pet. Chem., Fuel Chem., Preprint of ACS symposium, August 26-31, 1990, pp 382-388.

(14) P.W. Jennings, J.A.S. Pribanic, T. Mendes and J.A. Smith *International symposium on Chemistry of bitumens*, June 5-8, 1991, Rome, Italy, Ed. C. Giavarini, Univ. Rome and J.S. Speight, Western Research Inst., pp.266-279.

(15) J.F. Branthaver, J.J. Duval and J.C. Petersen. "Separation of SHRP Asphalts by preparation size exclusion chromatography". *Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, Preprint of ACS symposium*, August, 26-31, 1990.

(16) B. Brûlé, "Contribution of gel permeation chromatography (GPC) to the characterization of asphalts", *Liquid Chromatography of polymers and related materials II*, Ed. J. Cazes and X. Delamare, Dekker Inc., New York and Basel, 1980, pp 215-248.

(17) J. B. Lloyd, *Nature* (London), vol. 64, 1971, pp. 231.

(18) J. Kister, M. Guiliano, G. Mille and H. Dou. "Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralisation by acid treatment. Analysis by FTIR and UV Fluorescence". *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprint of ACS symposium*, April 5-10, 1987, vol 32 (1), pp 21-31

(19) F. Farcas, C. Such, R. Lavarenne. "Analyse de huit bitumes du SHRP et de leur vieillissement artificiel par fluorescence UV en mode excitation-emission synchrone", *SHRP Rapport*, 1992.

(20) T. Vo-Dinh "Multicomponent analysis by synchronous luminescence spectrometry", *Anal. Chem.*, vol 50 (3), 1978, pp 396-401.

(21) B. Duperray and J.L. Leblanc. "Time-temperature superposition principle as applied to filled elastomers"(in english), *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, n4/82, 1982, pp 298-307 (see Table1).

(22) G. Ramond, M. Pastor, B. Brûlé, "Relation entre le comportement rhéologique des bitumes et leur caractérisation par GPC", *3th Eurobitume symposium*, vol 1, 1985, pp 50-54.

(23) D. Anderson, D. W. Christensen and H. U. Bahia. " Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications", *Proc. Assoc. Asph. Pav. Technol., Annual Meeting.*, March 4-6, 1991, Seattle, vol 60, pp 437-475.

(24) R. Jongepier, B. Kuilman. " Characteristics of the rheology of bitumens". *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists*, vol 38, 1968, pp 98-122

(25) J.M. Buisine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol 109, 1984, pp143-158

(26) J.M. Buisine, C. Such, A. Eladlani, "Phases behaviour of bitumens studies by isobaric calorimandry and isochoric thermobarometry", *Symposium on Characterization of Asphalts, Preprint of ACS symposium, August, 26-31, 1990.*, Washington, DC.

(27) C. Such, A Bernard, A Poindefert. " L'analyse thermique différentielle appliquée à l'étude des bitumes routiers". *Journées Association Française de Calorimétrie and d'analyse Thermique*, 28-29 Mars .tome III-2, 1982, pp 8-15.

(28) P. Claudy, J.M. Létoffé , G.N. King, B. Brûlé and J.P. PLANCHE , " Relationships bandween characterization of asphalts cements by D.S.C. and their physical properties", *Symposium on Chemistry and characterization of asphalts, Preprint of ACS symposium, August 26-31, 1990, Washington D.C.*, pp. 330-337.

(29) P. Claudy, J.M. Létoffé, G.N. King and J.P. Planche, " Characterization of asphalts cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimandry at low temperature: correlation to physical properties". *Chemistry of bitumens, International symposium june 5-8 1991 Rome ,Italy*, Eds. C. Giavarini, Univ. of Rome and J. S. Speight, Western Research Inst., pp 530-566.

(30) P. Claudy, J.M. Létoffé , G.N. King and J.P. Planche, " Characterization of asphalts cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimandry: correlation to classic physical properties". *Fuel Science and Technology International*, vol 10(4-6), 1992, pp 735-765.

