

Les Liants Hydrocarbonés

Montréal 15-17/11/2005

Polymères et Bitumes Modifiés par des Polymères

Jean-Pascal Planche – Total France

PIARC C8 Rome 1998

Petersen Asphalt Research Conference 2004

Publications Total & LCPC 2004

et al.



Thèmes abordés

✓ Contexte

- ◆ Pourquoi modifier les bitumes ?
- ◆ Enjeux économiques
- ◆ Contexte français

■ Polymères pour modifier les Bitumes

■ Production des bitumes polymères

- ◆ Compatibilité bitume - polymère

■ Propriétés des PmB

- ◆ Composition -microstructure – propriétés

■ Conclusions

Pourquoi modifier les bitumes ?

- Contraintes plus sévères
 - ◆ Climat
 - ◆ Trafic - volume, agressivité -
- Développement de produits plus exigeants vis à vis du liant
 - ◆ Enduits superficiels, couche de roulement mince, enrobés drainants...
- Développement durable
 - ◆ Chaussées à longue durée de vie
 - ◆ (perpetual pavement – long life pavement)

Propriétés Recherchées

- Amélioration de la cohésion
- Diminution de la susceptibilité thermique
- Augmentation des capacités d'allongement
- Amélioration des caractéristiques visco-élastiques
- Amélioration de l'adhésivité passive
(meilleure résistance au désenrobage sur la chaussée)

Enjeux économiques

- Bitume / produits du raffinage global
- Marchés bitumes
- Marchés bitumes polymères
 - ◆ Europe
 - ◆ France (Historique)

Bitumen worldwide Production

~ 2.5% total refining Prod.

source TECNON		1995	1999	2000	2001	2005	2010
WORLD							
world	total oil demand (M tons)	3 288	3 509	3 581	3 651	3 931	4 273
	therefrom (M tons)						
	bunker	128,3	137,1	138,2	139,2	142,4	147,8
	fuel oil	476,5	446,5	445,0	441,0	424,0	417,1
	pet coke	35,8	40,3	40,9	41,9	45,3	48,3
	lubes	32,0	33,4	33,6	34,1	36,1	38,3
	bitumen	86,5	91,8	93,0	94,0	98,5	104,3
	therefrom (%)						
	bunker	3,90%	3,91%	3,86%	3,81%	3,62%	3,46%
	fuel oil	14,49%	12,72%	12,43%	12,08%	10,79%	9,76%
world	pet coke	1,09%	1,15%	1,14%	1,15%	1,15%	1,13%
	lubes	0,97%	0,95%	0,94%	0,93%	0,92%	0,90%
	bitumen	2,63%	2,62%	2,60%	2,57%	2,51%	2,44%

Bitumen worldwide markets

Bitumen demand by region

source TECNON

	1995	1999	2000	2001	2005	2010
BITUMEN DEMAND						
USA	29,3	31,3	31,5	31,6	32	33
canada	2,9	3,3	3,4	3,4	3,7	4
latin america	4,6	5	5,1	5,2	5,7	6,3
western europe	18,2	18,8	18,9	18,8	18,9	19,2
eastern europe	1,8	2,1	2,1	2,1	2,3	2,5
former USSR	6,2	5,4	5,4	5,5	5,6	5,7
africa	1,9	2	2	2,1	2,2	2,4
middle east	4,5	5,2	5,3	5,3	5,6	5,9
japan	5,9	6,1	6,1	6,1	6,2	6,3
east asia	6,5	6,9	7,2	7,5	8,7	9,8
south asia / pacific	4,7	5,9	6,1	6,4	7,7	9,3
total bitumen	86,5	91,8	93,0	94,0	98,5	104,3

The Market for Polymer Modified Asphalts in the USA -2003

Volumes and Trends

**Henry Romagosa
TexPar Energy, inc.**

**Presented at Annual Meeting
Association of Modified Asphalt Producers
New Orleans, LA, January 2003**

POLYMER MODIFIED ASPHALT CONSUMPTION

000 TONS

	<u>2003</u>	<u>2004</u>
State DOT	2491	2565
Other Roads*	996	1026
Emulsions	<u>373</u>	<u>385</u>
TOTAL	3860	3976

*Estimated at 40% of State DOT Total
Growth Rate 2003 – 2004: ~ 3%

Polymer Modified Asphalts Canadian Perspective

By Vince Aurilio
Asphalt Institute
Canadian Field Engineer

The Association of Modified Asphalt Producers
5th Annual Conference
February 10, 2004



PMA Usage in Eastern Canada

asphalt | institute

- Used under severe loading conditions e.g. truck climbing lanes
- About 1000t of PMA (PG 64-28 & PG 70-28) specified by Nova Scotia DOT in 2003
- About 2.5 % of total AC
- Good performance to date
- Not specified by other Provinces



We're driven. www.asphaltinstitute.org

PMA Usage in Western Canada

asphalt institute

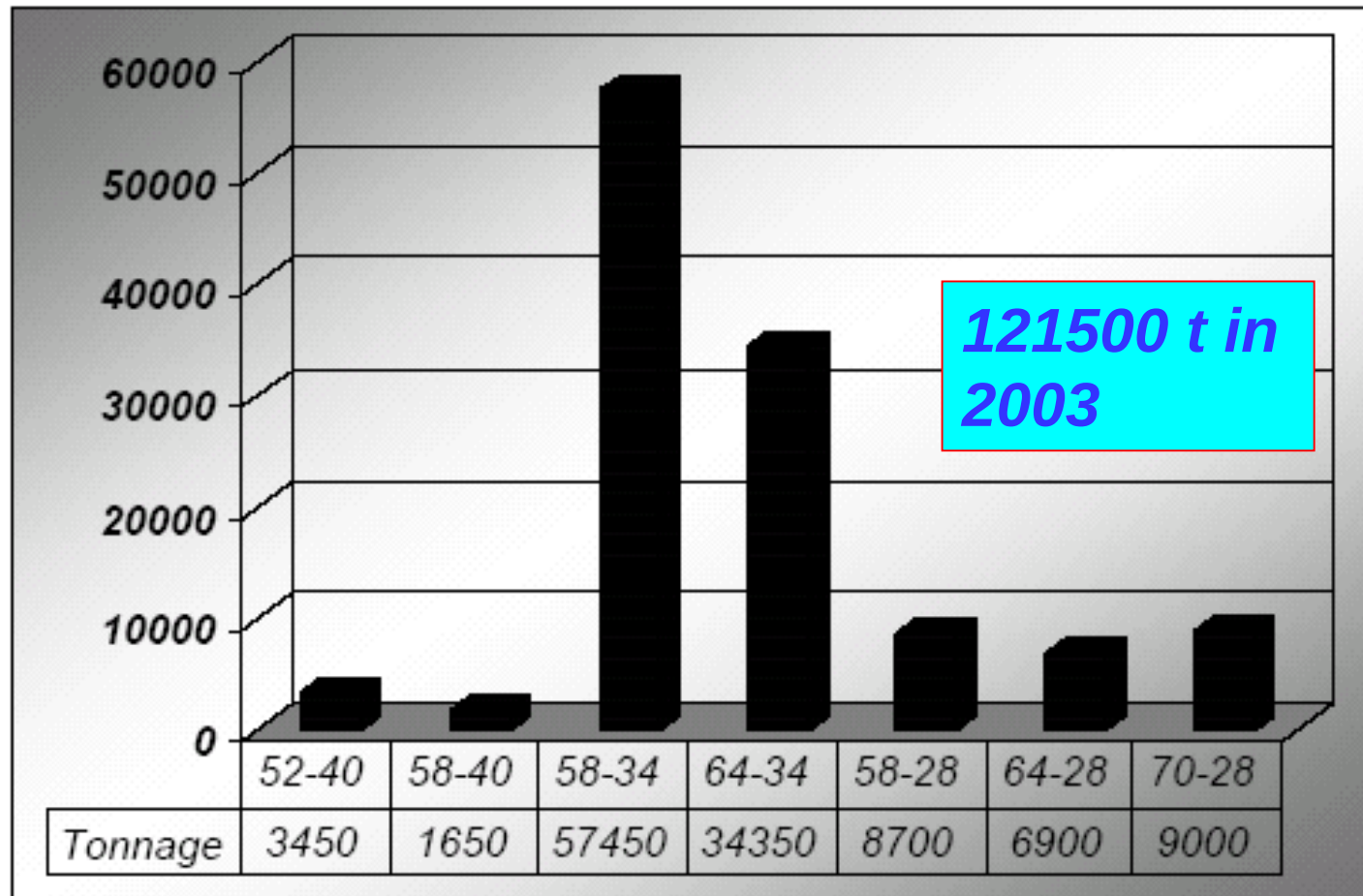
- Less than 10,000t used in 2003
- About 5 % of total AC
- Usage will likely grow
- Increase in lightly modified
- Limited use for highly modified because of cost



We're driven. www.asphaltinstitute.org

PMA Usage in Quebec (MTQ)

asphalt institute



We're driven. www.asphaltinstitute.org

Marché des PmB en Europe

Rapport AIPCR N°303 Juillet 99

Pays	Elasto.	Plasto.	Caoutc.	Divers	Total
FR	200000	50000	1000		251000
DE	230000	15000	5000		250000
IT	80000				80000
UK	45000	5000	4000	12000	66000

USA

2005

~8 Mt?

Chine

~1 Mt??

Historique – Marché France

1960 : enrobés + latex

1970 : enduits spéciaux aux polysulfures (Thiosphalte)

1972 : brevet Mobil bitumes – EVA

1972 : 1ère application bitume - SBS (St Quentin)

1973 : contrat ELF – LCPC

1978 : 1ère application liant modifié “in-situ”

1985 : 140 000 t

1989 : 200 000 t (Bit. ~ 2.7 Mio. T)

1999 : 250 000 t (Bit. ~ 3 Mio. T)

2004 : 230 000 t (Bit. ~3.2 Moi. T)

Domaines d'emploi (France)

- Enduits superficiels (bitumes fluxés ou émulsions)
 - ◆ fort trafic
 - ◆ forte sinuosité
 - ◆ réduction des risques d'échec dans des conditions d'applications limitées
- Couche d'accrochage (émulsions)
- Enrobés (liants chauds)
 - ◆ BBD_r, BBUM, BBTM
- Procédés spéciaux
 - ◆ complexes anti-remontée de fissures
 - ◆ membranes d'étanchéité

Bitumes polymères / France

AIPCR 1999	: 250 000 t
Enrobés	: 160 000 t
Minces	: 80 000 t
Drainants	: 80 000 t
Enduits	: 90 000 t

Thèmes abordés

■ Contexte

- ◆ Pourquoi modifier les bitumes ?
- ◆ Enjeux économiques
- ◆ Contexte français

✓ Polymères pour modifier les Bitumes

■ Production des bitumes polymères

- ◆ Compatibilité bitume - polymère

■ Propriétés des PmB

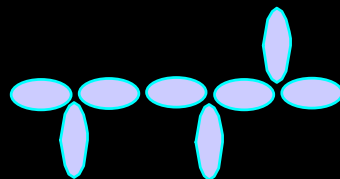
- ◆ Composition -microstructure – propriétés

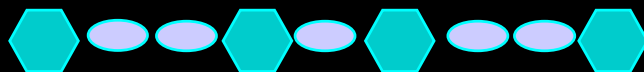
■ Conclusions

Élastomères pour la Modification des Bitumes

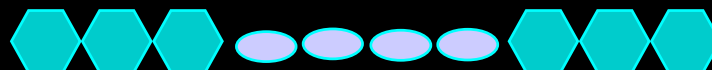
Structures

 Polybutadiène linéaire (BR)

 Homopolymère branché (BR)

 Copolymère statistique (SBR)

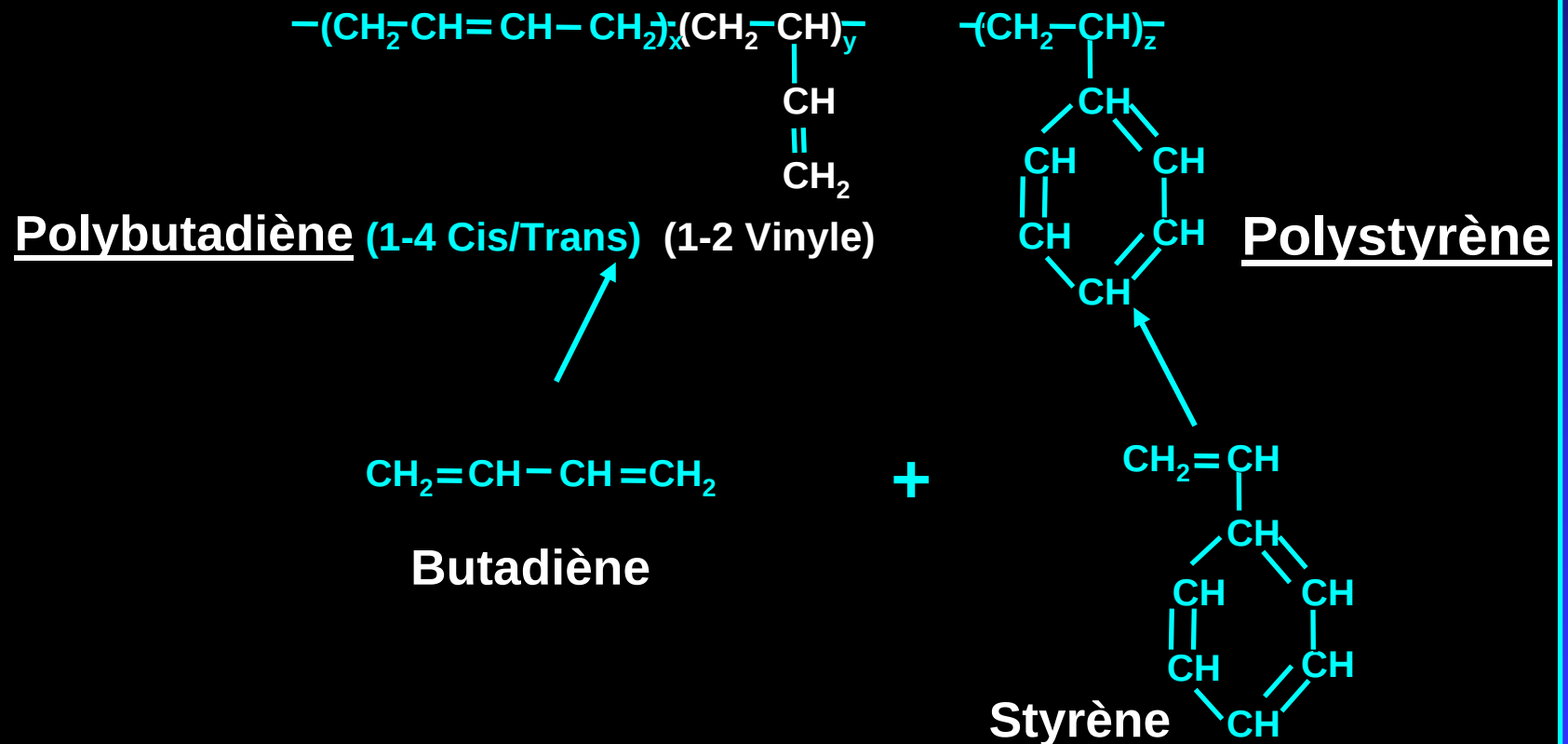
 Copolymère partiellement à blocs (SB)

 Copolymère à blocs (SBS)

 = Styrène  = Butadiène

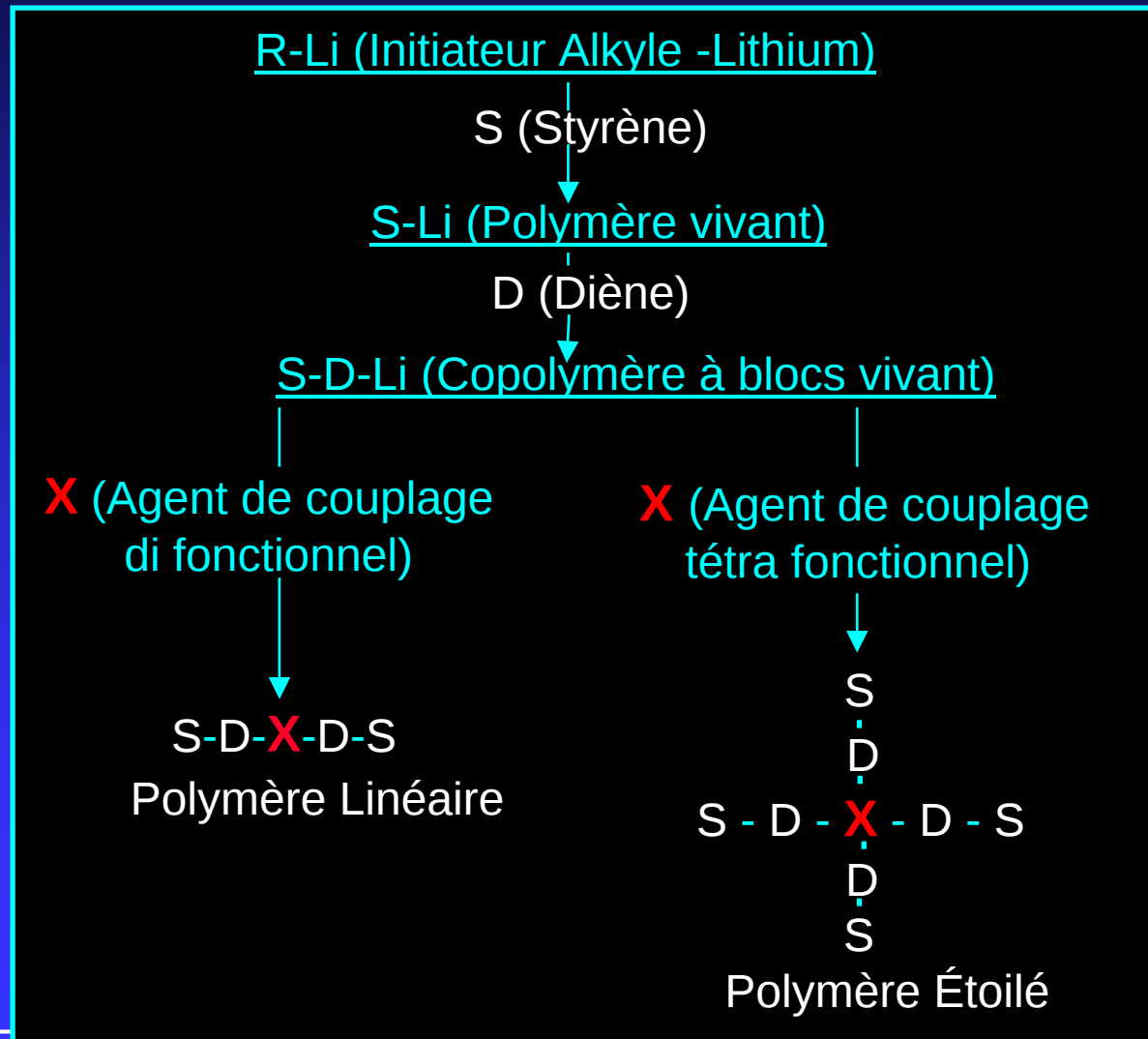
Élastomères pour la Modification des Bitumes : SBS

Composition Chimique



Élastomères pour la Modification des Bitumes

Polymérisation Anionique



Élastomères pour la modification des bitumes

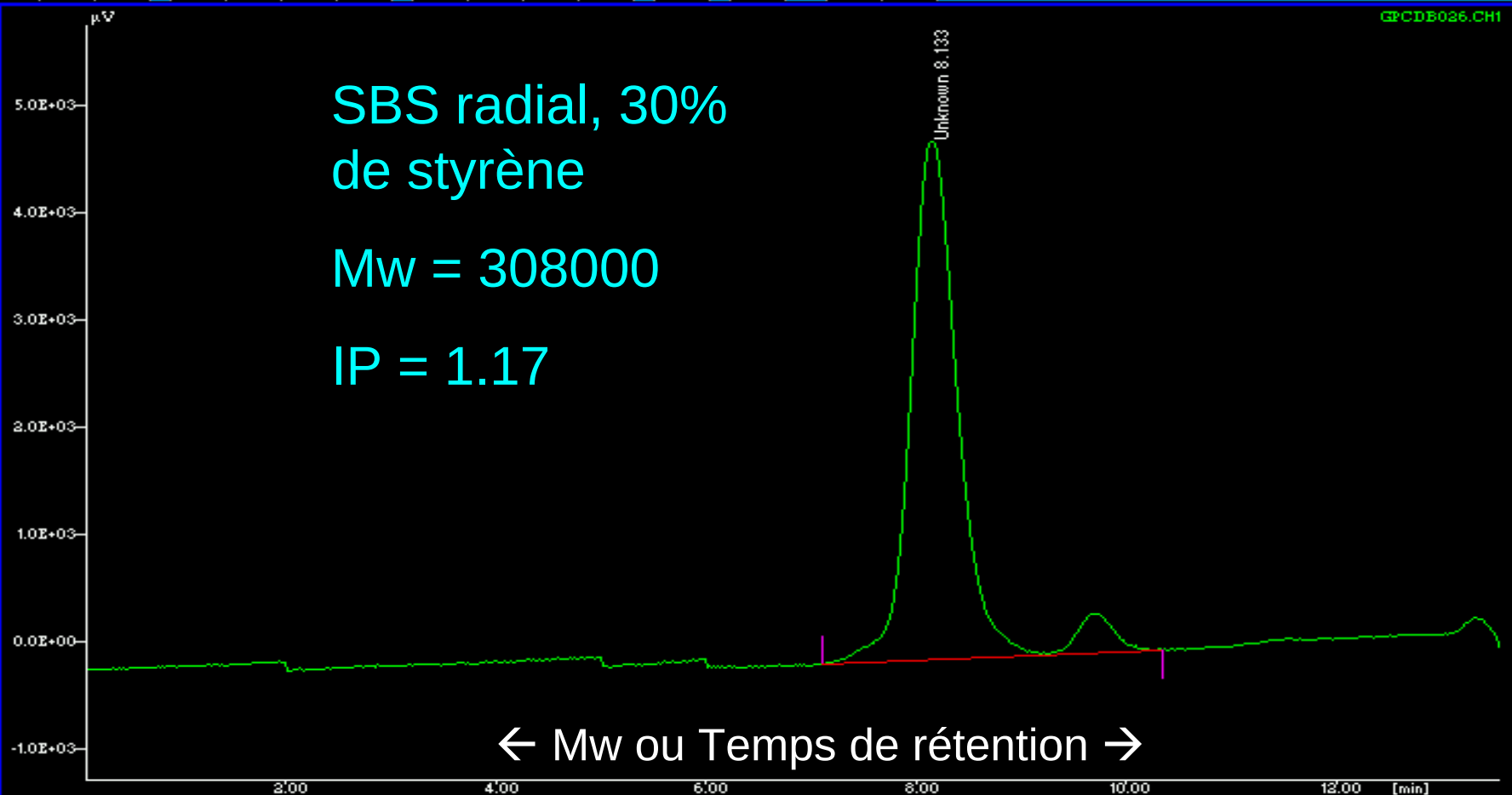
Élastomères thermoplastiques styréniques

Distribution Moléculaire / GPC

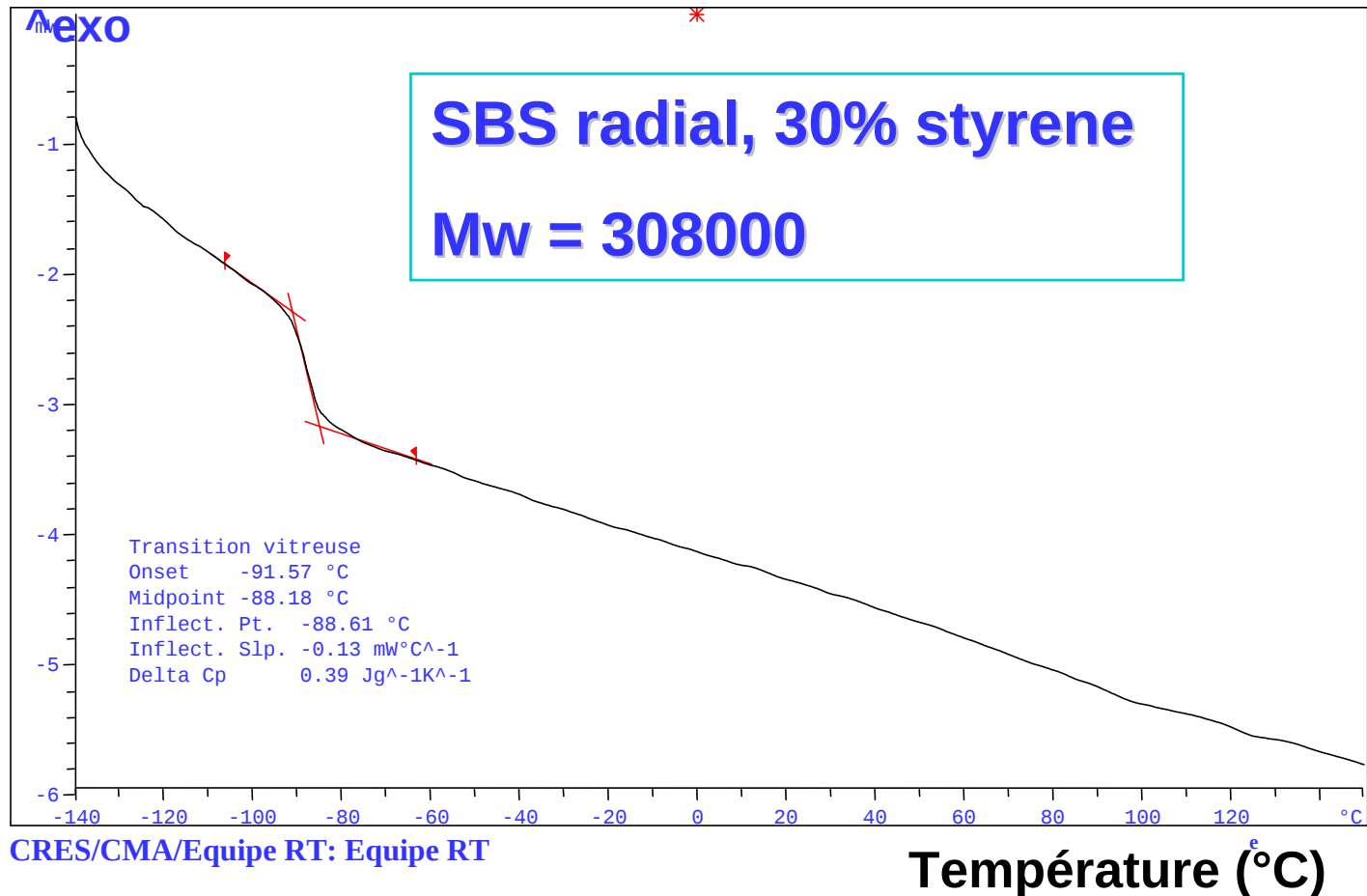
SBS radial, 30%
de styrène

$M_w = 308000$

$IP = 1.17$

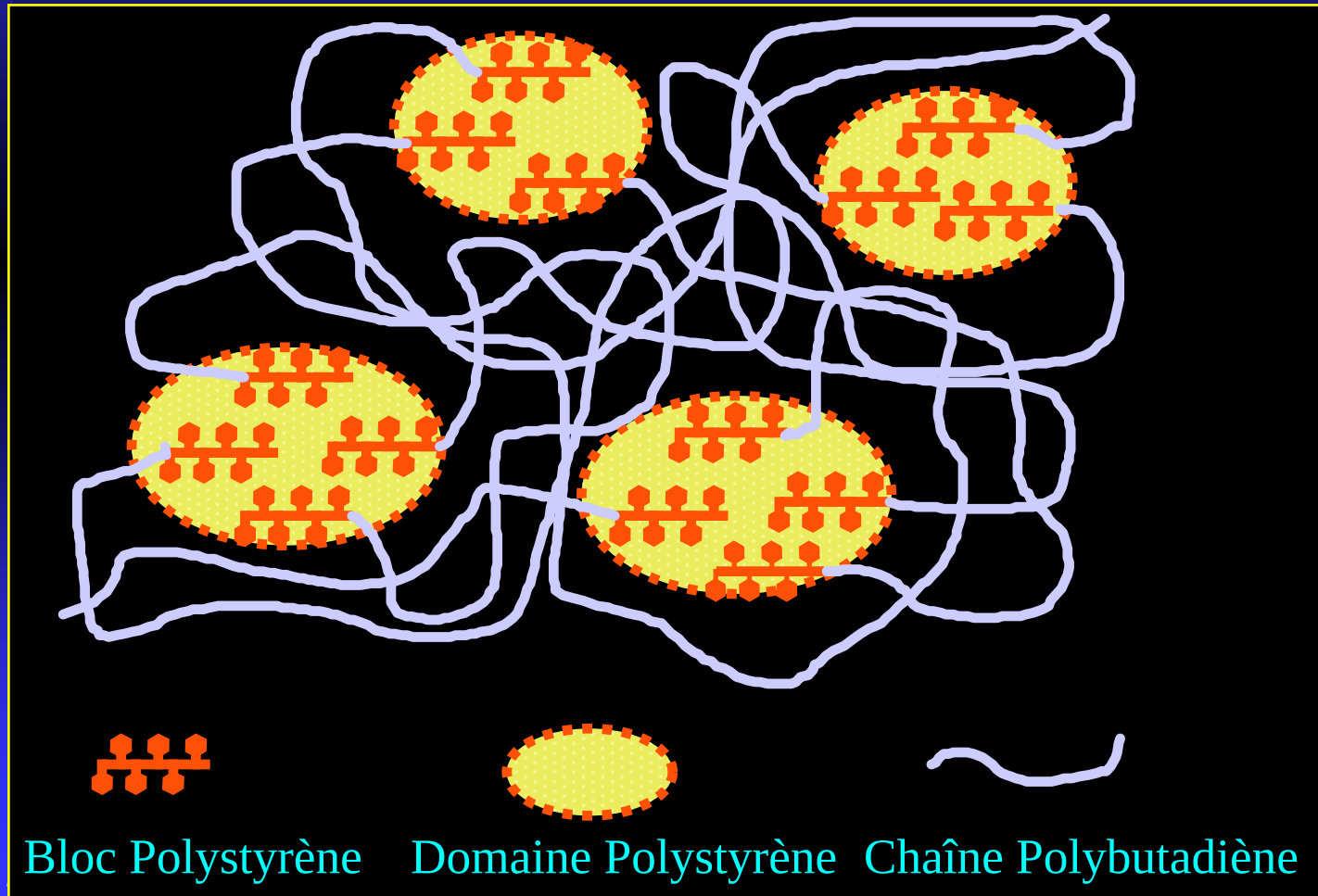


Propriétés thermiques des élastomères par Analyse Calorimétrique différentielle



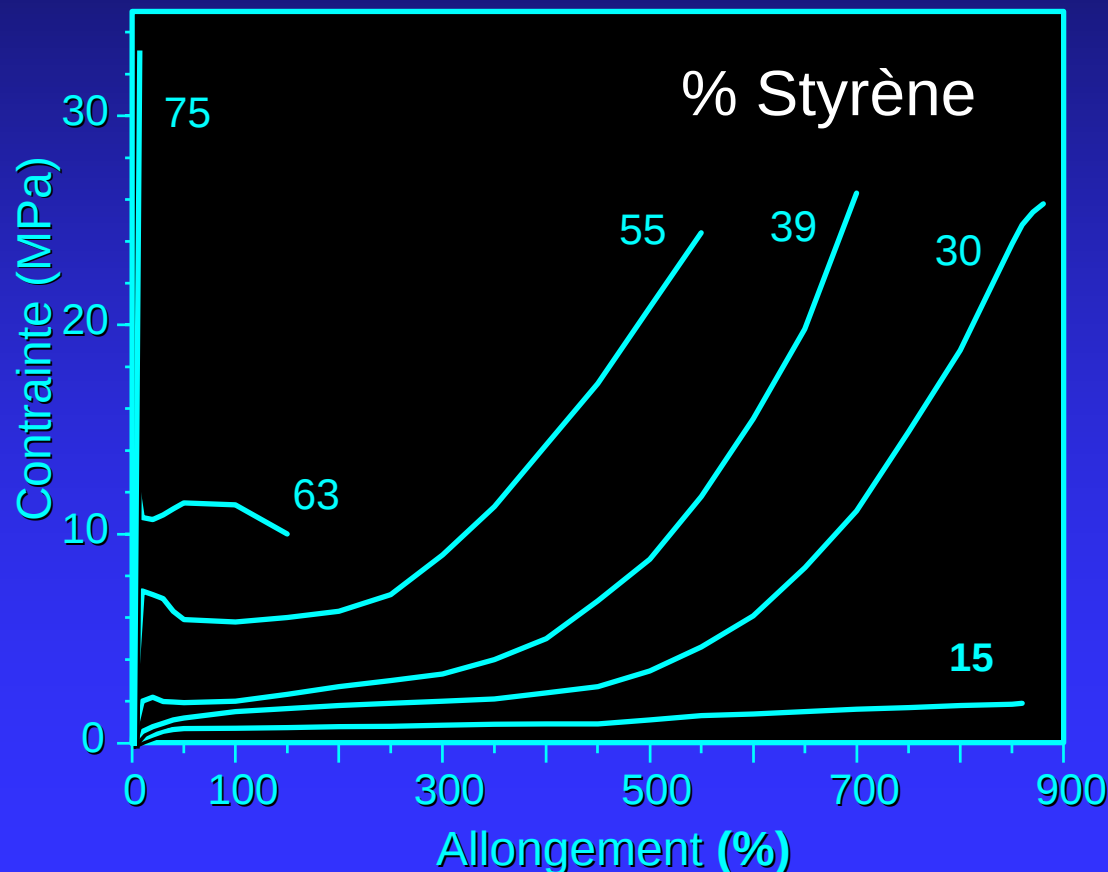
Élastomères pour la Modification des Bitumes : SBS

Structure



Élastomères pour la Modification des Bitumes : SBS

Influence de la Teneur en Styrène sur les Propriétés Élastomères

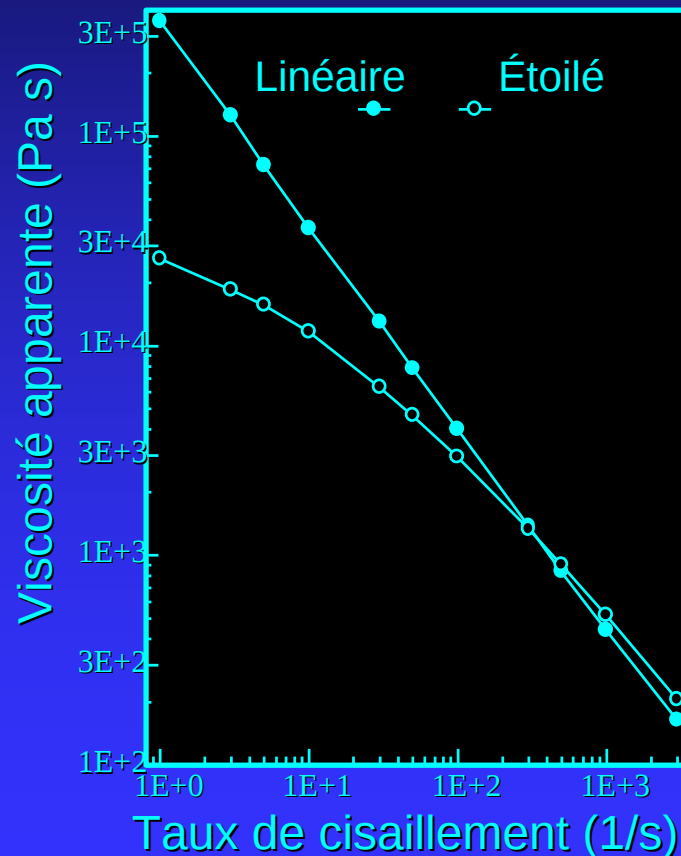


Taux de styrène variable
 $M_w = 180000$

Élastomères pour la Modification des Bitumes SBS

Influence de la Macrostructure sur le Fluage

$T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$



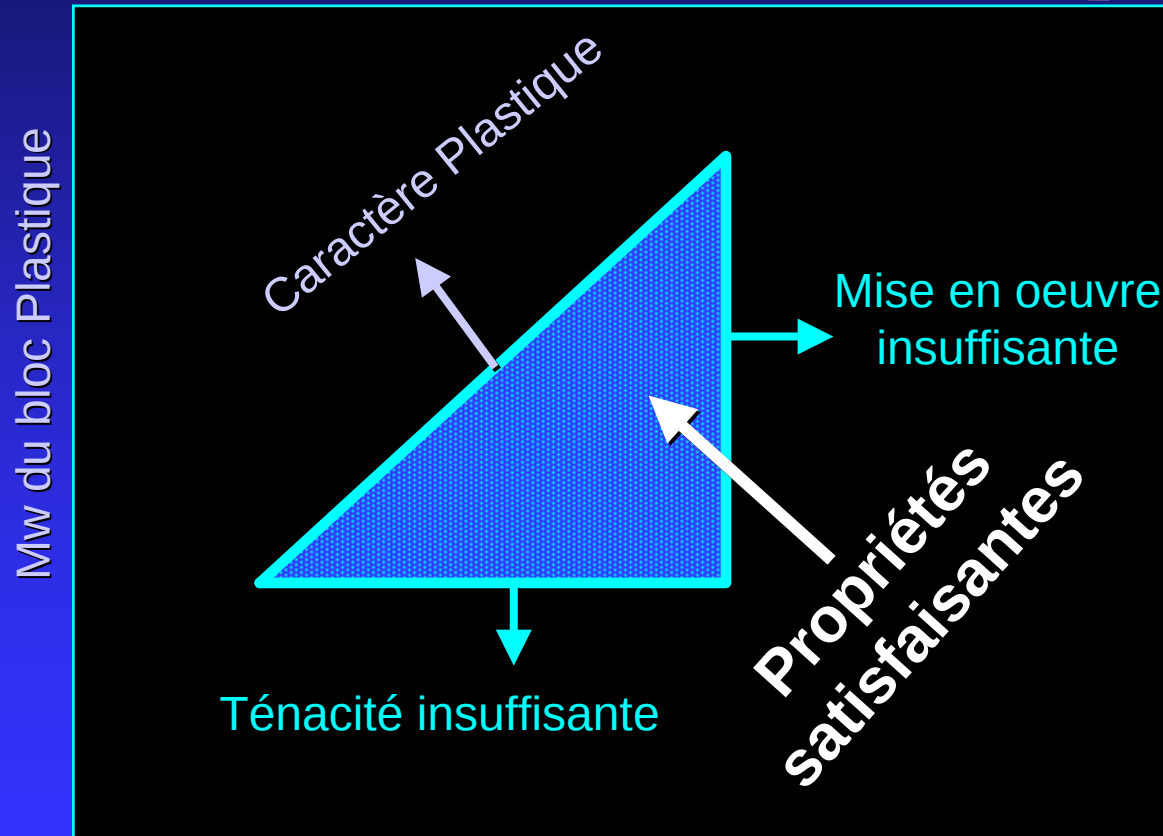
SBS :
 $M_w = 120000$
Styrène = 30%

Diani et al Eurobitume 1989

Élastomères pour la modification des Bitumes

Influence des paramètres

Macromoléculaires sur les Propriétés



Mw du bloc Élastomère

Élastomères pour la modification des bitumes - Conclusions 1

- Élastomères pour la modification des bitumes
 - ◆ principalement des copolymères à bloc styrène - butadiène
- Procédé de polymérisation permettant d'ajuster leur structure
 - ◆ bloc mou (PB) et bloc dur (PS), incompatibles
 - ◆ longueur des blocs contrôlant la plupart des propriétés physiques des SBS

