

## **COMPORTEMENT THERMIQUE DES BITUMES ROUTIERS. DETERMINATION DU TAUX DE FRACTIONS CRISTALLISEES PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE**

M. ALBERT, F. BOSSELET, P. CLAUDY et J.M. LETOFFE

*Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'INSA associé au C.N.R.S. N° 116 I.N.S.A.,  
20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

E. LOPEZ, B. DAMIN et B. NEFF

*Centre de recherche Elf France de Solaize, B.P. 22, 69360 St. Symphorien D'Ozon (France)*

(Reçu le 14 août 1984)

### **ABSTRACT**

The thermal behavior of bitumens and their components has been studied out by means of a heat-flow differential scanning calorimeter (Mettler TA 2000 B).

A quantitative method to determine the crystallized fractions contained is described.

### **RESUME**

Le comportement thermique des bitumes et de leurs composants a été effectué au moyen d'un appareillage Mettler TA 2000 B.

Une méthode quantitative de détermination des fractions cristallisées contenues est décrite.

### **INTRODUCTION**

Le bitume, connu depuis la plus haute antiquité comme matière plastique naturelle, est utilisé pour joindre des matériaux ou pour les imperméabiliser. Préparé par distillation sous vide de bruts sélectionnés, ses utilisations deviennent de nos jours sans cesse plus variées en particulier dans les travaux publics et pour des usages industriels. Ses propriétés originales sont largement utilisées dans ces deux domaines. Ainsi, des caractéristiques rhéologiques particulières liées à un excellent pouvoir adhésif et à une inertie chimique marquée, constituent les qualités nécessaires à son utilisation comme liant pour revêtements routiers. En hiver, du fait de l'abaissement de la température, la présence de composés cristallisables contribue à aug-

menter la fragilité des liaisons assurées par les films de bitume, voire même conduire à la dégradation des revêtements. La teneur de ces composés ayant une influence non négligeable sur la pérennité des matériaux composites bitumineux, il était intéressant de développer une méthode rapide et répétable d'analyse de ces fractions souvent dénommées paraffines.

De plus, l'étude du comportement thermique est particulièrement importante en ce qui concerne:

(1) la sensibilité au passé thermique pour la réalisation des essais mécaniques;

(2) la fragilisation à basse température.

La connaissance de la structure des bitumes a fait l'objet de nombreuses études rassemblées par Mack [1]. Les travaux utilisant la calorimétrie sont plus rares: parmi eux citons Noël et Corbett [2], Hon Kiet Juynh et coll. [3] et plus récemment Such et coll. [4] qui n'ont pas quantifié les effets thermiques observés.

Nous avons donc repris l'étude du comportement thermique des bitumes et de leurs constituants par analyse calorimétrique différentielle [5], cette technique s'étant avérée particulièrement efficace dans des travaux précédents concernant les gazoles [6].

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Produits*

Les différentes fractions d'un bitume ont été obtenues de la façon suivante:

(1) précipitation dans l'heptane des asphaltènes;

(2) séparation par chromatographie en phase liquide des 3 constituants restants: polaires, aromatiques et saturés.

Les "paraffines" sont extraites du bitume selon l'avant-projet de mode opératoire interne du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (L.C.P.C.), norme interne Elf E 017017.

### *Appareillage—mode opératoire*

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) a été conduite au moyen d'un appareil Mettler TA 2000 B fonctionnant de  $-170$  à  $550^{\circ}\text{C}$  et permettant une exploitation quantitative des phénomènes observés. Les échantillons pesés (Mettler H 20 T) sont placés dans des creusets en aluminium qui sont ensuite sertis. Le gaz de balayage utilisé est de l'argon (débit  $3,5 \text{ l h}^{-1}$ ). Les masses de produit ont varié de 20 à 30 mg. La vitesse de refroidissement a toujours été de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , la vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . L'exploitation quantitative des effets thermiques nécessite un traitement du signal calorimétrique ainsi que l'étalonnage du microcalorimètre proprement dit.