(31) P. Claudy, J.M. Létoffé, F. Rondelez, L. Germanaud, G.N. King and J.P. Planche. " A new interpretation of time dependent physical hardening in asphalt based on D.S.C. and Optical Thermoanalysis", *Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, Amer. Chem. Soc., Annual Meanding July 22-24, 1992, Washington D.C.*

TABLE 1 Usual technological characteristics before RTFOT and after RTFOT (*LCPC - **ELF - ***SHRP)

| | | | AAA1 | AAB1 | AAC1 | AAD1 | AAF1 | AAG1 | AAK1 | AAM1 |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Before | RBT °C | * | 44.6 | 47.4 | 46.5 | 40.9 | 50.2 | 48.5 | 50.0 | 49.5 |
| | | ** | 40.1 | 45.2 | 45.0 | 44.2 | 49.2 | 48.0 | 50.1 | 48.1 |
| | | *** | 44.4 | 47.8 | 42.7 | 47.8 | 50.0 | 48.9 | 49.4 | 51.6 |
| | Pen. 25 °C | * | 153 | 88 | 96 | 127 | 54 | 49 | 70 | 65 |
| | | ** | 155 | 90 | 102 | 137 | 54 | 55 | 65 | 63 |
| | | *** | 160 | 98 | 133 | 135 | 55 | 53 | 70 | 64 |
| RTFOT | Penetration Index LCPC | * | -0.71 | -0.81 | -1.70 | -0.71 | -1.39 | -1.10 | -0.38 | -0.81 |
| | | ** | -1.10 | -1.00 | -1.80 | -1.80 | -2.20 | -3.3 | -1.30 | -1.20 |
| | Penetration Index Pfeiffer | * | +0.59 | -0.45 | -0.45 | -1.46 | -0.97 | -1.62 | +0.37 | -0.70 |
| | | ** | -1.10 | -1.00 | -0.70 | -0.10 | -1.20 | -1.50 | -0.50 | -1.10 |
| | % | *** | 0.70 | 0.00 | -0.62 | 1.13 | -0.97 | -1.34 | -0.53 | -0.20 |
| | | * | 14.2 | 13.3 | 7.3 | 18.5 | 10.3 | 3.7 | 17.3 | 3.1 |
| | Asphaltenes | ** | 11.5 | 13.7 | 12.1 | 15.0 | 9.3 | 3.3 | 12.0 | 2.7 |
| | | Colloidal Instability Index | * | 0.24 | 0.22 | 0.16 | 0.29 | 0.17 | 0.09 | 0.24 |
| | ** | | 0.19 | 0.28 | 0.30 | 0.25 | 0.19 | 0.09 | 0.19 | 0.11 |
| | After | RBT °C | * | 47.0 | 52.7 | 51.5 | 52.0 | 54.5 | 51.6 | 56.5 |
| ** | | | 46.6 | 51.4 | 50.3 | 52.4 | 54.0 | 50.6 | 57.0 | 51.0 |
| Pen. 25 °C | | * | 87 | 56 | 56 | 66 | 33 | 36 | 42 | 46 |
| | | ** | 80 | 56 | 54 | 60 | 29 | 35 | 40 | 42 |
| RTFOT ^a | Penetration Index LCPC | * | -0.53 | -0.13 | -0.55 | +0.07 | -0.43 | -1.58 | +0.31 | +0.17 |
| | | ** | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Penetration Index Pfeiffer | * | -0.60 | -0.27 | -0.56 | +0.02 | -1.04 | -1.51 | -0.10 | -0.33 |
| ** | | -0.90 | -0.60 | -0.90 | -0.20 | -1.40 | -1.80 | -0.10 | -1.30 | |

^aASTM D 2872

TABLE 2 CONTENT OF VOLATILE MATTER

(volatilities of French bitumens in 1991 are in parenthesis)

| | Percentage of matter distilling up to 480°C | Percentage of matter distilling up to 540°C |
|------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| AAA1 | 13.6 (1 to 12) | 26.0 (8 to 29) |
| AAB1 | 4.9 (1 to 8) | 13.4 (5 to 28) |
| AAC1 | 1.8 (1 to 8) | 5.7 (5 to 28) |
| AAD1 | 19.1 | 29.9 |
| AAF1 | 4.0 (1 to 5) | 11.8 (7 to 18) |
| AAG1 | 7.0 (1 to 5) | 18.7 (7 to 18) |
| AAK1 | 14.3 (1 to 5) | 23.0 (7 to 18) |
| AAM1 | 1.2 (1 to 5) | 2.3 (7 to 18) |