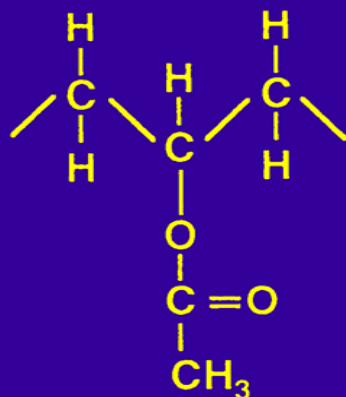
Élastomères pour la modification des bitumes - Conclusions 2

- ◆ Principales caractéristiques des SBS pour la modification des bitumes
 - ◆ (SB ou) SBS - (di ou) tri blocs
 - ◆ Structures linéaires ou étoilées
 - ◆ Mw entre 80000 et 300000 Daltons
 - ◆ Teneur en styrène entre 15 et 30% (en poids)

Plastomères pour la Modification des Bitumes : Copolymères d'éthylène

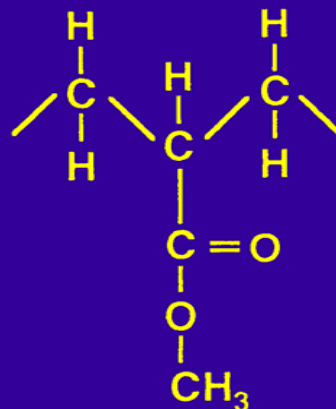
Composition Chimique

EVA



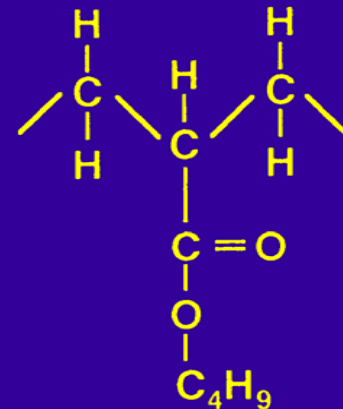
Ethylene Vinyl
Acetate

EMA



Ethylene Methyl
Acrylate

EBA



Ethylene Butyl
Acrylate

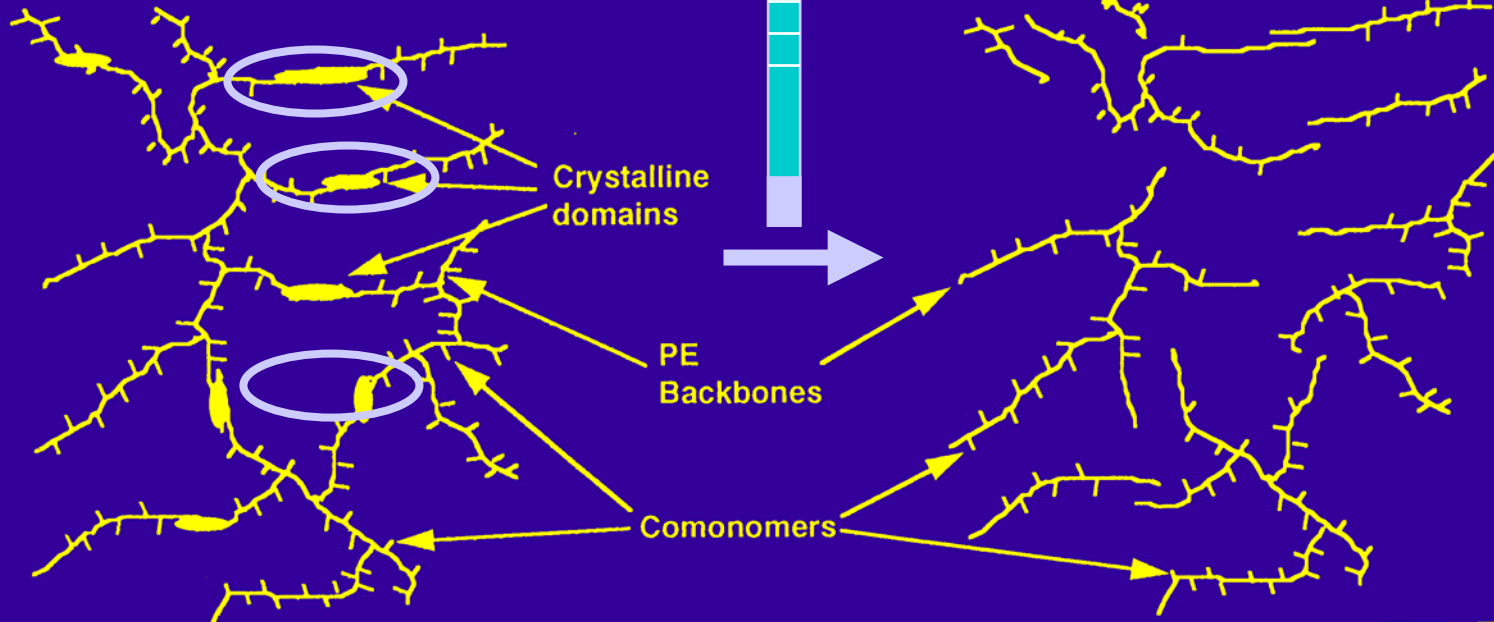
Plastomères pour la Modification des Bitumes: Copolymères d'éthylène

Structure

-> Comportement visco-élastique

Ambient temperature:
visco-elastic solid

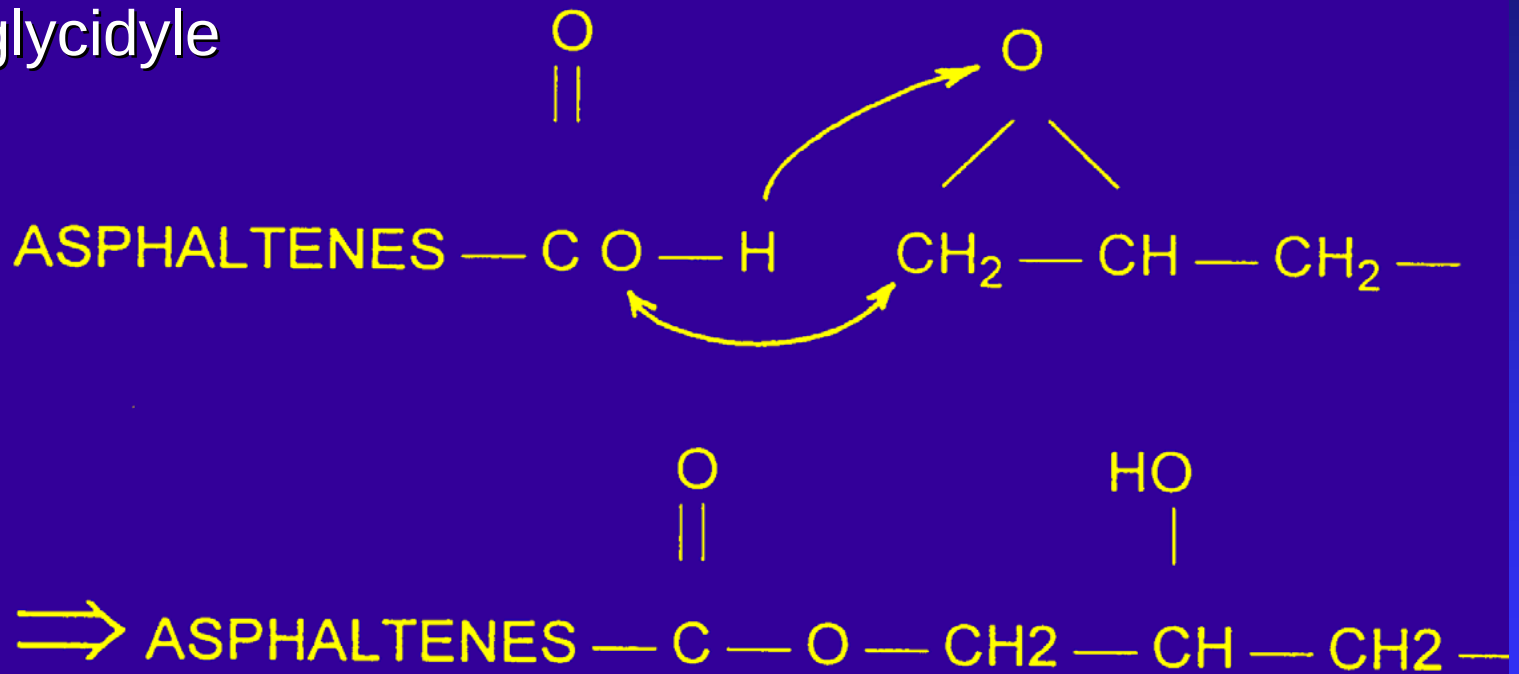
High temperature:
molten liquid



Autres Plastomères pour la Modification des Bitumes

Ter ou Copolymères fonctionnels

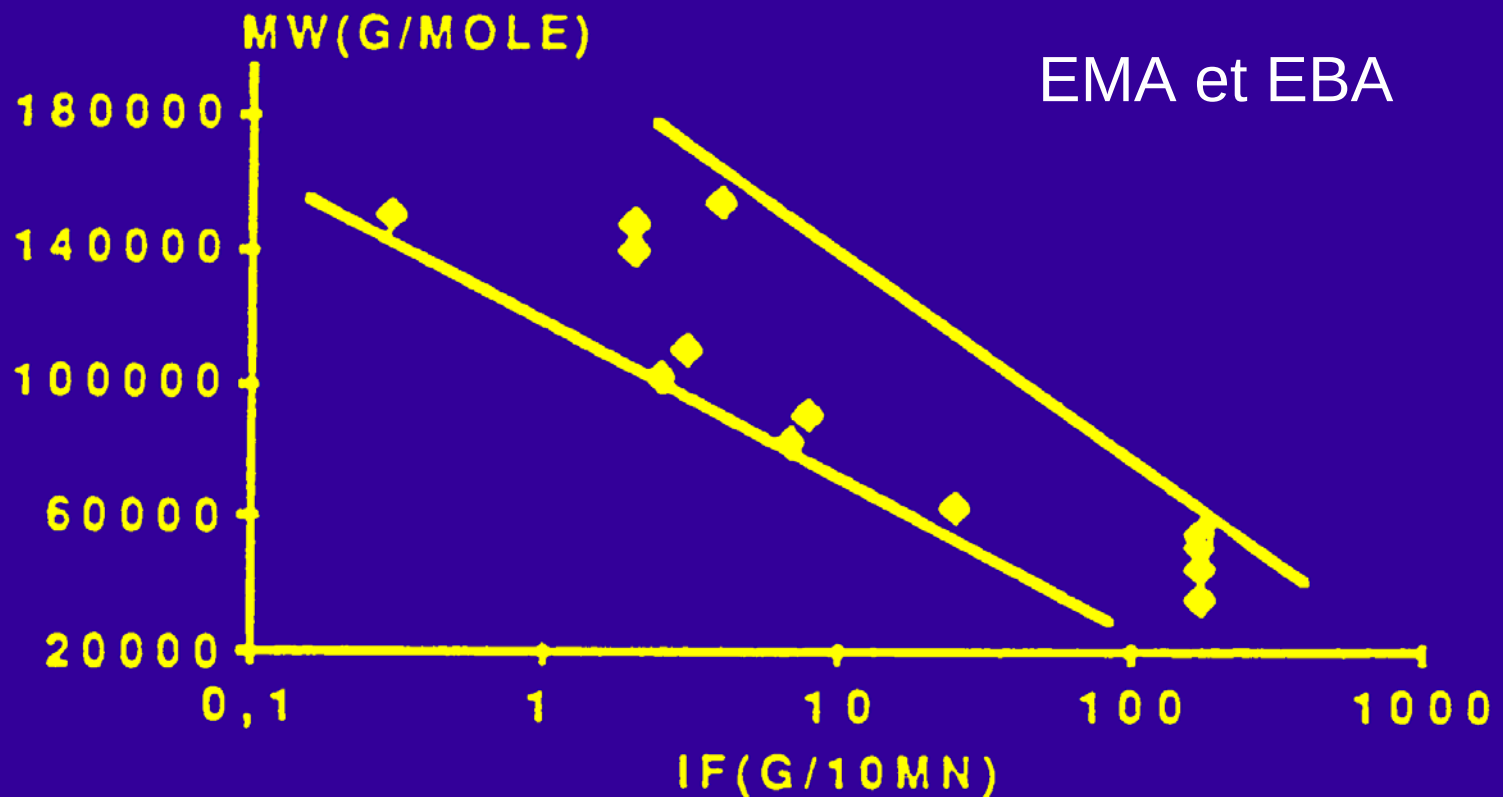
Éthylène (+ Acrylate de butyle) + methacrylate de glycidyle



Technologie en essor aux USA $\rightarrow$ Liants modifiés Plastomères “réticulé”

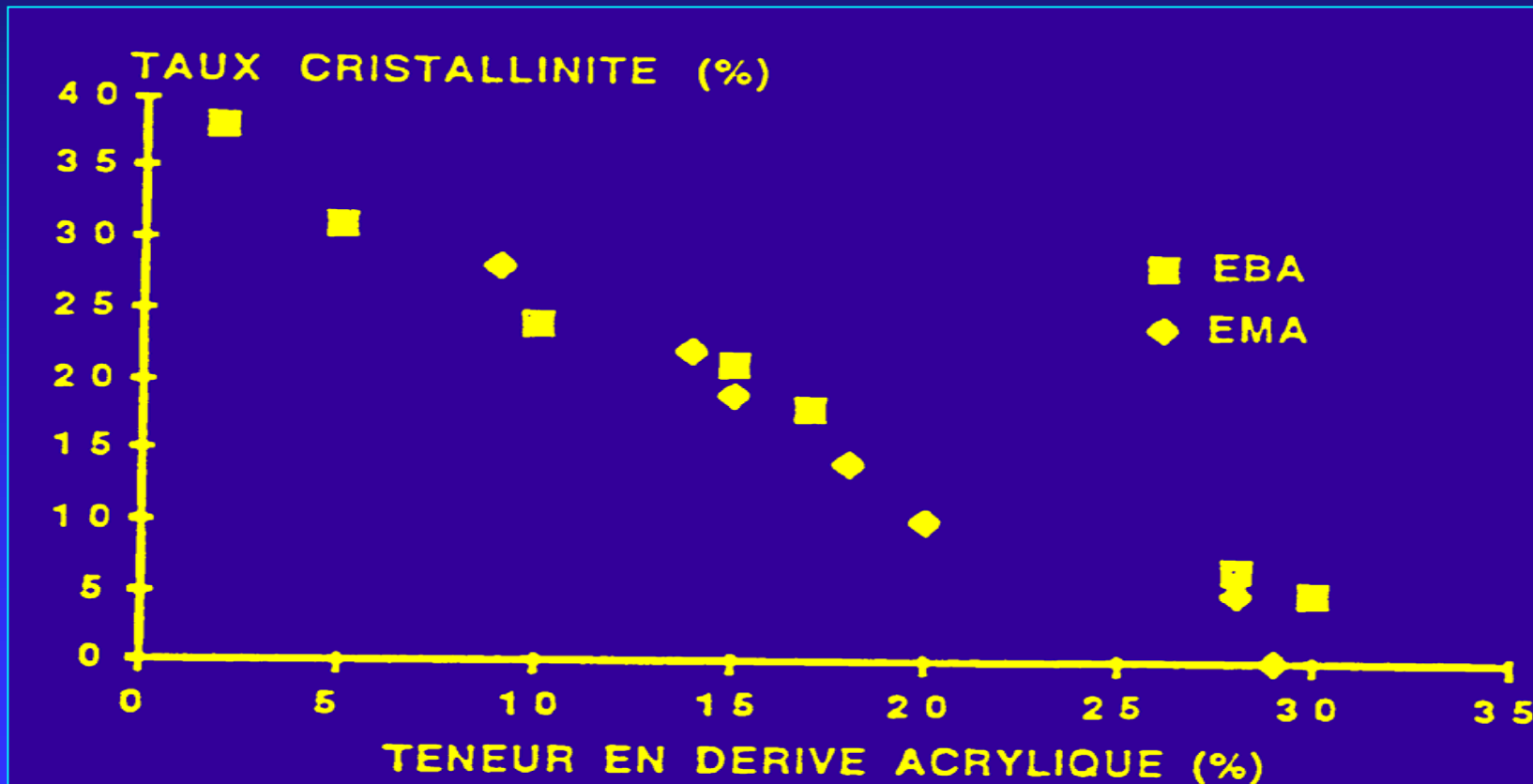
Plastomères pour la Modification des Bitumes : Copolymères d'éthylène

Relation Masse moléculaire / Indice de fluidité



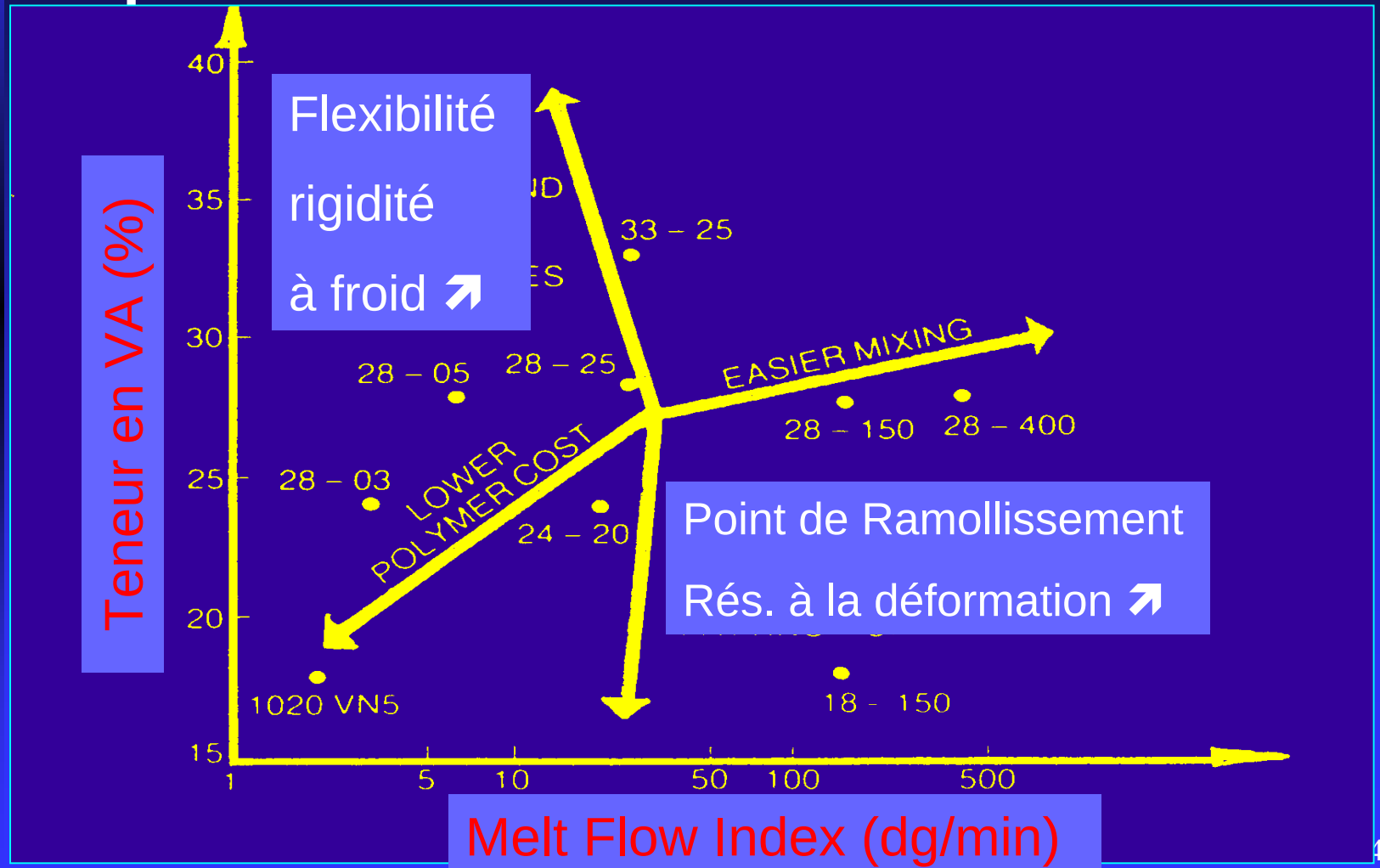
Plastomères pour la Modification des Bitumes: Copolymères d'Éthylène

Influence de la Teneur en co-monomère sur la cristallinité



Plastomères pour la Modification des Bitumes : Copolymères d'éthylène

Propriétés des EVA



Plastomères pour la Modification des Bitumes : Copolymères d'éthylène

Influence de la Nature du co-monomère sur les propriétés physiques

Copolymère	28 VA 150	28 MA 175	28 BA 175
Temp. de dégradation(°C)	200	> 250	> 250
Temp. de ramollissement bille et anneau (°C)	94	88	94
Température de fusion (°C)	67	61	80
Temp. de fragilité en flexion (°C)	- 42	- 46	- 54
Temp. de transition vitreuse (analyse dynamique) (°C)	- 34	- 38	- 52

Plastomères pour la modification des bitumes - Conclusions 1

- Plastomères pour la modification des bitumes : principalement des copolymères de l'éthylène
- Structure ajustable en fonction de la teneur en co-monomère et de la masse moléculaire
 - ◆ segments mous (éthylène co-monomère)
 - ◆ segments cristallins (PE)
 - ◆ incompatibles
- Taux de cristallinité et Masse moléculaire (ou Indice de fluidité) contrôlent la plupart des propriétés physiques des copolymères d'éthylène

Plastomères pour la modification des bitumes - Conclusions 2

- ◆ Principales caractéristiques des copolymères d'éthylène pour la modification des bitumes:
 - ◆ EVA
 - ◆ Indice de fluidité entre 5 et 150
 - ◆ Teneur en acétate de vinyle entre 15 et 35% (en poids)

Les bitumes polymères

- 70% Bitumes – élastomères
 - ◆ Principalement bitumes SBS
 - ◆ Mélanges physiques
 - ◆ Mélanges réticulés (vulcanisation dynamique)
- 30% Bitumes – plastomères
 - ◆ Principalement bitumes EVA
 - ◆ Mélanges physique

Autres bitumes polymères

- Toujours jeunes...
 - ◆ Latex (SBR, Polychloroprène)
 - ◆ Poudrette de caoutchouc (recyclage pneus)
- Nouveaux
 - ◆ Terpolymères E(MA ou BA)GMA
 - ◆ SES

Thèmes abordés

■ Contexte

- ◆ Pourquoi modifier les bitumes ?
- ◆ Enjeux économiques
- ◆ Contexte français

■ Polymères pour modifier les Bitumes

✓ Production des bitumes polymères

- ◆ Compatibilité bitume - polymère

■ Propriétés des PmB

- ◆ Composition -microstructure – propriétés

■ Conclusions

Bitumes Polymères

Production

- Notion de compatibilité
- Stabilité au stockage à chaud
- Viscosité
- Fabrication

Notion de compatibilité

- Bitume QUELCONQUE + Polymère QUELCONQUE conduit à:

- Mélange HETEROGENE

- > Polymère et Bitume incompatibles

- SOLUBILISATION du Polymère

- > Compatibilité parfaite mais la viscosité augmente

- GONFLEMENT DU POLYMERE

- Compatibilité idéale

- Caractéristiques améliorées

- Système bi-phasique

Compatibilité - Solubilité

Paramètre de solubilité $= \sqrt{\text{densité d'énergie cohésive}}$

- Fonction de:
 - Différence entre les paramètres de solubilité du polymère et de la phase maltènes du bitume
 - $16 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5} [7.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}] < \delta \text{ maltènes} < 18 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5} [8.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}]$
 - Masse moléculaire du polymère
 - Quantité et nature des asphaltènes
 - *Compétition asphaltènes/polymère*



Separation

- My asphalt has waxes, asphaltenes, metals, salts, etc., yet it stays together. Why do my polymers separate?
- Because Flory-Huggins says so!

$$\square \Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$

$$\square \Delta G_{\text{mix}}/RT = (\phi_A/X_A)\ln\phi_A + (\phi_B/X_B)\ln\phi_B + \chi_{AB}\phi_A\phi_B$$

- where
- $\chi_{AB} = (\delta A - \delta B)^2/RT$



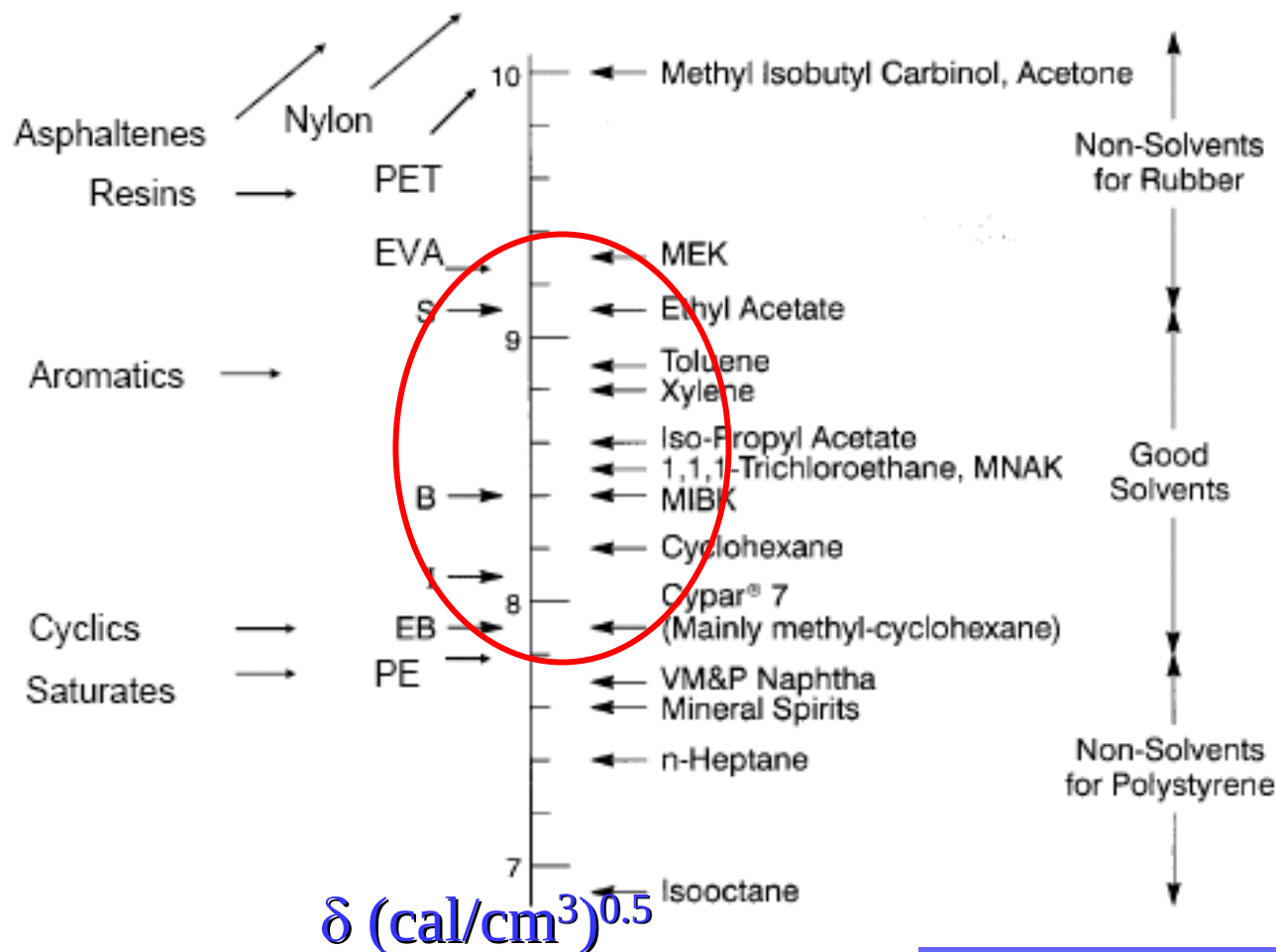
Leading by Listening

WRI Asphalt Additives Symposium 6/23/04

B. Kluttz, Petersen Asphalt
Research conference 07/2004



Solubility Parameters



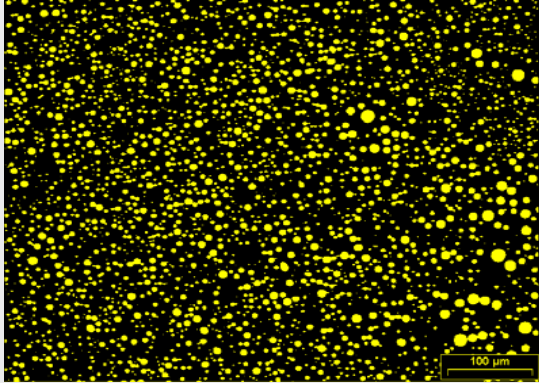
Compatibilité – Processus d'interaction

Généralement, aux températures de service, les bitumes polymères = milieux biphasiques micro-hétérogènes constitués de:

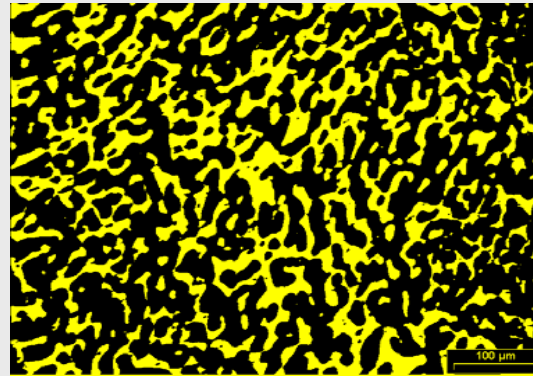
- Phase polymère, solvatée par une partie des maltènes du bitume
- Phase bitume regroupant les constituants n'intervenant pas dans le processus de solvation du polymère
- La phase bitume est sensiblement enrichie en asphaltènes par rapport au bitume de départ.