Ce dernier point ainsi que le traitement du signal et l'exploitation ont été précédemment décrits [7]. Sauf dans le cas où le passé thermique a été étudié, l'échantillon est laissé à température ambiante pendant 24 h avant d'être refroidi à  $-110^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) puis réchauffé à  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu' à  $90^{\circ}\text{C}$ .

## RESULTATS

### *Comportement thermique d'un bitume*

Il est bien connu que les bitumes sont sensibles à leur passé thermique. Sur différents bitumes, des essais ont été effectués et les courbes ACD obtenues sont représentées Fig. 1. Tous les bitumes étudiés présentent 3 effets thermiques successifs:

- (1) A situé entre  $-40$  et  $0^{\circ}\text{C}$  correspond à la transition vitreuse  $T_g$ ,
- (2) les 2 autres apparaissent de  $0$  à  $30^{\circ}\text{C}$  (B) et de  $+35$  à  $65^{\circ}\text{C}$  (C), tous endothermiques; l'amplitude de l'un par rapport à l'autre variant suivant la nature du bitume étudié.

Pour le bitume 1, par exemple, l'effet B est absent et l'effet C est à peine visible.

Le choix de la ligne de base en l'absence d'effet thermique est particulièrement important et sera discuté par la suite.

L'étude de la réversibilité des phénomènes a été effectuée car les bitumes présentent des phénomènes de mémoire au passé thermique. Nous avons représenté Figs. 2 et 3 les courbes ACD obtenues initialement puis après avoir laissé 2 bitumes à température ambiante à des durées variables. Pour  $t = 0$ , la  $T_g$  n'a pas varié ni en température, ni en amplitude. L'effet B débute toujours entre  $0$  et  $+10^{\circ}\text{C}$  mais l'amplitude en est plus faible et la sépara-

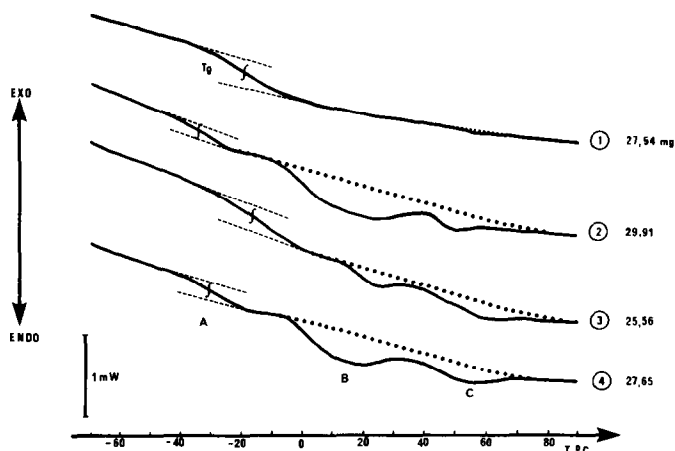


Fig. 1. Courbes ACD de différents bitumes, vitesse de chauffe  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

tion à 30–35°C entre l'effet B et C n'est plus visible. Après 2 h cette séparation réapparaît et pour 4 h la courbe ACD obtenue est identique à celle du bitume initial.

Ceci met en évidence l'importance du traitement thermique et du temps de retour à l'équilibre sur les essais mécaniques habituellement pratiqués sur les bitumes routiers.

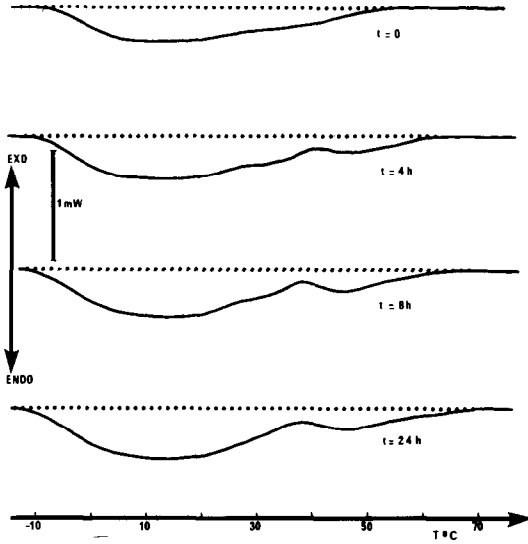


Fig. 2. Evolution du bitume 2 au cours du temps.