TABLE 3 MAIN COMPOSITION AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS

(* MEAN VALUE OF ENVELOPE CURVE)

| | I.C. | % Asphaltene | σ^a | $\log \tau_m^b$ (50 °C) |
|------|------|-----------------|------------|----------------------------|
| AAM1 | 0.07 | 3.1 | 3.75 * | -8.6 * |
| AAG1 | 0.09 | 3.7 | 3.30 | -8.0 |
| AAC1 | 0.16 | 7.3 | 3.30 | -8.2 |
| AAF1 | 0.17 | 10.3 | 3.40 | -8.9 |
| AAB1 | 0.22 | 13.3 | 3.80 * | -8.9 * |
| AAA1 | 0.24 | 14.2 | 4.00 * | -9.4 * |
| AAK1 | 0.24 | 17.3 | 4.10 | -9.1 |
| AAD1 | 0.29 | 18.5 | 4.10 * | -9.5 * |

^a Standard deviation in Jonepier and Kuilman's model

^b Median relaxation time in Jonepier and Kuilman's model

$$\tau_0 = \tau_m e^{-\frac{\sigma^2}{2}}$$

TABLE 4 THERMODYNAMIC DATA FOR THE SHRP BITUMENS

TRANSITION TEMPERATURES - COEFFICIENTS OF ISOBARIC THERMAL

EXPANSION α ($10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) - COEFFICIENTS OF ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY DURING

HEATING χ_h AND COOLING χ_c (10^{-10} Pa^{-1})

| | | | | | | | | | |
|--------------|-------|------|---------|------------|-------------|------------|-------------|--|--|
| AAC1 T °C | -17.5 | -2.5 | +8 | +10 | +30 | +42 | +54 | | |
| α | | | | <-- 4.0 | --><-- 5.9 | --><-- 6.0 | --><-- 4.1 | | |
| χ_h | | | | | 4.9 | 9.8 | 6.7 | | |
| χ_c | | | | | 5.9 | 9.0 | 4.9 | | |
| AAD1 T °C | | | +5 | 22 | 36 | | 55 | | |
| α | | | | <-- -9.4 | --><-- 10.3 | | --><-- 11.9 | | |
| χ_h | | | | 9.3 | 11.9 | | 13.8 | | |
| χ_c | | | | 10.0 | 12.0 | | 27 | | |
| AAG1 T °C | -7 | 0 | | | 28 | 38 | | | |
| α | | <-- | | 3.6 | --><-- 4.1 | --><-- 1.8 | | | |
| χ_h | | | | | 3.6 | 2.9 | | | |
| χ_c | | | | | 3.6 | 2.9 | | | |
| AAK1 T °C | +4 | 13 | 22 | 30 | 51 | 60 | 64 | | |
| α | | | <-- 8.2 | --><-- 7.3 | --><-- 4.4 | --> | <-- 5.42 | | |
| χ_h | | | | 5.3 | 5.57 | | 5.64 | | |
| χ_c | | | | 5.4 | 5.25 | | 4.33 | | |
| AAM1 T °C | -7 | 6 | | | 44 | | | | |
| α | | <-- | | 11.1 | --><-- | | 11.7 | | |
| χ_h | | | | 9.1 | | | 17.5 | | |
| χ_c | | | | 12.0 | | | 12.7 | | |

TABLE 5 THERMAL PARAMETERS T_g AND CF OF THE SHRP BITUMENS

| Name | T _g °C | CF % | % Paraffins LCPC |
|------|----------------------|---------|---------------------|
| AAA1 | -24.8 | 0.5 | |
| AAB1 | -27.3 | 4.6 | 2.7 |
| AAC1 | -25.7 | 4.9 | |
| AAD1 | -28.8 | 1.6 | |
| AAF1 | -24.6 | 3.6 | |
| AAG1 | -5.2 | 0.2 | |
| AAK1 | -22.8 | 1.2 | |
| AAM1 | -24.8 | 5.2 | 3.2 |