Microstructure

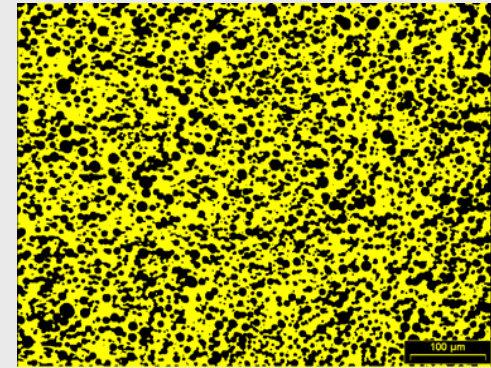
Mélanges physiques



Polymères < 3 %
matrice bitume



Polymères ~ 5 %
deux phases continues



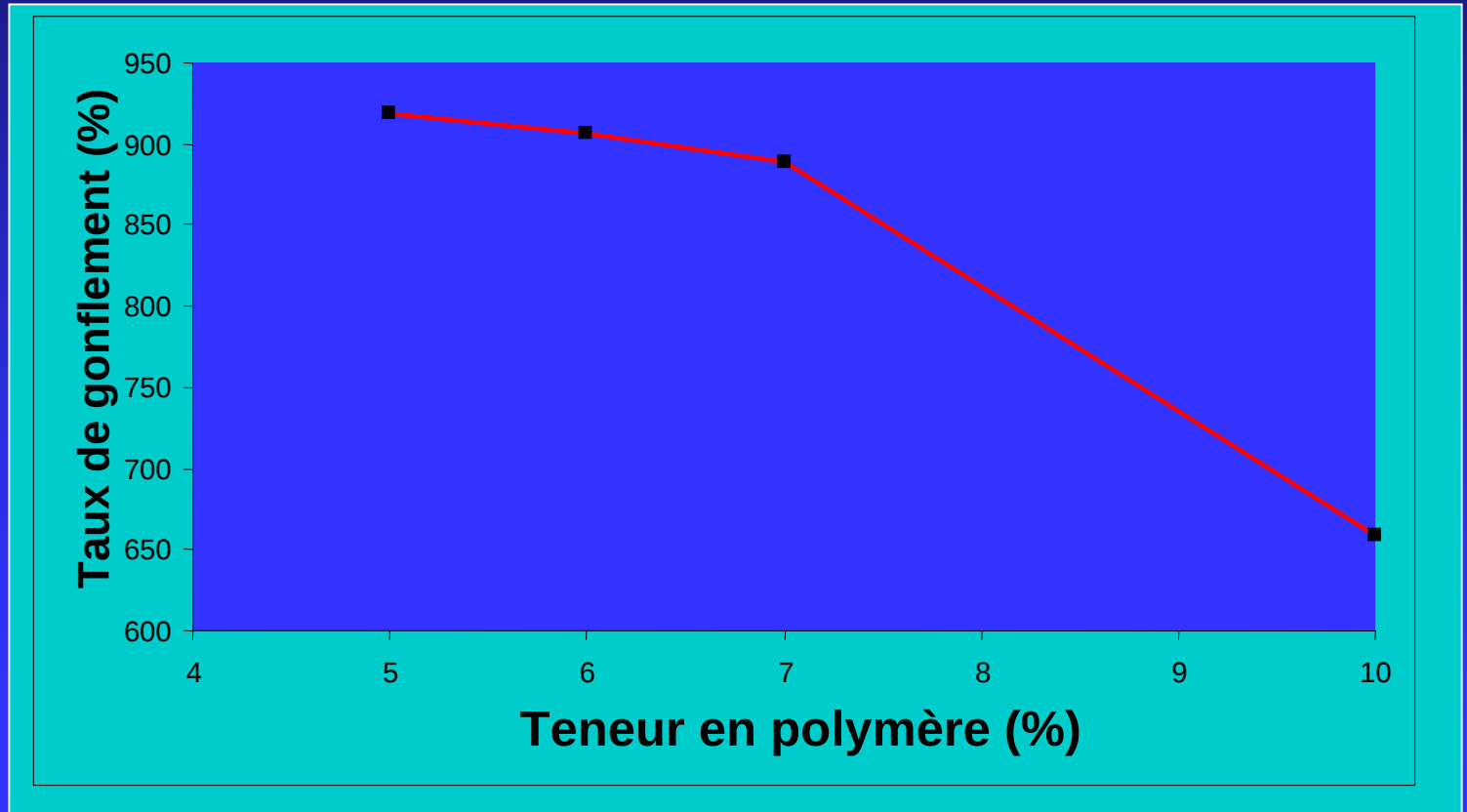
Polymères > 7 %
matrice polymère

Mélanges réticulés



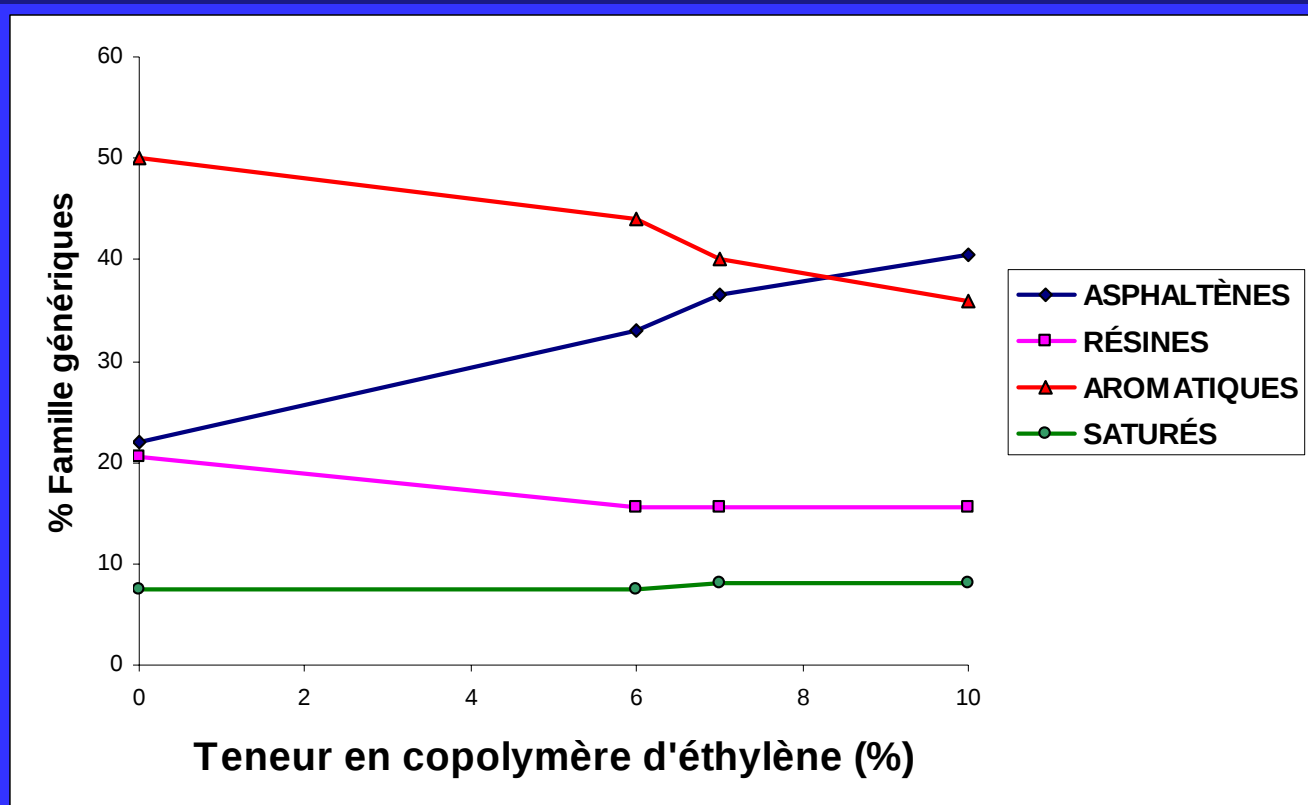
Compatibilité – Processus d'interaction (suite)

Variation du taux de gonflement en fonction de la teneur en polymère

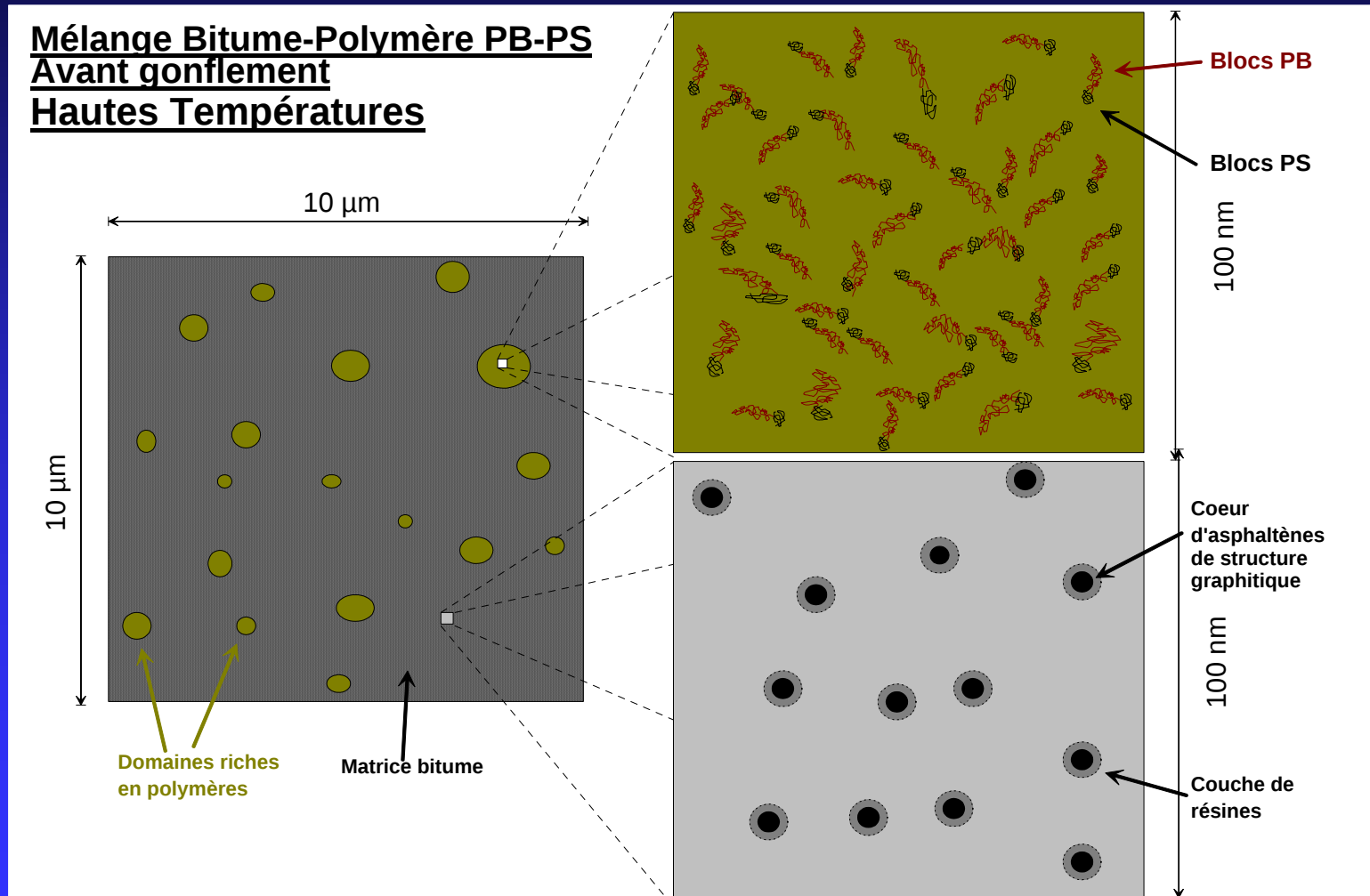


Compatibilité – Processus d'interaction suite

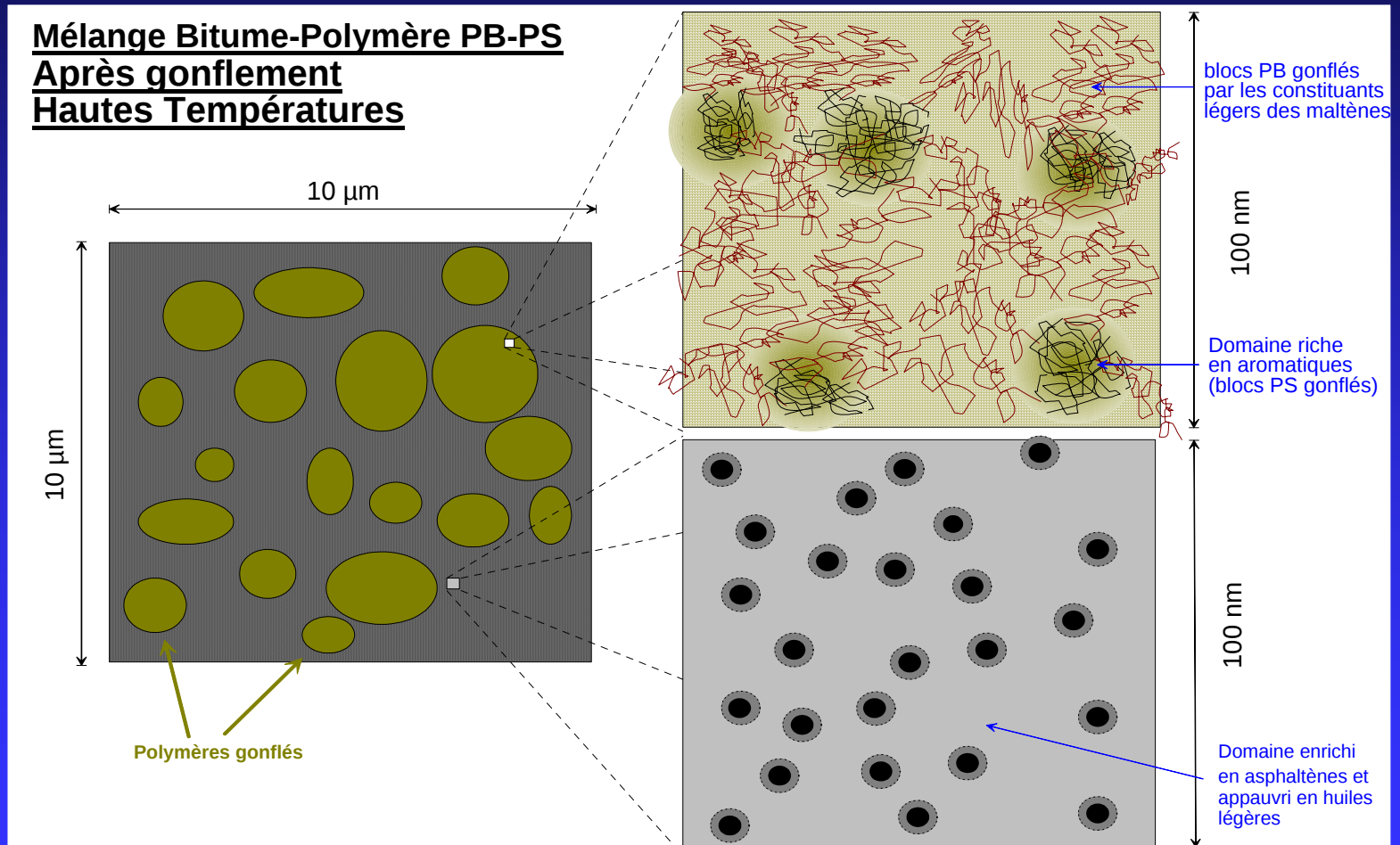
Composition générique de la phase bitume



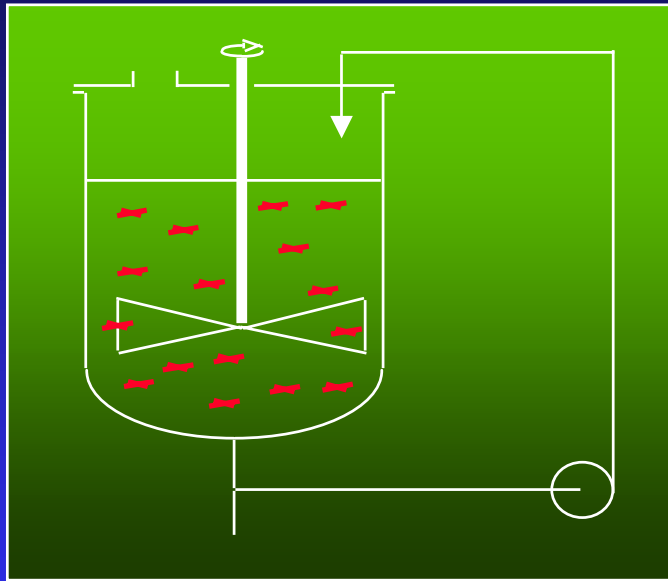
Bitume/SBS avant gonflement à haute Température



Bitume/SBS après gonflement à haute Température



Fabrication des BmP / Laboratoire

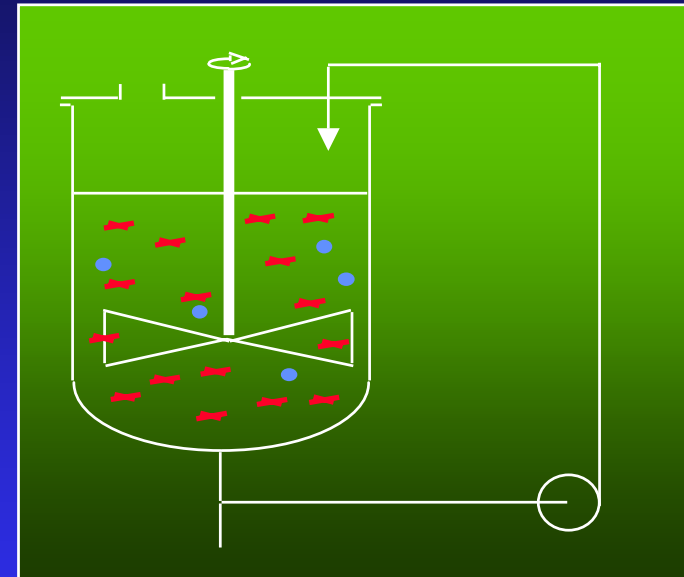


polymère

réactif

CAS GENERAL

Mélange Physique

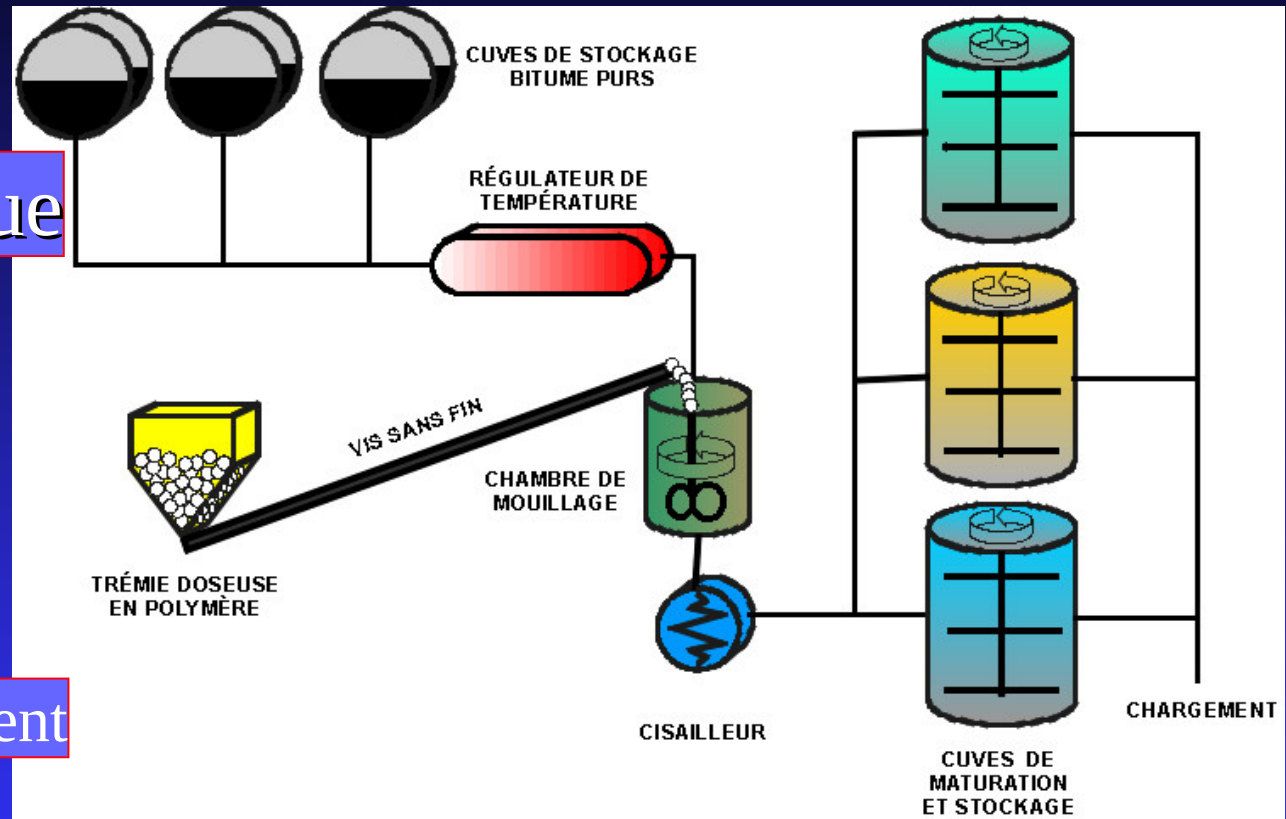


PmB réticulé
Mélange Physique
+
Réactif

Procédé de fabrication industriel

Mélange Physique

- Type de bitume
- Nature du polymère
- Teneur en polymère
- Température
- Énergie de cisaillement

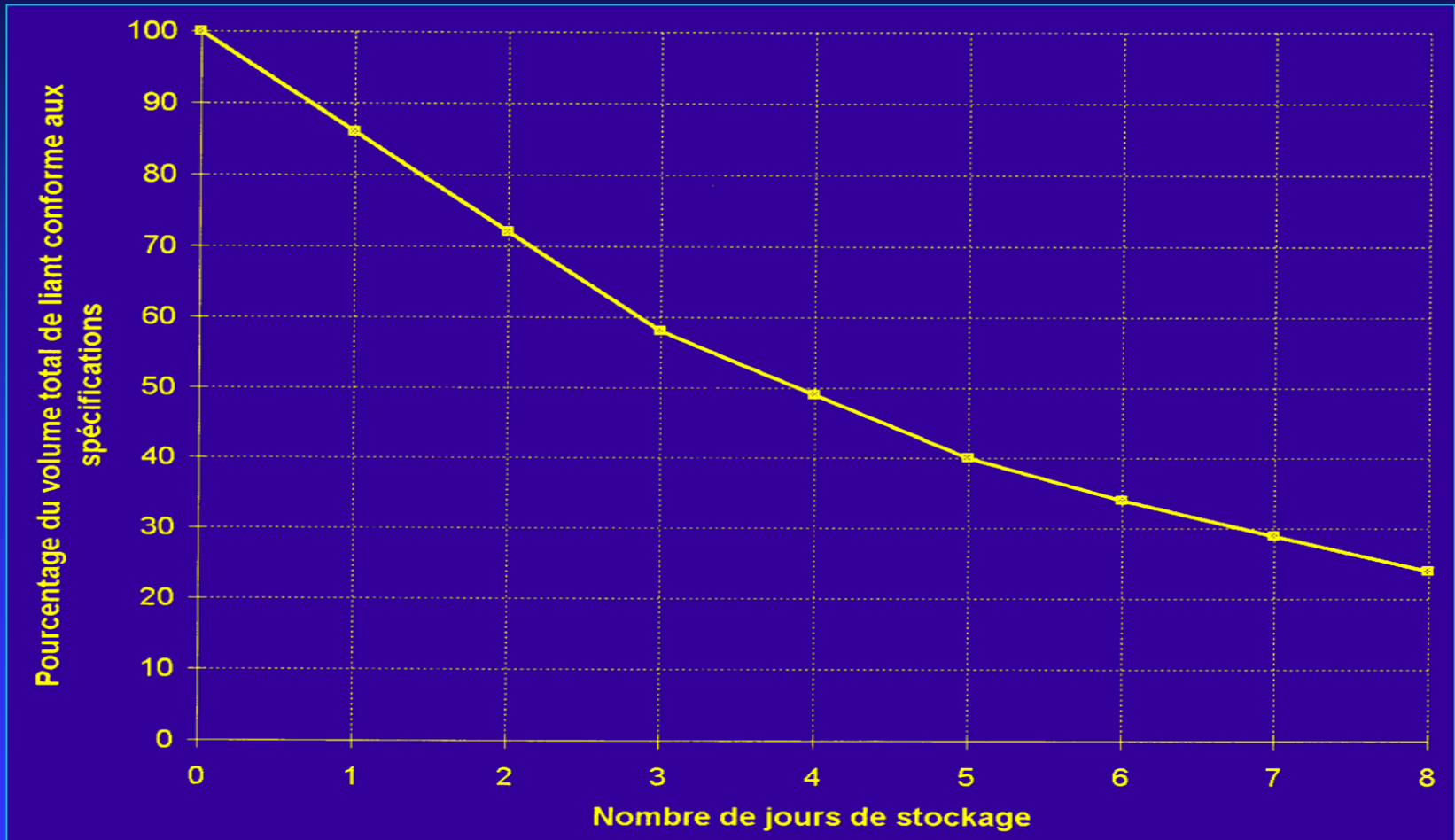


Mélange physique + réaction chimique (réticulation)

+ Homogénéité, stabilité au stockage, performances
! Procédé exigeant une grande maîtrise !

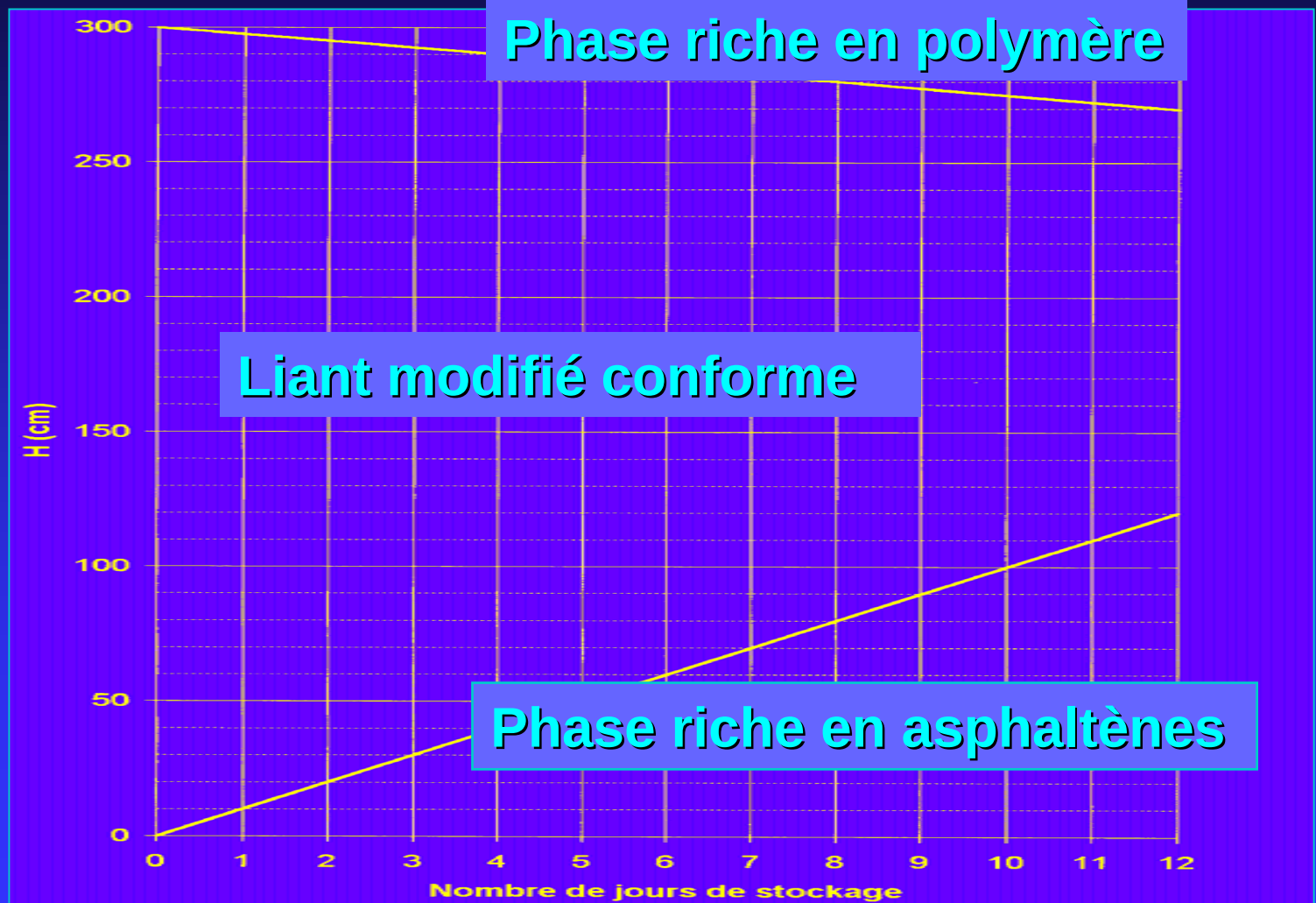
BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

Stabilité au Stockage en Cuve Horizontale

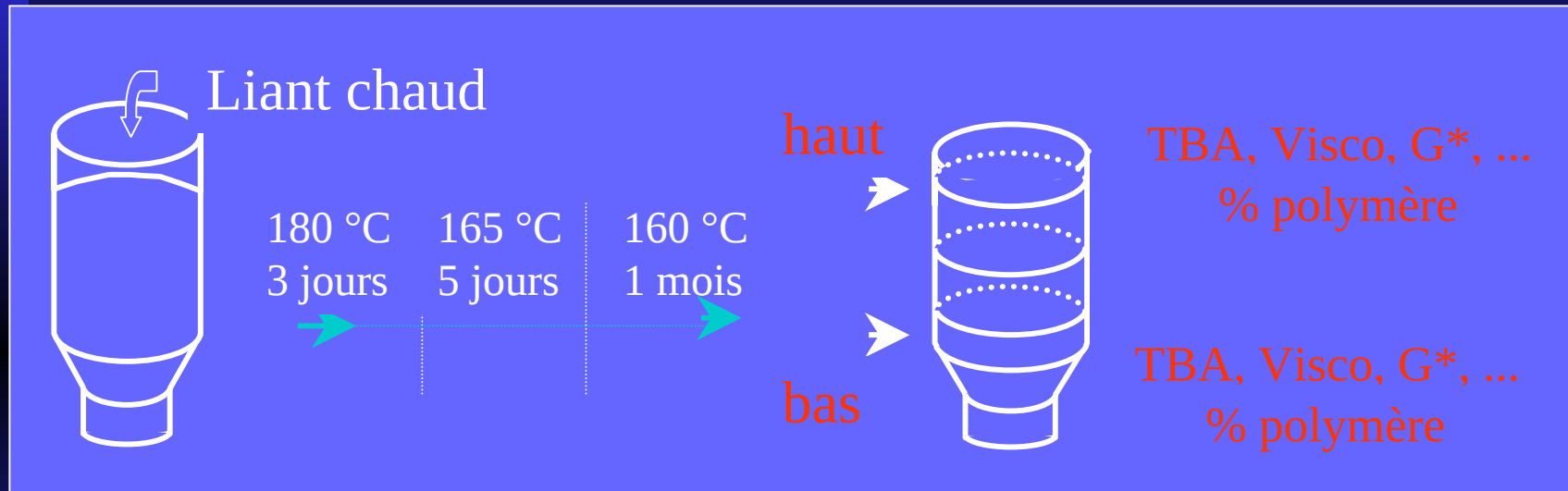


BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

Stabilité au Stockage en Cuve Verticale



Compatibilité - stabilité au stockage

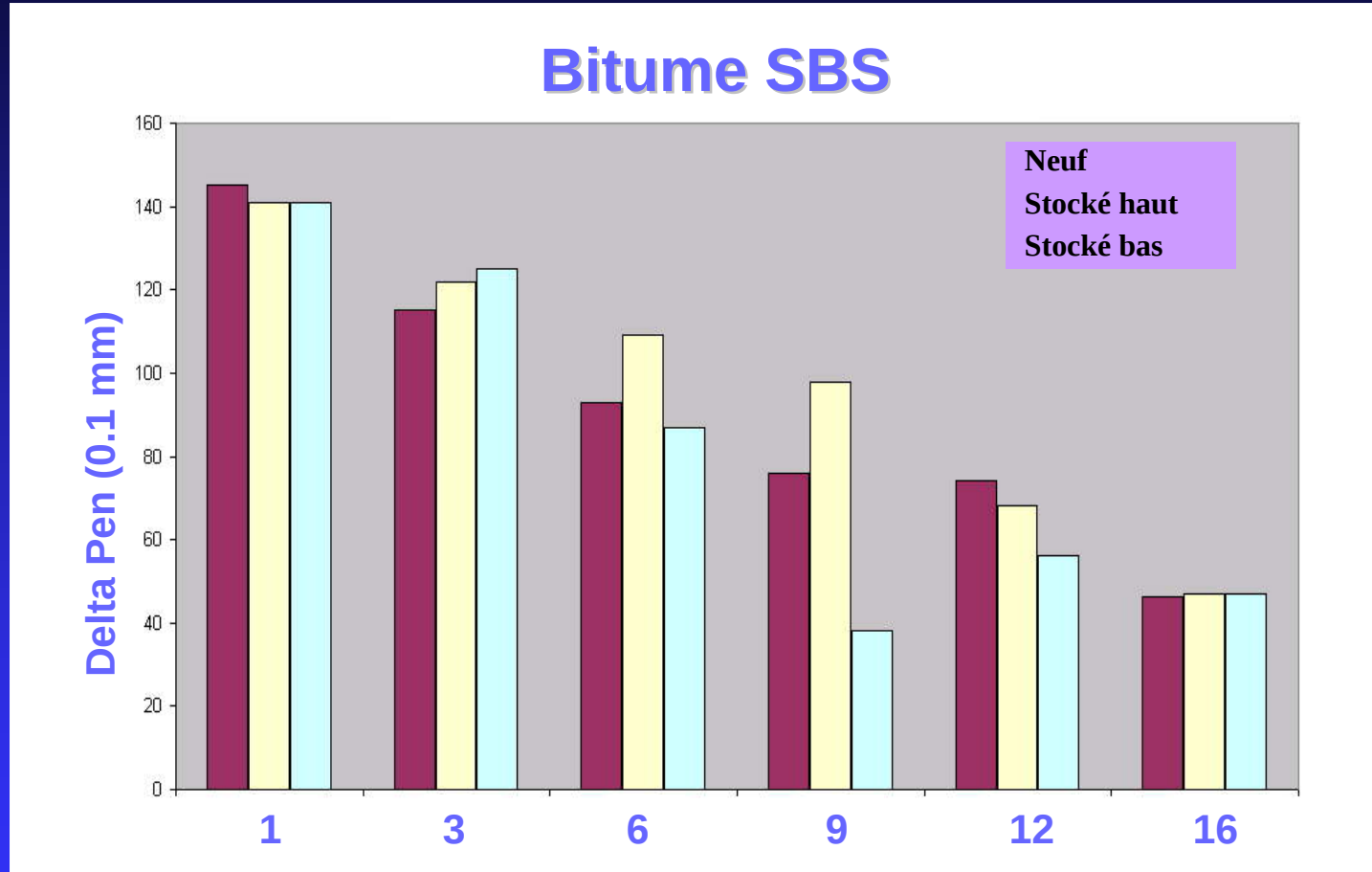


PROBLEME DE CINETIQUE CONDITIONNE PAR :

- Température et temps de stockage
- Teneur en polymère
- Différence de densité entre les phases
- Solubilité du polymère, microstructure
- Géométrie et taille du récipient !

BITUMES MODIFIÉS ELASTOMERES

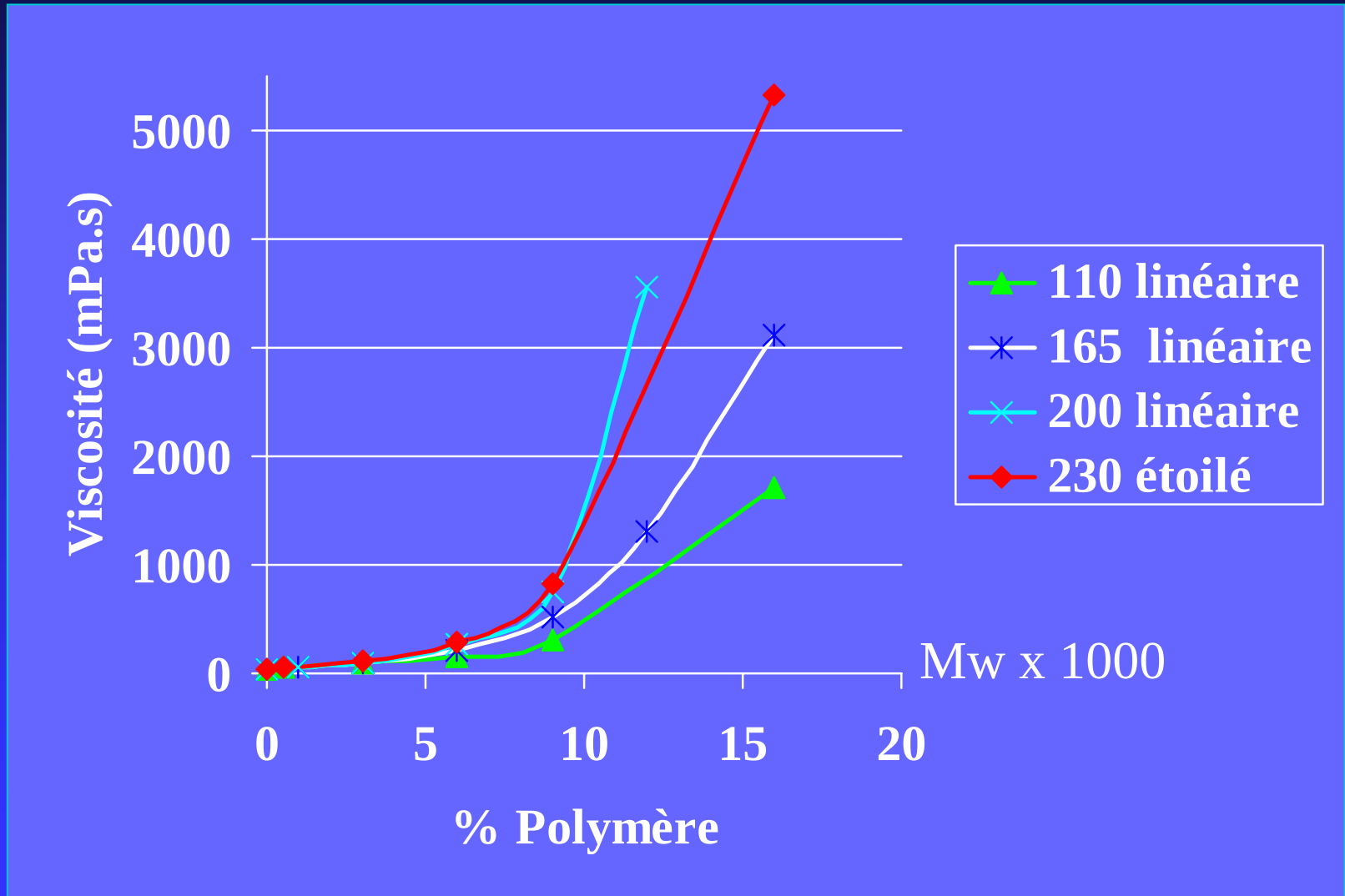
Stabilité au stockage à 160°C, au labo



- Séparation de phase à partir de 6% de SBS
- Stabilité à très haut taux: 16%

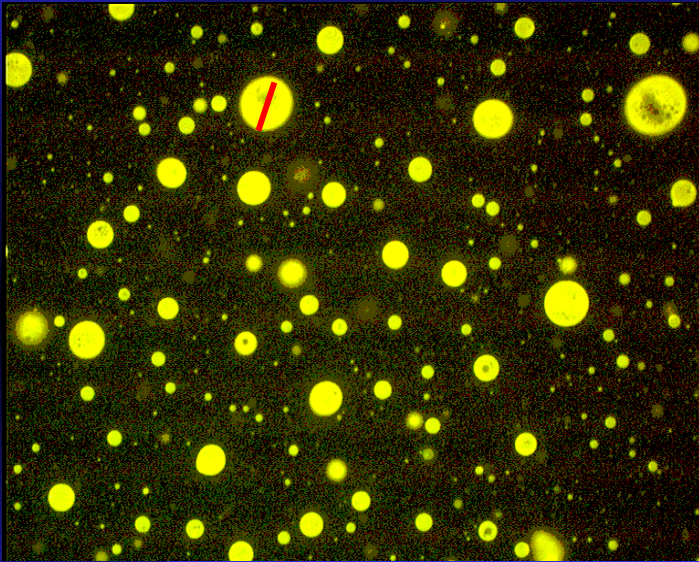
BITUMES MODIFIÉS ELASTOMERES

Viscosité Dynamique @ 180°C



Démixtion / Stockage

La faute à « La loi de Stokes » !