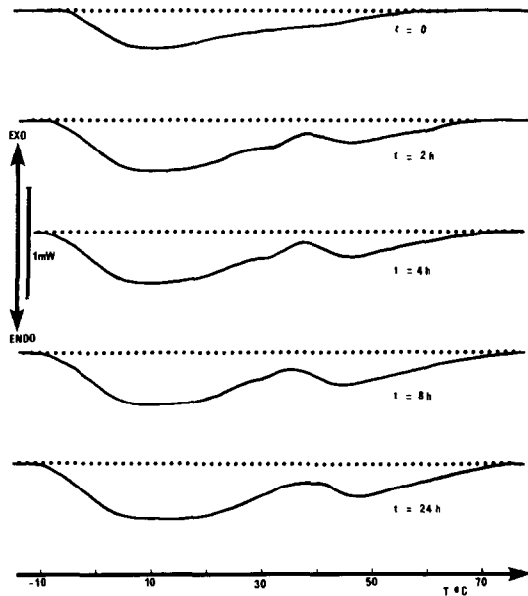


Fig. 3. Evolution du bitume 4 au cours du temps.

TABLEAU 1  
Composition du bitume initial et reconstitué

	Bitume initial (% poids)	Bitume reconstitué (% poids)
Asphaltènes	11,4	11,55
Saturés	9,4	9,8
Aromatiques	64,2	63,55
Polaires	15,0	15,1

*Remarque.* Un essai de comparaison de la température de  $T_g$  avec le point de Frass (norme IP 80/53) a été effectué mais aucune corrélation ne s'est avérée possible.

#### Comportement thermique des fractions

Afin d'obtenir la contribution de chaque fraction aux effets thermiques observés, un bitume a été fractionné en 4 composants: asphaltènes, polaires, aromatiques et saturés. Chaque fraction a été étudiée séparément selon le protocole utilisé pour les bitumes puis le bitume initial a été reconstitué le plus fidèlement possible. Les courbes ACD obtenues sont représentées Fig. 4. Dans le Tableau 1 sont données les compositions du bitume initial et reconstitué.

Plusieurs remarques sont à faire:

- (1) les asphaltènes ne subissent aucune transformation visible dans le domaine de température considéré;
- (2) les polaires présentent un très faible effet endothermique entre 50 et 70°C;

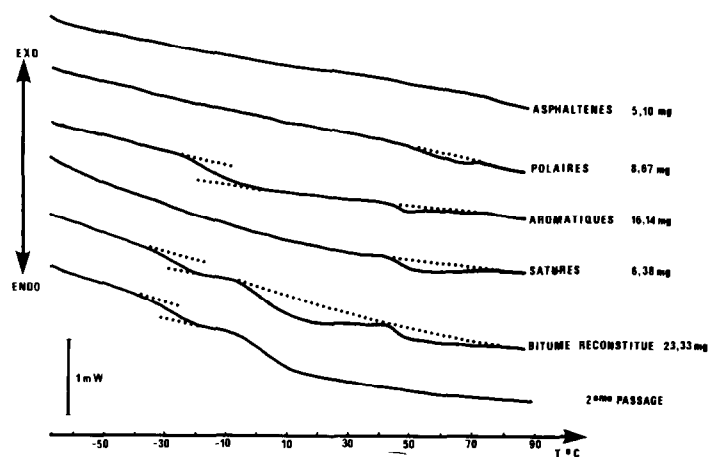


Fig. 4. Courbes ACD des différents composants d'un bitume routier, vitesse de chauffe 5°C min<sup>-1</sup>.

(3) les aromatiques ont une transition vitreuse entre  $-25$  et  $-10^{\circ}\text{C}$  et un effet endothermique entre  $40$  et  $70^{\circ}\text{C}$ ;

(4) sur la courbe ACD des saturés seul un effet endothermique entre  $40$  et  $70^{\circ}\text{C}$  est visible.