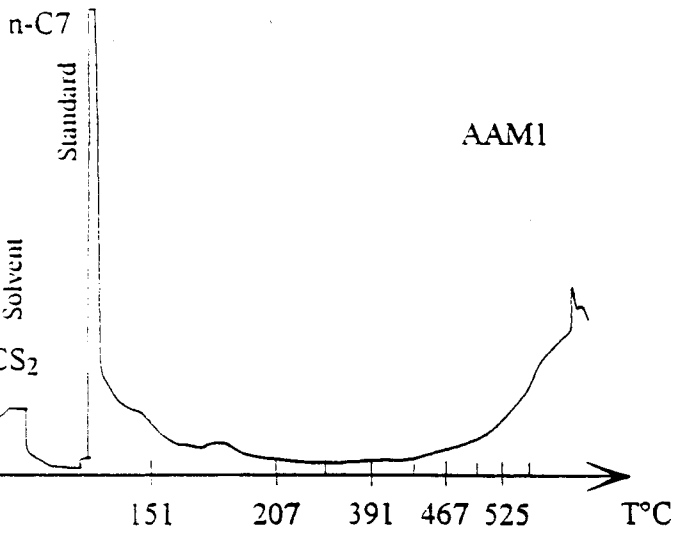
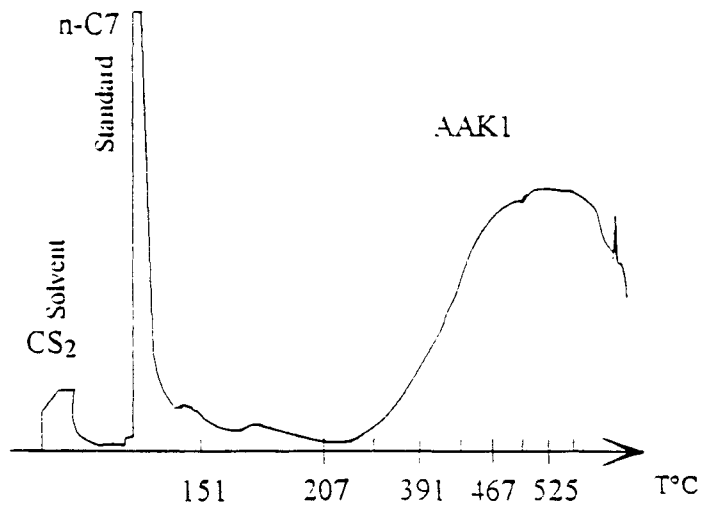
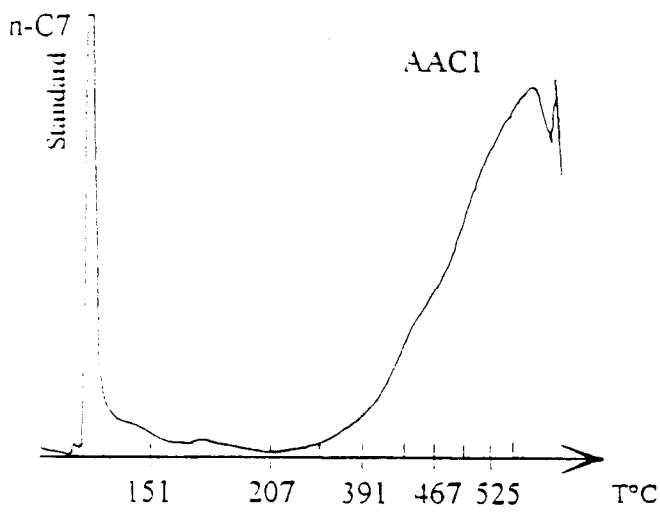