Stabilité des émulsions selon:

- Gravité (densité relative particules)
- Viscosité = Force opposée à g

Vitesse des particules

$$dx/dt = 2r^2(\rho_2 - \rho_1)g/9\eta$$

r = rayon des particules

ρ_1 = densité du fluide externe

ρ_2 = densité des gouttelettes

η = viscosité du milieu

PmB ~ émulsion de nodules de polymère gonflé

=> Loi de Stokes => crémage si $\rho_2 < \rho_1$

Stabilité au Stockage des Liants Modifiés

■ Conditions & Paramètres

- ◆ Variable de qq min à qq mois à $T > 140\text{ °C}$
- ◆ agitation
- ◆ ajout d'huile compatibilisante
- ◆ réticulation

■ Instabilité = démixtion

- ◆ gradient de concentration en polymère (crémage) & asphaltènes
- ◆ Fonction de la composition du bitume
 - ◆ finesse de la microstructure

Thèmes abordés

■ Contexte

- ◆ Pourquoi modifier les bitumes ?
- ◆ Enjeux économiques
- ◆ Contexte français

■ Polymères pour modifier les Bitumes

■ Production des bitumes polymères

- ◆ Compatibilité bitume - polymère

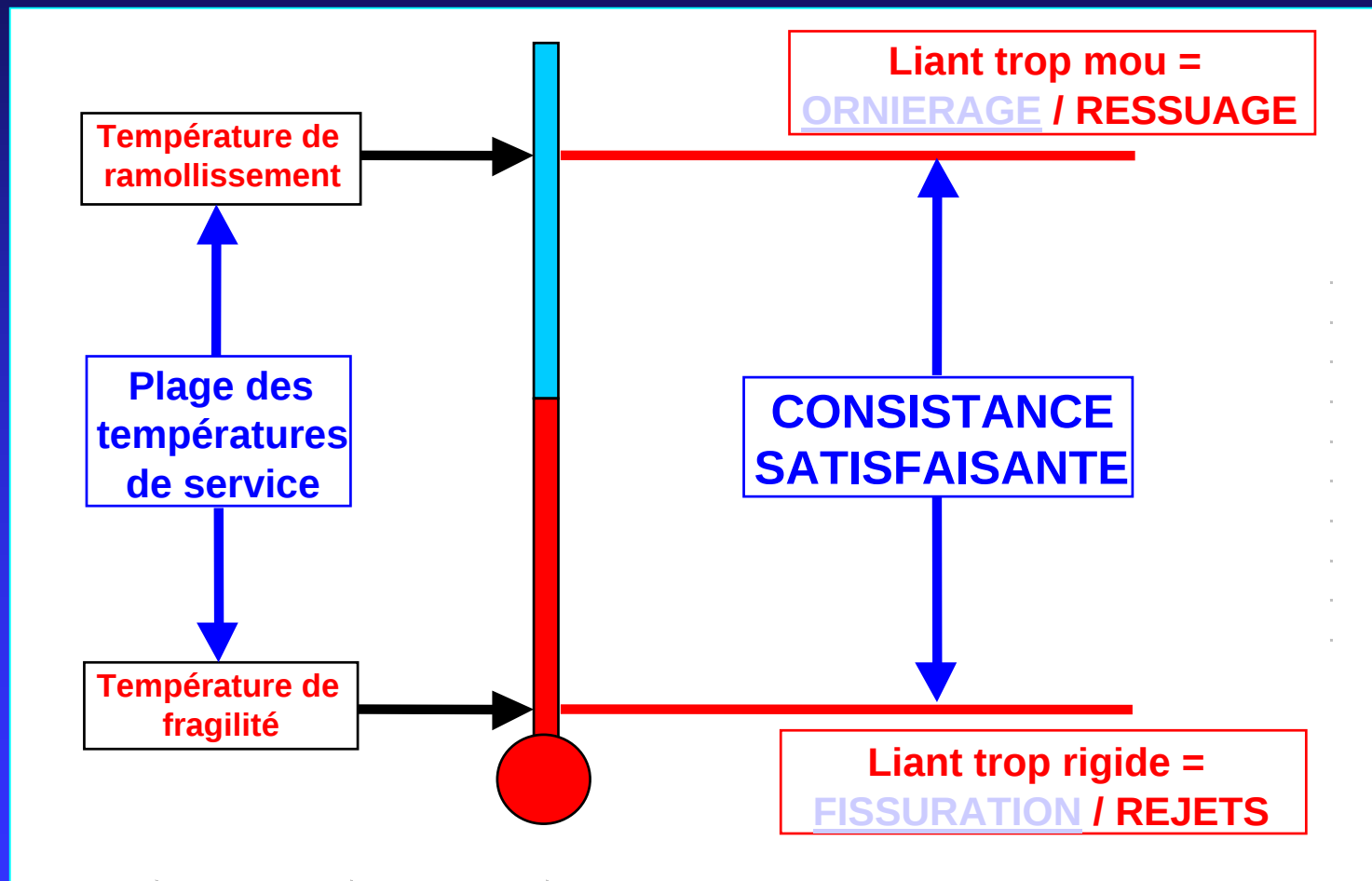
✓ Propriétés des PmB

- ◆ Composition -microstructure – propriétés

■ Conclusions

BITUMES POLYMERES

INTERVALLE DE PLASTICITE



Fissuration à froid



Température typique : -20°C

Fissuration de Fatigue



Température typique : 15°C

Orniérage

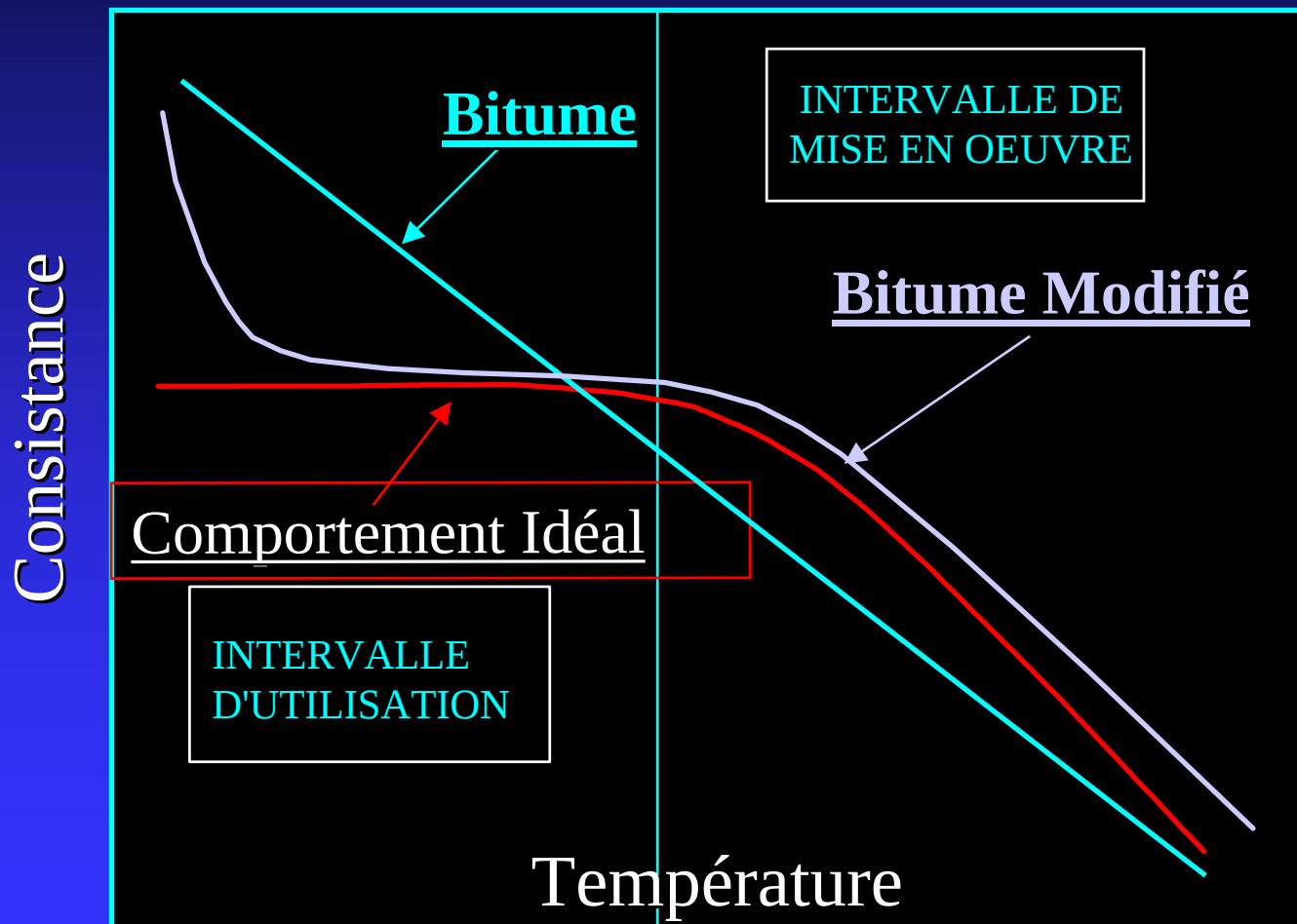


Température typique : 60°C

R

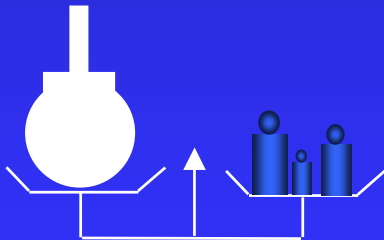
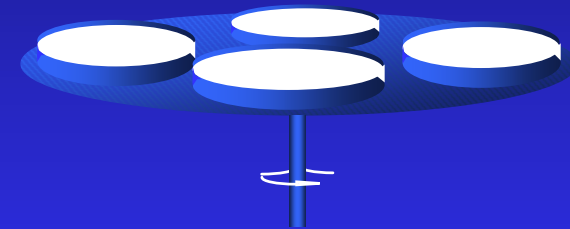
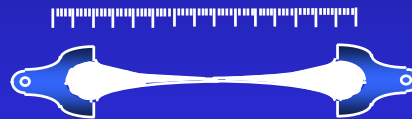
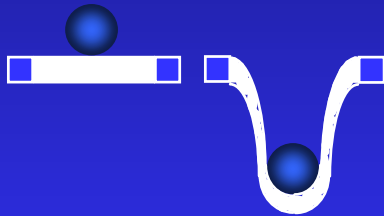
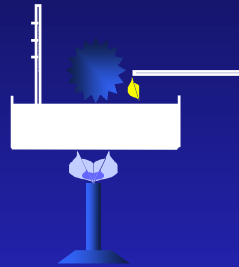
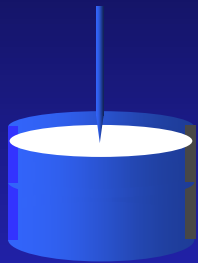
Bitumes Polymères : Pourquoi ?

MODÈLES DE COMPORTEMENT



LES LIANTS MODIFIÉS

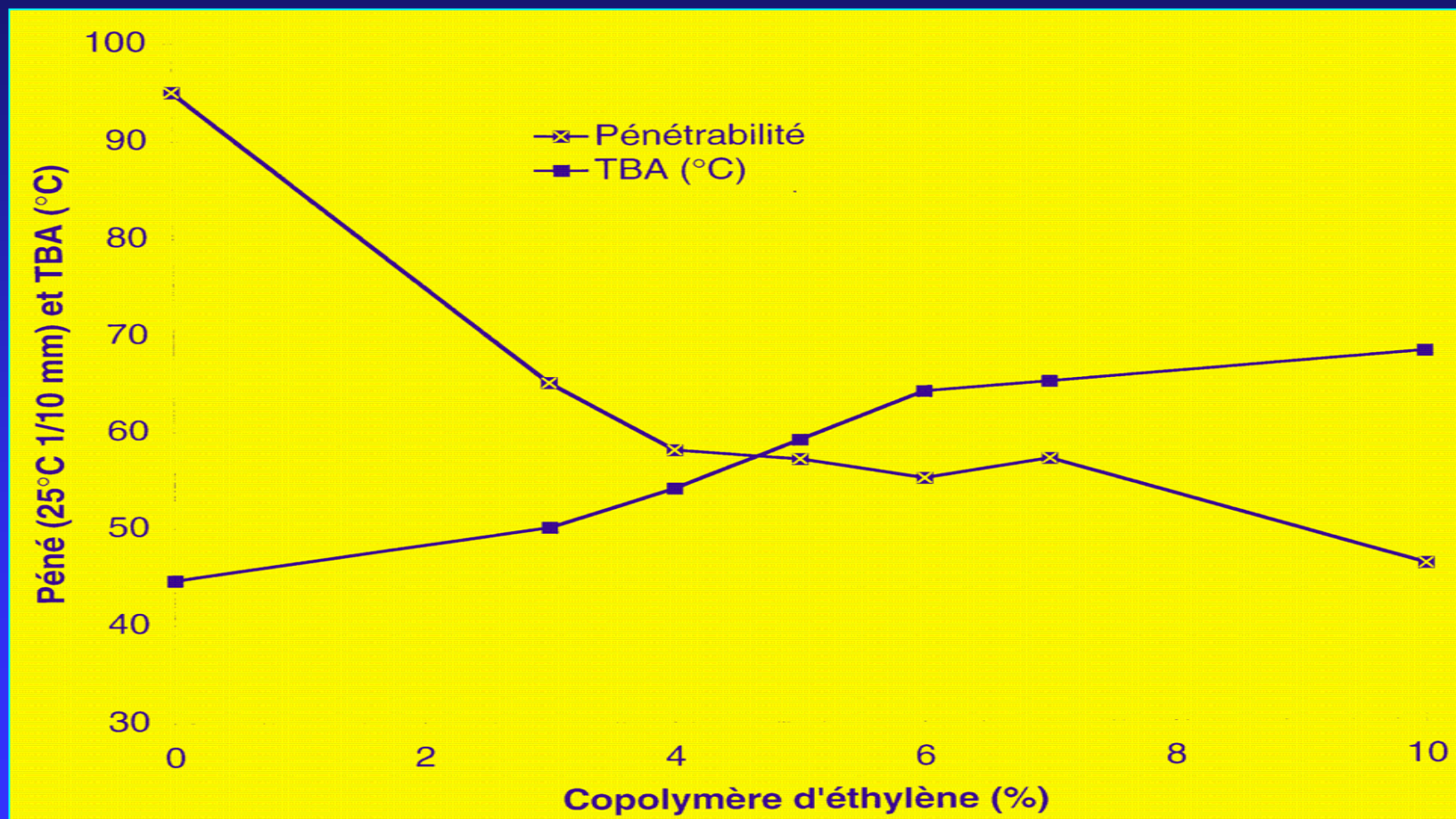
PROPRIETES CLASSIQUES EMPIRIQUES



BITUMES MODIFIES PLASTOMERES

BITUMES EVA :

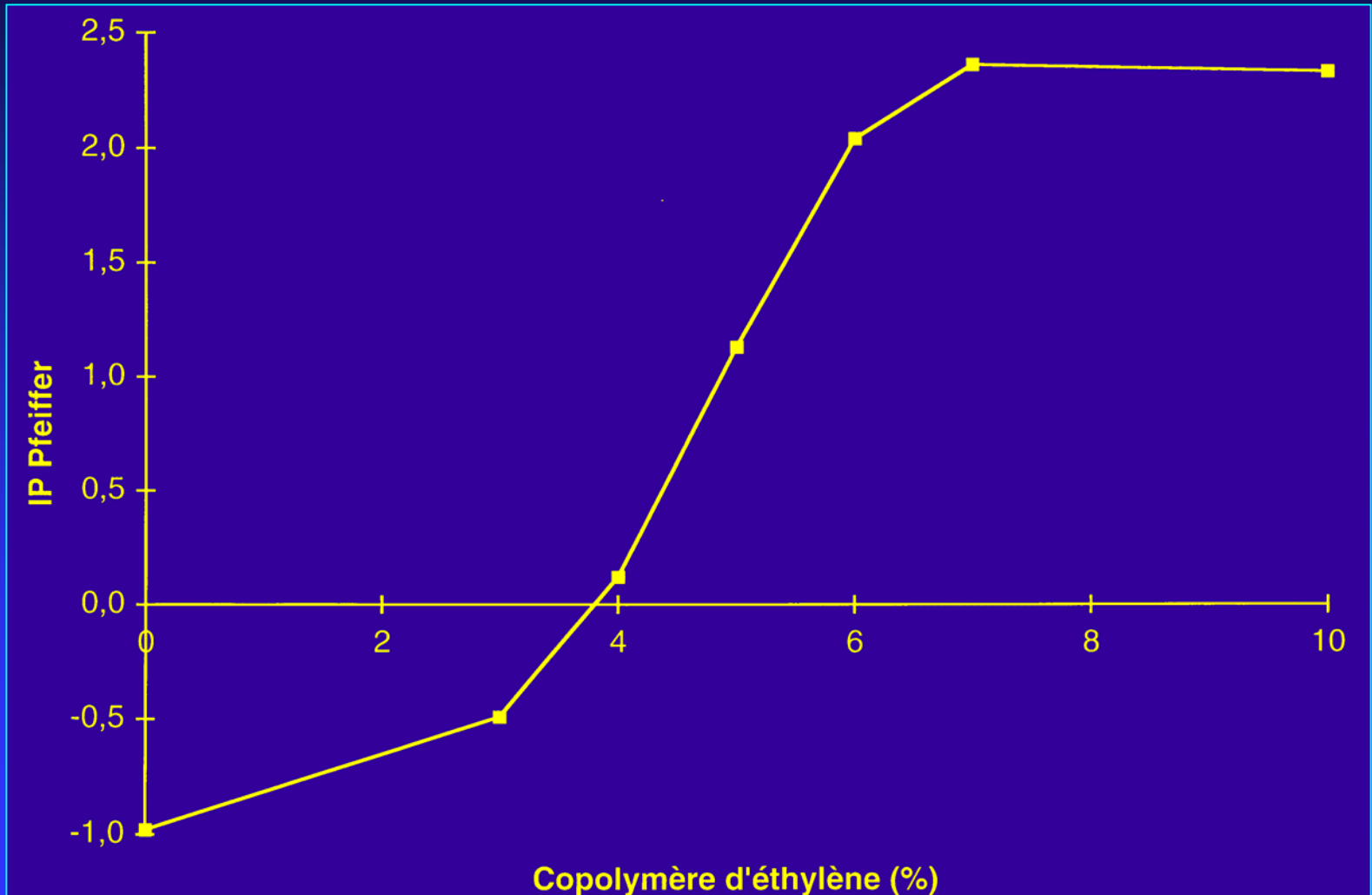
Consistance: Pénétrabilité à 25°C & TBA



BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

BITUMES EVA

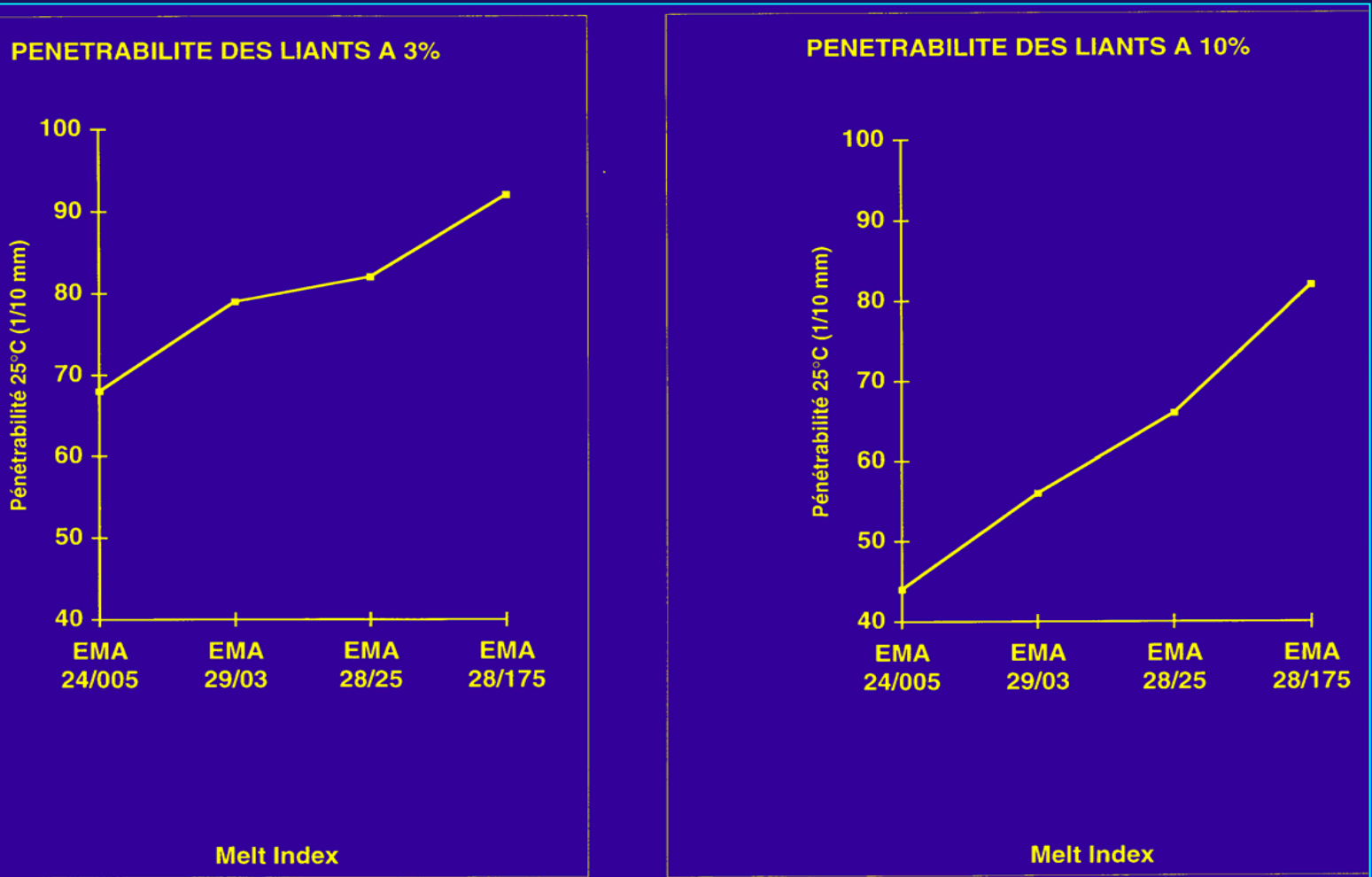
IP PFEIFFER



BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

BITUMES EMA

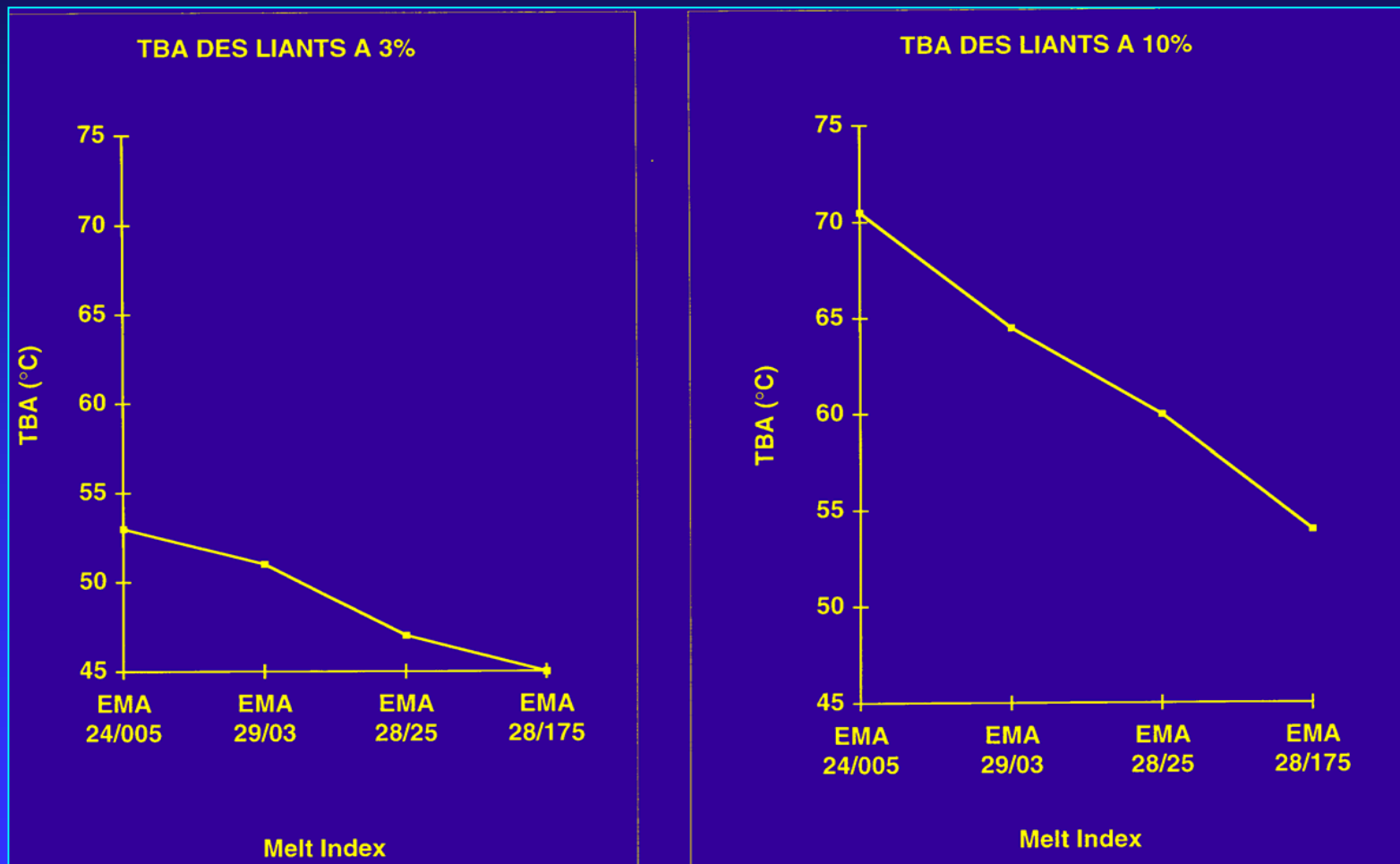
Influence du Melt Index sur la Pénétrabilité



BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

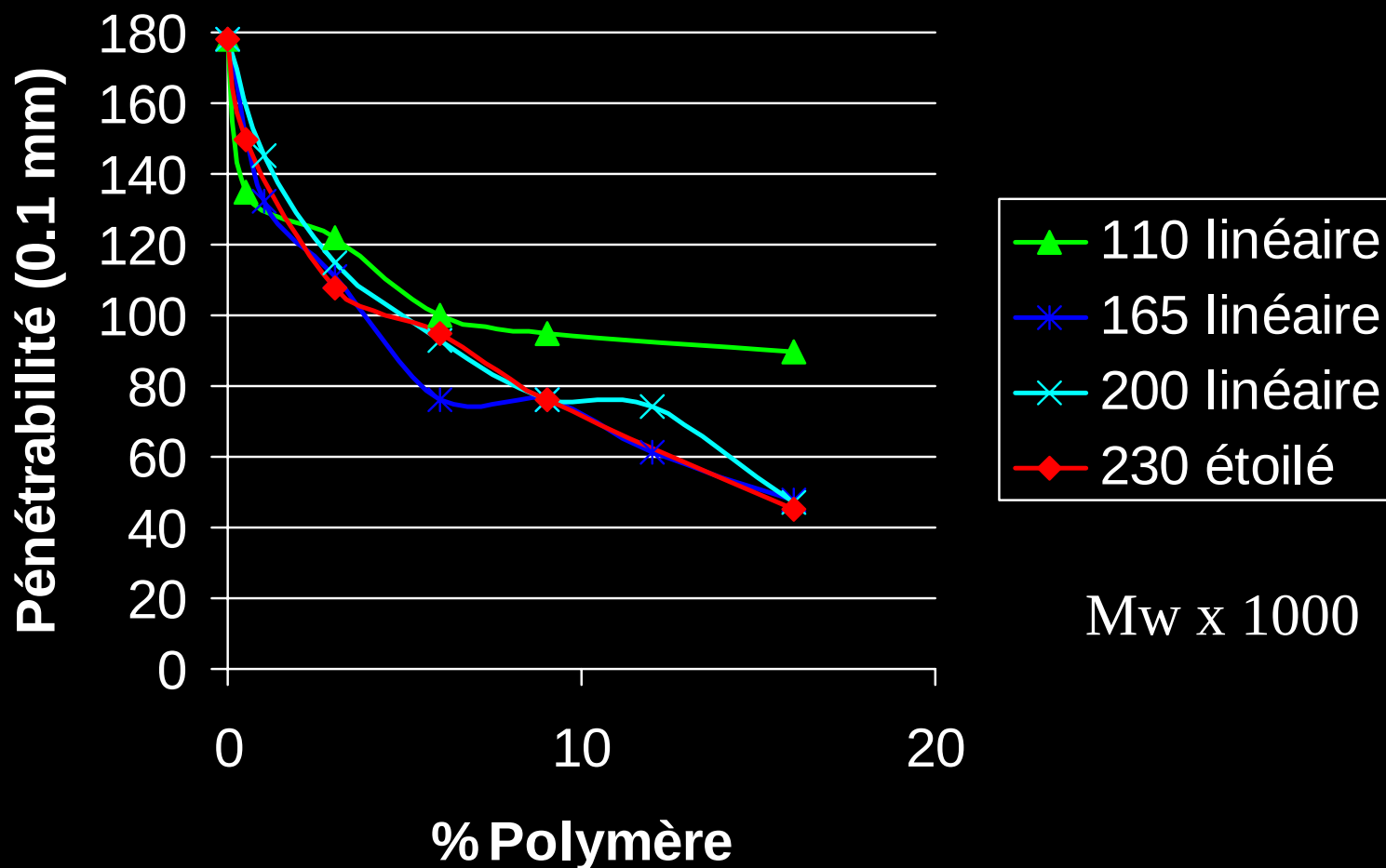
BITUMES EMA

Influence du Melt Index sur la TBA



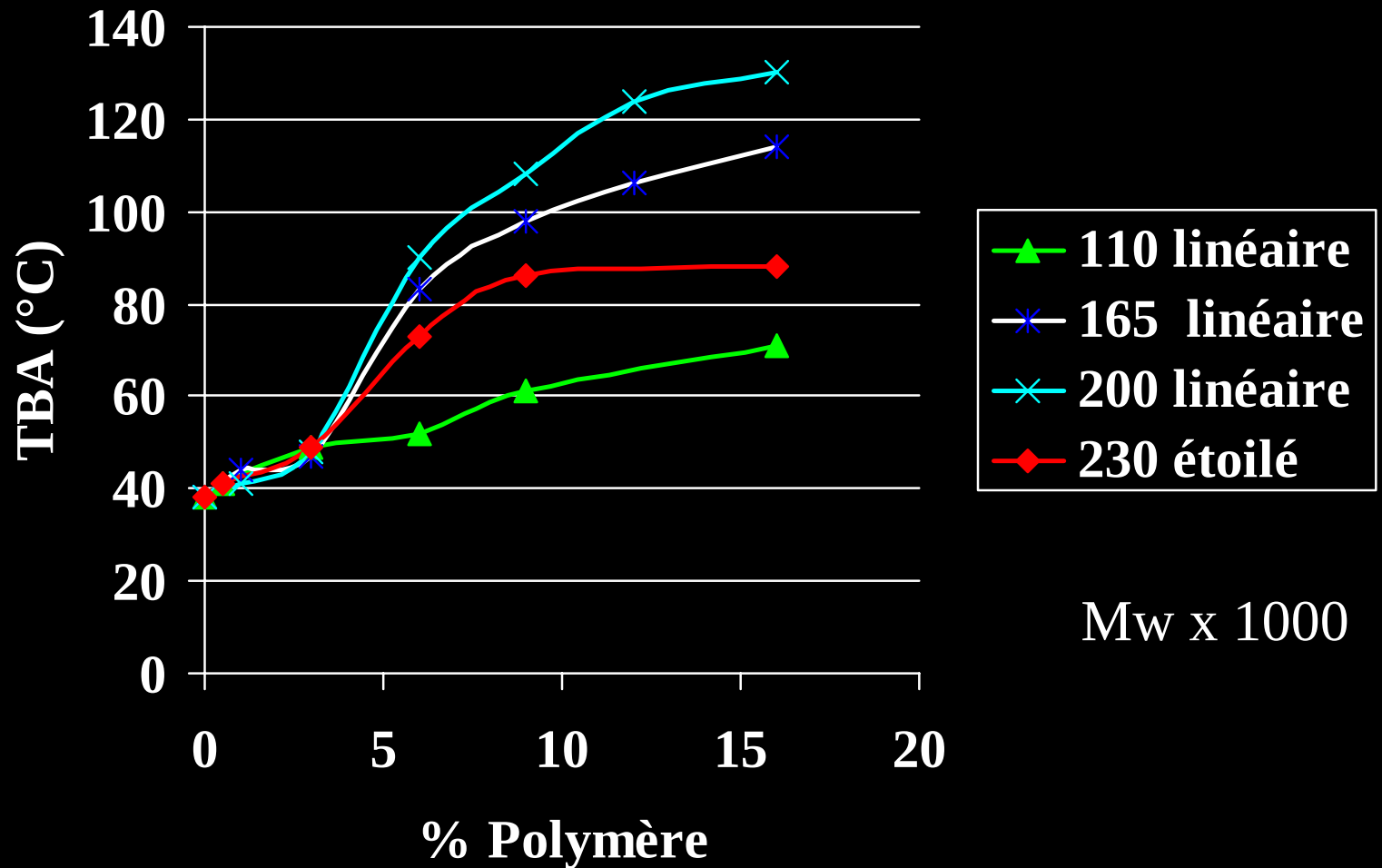
BITUMES MODIFIES ELASTOMERES

Influence de la Mw du SBS sur la Pénétrabilité



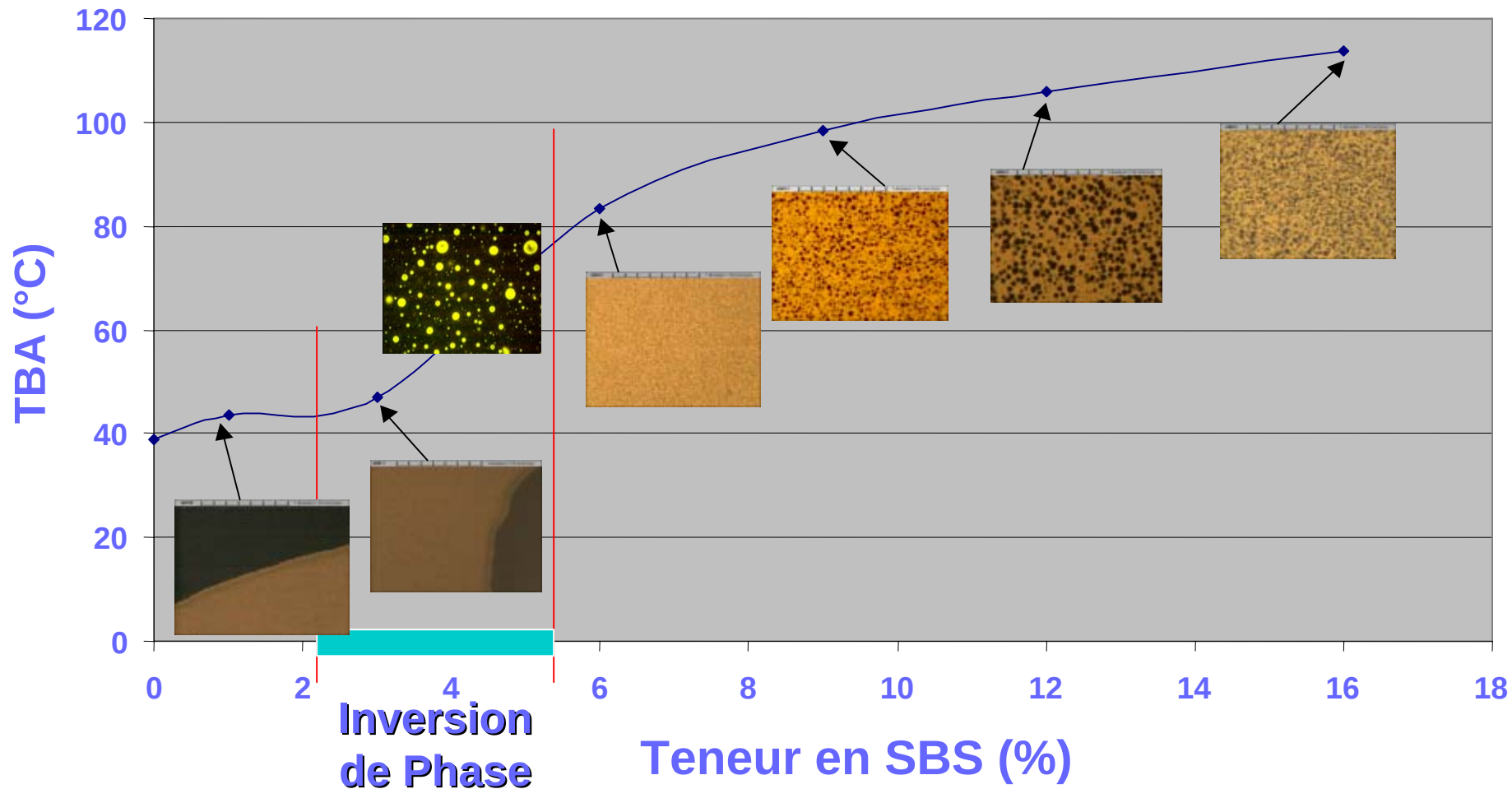
BITUMES MODIFIÉS ÉLASTOMÈRES

Influence de la Mw du SBS sur la TBA



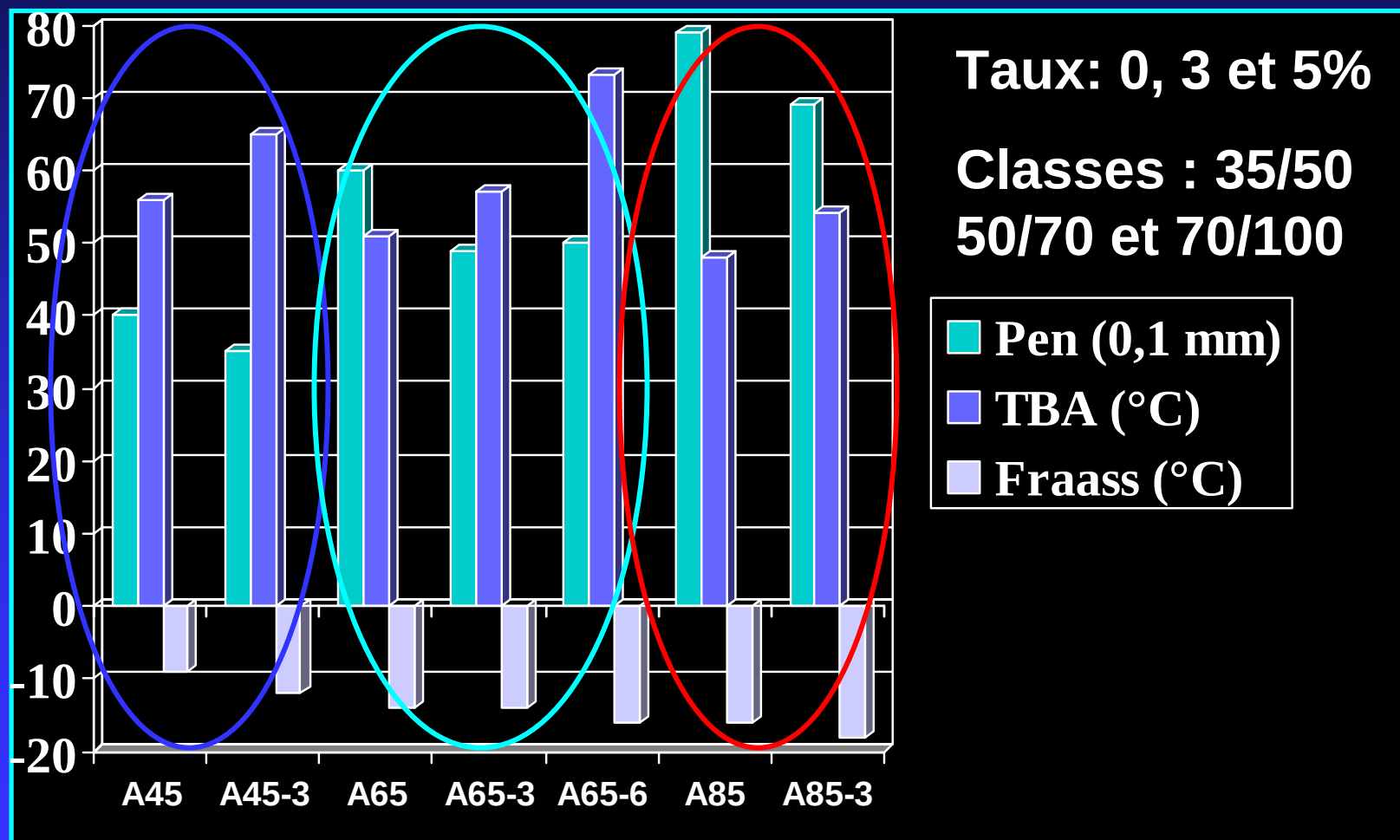
LIANTS MODIFIÉS ELASTOMERES

Influence de la teneur en SBS sur TBA & microstructure



LIANTS MODIFIÉS ÉLASTOMÈRES RÉTICULÉS

Influence de la Classe du Bitume & Taux de Polymère
sur Pénétrabilité, TBA & Fraass



MELANGES ELASTOMERES ET PLASTOMERES

Optimisation des Formulations en regard des Spécifications

Propriété	Spécifications du BM - 3 a	Liant EVA	Liant EVA + SBS
Pénétrabilité (1/10 mm 25°C - NLT 124)	55-70	65	60
TBA (°C- NLT 125)	> 58	54 →	58,5
Ductilité à 5°C (cm - NLT 126)	> 4	10	26
Recouvrance élastique à 25°C (% en torsion - NLT 329)	> 15	12 →	28

Spécifications locales / nationales

Limite des essais traditionnels :

- Pénétrabilité / viscosité → ne traduit pas des performances (*traduit un état*)
- TBA, FRAASS → pas très répétable, ni significatif
- Traction, Retour E. → favorise élastomères / plastomères

Signification sur la route ??