Afin de pouvoir attribuer sans ambiguïté aux différentes fractions les effets thermiques observés, des ajouts de chaque fraction ont été réalisés dans le bitume initial.

Les échantillons ont été étuvés à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h puis laissés 24 h à température ambiante, le protocole utilisé étant toujours le même.

L'addition de fraction polaire modifie peu la courbe ACD du bitume. Seule une très légère modification du 3ème effet thermique est observée. En revanche, l'addition de fraction saturée provoque une augmentation sensible de ce 3ème effet thermique et à un degré moindre du 2ème.

Enfin l'ajout de fraction aromatique provoque essentiellement une augmentation du 2ème effet thermique ainsi qu'une amplitude plus grande de la transition vitreuse.

Les effets thermiques observés sur le bitume peuvent donc être attribués aux différentes fractions de la façon suivante:

- (A) transition vitreuse ( $-30, 0^{\circ}\text{C}$ ): aromatique;
- (B) 2ème effet thermique ( $0, 30^{\circ}\text{C}$ ): aromatique et saturé;
- (C) 3ème effet thermique ( $35, 65^{\circ}\text{C}$ ): essentiellement saturé et polaire pour une faible part.

#### DETERMINATION DU TAUX DE FRACTIONS CRISTALLISEES

Les problèmes posés par la détermination des fractions cristallisables sont de deux ordres:

(1) quantification des 2 effets thermiques B et C correspondant à la dissolution des fractions cristallisées au cours du refroidissement d'où problème de la ligne de base;

TABLEAU 2  
Résultats comparatifs obtenus sur 8 bitumes routiers

Bitume	Masse (mg)	% Mode opératoire interne L.C.P.C.	% Obtenus
1	27,54	0,20	0,19
2	29,91	1,68	3,00
3	25,56	1,82	1,65
4	27,65	2,77	2,75
5	37,87	1,80	1,95
6	34,65	3,32	3,20
7	40,17	2,44	2,50
8	28,11	1,0	0,15

(2) détermination de la valeur de l'enthalpie de dissolution de ces fractions dans la "matrice" bitume.

(A) Dans un premier temps nous avons essayé d'examiner si une corrélation était possible entre l'ACD et la méthode habituellement utilisée pour la détermination des fractions cristallisées (mode opératoire interne du L.C.P.C.). Ces travaux ont fait l'objet d'une communication [5].

L'intégration des 2 effets thermiques avait été effectuée en utilisant une ligne de base définie par 3 points:

- (1) un situé entre  $T_g$  et l'effet thermique B;
- (2) le 2ème situé entre les effets thermiques B et C;
- (3) le 3ème vers  $80^\circ\text{C}$ , le phénomène de dissolution étant terminé.

L'enthalpie moyenne de dissolution avait été prise égale à  $197 \text{ J g}^{-1}$ , valeur correspondant à l'enthalpie de fusion d'un mélange équipondéral de distribution  $n\text{C}25$  à  $n\text{C}40$  et les résultats obtenus corrélaient assez bien ceux obtenus suivant le mode opératoire L.C.P.C.

Sur les 8 bitumes étudiés, la corrélation entre les deux résultats obtenus selon les deux méthodes est bonne pour 6 d'entre eux (Tableau 2). En revanche, pour les bitumes 2 et 8 les écarts sont importants. Nous avons représenté Fig. 5 les courbes ACD des bitumes 2 et 8 et celles des bitumes 1 et 4 dont les résultats des 2 méthodes sont proches. Les courbes ACD des bitumes 1 et 8 sont apparemment identiques, il en est de même des bitumes 4 et 2 et pourtant les résultats fournis par le mode opératoire interne du L.C.P.C. sont très différents. Ceci nous a amené à reconsidérer l'aptitude de ce mode opératoire à déterminer les fractions cristallisables d'un bitume.