Figure 1 : Chromatograms of simulated distillation for three asphalts

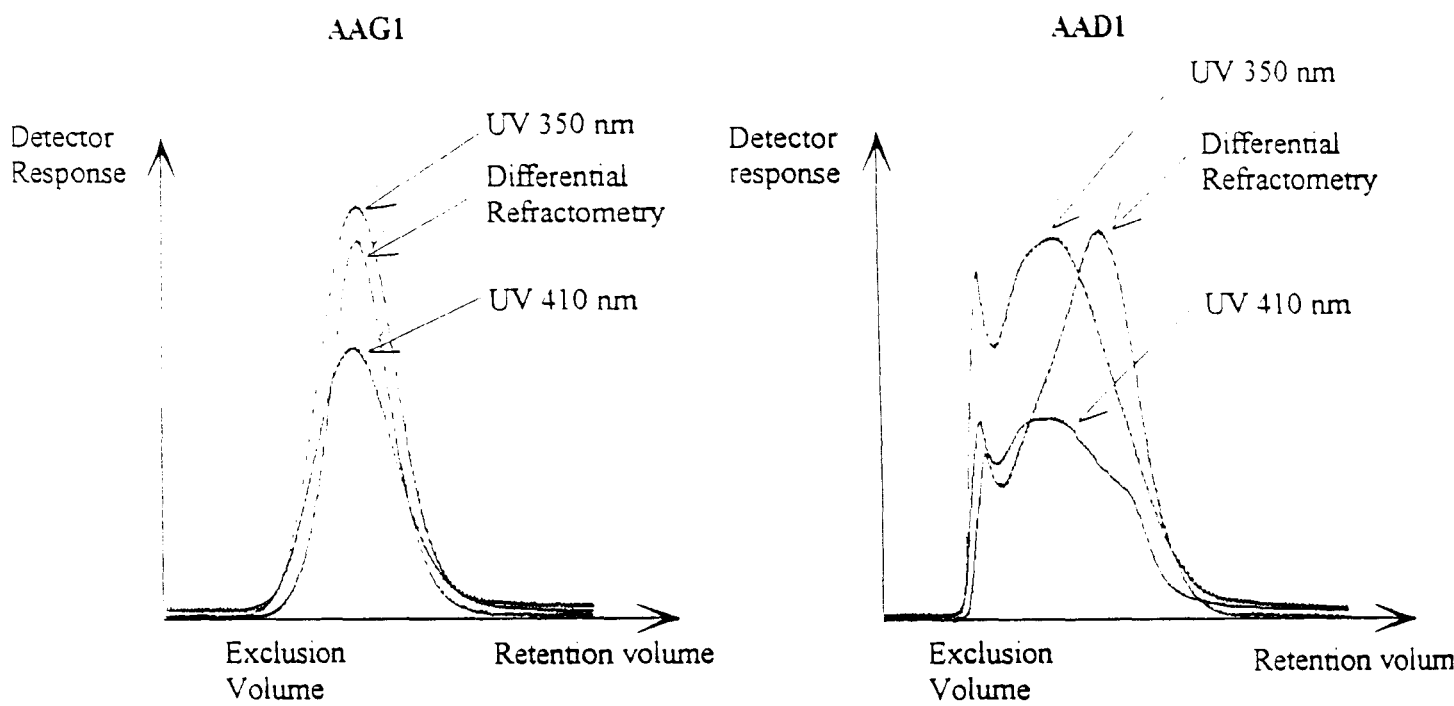


Figure 2 : "Ultra-Fast" GPC chromatograms for AAG1 and AAD1