- % Polymère → critère de composition
 - ◆ mais pas de performance !

Spécifications Européennes

Action européenne (française en particulier) :

- Volonté de "normaliser" les liants modifiés (avec essais ~ traditionnels, ... !)
- Préparation des normes « performantielles » de 2^{ème} génération (CEN TC 336)
- « Task Force » Eurobitume (Séminaire 99, groupes de travail)
- BitVal (FEHRL et autres parties prenantes)

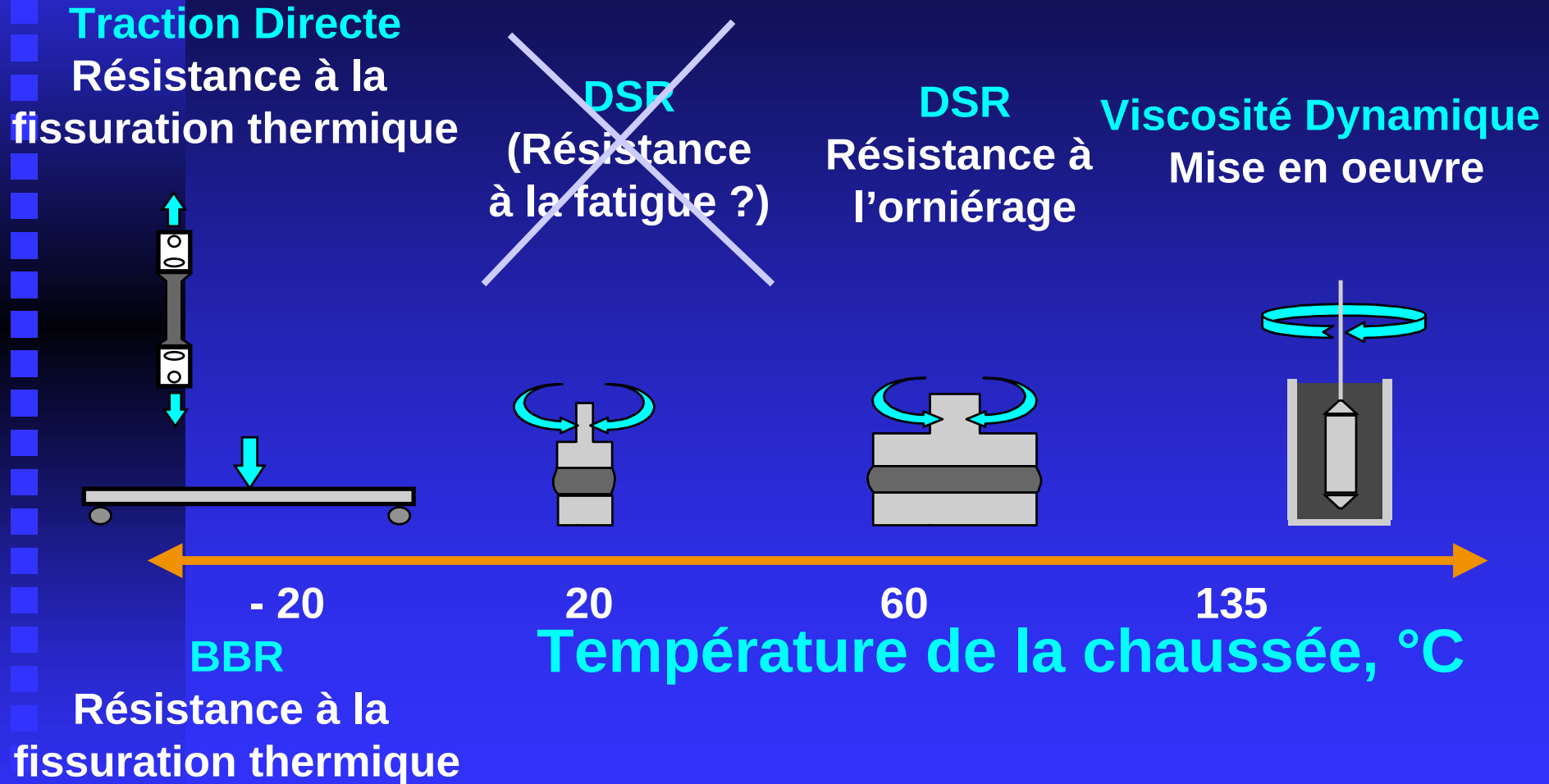
Spécifications: Programme SHRP (*Strategic Highway Research Program*)

- ◆ Utilisation de la rhéologie (*science des relations contraintes / déformations*)
- ◆ Performance en fonction des conditions climatiques et de la vitesse du trafic
- ◆ Prise en compte du vieillissement à l'enrobage et in-situ
- ◆ Pas de distinction bitumes purs et modifiés

MAIS

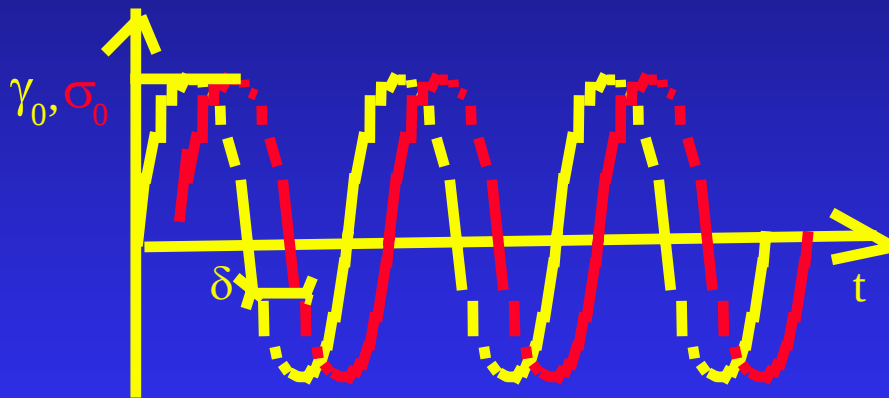
- ◆ Indicateurs de performance encore insuffisamment validés
- ◆ Applicabilité aux liants modifiés non prouvée (*recherches en cours*)
- ◆ Relation liant/enrobé encore insuffisamment comprise !
(*mode de sollicitation du liant, interactions liant/granulat*)

Essais SHRP sur les liants en fonction de la Température



Bitumes Polymères

■ PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

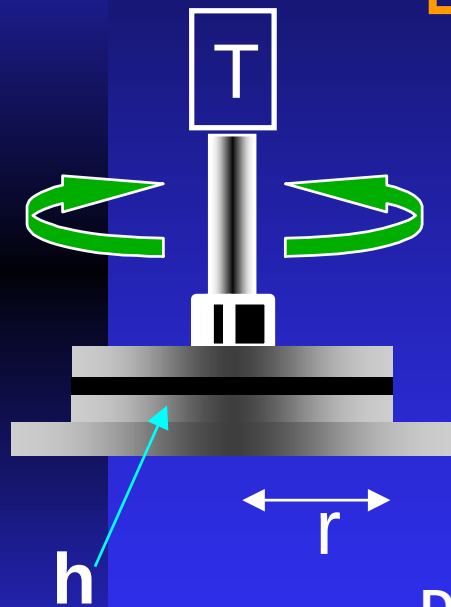


$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$$

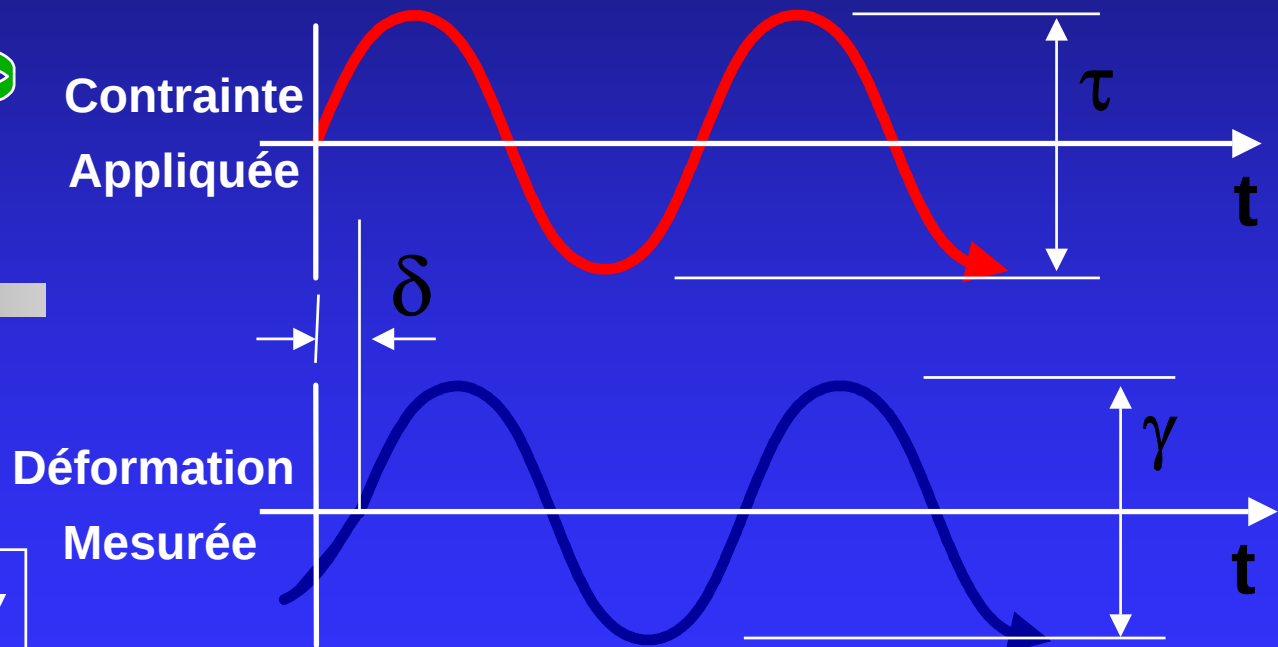
$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$$

Essai cyclique

Ex: Essai de module complexe sur liant (DSR)

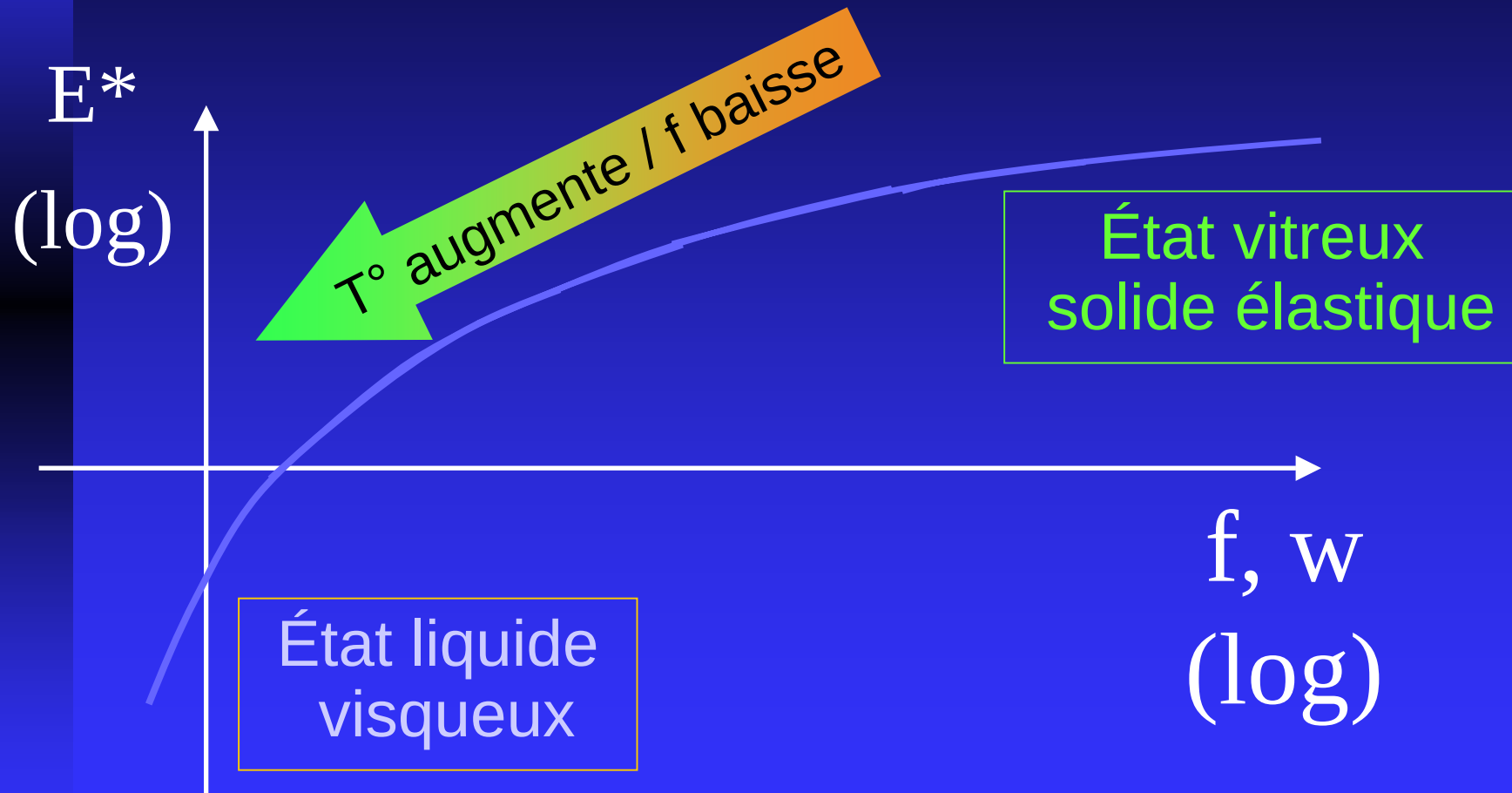


$$G^*(Pa) = \tau/\gamma$$



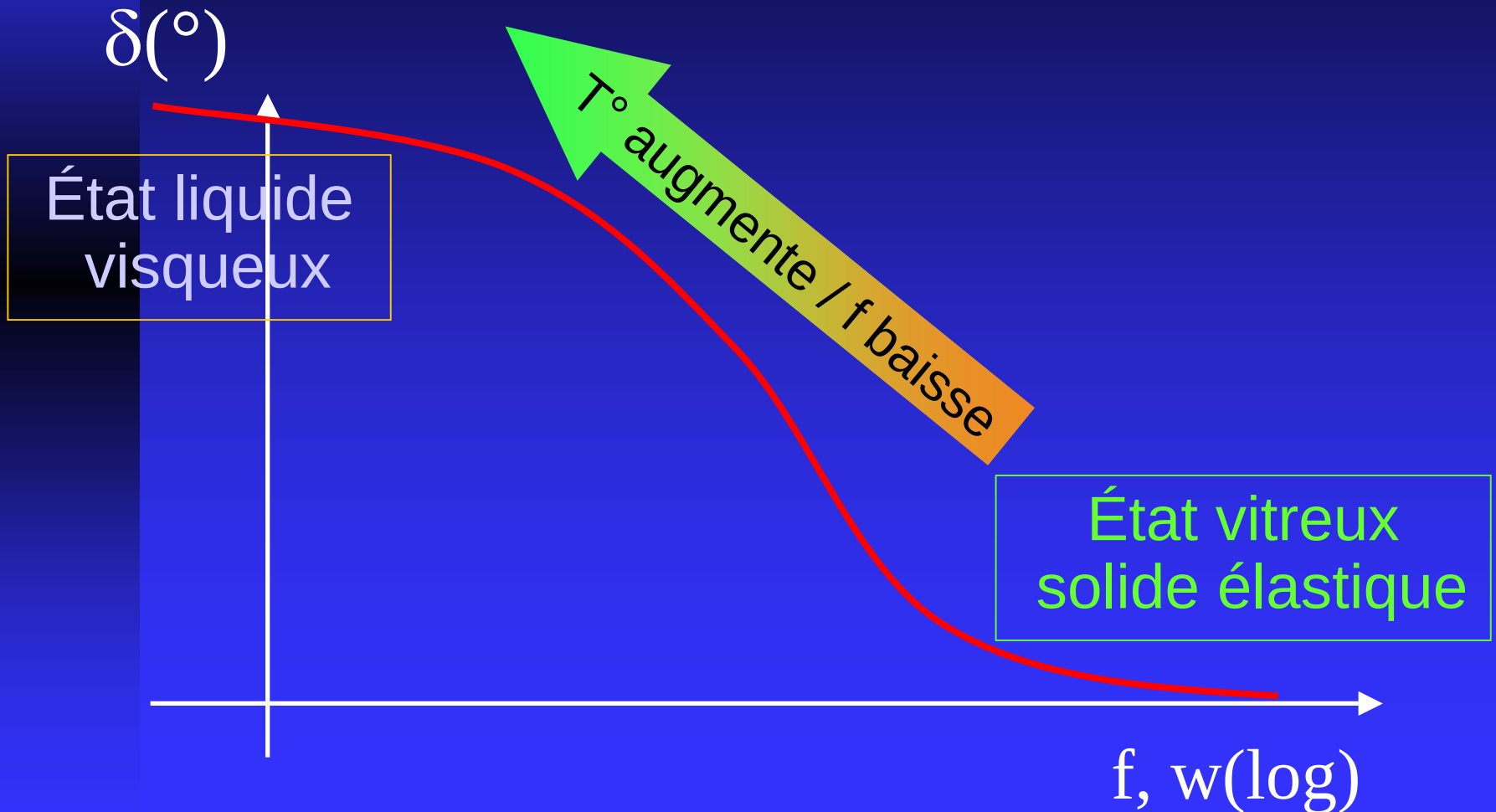
Courbes rhéologiques

- Courbe maîtresse en module:



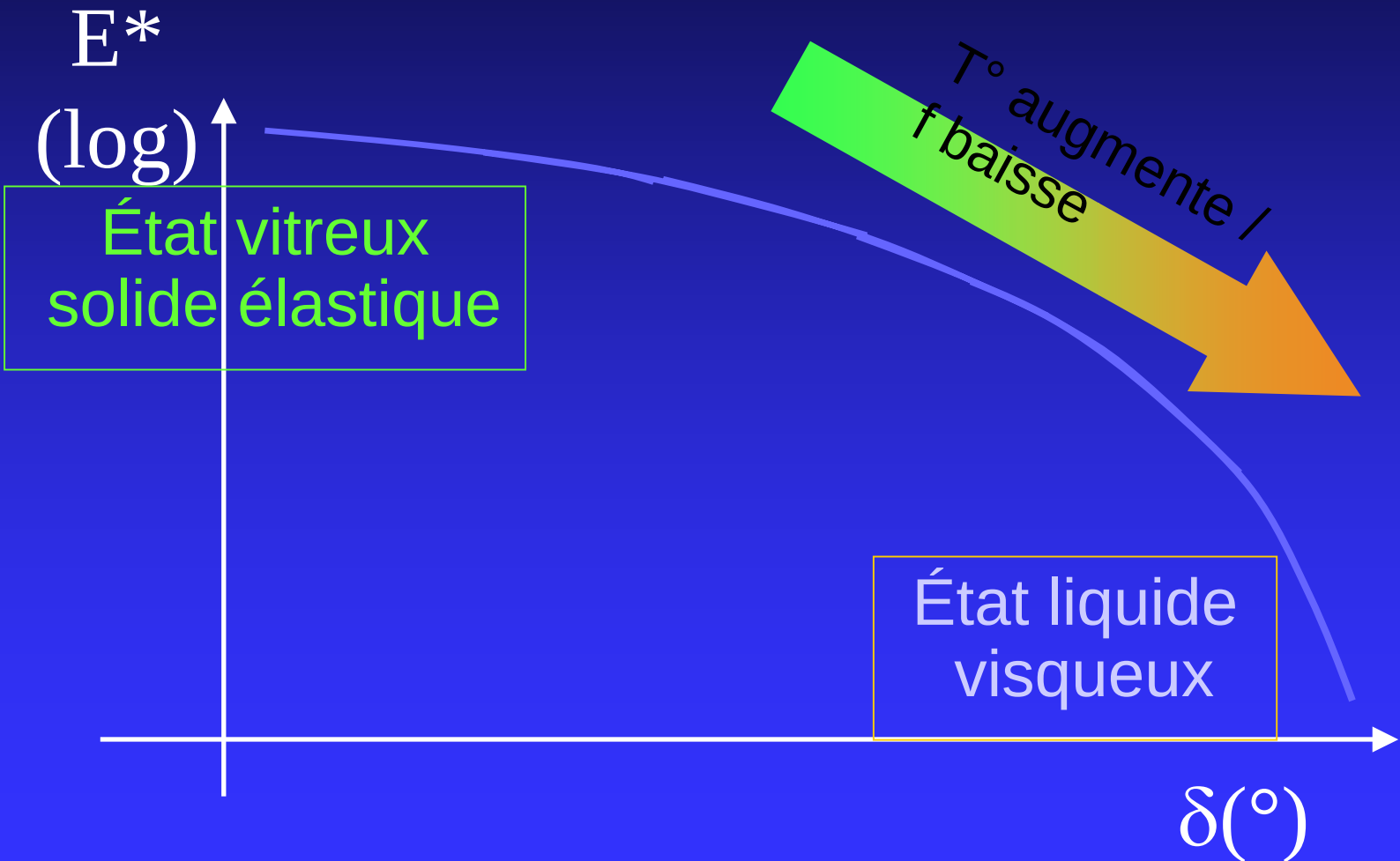
Courbes rhéologiques

- Courbe maîtresse en angle de phase:



Courbes rhéologiques

■ Courbe de Black:

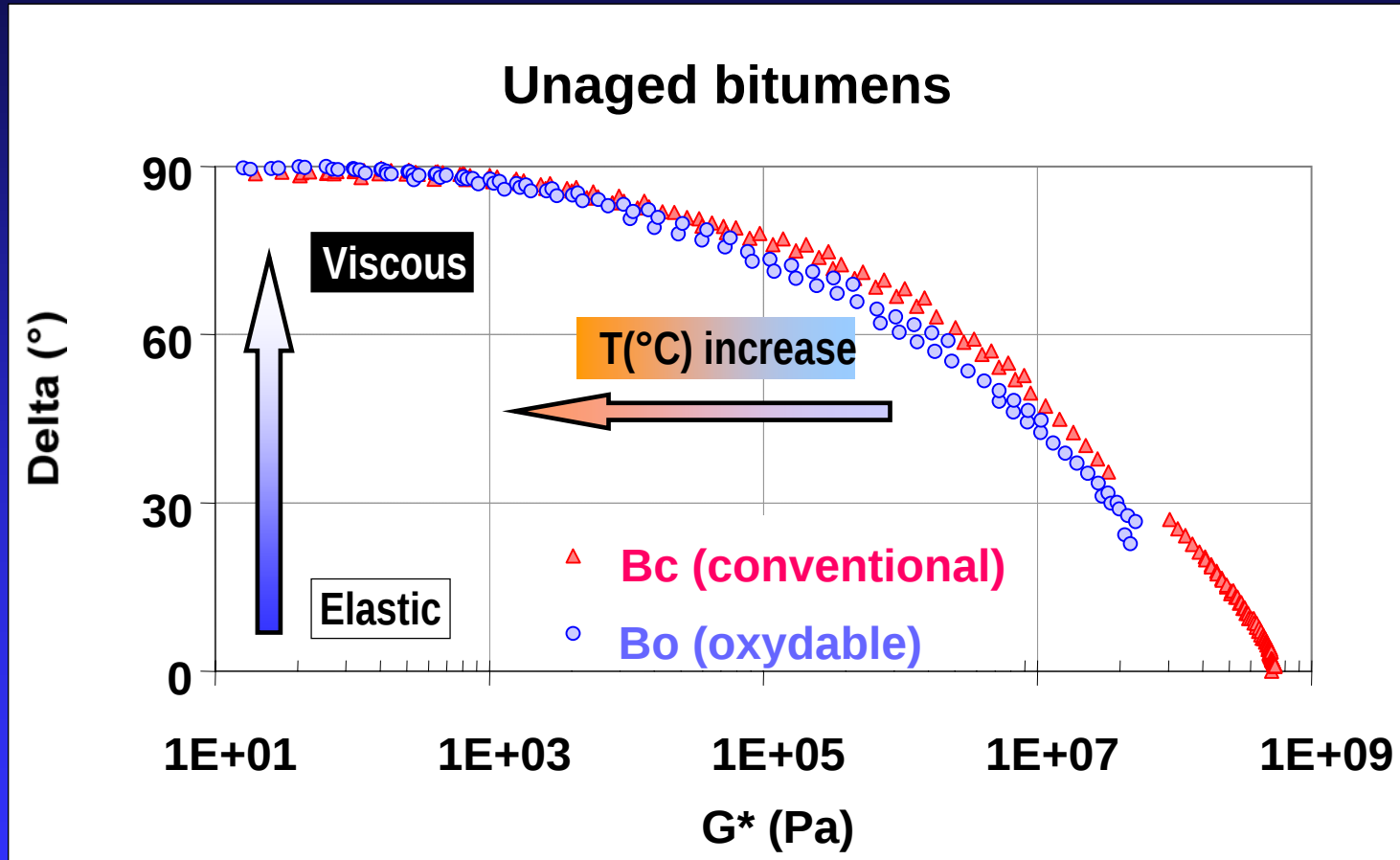


Courbes rhéologiques

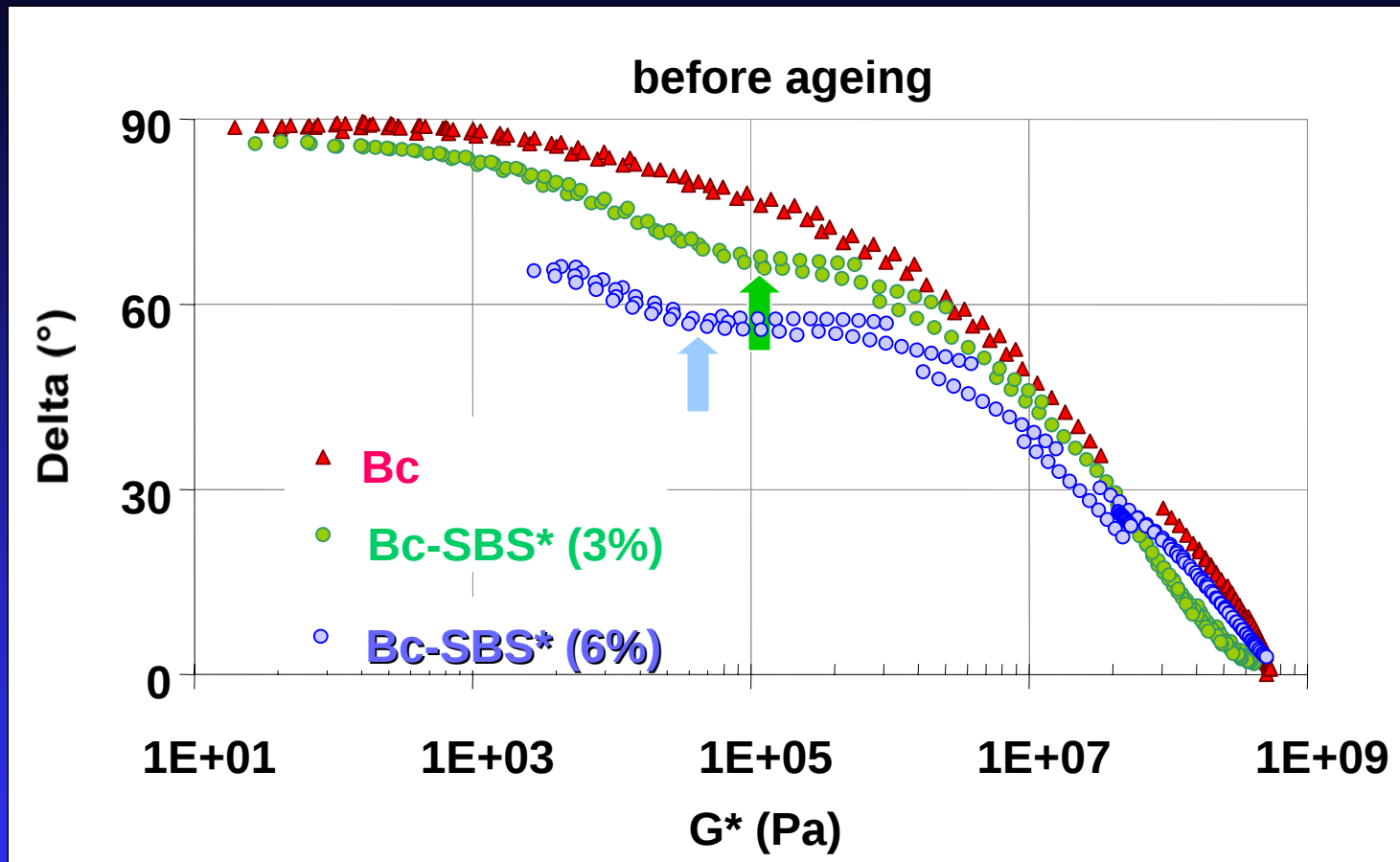
■ Courbe de Black:

- ◆ « Empreinte » rhéologique du matériau
- ◆ Ne nécessite PAS de décallage de courbe: elle peut donc être tracée pour tous les matériaux viscoélastiques, même ceux ne respectant pas le PETT
- ◆ Permet de mettre en évidence les effets rhéologiques de composants particuliers (additivation, modification polymère, ...)