(B) Détermination du taux de fractions cristallisables d'un bitume par ACD. En fait, le précipité obtenu par le mode opératoire L.C.P.C. est un mélange complexe d'hydrocarbures saturés à chaînes plus ou moins ramifiées puisque des  $n$  alcanes sont présents (10 à 20%) mais aussi des isoalcanes à

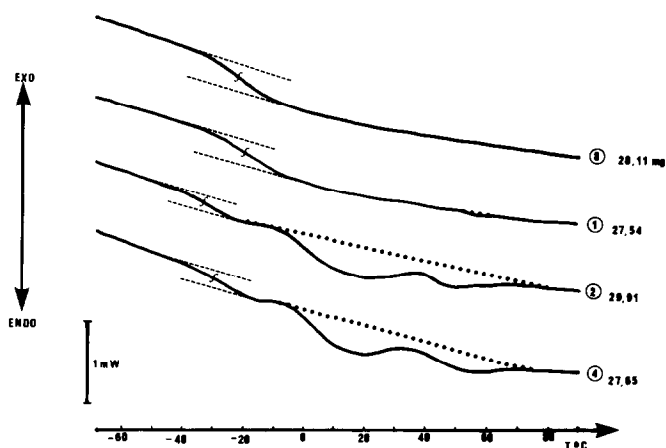


Fig. 5. Courbes ACD de différents bitumes.

TABLEAU 3  
Composition du mélange en *n* alcanes

<i>n</i> Alcanes	% Pondéral Fluka B	<i>n</i> Alcanes	% Pondéral Fluka B
C21	0,25	C30	11,00
C22	0,67	C31	9,40
C23	1,71	C32	6,88
C24	3,29	C33	4,29
C25	4,96	C34	3,27
C26	8,09	C35	1,71
C27	9,82	C36	0,94
C28	11,62	C37	1,40
C29	11,97	C38	0,40
		C39	0,20
		Total:	91,90

chaînes linéaires assez longues. La courbe ACD des fractions obtenues par cette méthode est représentée Fig. 6 puis après addition dans le bitume 1.

Pour la détermination de la ligne de base, 3 points sont toujours utilisés:

- (1) 1 situé après la  $T_g$  et avant le début de dissolution des fractions;
- (2) les 2 autres à la fin de dissolution.

D'où une ligne de base proche d'une droite correspondant à la courbe ACD d'un bitume tel que 1 ou 8 exempt de fractions cristallisées.

Pour les fractions seules, l'enthalpie de fusion est de  $123 \text{ J g}^{-1}$ , le calcul

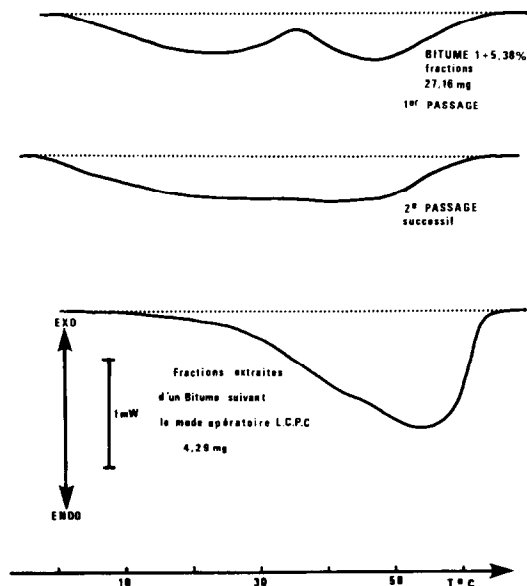


Fig. 6. Courbes ACD des fractions obtenues selon le mode opératoire L.C.P.C. seules puis dissoutes dans une matrice bitume.



TABLEAU 4

	$\Delta H$ fusion ( $J g^{-1}$ )	$\Delta H$ dissolution 1er passage	$J g^{-1}$ passage suivant
Fluka B	180,0	180,7	193,1
Fractions M.O. L.C.P.C.	123,0	130,6	146,8

effectué sur le phénomène de dissolution conduit à des valeurs comparables.

Nous avons ensuite additionné un mélange complexe de  $n$  alcanes dans le bitume 1. La composition est donnée dans le Tableau 3 et est assez représentative de la distribution des  $n$  alcanes présents dans un bitume. Les courbes ACD obtenues sont représentées Fig. 7. Les valeurs des enthalpies de fusion et de dissolution sont données dans le Tableau 4.