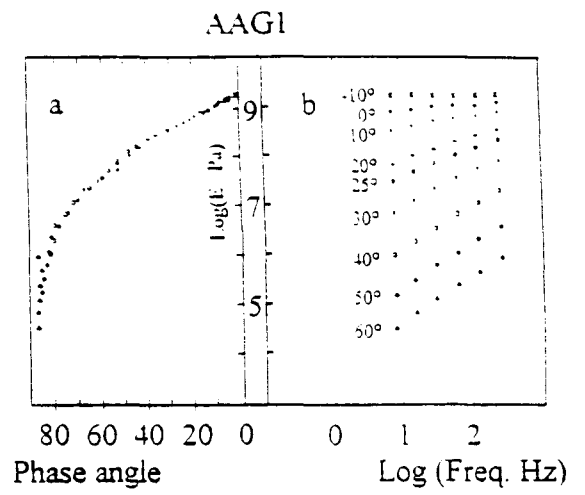
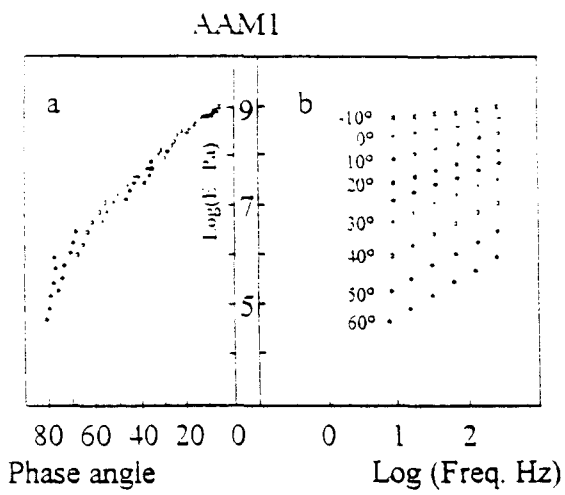
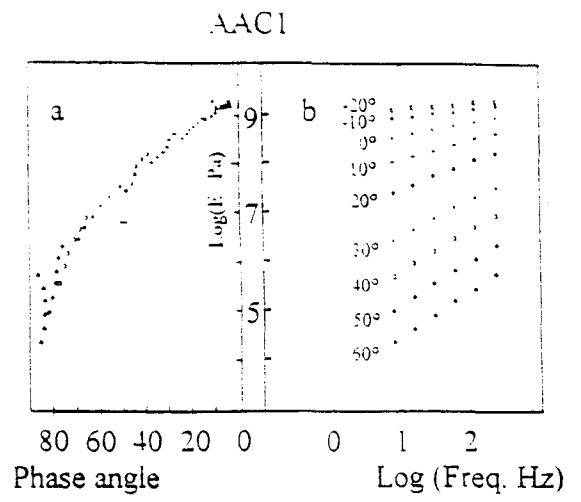
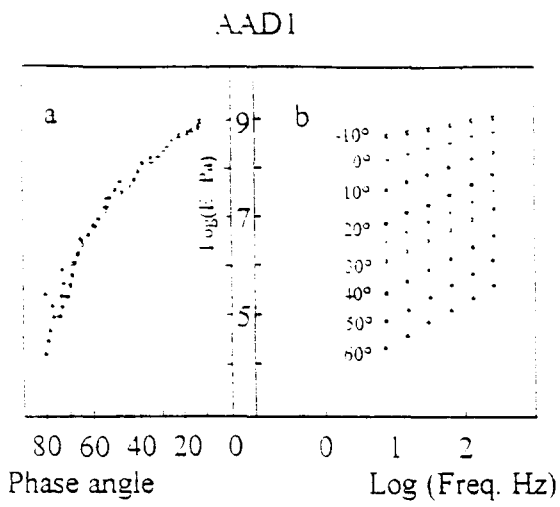