Bitumes Purs



Effect of polymer addition (SBS)



Reinforcement of the binder imparted by the polymer (hard / soft relaxation)

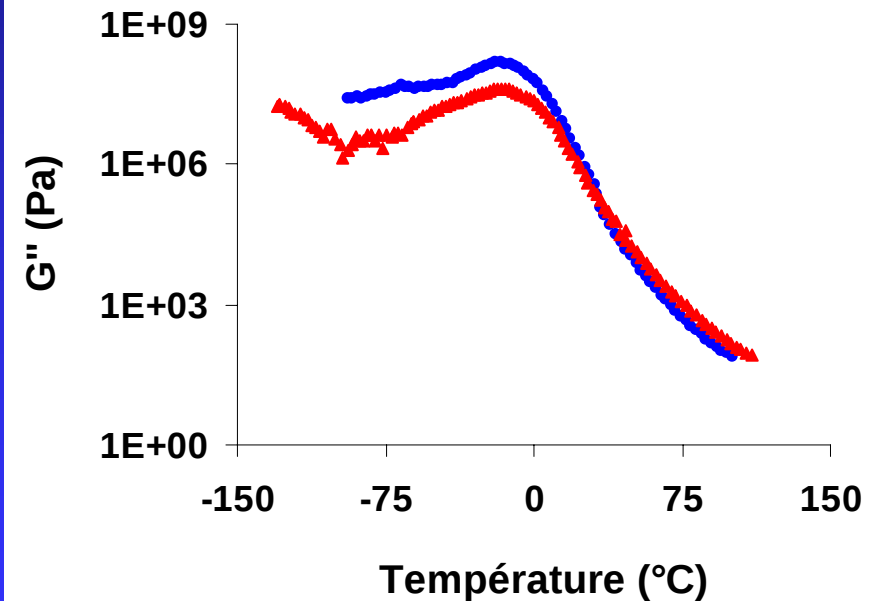
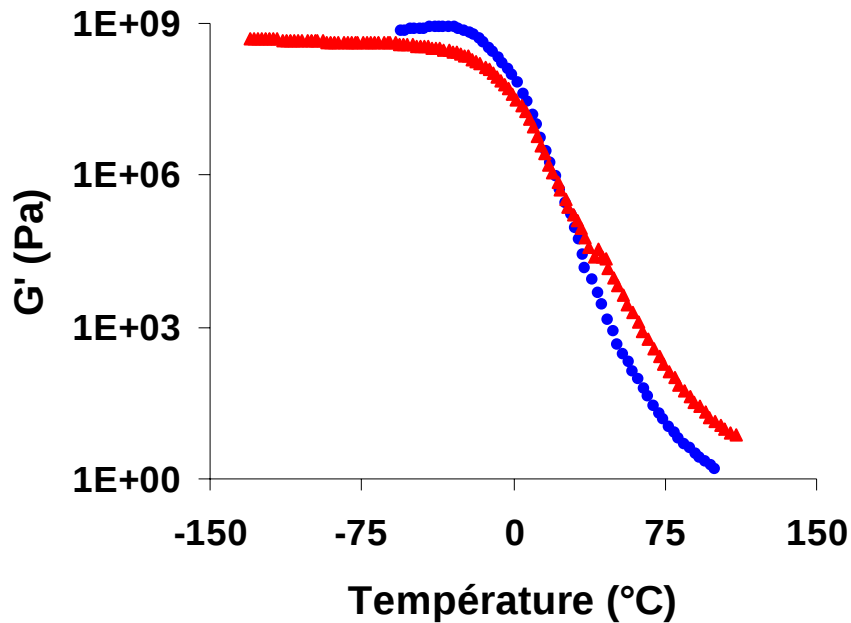
- The relaxation is shifted towards higher temperature as polymer content increases

LIANTS MODIFIÉS ÉLASTOMÈRES

Bitumes SBS – Courbes maîtresses

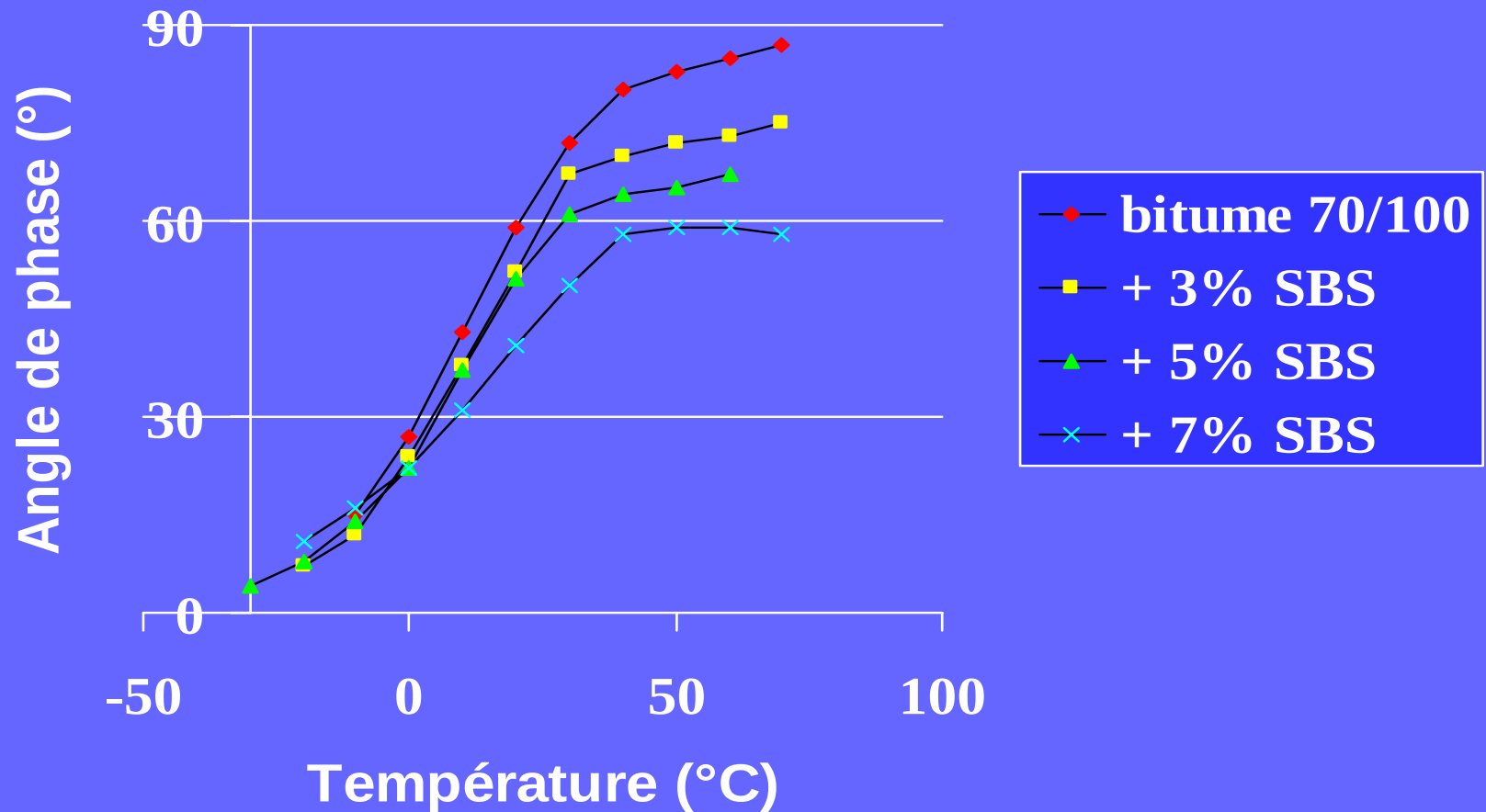
*PmB 4% SBS**₃

Bitume Pur



BITUMES MODIFIÉS ÉLASTOMÈRES

Influence de la teneur en SBS sur l'angle de phase

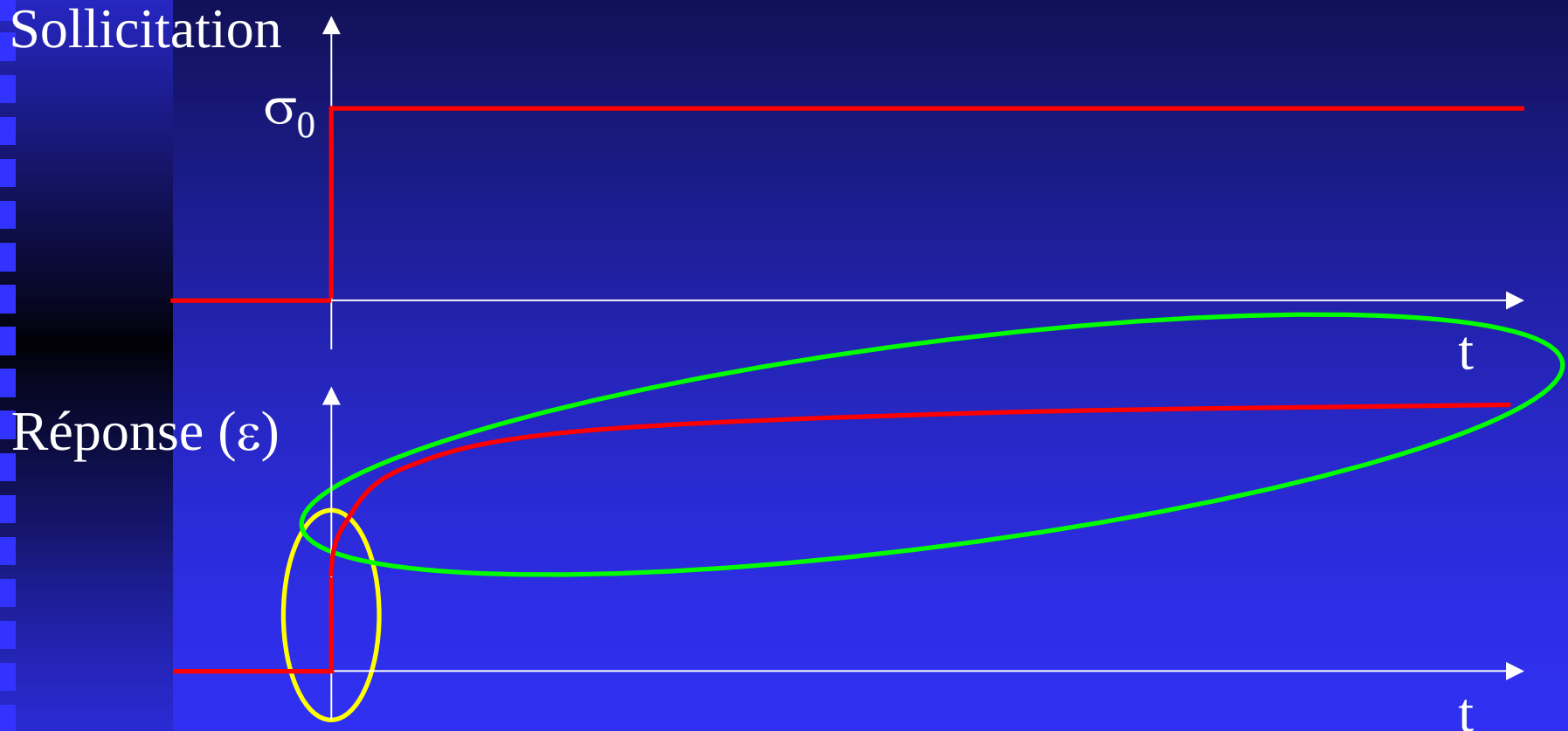


DSR



Essai de fluage

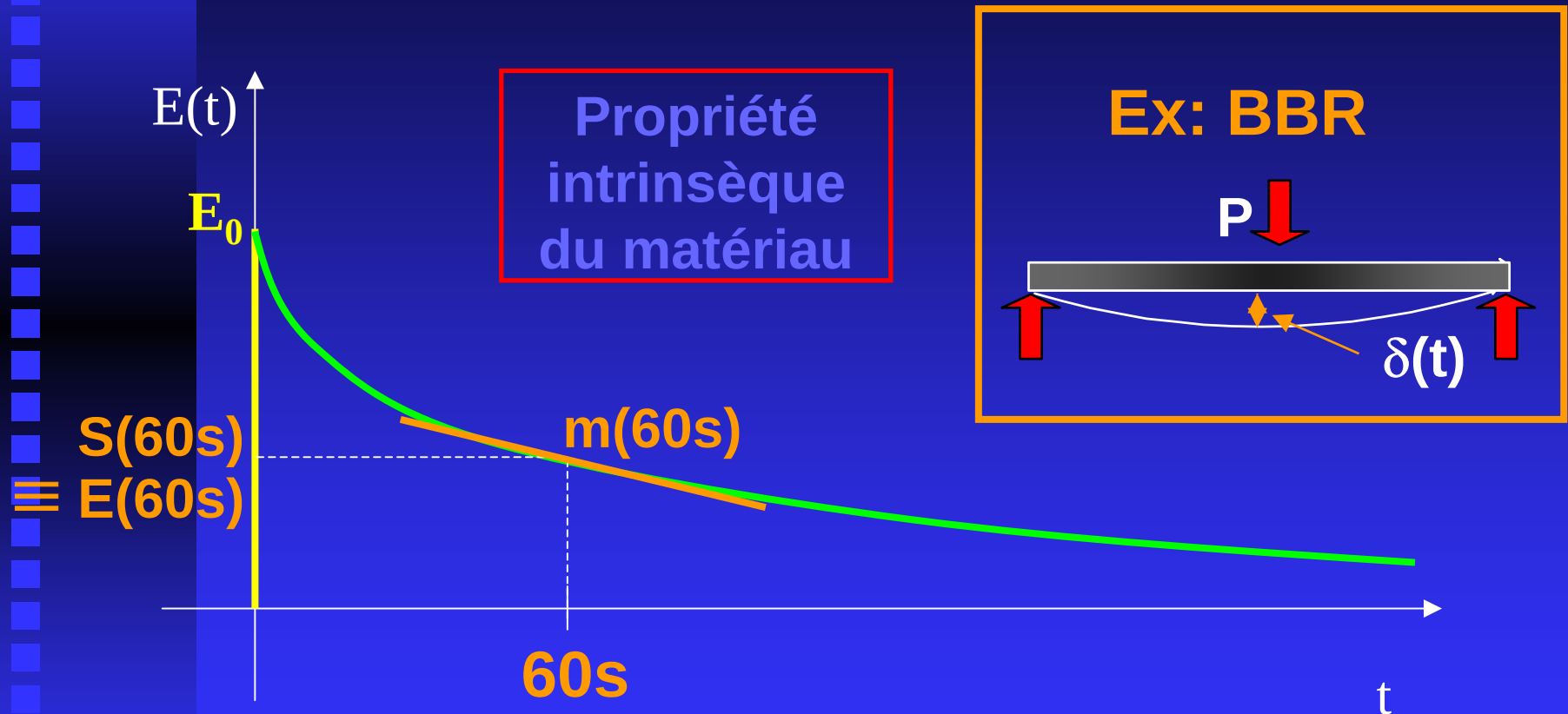
- Réponse d'un matériau viscoélastique:



Réponse instantanée + Réponse retardée

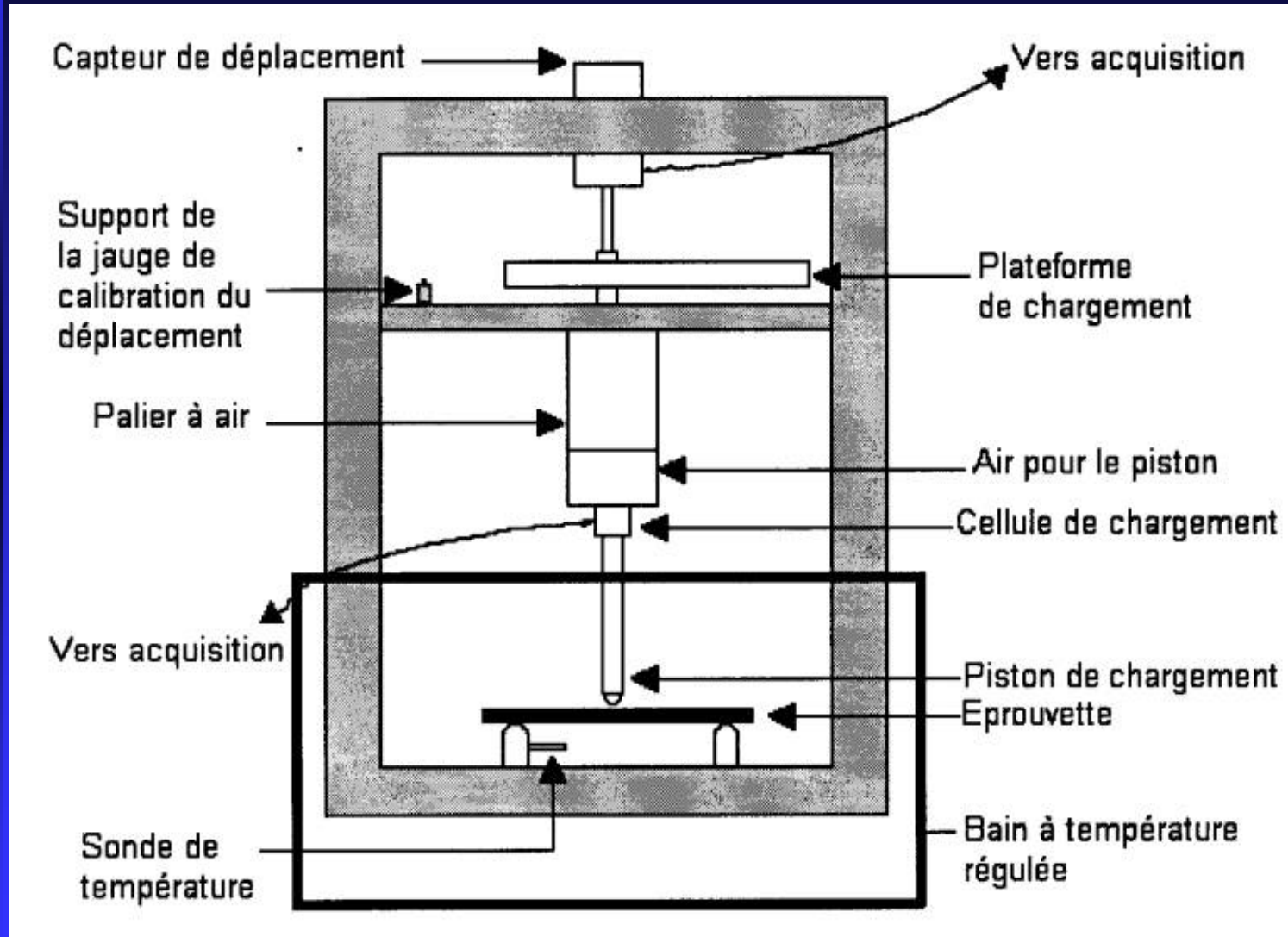
Essai de fluage

- Réponse d'un matériau viscoélastique:



Réponse instantanée + Réponse retardée

Bending Beam Rheometer



Bending Beam Rheometer



Brookfield viscometer



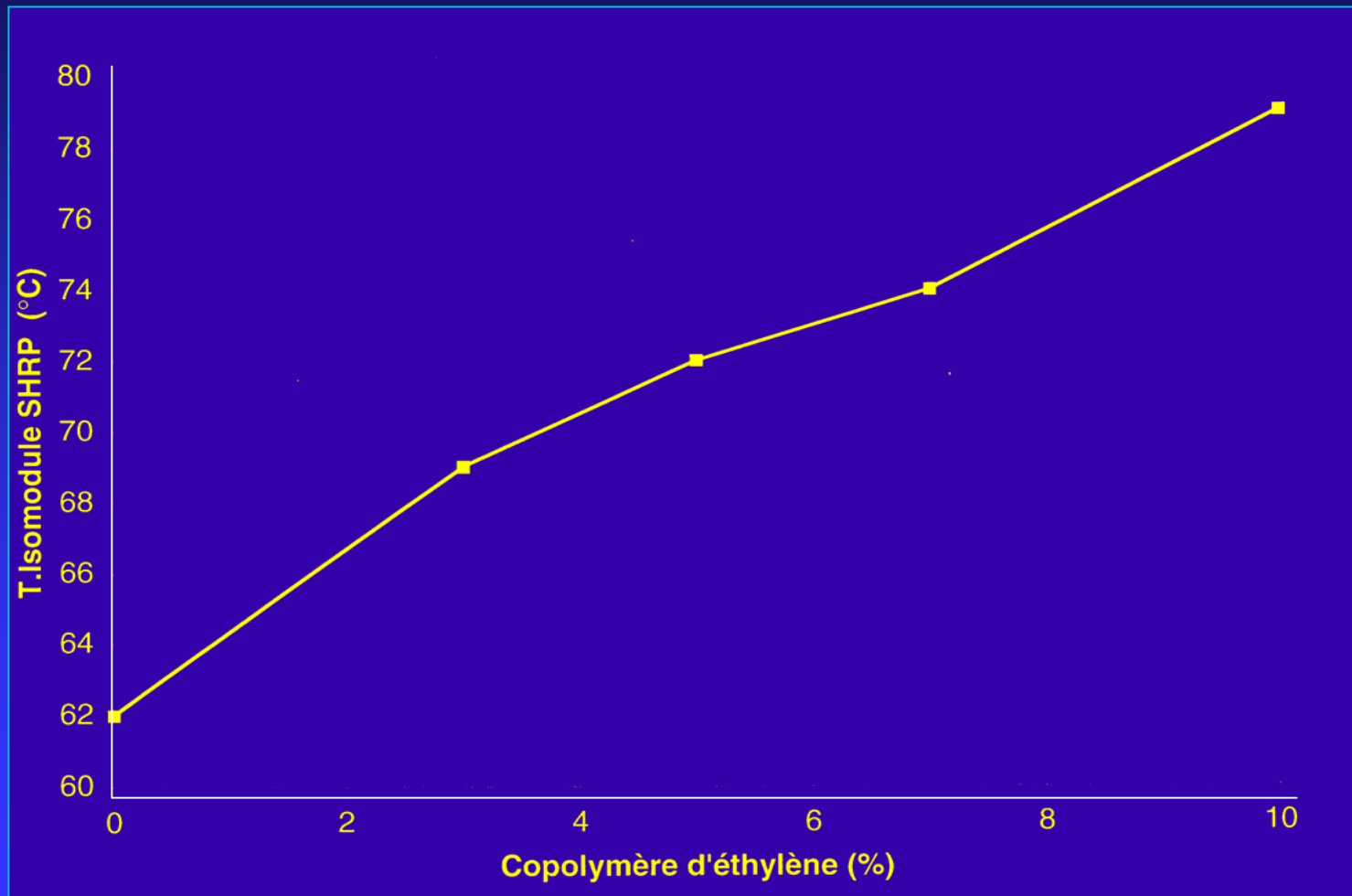
Essai de simulation du Vieillissement long terme PAV



BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

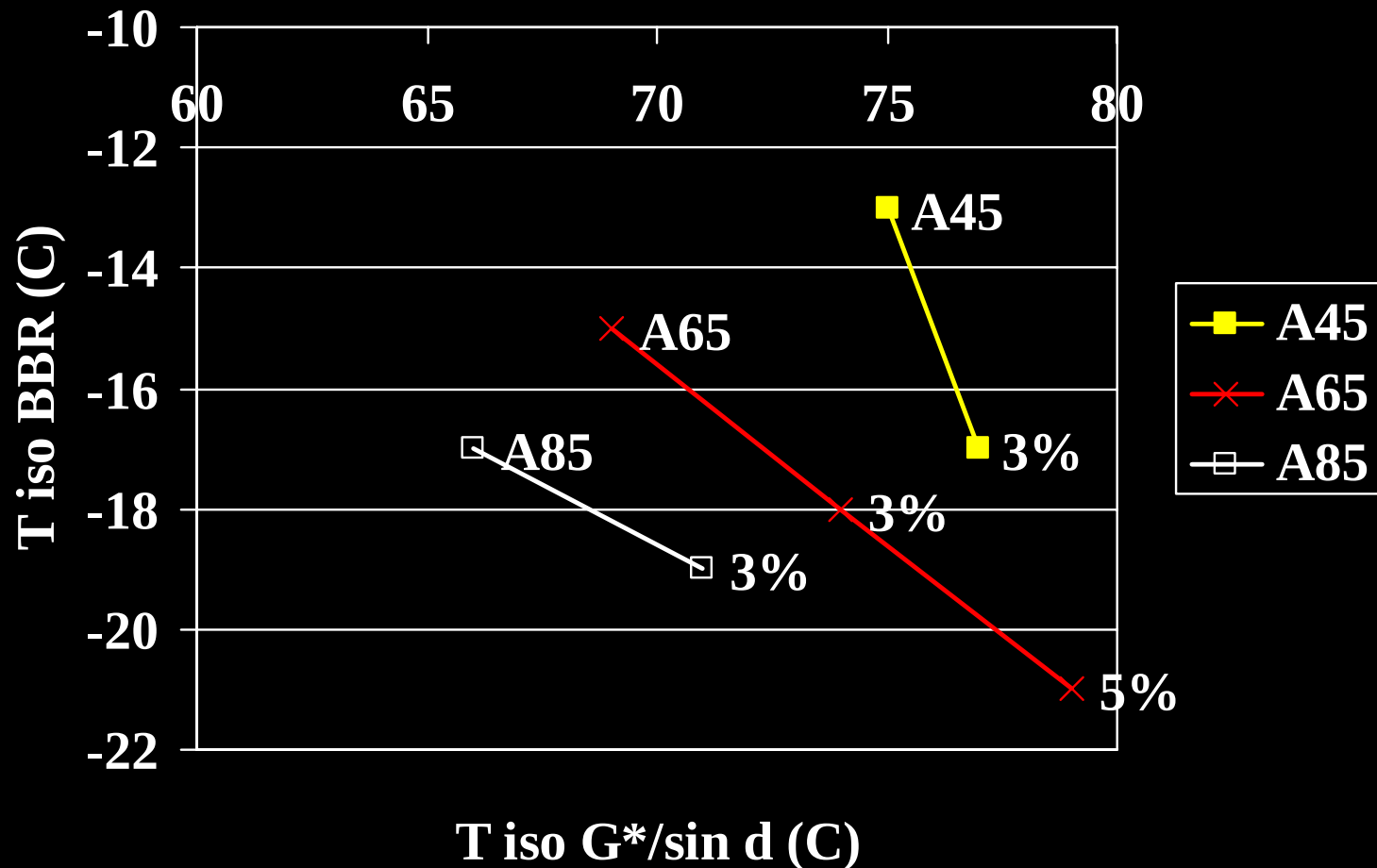
BITUMES EVA :

Température d'iso Rigidité ($G^*/\sin d$) à 1 kPa



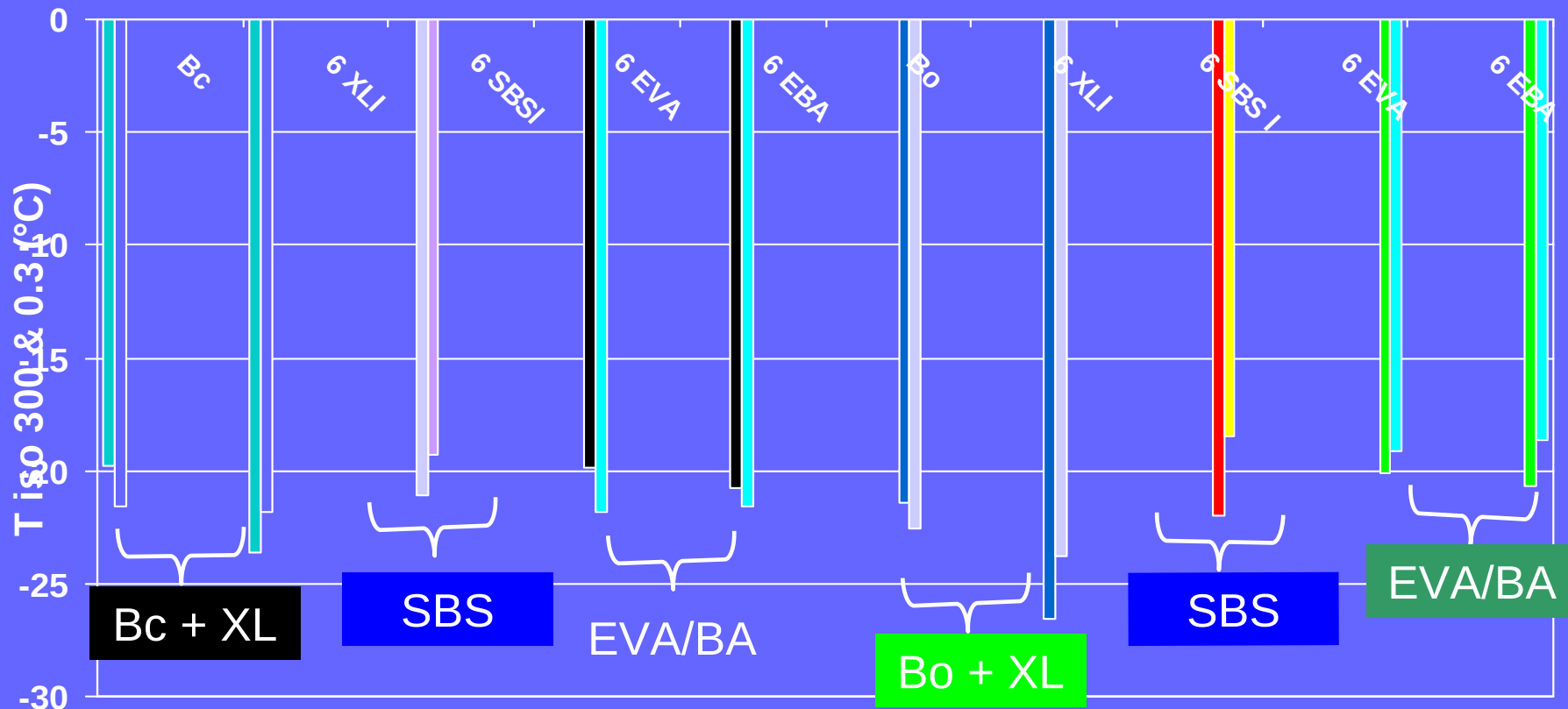
BITUMES MODIFIÉS ÉLASTOMÈRES RÉTICULÉS

Influence de la Classe du Bitume & Teneur en
Polymère sur les critères SHRP



BBR Results (unaged binders)

BBR parameters vs. Polymer modification

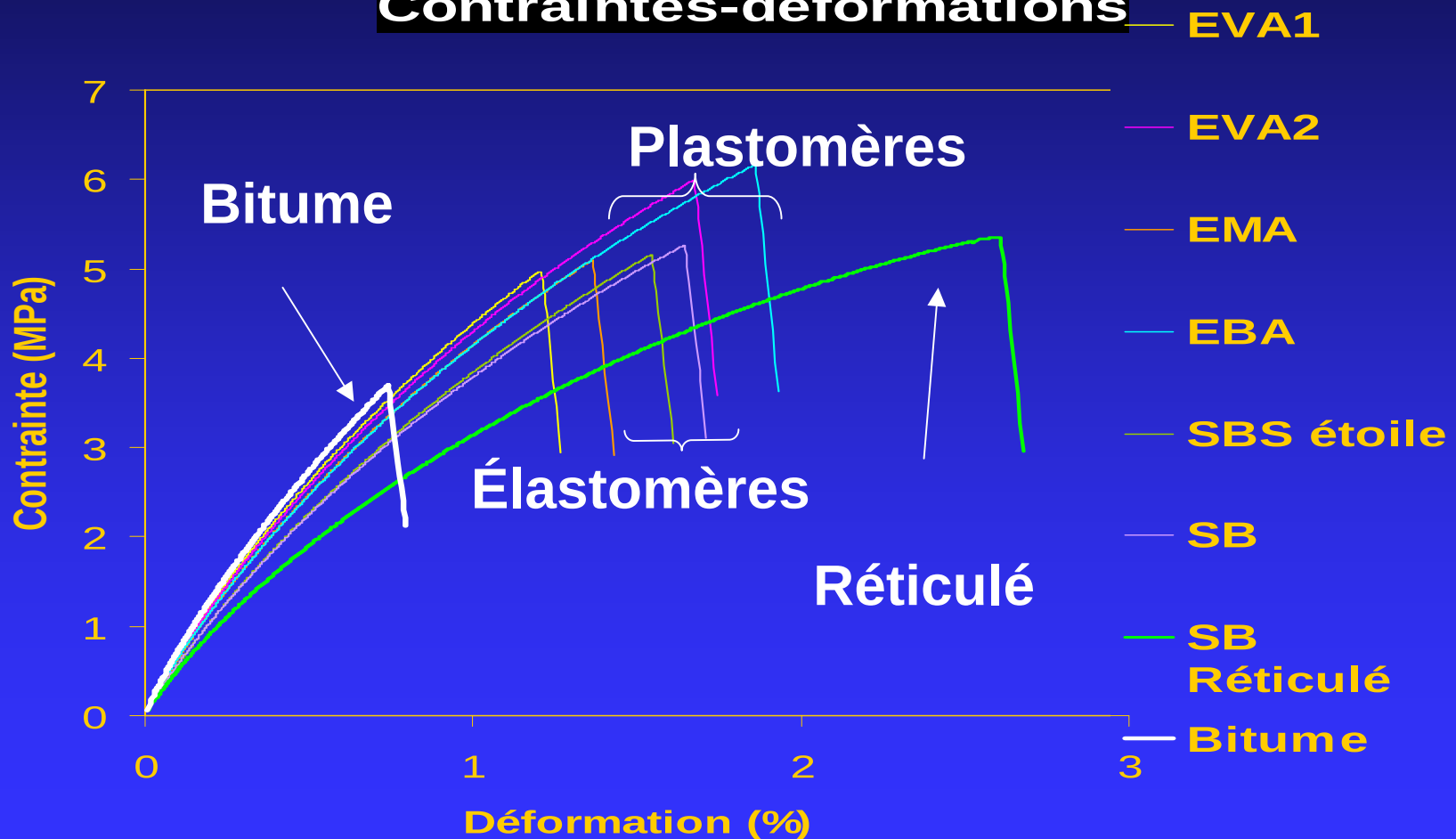


- Impact of polymer modification depends on bitumen & polymer natures
- Positive in case of elastomer modifiers + X linking for both bitumens

BITUMES MODIFIÉS POLYMERES

Traction Directe SHRP (liants neufs)

Contraintes-déformations



Thèmes abordés

■ Contexte

- ◆ Pourquoi modifier les bitumes ?
- ◆ Enjeux économiques
- ◆ Contexte français

■ Polymères pour modifier les Bitumes

■ Production des bitumes polymères

- ◆ Compatibilité bitume - polymère

■ Propriétés des PmB

- ✓ Composition -microstructure – propriétés

■ Conclusions

BITUMES MODIFIÉS POLYMERES

Relations Structure – Propriétés

Histoire thermique & consistance

Élastomère

Plastomère

Rupture

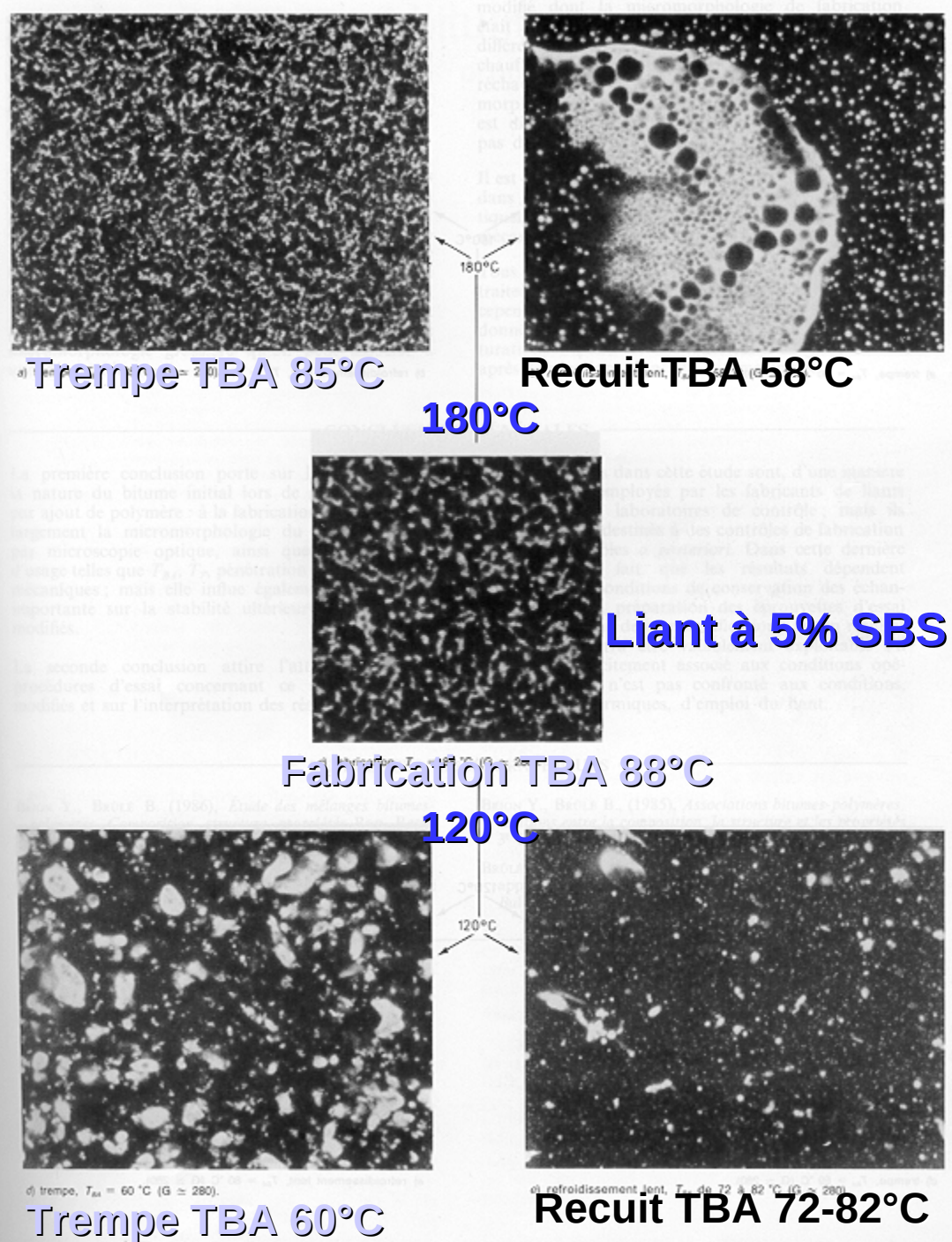
Vieillissement

LIANTS MODIFIÉS POLYMÈRES

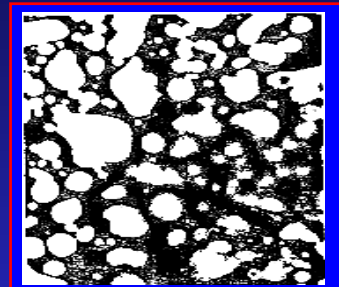
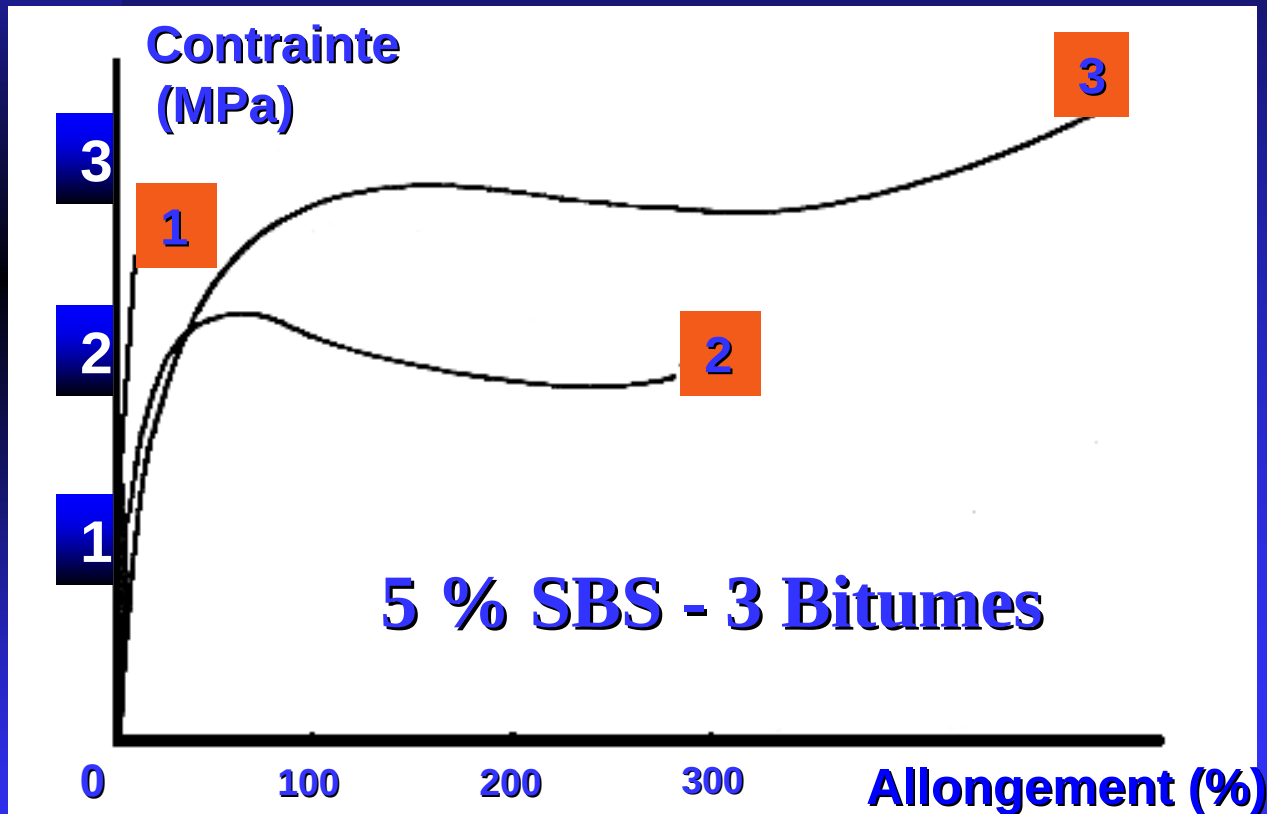
Influence de l'histoire
thermique sur les
propriétés