Les valeurs faibles d'enthalpies de fusion et de dissolution des fractions indiquent bien qu'à côté des composés cristallisés subsistent des espèces chimiques amorphes donc non dosables par ACD. Il est donc illusoire de vouloir comparer les 2 méthodes car les espèces chimiques dosées ne sont pas de même nature et ceci explique dans certains cas les importantes différences entre les résultats. Nous avons effectué pour 5 bitumes la détermination par ACD des fractions cristallisées selon le protocole défini précédemment. Les résultats sont donnés dans le Tableau 5.

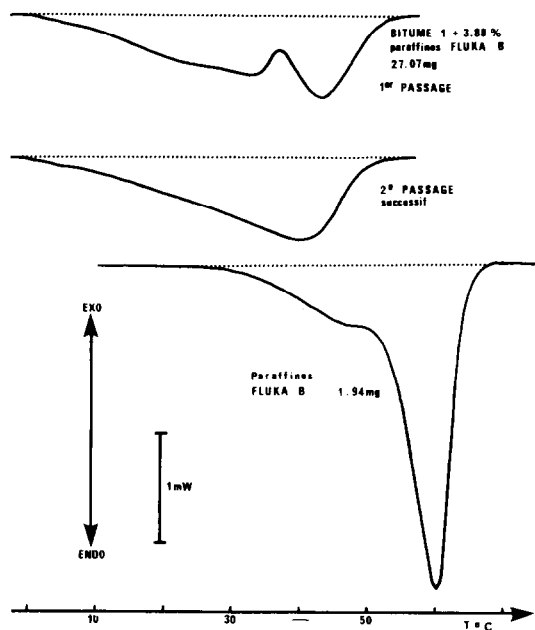


Fig. 7. Courbes ACD d'un mélange de  $n$  alcanes seul puis dissous dans une matrice bitume.

TABLEAU 5

Détermination du taux de fractions cristallisées par ACD

Bitume	1	2	3	4	8
Masse (mg)	27,54	29,91	25,59	27,65	28,11
% Fractions	0,20	4,20	2,45	5,00	0,10

Des essais de répétabilité de la méthode ont été effectués sur le bitume 3. Sept essais successifs ont été conduits, les masses variant de 24 à 38 mg. Les résultats obtenus sont les suivants

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = 2,36\%$$

$$\sigma^2 = \left( \frac{1}{N} \sum x_i^2 \right) - \bar{x}^2 \rightarrow \sigma = 0,10\%$$

## CONCLUSION

L'étude du comportement thermique d'un bitume routier a permis de mettre en évidence les accidents thermiques correspondant à la transition vitreuse et aux phénomènes de dissolution des fractions cristallisées, ainsi que la sensibilité au passage thermique. Le temps de retour à l'équilibre a pu être mis en évidence.

L'étude des 2 méthodes (mode opératoire L.C.P.C. et ACD) a été effectuée et il a été montré que les résultats obtenus ne sont pas comparables. L'ACD s'avère ici encore une méthode rapide (l'analyse et le traitement des données n'excèdent pas une heure) et répétable de détermination des fractions cristallisées.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Mack, Physical Chemistry, Bituminous Materials Asphalts, Tars and Pitches, Vol. 1, Interscience, New York, 1964, pp. 25-123.
- 2 F. Noël et L.W. Corbett, J. Inst. Petroleum, 56 (1970) 261.
- 3 Hon Kiet Juynh, Trung Dong Khong, S.L. Malhotra et L.P. Blanchard, Anal. Chem., 50 (1978) 976.
- 4 C. Such, A. Bernard et A. Poindefert, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Genève, 1982.
- 5 F. Bosselet, M. Albert, P. Claudy et J.M. Letoffe, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, La Gaillarde, 1983.
- 6 F. Bosselet, P. Claudy, J.M. Letoffe et P. Valentin, Thermochim. Acta, 70 (1983) 19.
- 7 P. Claudy, J.M. Letoffe, G. Chahine et B. Bonnetot, Thermochim. Acta, 38 (1980) 75.