Figure 4: Complex modulus of four asphalts.
 a - Black representation
 b - Isothermal curves

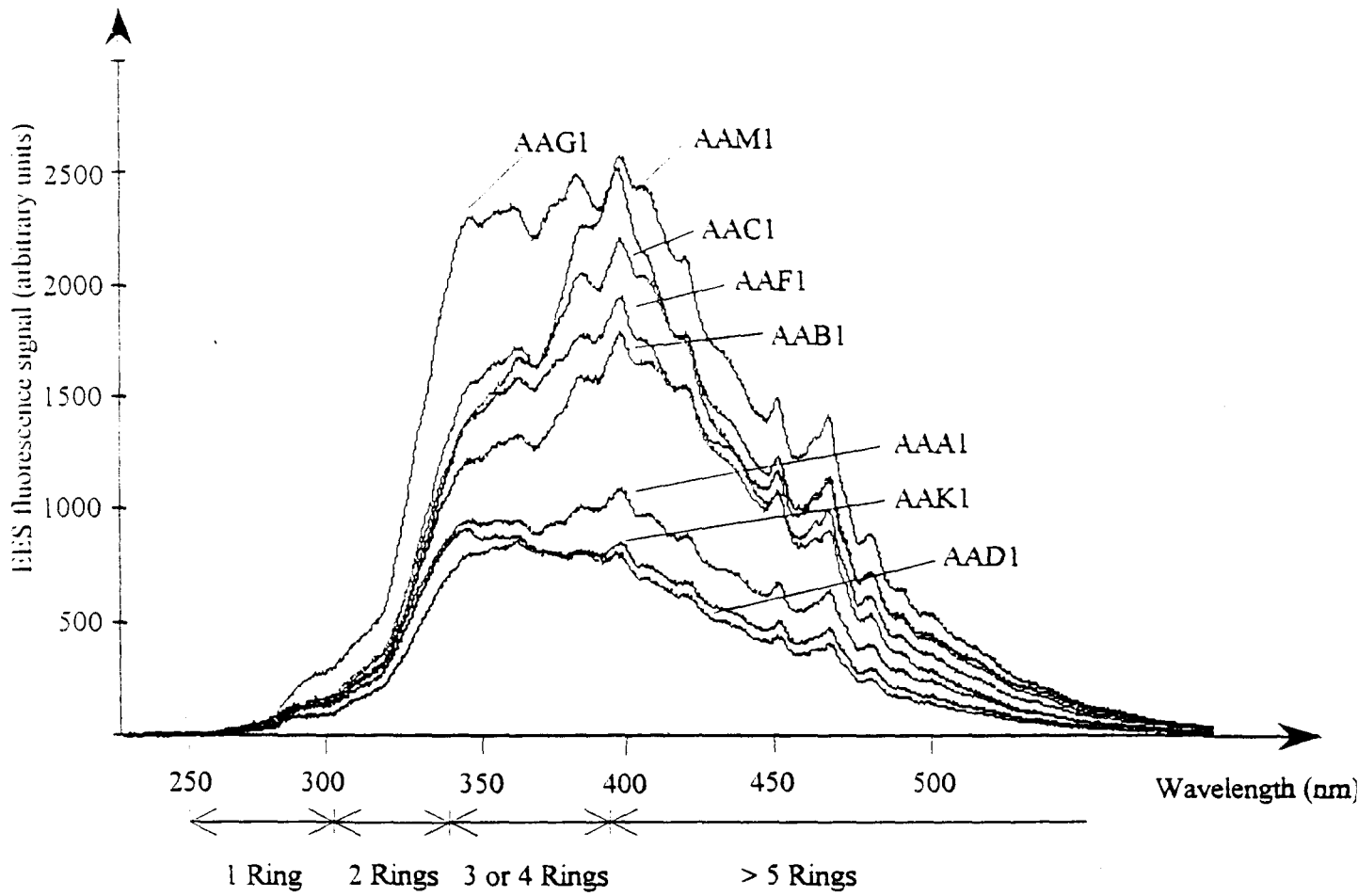


Figure 3 : Fluorescence spectra of eight asphalts of the SHRP.

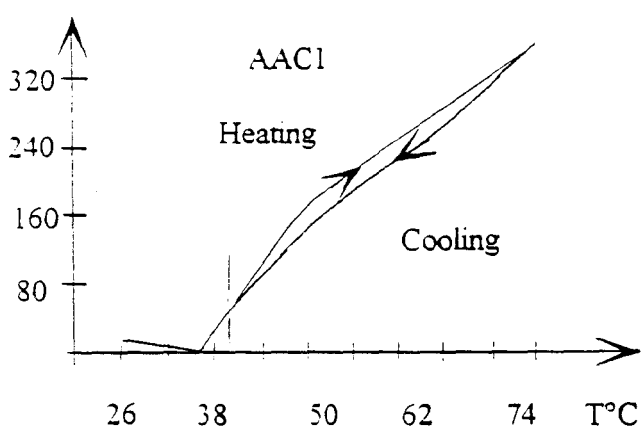
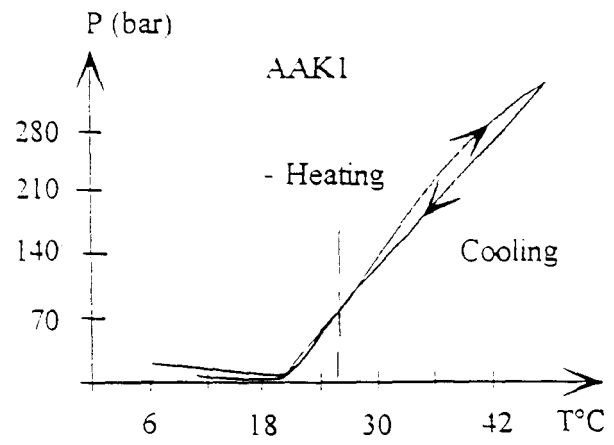
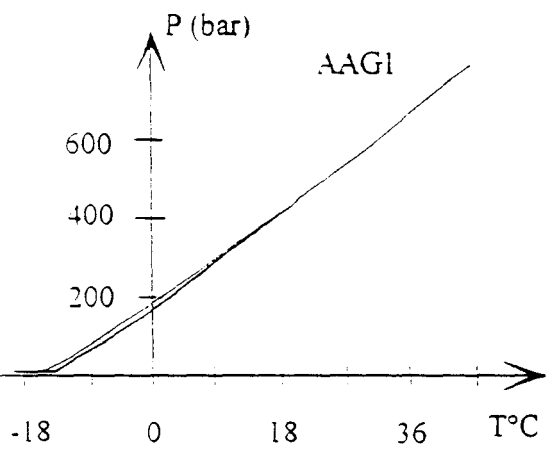


Figure 5 : Thermobarograms of AAGI (two consecutive thermal cycles), AAKI (one thermal cycle), AACI (two consecutive thermal cycles)



::