A. Dony et al. BLPC 168, 7-8/90

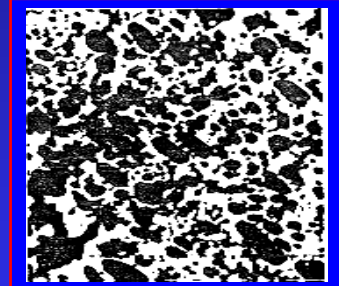
Total/RM/SPE/BTM JPP PmB 15/1



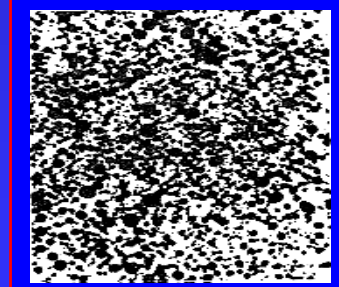
Relations entre microstructure et propriétés élastiques de bitumes - SBS



1



2

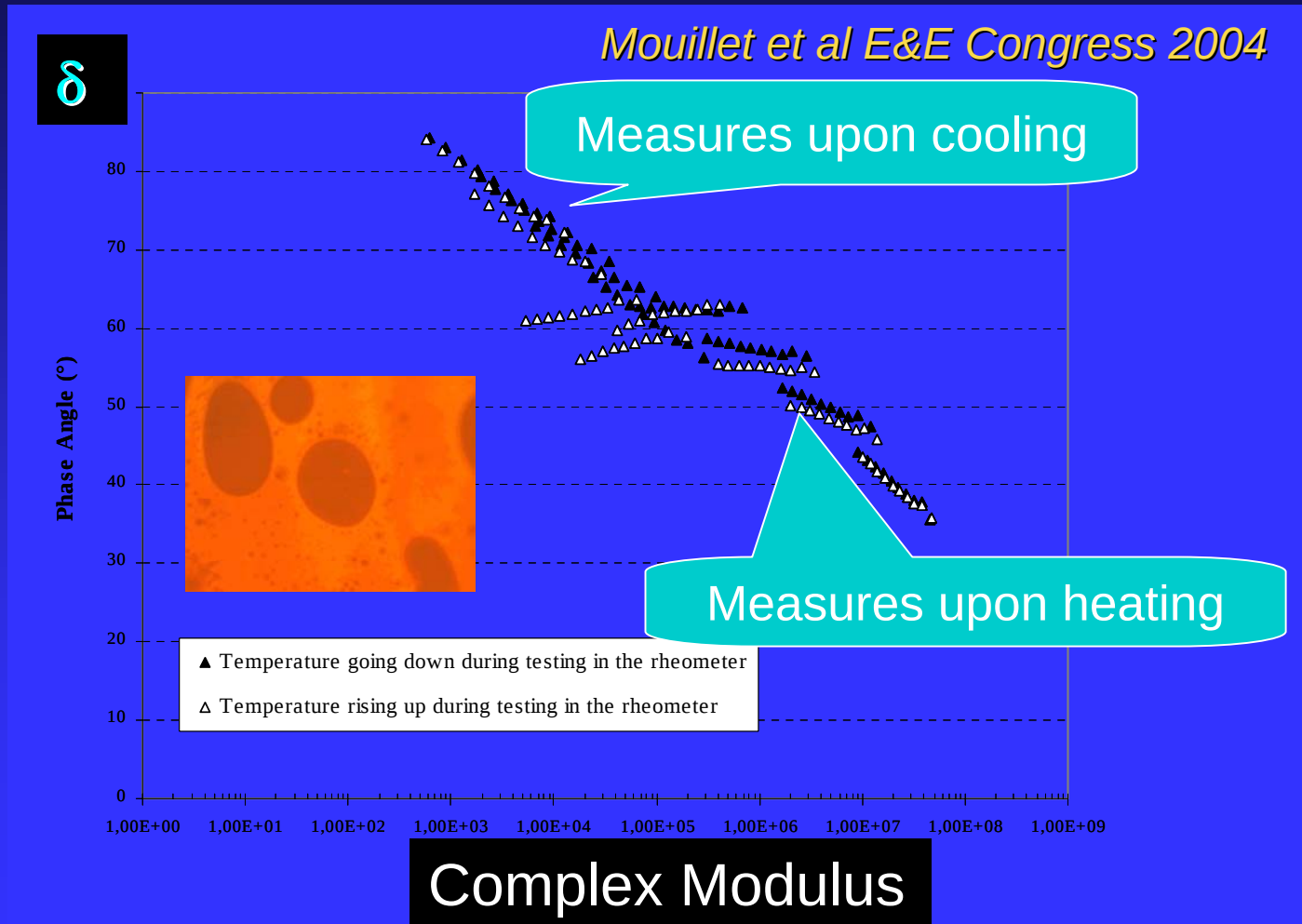


3

d'après A. Dony et al., Bull. Liaison Labo. P et Ch., 1990

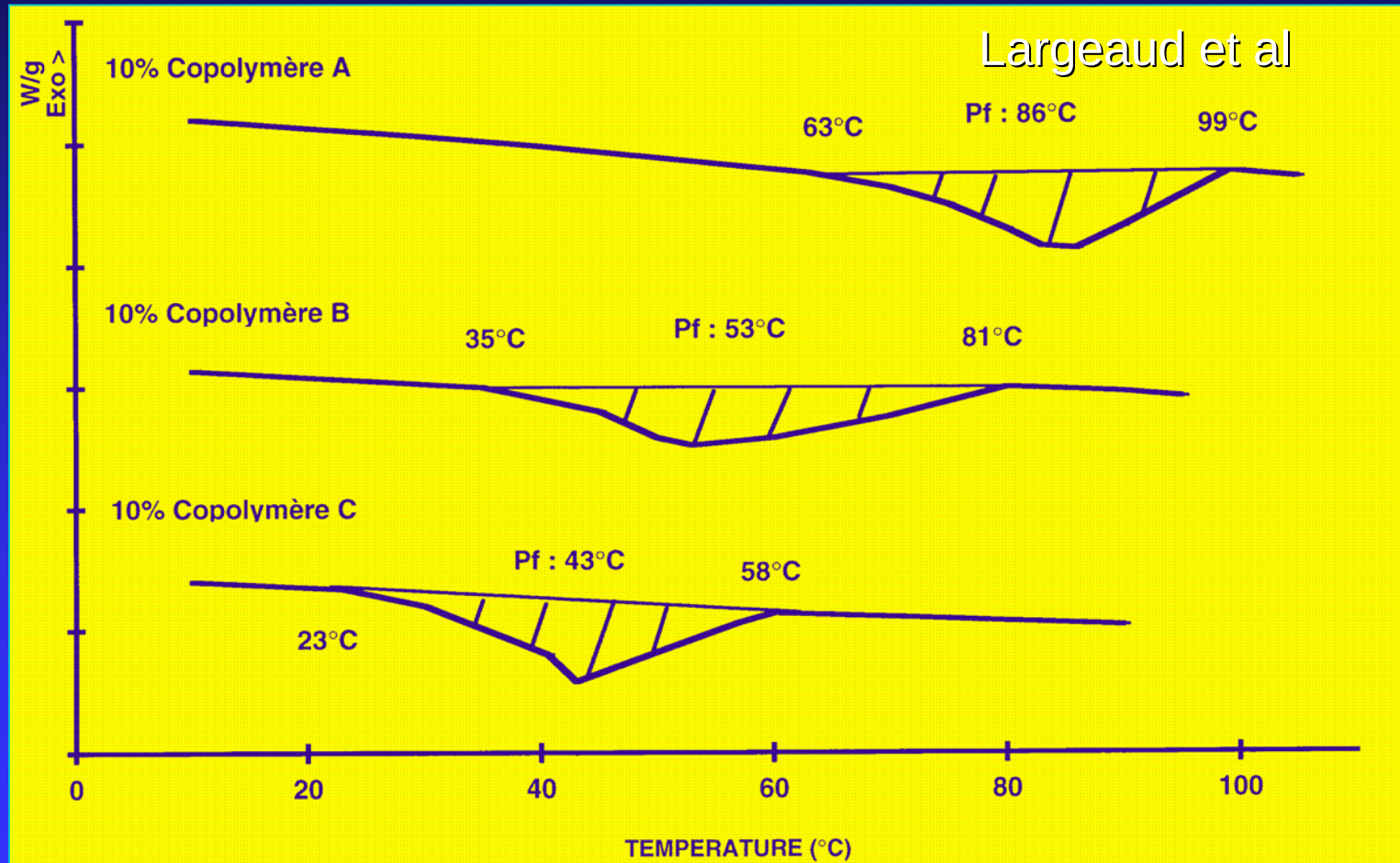
PLASTOMER MODIFIED BINDERS

Thermal History dependency



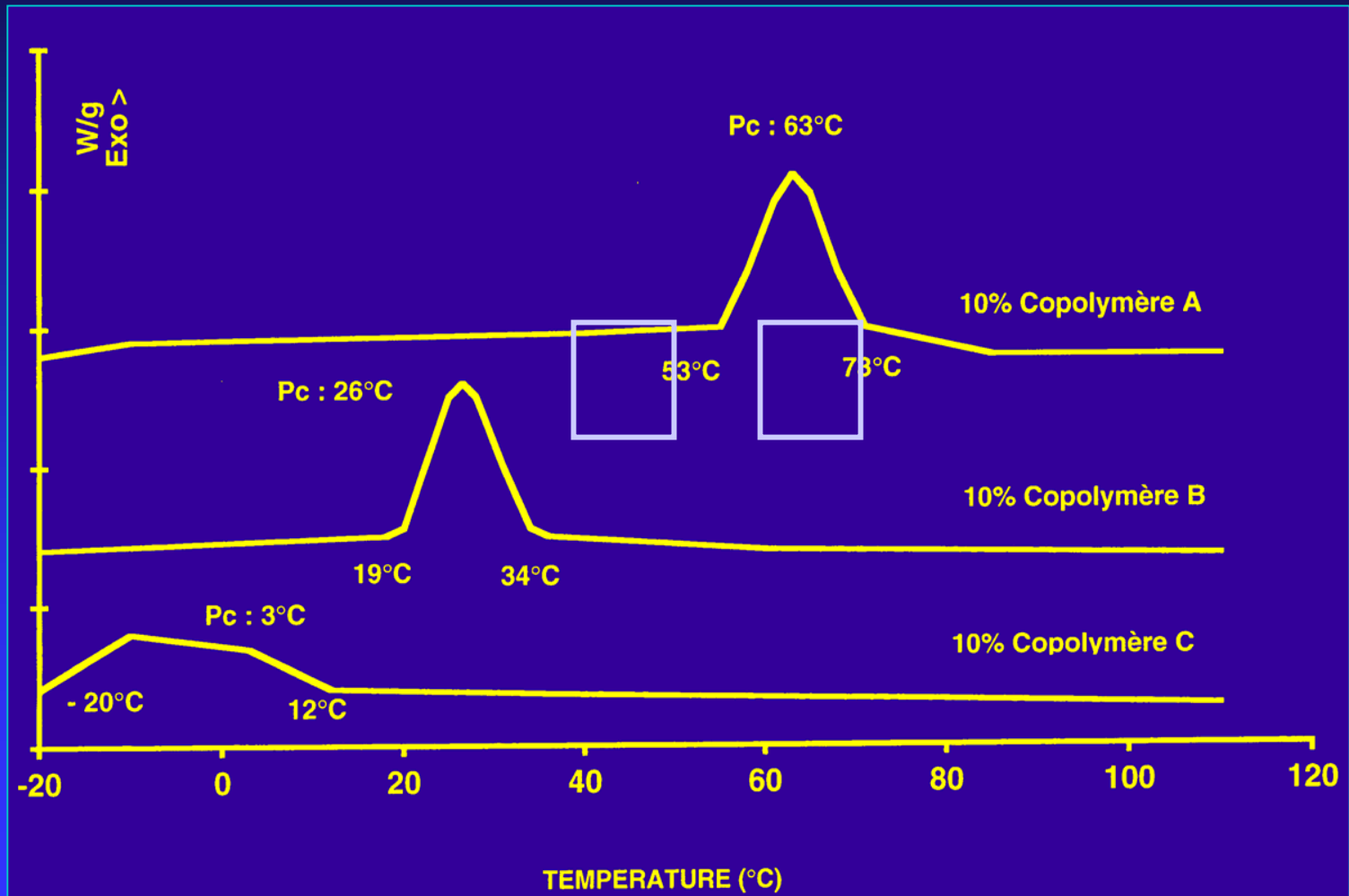
BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

Influence de l'Histoire Thermique sur Cristallinité et Domaines de Fusion

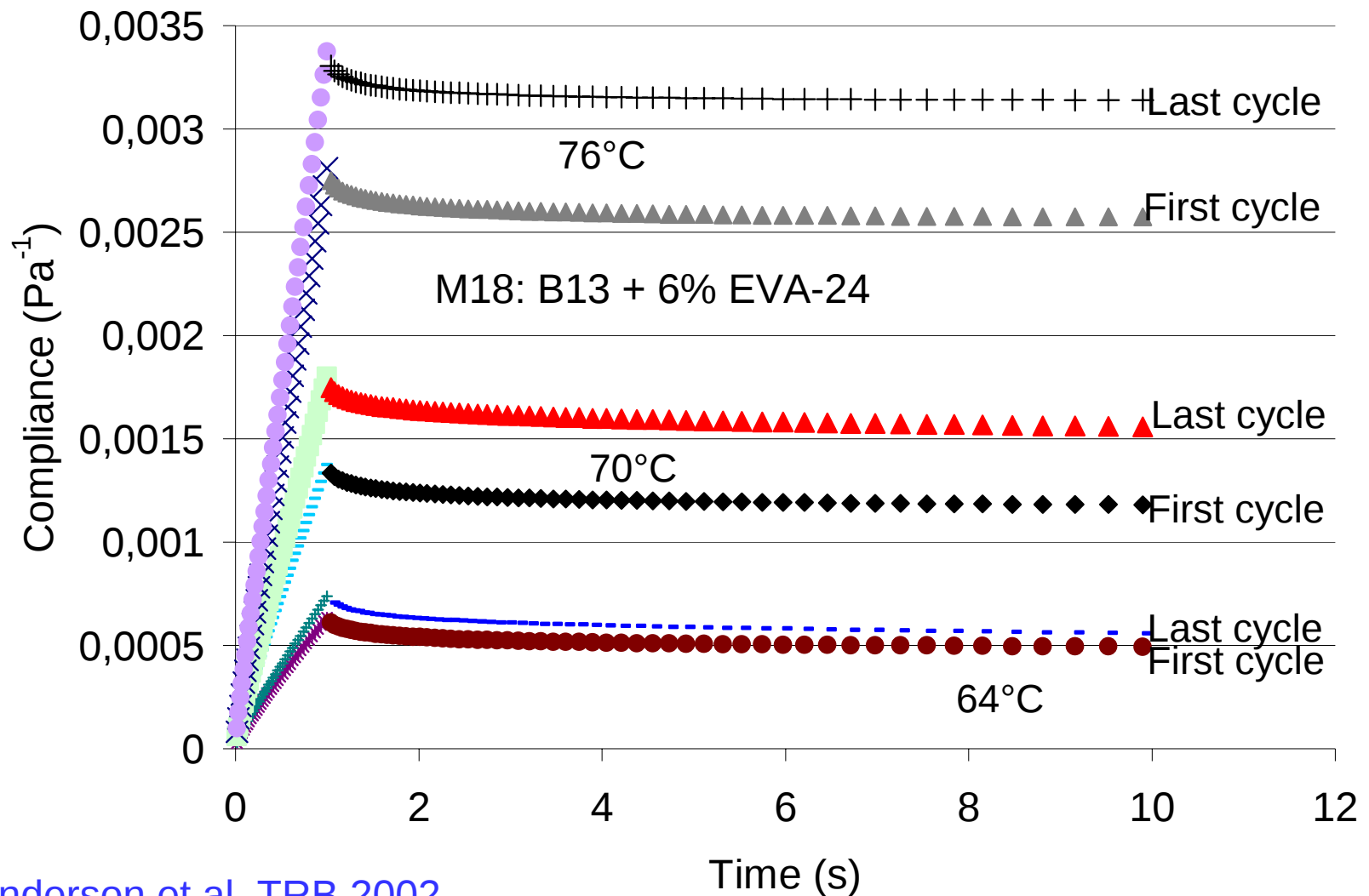


BITUMES MODIFIÉS PLASTOMERES

Influence de l'Histoire Thermique sur Cristallinité et Domaines de Cristallisation



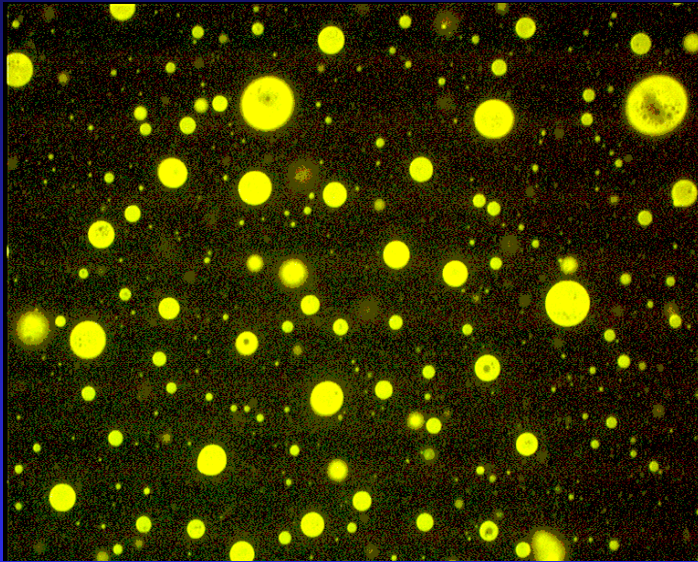
Repeated Creep Recovery for Plastomer modified Bitumens



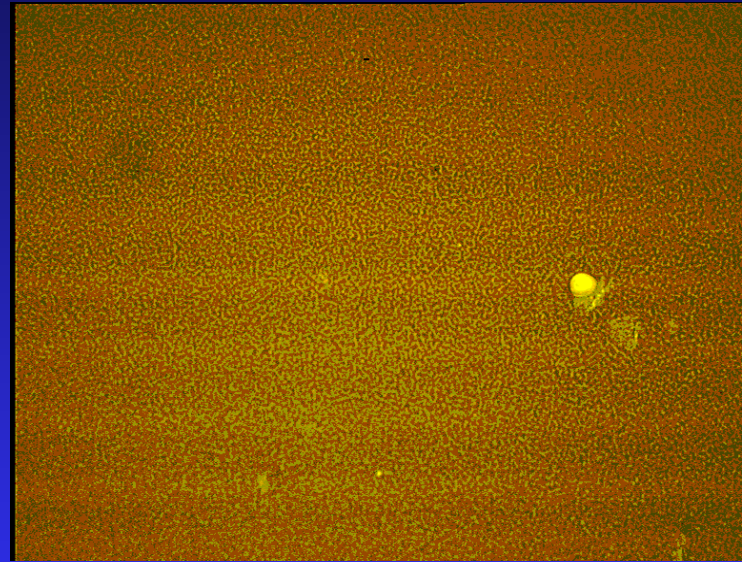
Anderson et al, TRB 2002

BITUMES MODIFIÉS ÉLASTOMÈRES

Microstructure en fonction de la réticulation chimique



Mélange physique
à 5% SB



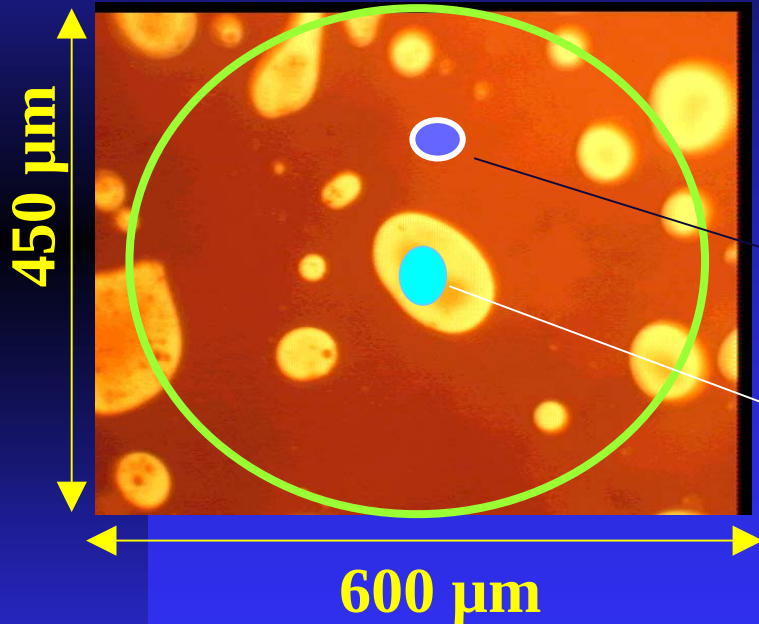
Mélange à 5% SB
après réticulation

Microscopie de fluorescence

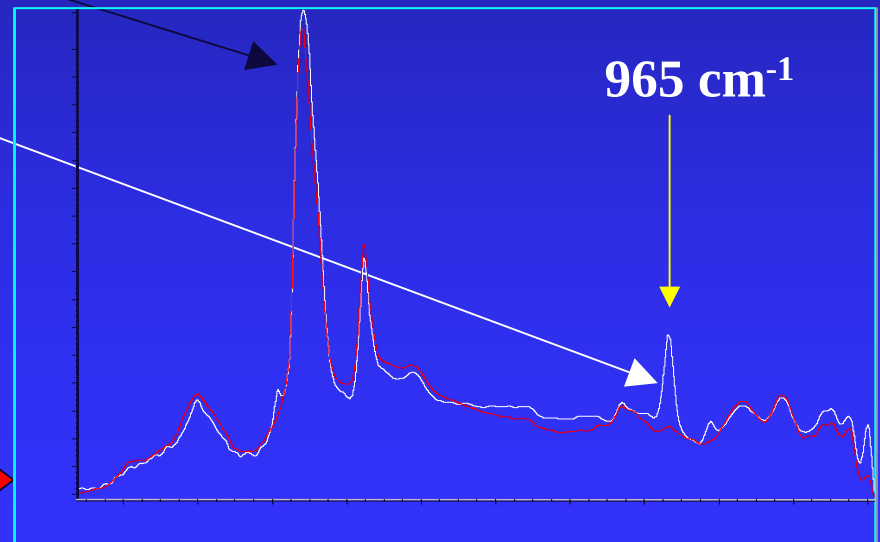
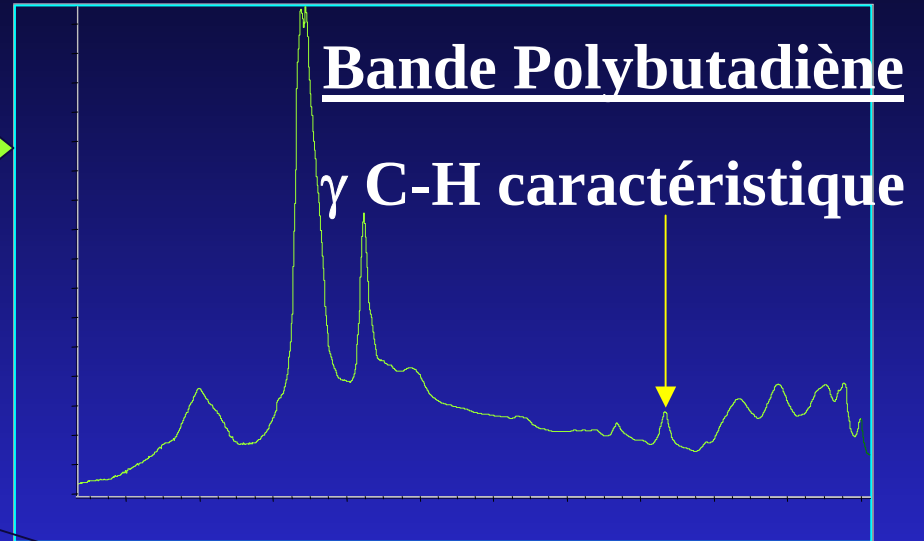
50 microns

MICROSCOPIE IRFT

Spectroscopie IR
= Analyse Globale

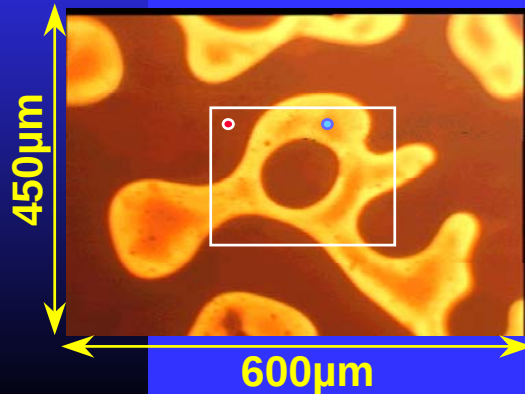


Microscopie IR
= Analyse Ponctuelle

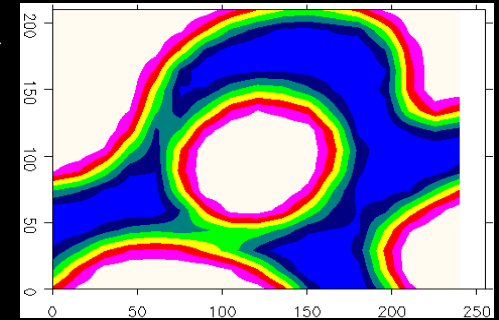
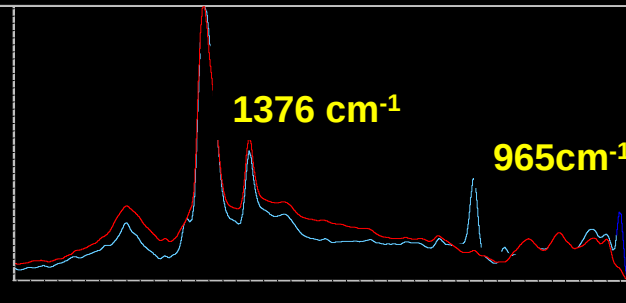


MICROSCOPIE FTIR DE LIANTS MODIFIES

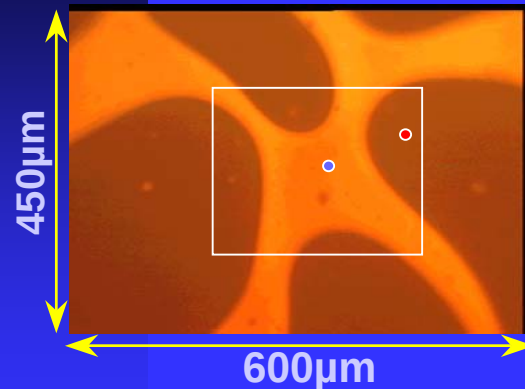
Bitume SBS



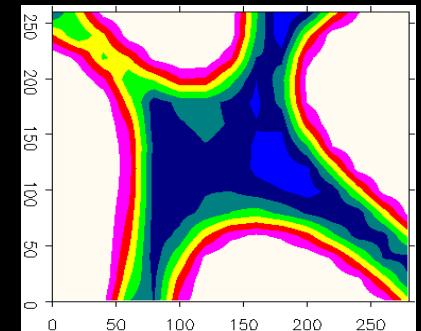
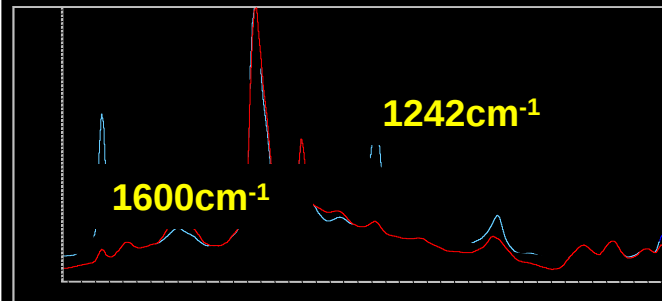
γCH bande SBS à 965cm^{-1}
 δCH_3 bande bitume à 1376cm^{-1}



Bitume EVA



$\nu\text{C-O}$ bande EVA à 1242cm^{-1}
 δCH_3 bande bitume à 1376cm^{-1}

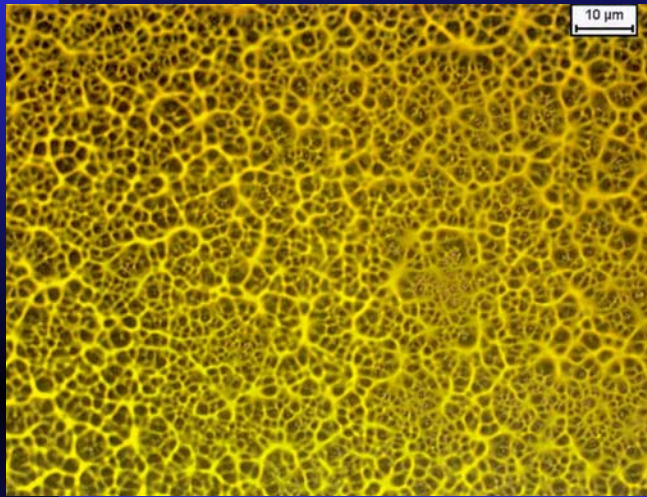


Mouillet et al, BLPC 2000

Total/RM/SPE/BTM JPP PmB 15/11/2005

Bitumes modifiés élastomères réticulés

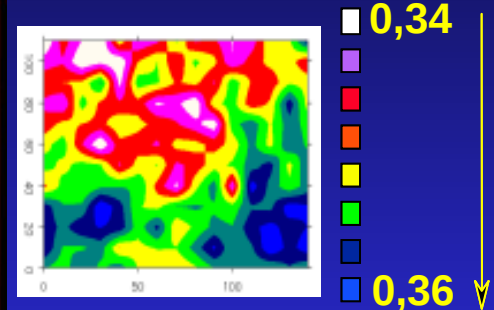
Fluorescence UV



Microstructure d'un
PmB réticulé
(**Styrelf®**)

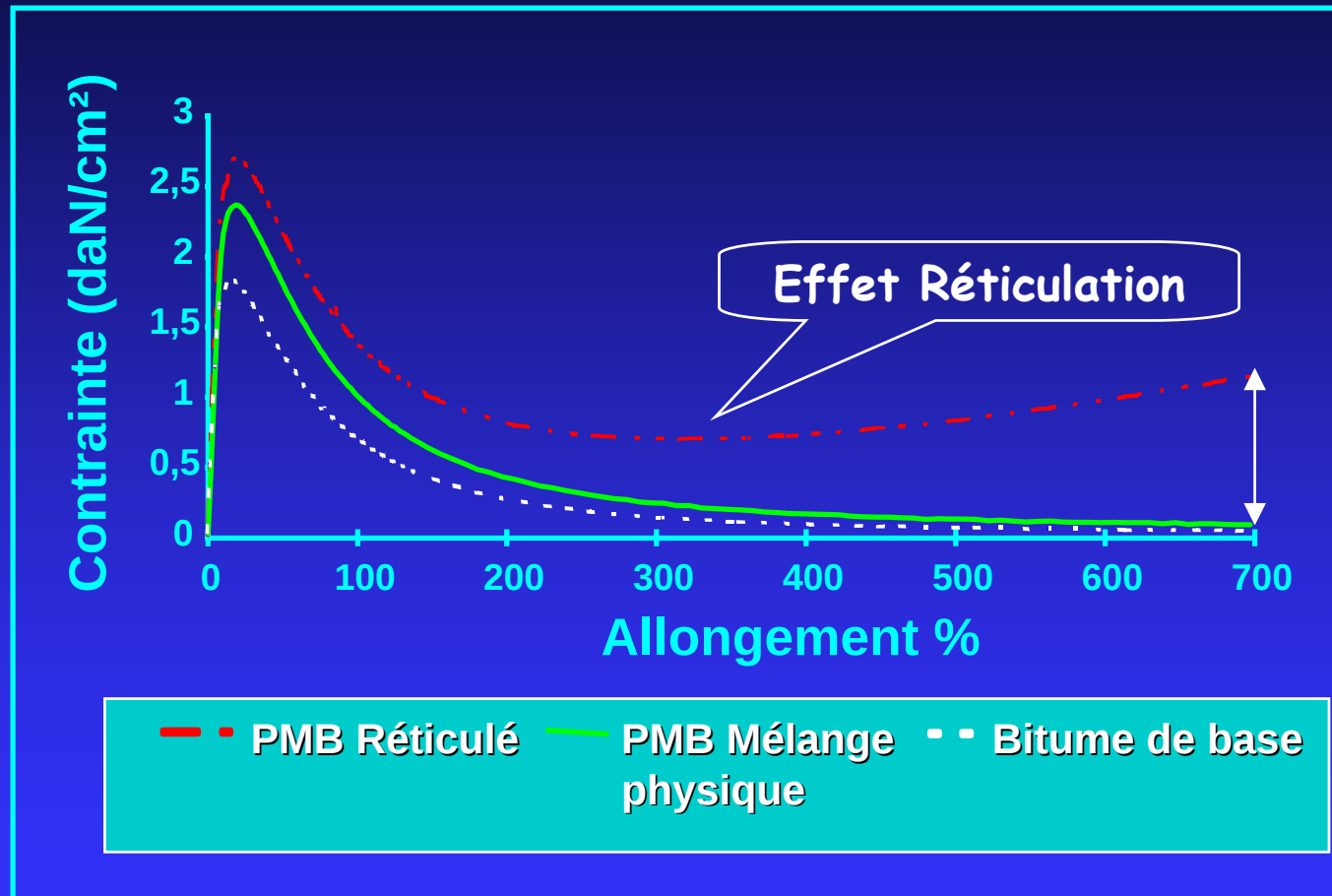
Réseau 3 D
(lavage N-hexane)

Microscopie FTIR



Dispersion Fine du polymère
réticulé in situ

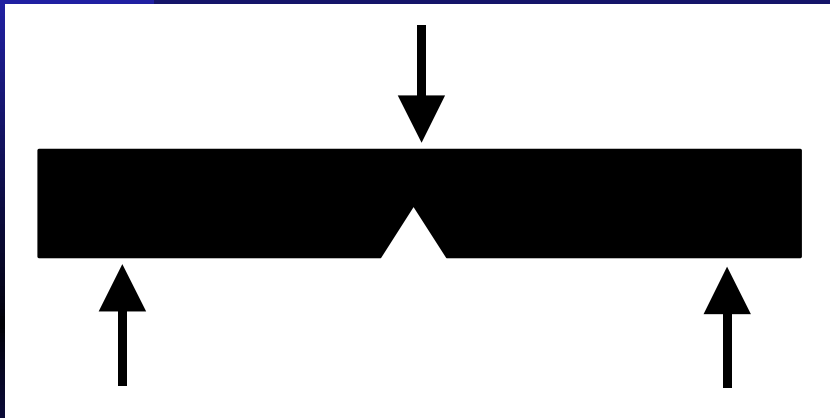
« Elastoméricité » des liants élastomères



Traction directe à 20°C, 500 mm/ min

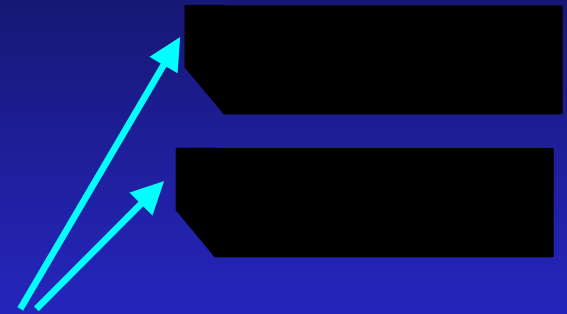
Low temperature properties

The Mode-I Fracture Test



Environmental chamber at -20°C

Test
Speed = 0.6
mm.min⁻¹
T = -20°C



Cutting of the rupture faces for
CSEM or ESEM observations

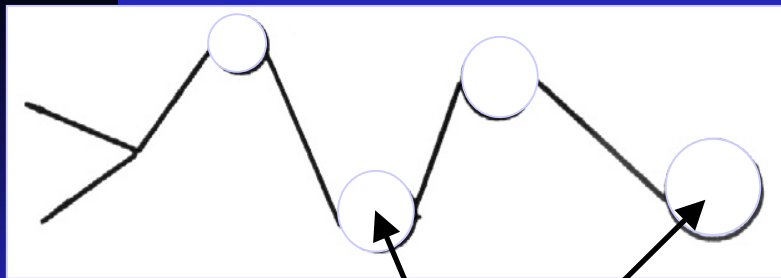
$$K_{IC} = \text{failure load} \times f(\text{span, crack length, sample dimensions})$$

After Lapalu et al, Eurobitume 2000

Main fracture mechanisms

Crack deflection

Crack deviate from one particle to the next
Particles are pulled-out



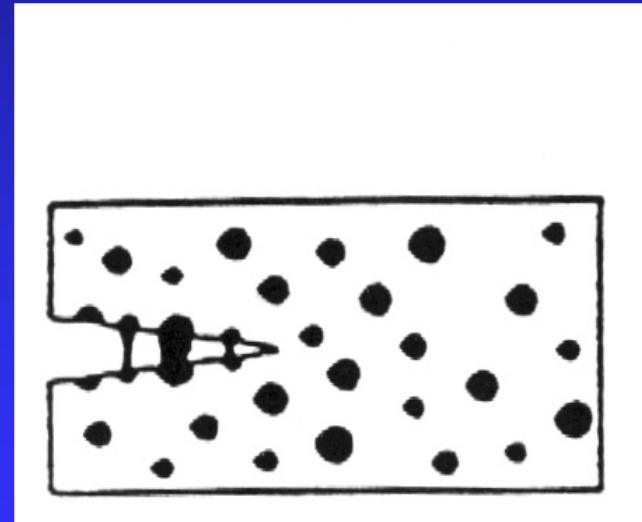
Polymer-rich nodules

After Lapalu et al, Eurobitume 2000

Crack front bridging

Crack propagate through polymer-rich nodules which are stretched

The interfacial adhesion between the phases is high



Fracture mechanisms

Bitumen ($K_{IC} = 48 \text{ kPa.m}^{1/2}$)



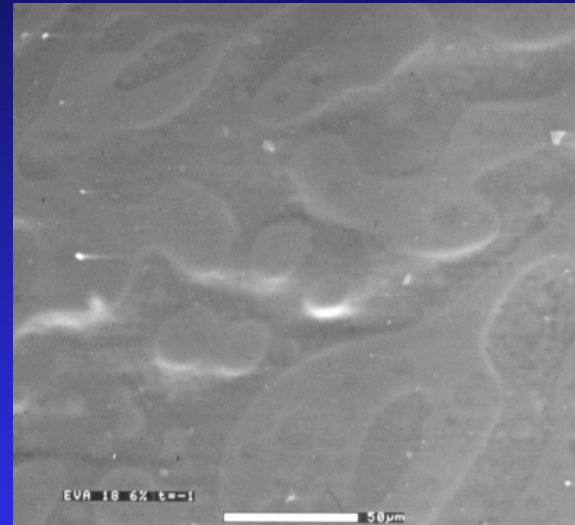
No topographic contrast

Brittle rupture $\Rightarrow$ low K_{IC}

After Lapalu et al, Eurobitume 2000

6% EVA-28 blend ($K_{IC} = 74 \text{ kPa.m}^{1/2}$)

ESEM observation at -5°C



50 μm

Polymer glassy at the testing temperature

Polymer-rich particles pulled-out without deformation

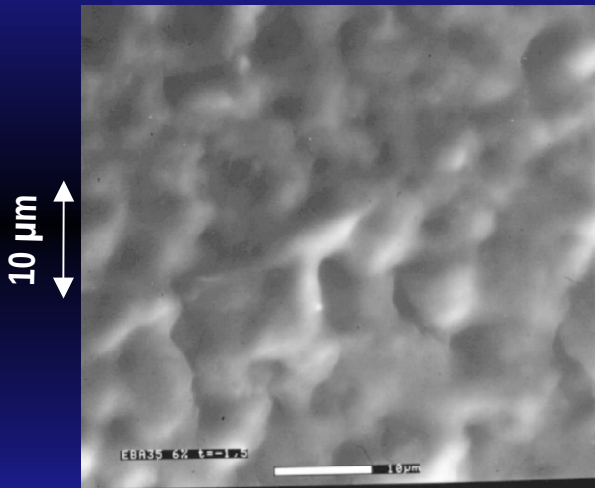
Fracture mechanism governed by the (poor) adhesion between phases $\Rightarrow$ low K_{IC}

Fracture mechanisms

6% EBA-35 blend

($K_{IC} = 126 \text{ kPa.m}^{1/2}$)

ESEM observation at -5°C



EBA in the rubbery state at -20°C

Finer co-continuous structure of the blend favours high value K_{IC}

⇒ high K_{IC}

After Lapalu et al, Eurobitume 2000

Total/RM/SPE/BTM JPP PmB 15/11/2005

4% SBS₁ blend

($K_{IC} = 85 \text{ kPa.m}^{1/2}$)

ESEM observation at -5°C



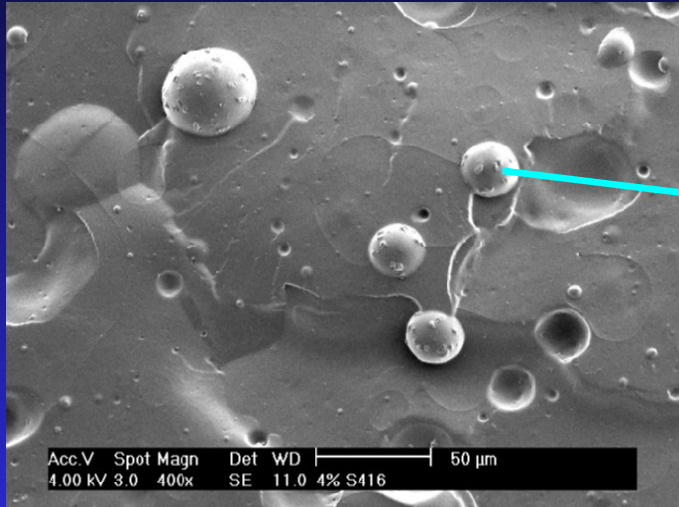
Polymer-rich phase is stretched (crack-bridging)

Good adhesion between phases

⇒ high K_{IC}

FRACTURE MECHANISMS

*Physical blend 4% SBS^*_2 ($K_{IC} = 107 \text{ kPa.m}^{1/2}$)*



Particle pull-out (crack deflection) with
Plastic Deformation of Polymer Nodules

$\Rightarrow$ *High K_{IC} 4% SB Crosslinked binder*
($K_{IC} = 113 \text{ kPa.m}^{1/2}$)

After Lapalu et al, Eurobitume 2000



Polymer-modified Bitumens aging

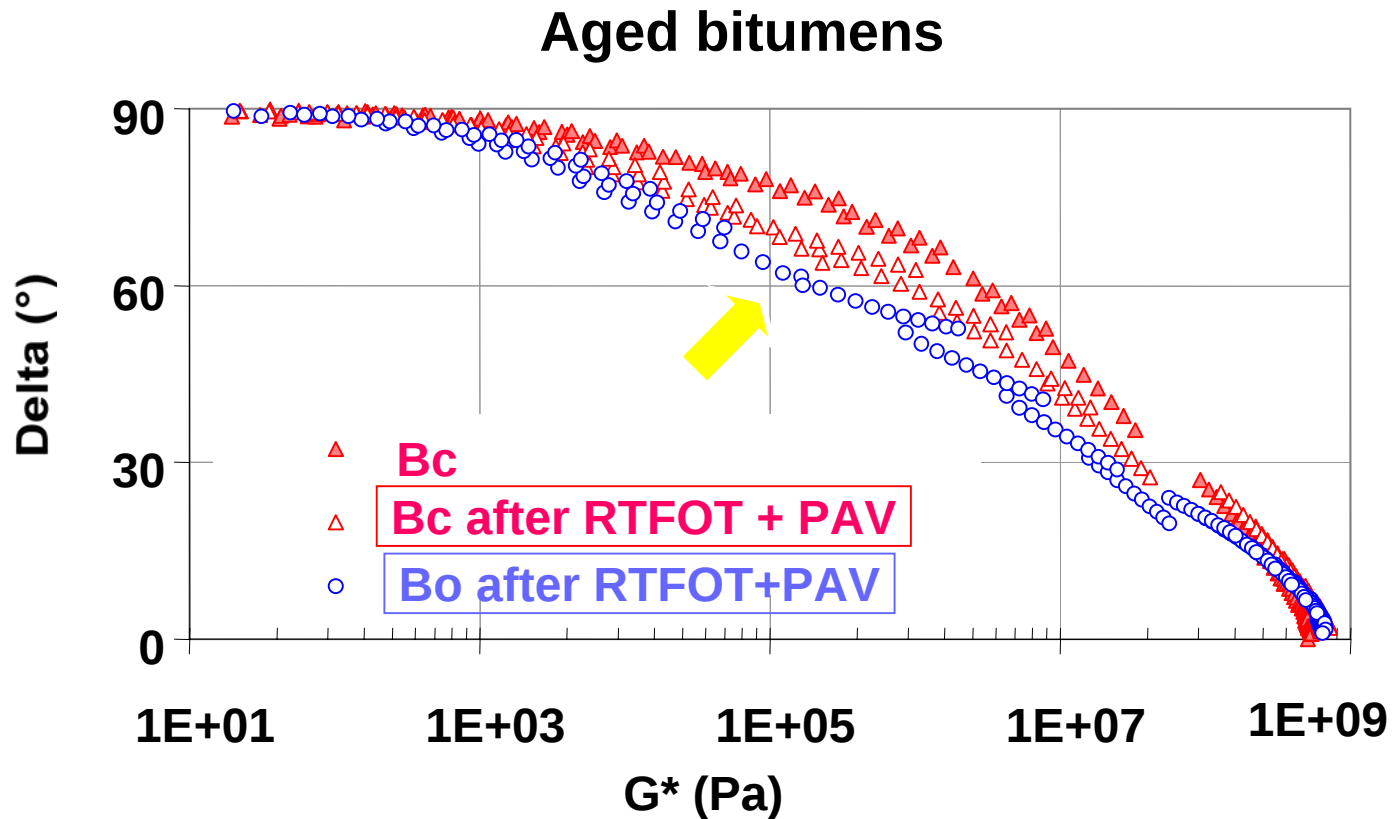
After V. Mouillet, P. Dumas, F. Durrieu &
L. Lapalu, J-P. Planche,

Eurobitume Eurasphalt Congress
& Rilem Limoges
May 2004

Collaboration between TOTAL and the LCPC



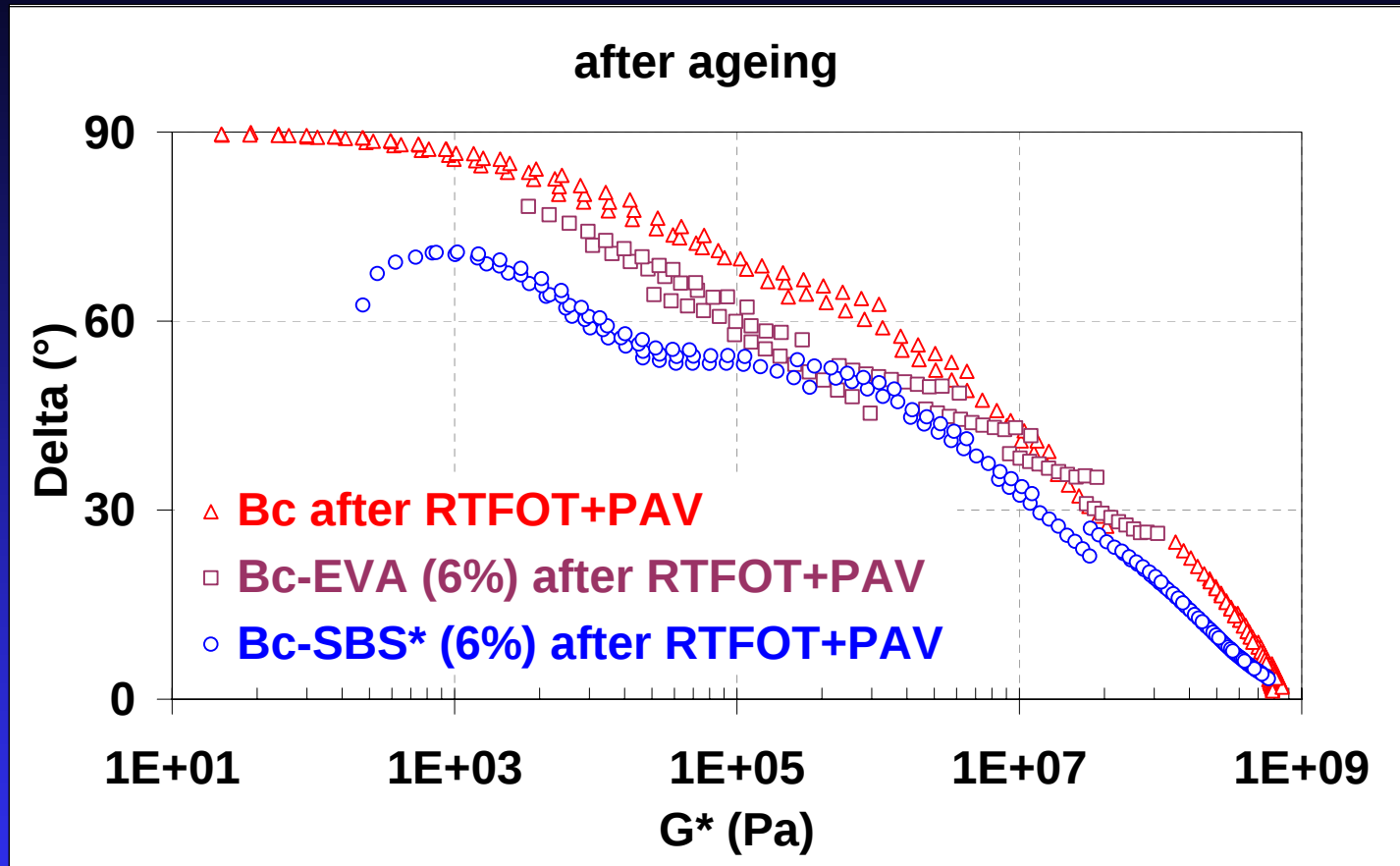
Plain bitumens



Formation and association of polar molecules during ageing

- ⇒ More « elastic » behavior of the bitumen
- ⇒ Oxidation effect more pronounced for B_o

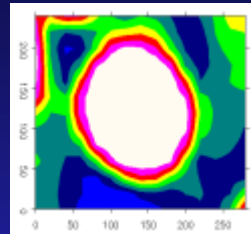
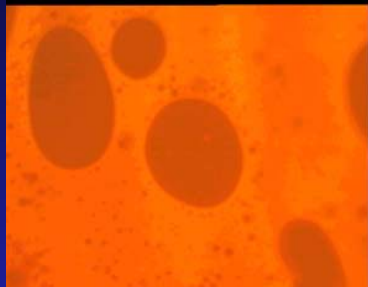
Effect of polymer nature : EVA vs. SBS



- Before ageing, the reinforcement imparted by SBS is a little bit more pronounced than EVA
- After ageing, EVA is not oxidized but its compatibility with the oxidised bitumen matrix decreases, compared to SBS which keeps its reinforcement properties

EVA mB microstructure evolution after Durrieu et al

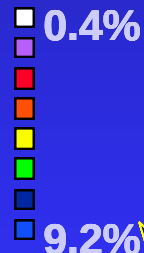
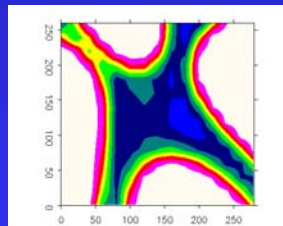
+ 6%
EVA



Before ageing

- ➔ Phase inversion @ 6% EVA
- ➔ EVA swollen by slightly condensed aromatics substituted by aliphatics

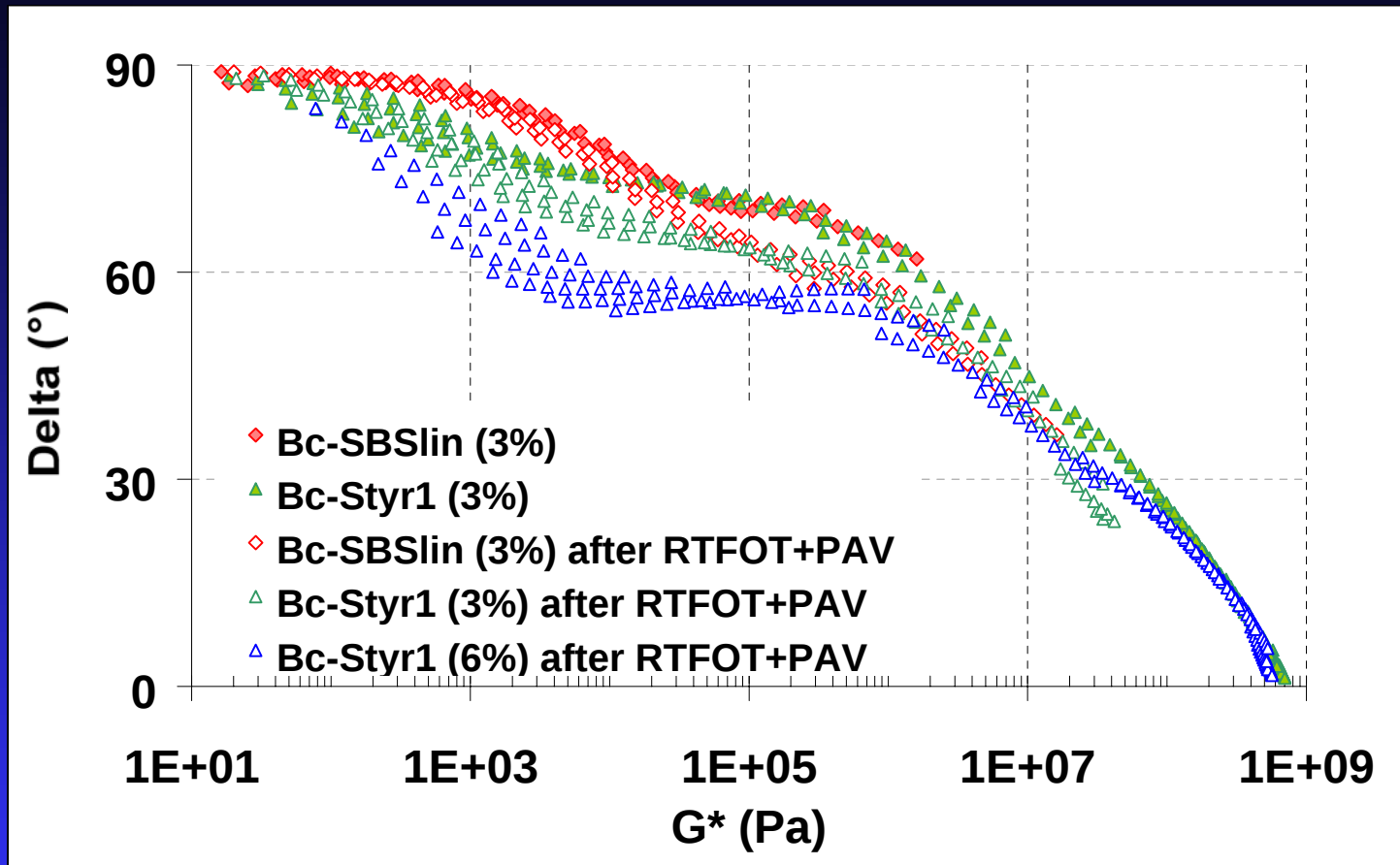
+ 6%
EVA



After RTFOT+PAV ageing

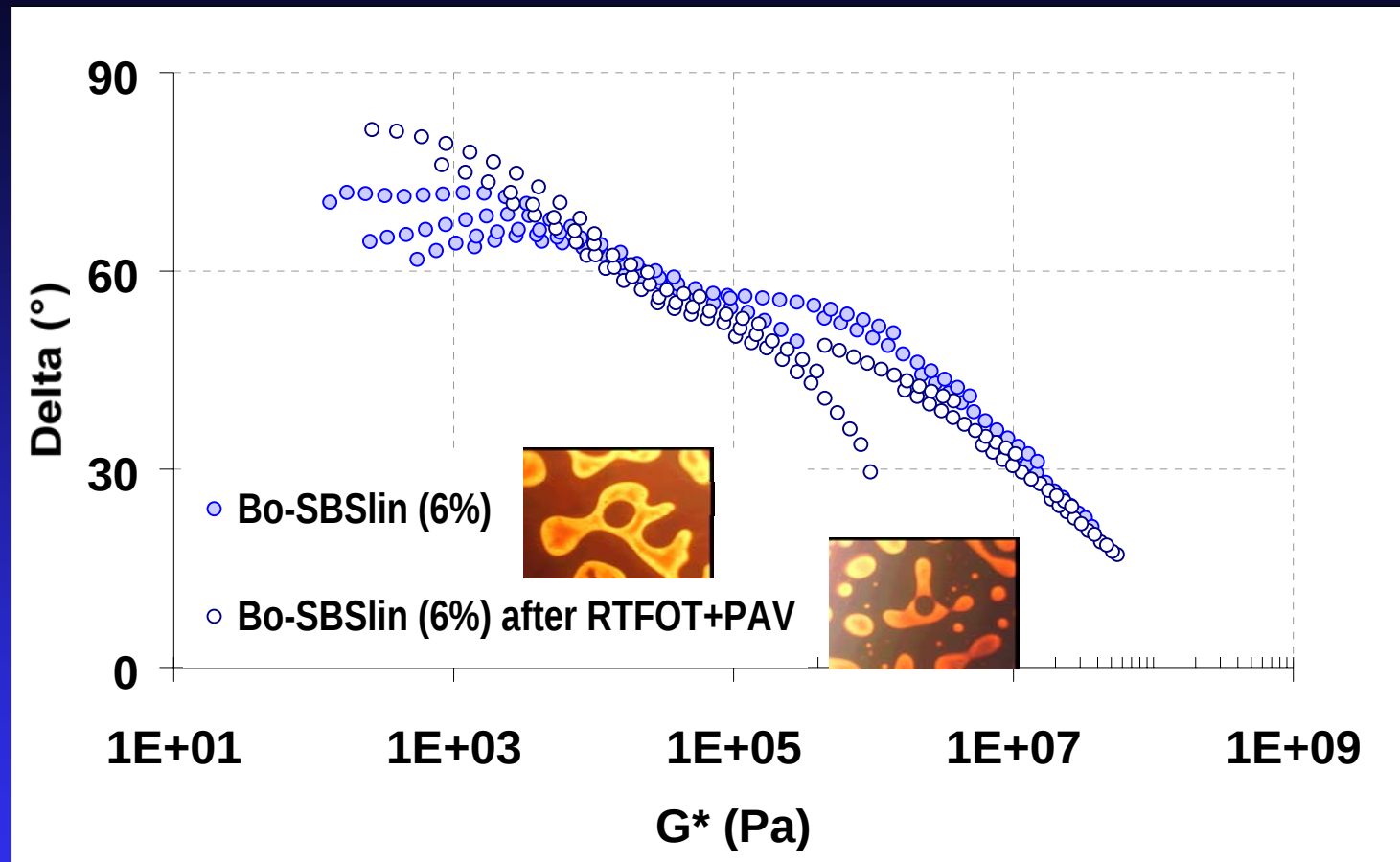
- ➔ Increase in EVA content in the nodules
 - ➔ Stability of aromatics, but decrease in aliphatics and condensed
- ➔ migration of the fraction involved in EVA swelling to the surrounding matrix

Effect of a crosslinking reaction



- Improvement of the rheological properties of the binder imparted by the crosslinking reaction on unaged binder...
...and after ageing
- In case of crosslinked PmB's, the polymer and the matrix remain compatible after ageing → elasticity on a large domain of temperature

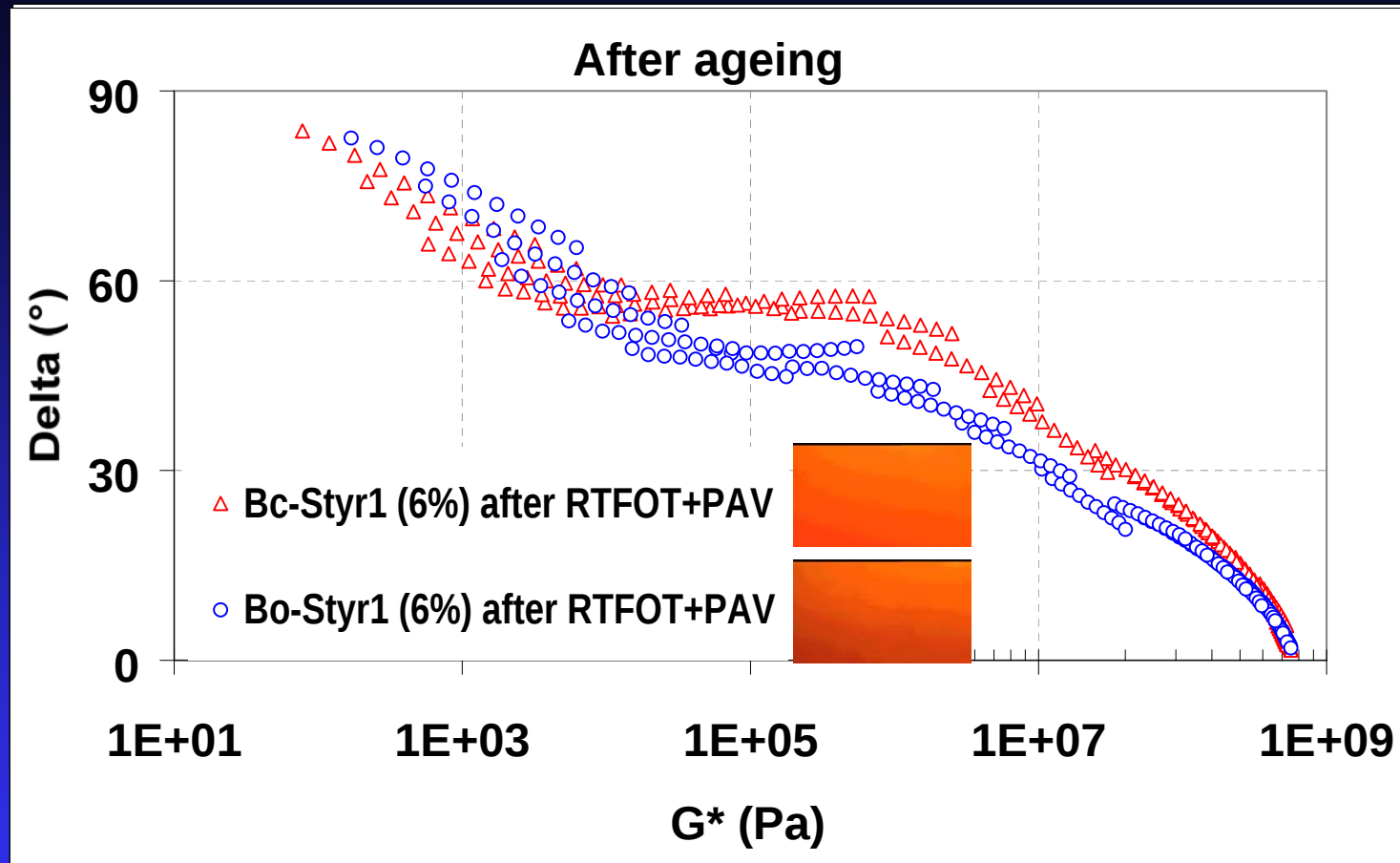
Effect of the bitumen base: physical blends



In case of physical blends prepared out of oxidable bitumen (Bo), the compatibility between the polymer and the matrix is bad before and after ageing

⇒ **Poor rheological properties**

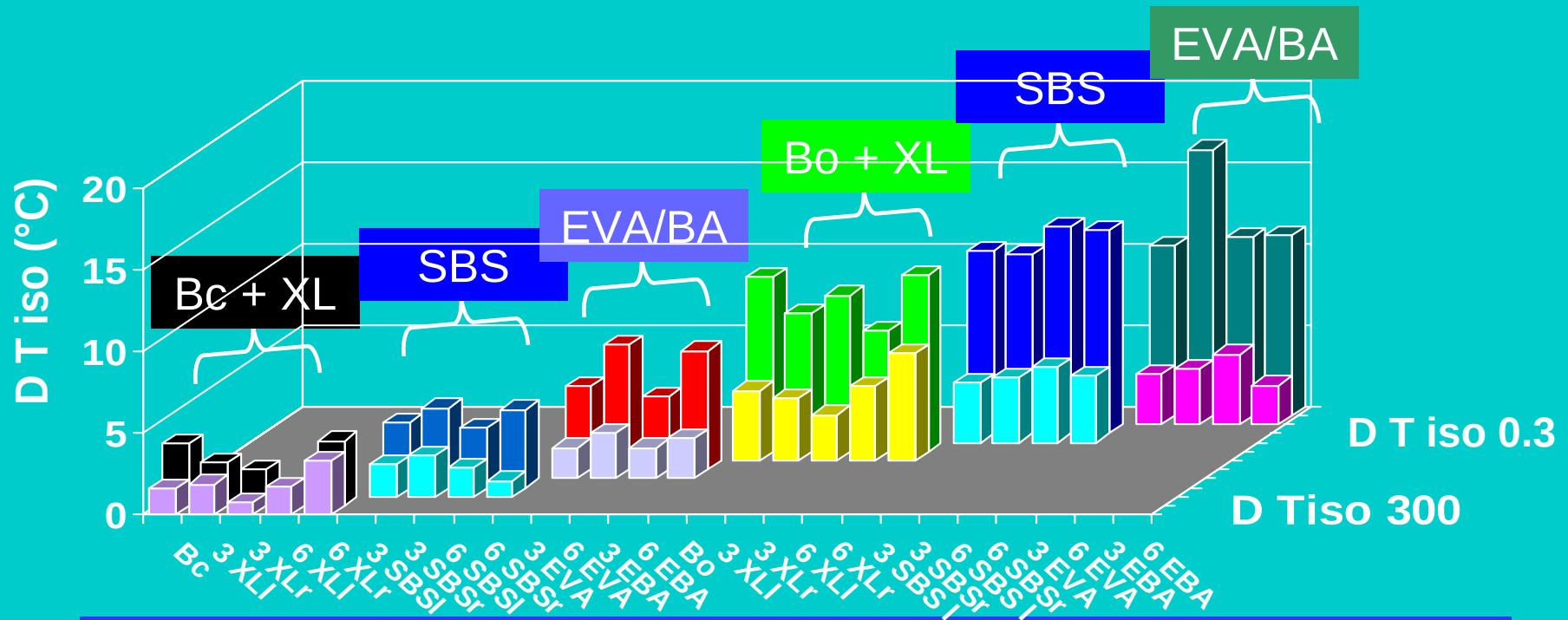
Effect of the bitumen base: crosslinked PmB's



- Before ageing, the rheological properties are different according to the bitumen base (B_c or B_o)
- After ageing, the copolymer is better distributed in B_o
⇒ Favourable evolution of the rheological properties

PmB Aging: Impact on low temperature properties

BBR parameters evolution vs. RTFOT+PAV aging



- Bitumen evolution is a function of its oxidability
- Influence of bitumen oxidability on the PmB
- Positive effect of the X linked PmB
- Negative impact of the EVA type polymers

Thèmes abordés

■ Contexte

- ◆ Pourquoi modifier les bitumes ?
- ◆ Enjeux économiques
- ◆ Contexte français

■ Polymères pour modifier les Bitumes

■ Production des bitumes polymères

- ◆ Compatibilité bitume - polymère

■ Propriétés des PmB

- ◆ Composition -microstructure – propriétés

✓ Conclusions

Conclusions : que faut-il retenir

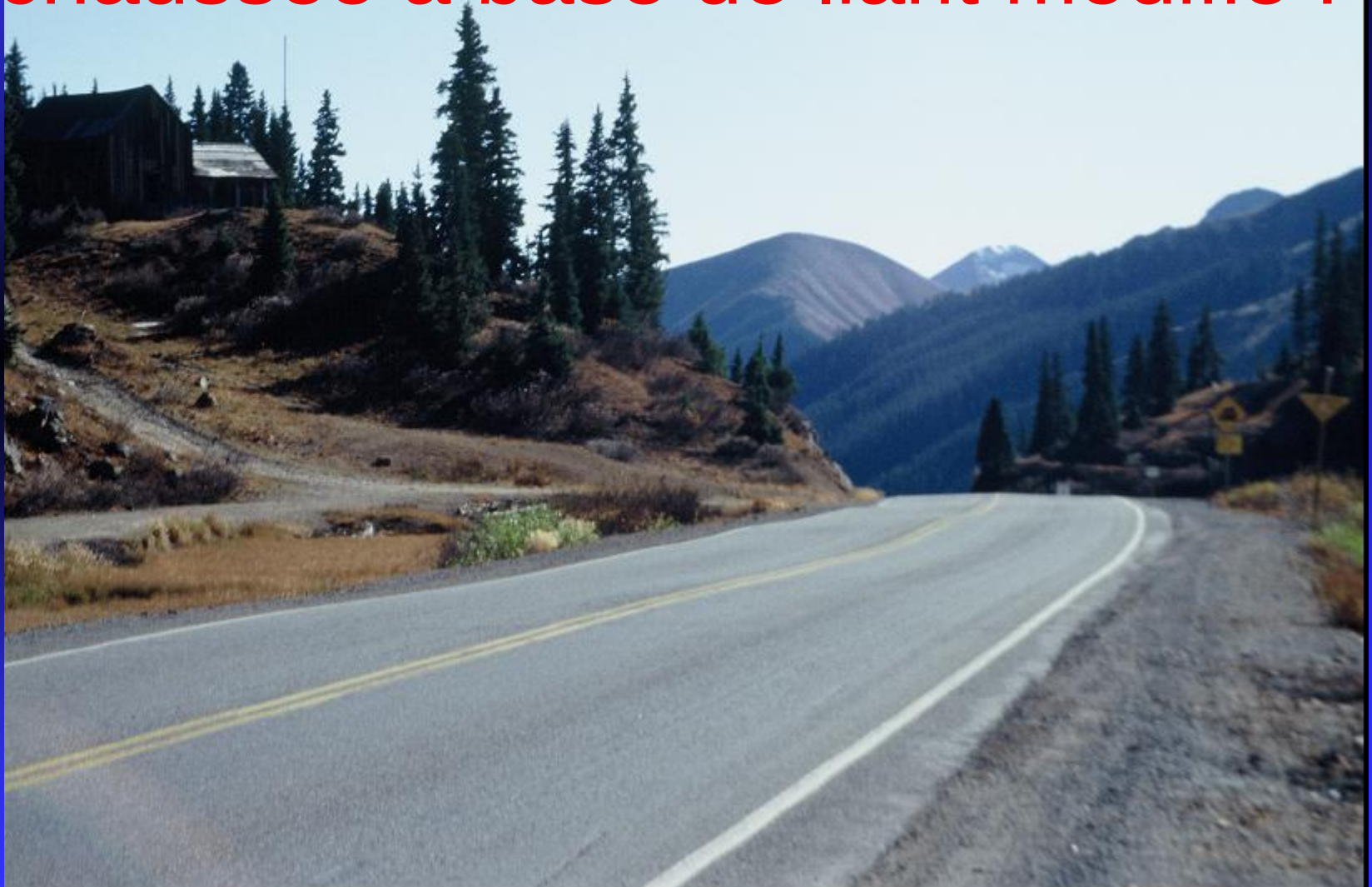


- Les bitumes modifiés sont des 'systèmes moléculaires organisés' complexes
- Ils sont très dépendants du polymère
 - ◆ de sa nature
 - ◆ de sa structure
 - ◆ de sa concentration ... mais pas seulement...
- Ils dépendent aussi :
 - ◆ de la nature (composition, structure, origine) et de la classe du Bitume de base
 - ◆ du Procédé de Mélange
 - ◆ de l'ajout éventuel d'agent de compatibilisation ou de réticulation

Conclusions : que faut-il retenir ? suite

- La microstructure des PmB influence fortement leurs propriétés, notamment leur stabilité au stockage et au vieillissement
- Attention aux outils de caractérisation et d'observation
 - ◆ Pertinence, artefacts, précision...

Merci ! et Bonne route sur une
chaussée à base de liant modifié !



Et vous éviterez...!

