



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **Industrie pétrochimique**

Spécialité : **Génie du raffinage**

Présenté par : **Jidoumou Mohamed Mahmoud**

Bizimana Believe

Thème

Elaboration et caractérisation du bitume algérien 40/50 modifié par divers polymères

Soutenu le, 21/06/2022

Devant le Jury :

Mr.M.Bidaoui	Président	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
M ^{me} .H.Mahroug	Encadrante	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
M ^{me} .H.Berdaa	Examinatrice	M.A.A.	Univ-Tissemsilt
Mr.M.Loucif	Examineur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné, le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à notre promotrice **Hanane Mahroug** qui nous a soutenus tout au long de ce travail. Sa compétence, sa disponibilité, sa gentillesse et son dévouement ont été pour nous un soutien pour la réalisation de ce travail.

Nos remerciements aussi s'adressent à **Mr. H. Bekki** qui nous a permis et encadré pour réaliser les analyses de notre travail au *laboratoire des routes dans la faculté du génie civil de Tiaret*.

Nos sincères remerciements à **Mr. M. Bidaoui** de nous avoir fait l'honneur de jury ce travail en tant que président de jury. Nous remercions également les enseignants **Mm. H. Berdaa** et **Mr. M. Loucif** pour consacrer son temps précieux à examiner ce manuscrit.

Nous remercions également les responsables du *laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO) à l'université de Tlemcen* d'avoir accepté faire les analyses de XRF et d'IRTF.

Nos vifs remerciements aussi aux responsables des laboratoires de notre université (*université de Tissemsilt*).

Nos remerciements aussi à tous les enseignants qui nous ont enseigné durant les années de ce cursus de licence et master.

Nous souhaitons également adresser nos remerciements à nos parents, à nos frères et sœurs qui sont loin de nous actuellement, à nos amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

QU'ALLAH VOUS BENISSE.

Dédicace

Grâce à Dieu le tout puissant, qui nous a donné la volonté, et qui nous a éclairé vers le bon

chemin, Nous dédions ce modeste travail à :

Nos chers parents qui ont tout sacrifié pour nous, grâce à eux que nous sommes là.

Nos chers frères et sœurs qui ont été nos bras.

Toutes nos familles.

Tous nos amis.

Notre encadrante Dr. Hanane Mahroug qui nous a aidés beaucoup pendant la réalisation de

ce travail.

A L'ensemble des nos enseignants et nos collègues de l'université de Tissemsilt.

Et enfin à tous qui nous ont donné leur soutien de près ou de loin pour la réalisation de ce

travail.

-Jidoumou Med Mahmoud

-Bizimana Believe

SOMMAIRE

Liste des abréviations et des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 10

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Généralité sur le bitume.....	12
1.1.1 Origine et Historique.....	12
1.1.2 Définition et composition chimique	12
1.1.3 Méthodes de séparation des constituants de bitume.....	14
1.1.4 Structure colloïdale des bitumes.....	16
1.1.5 Fabrication.....	17
1.1.6 Propriétés des bitumes.....	19
1.1.7 Les applications du bitume.....	21
1.2 Généralités sur les polymères.....	22
1.2.1 Définition et origine.....	22
1.2.2 Type des polymères selon leur motif de répétition et leur architecture.....	24
1.2.3 Classification selon le comportement mécanique.....	25
1.2.4 Cristallinité des polymères.....	26
1.2.5 Méthodes et procédés de polymérisation.....	27
1.2.6 Applications et production des polymères.....	28
1.3 Modification de bitume par les polymères.....	29
1.3.1 L'objectif de la modification.....	29
1.3.2 Différentes techniques de modifications.....	29
1.3.3 Mécanisme de la modification.....	31
1.3.4 Les polymères utilisés pour modifier le bitume.....	31
1.3.5 Structure microscopique des bitumes modifiés.....	33
1.3.6 Stockage des bitumes modifiés par les polymères.....	34

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1 Préparation des bitumes modifiés PMB.....	36
2.1.1 Modification avec le PEG-6000.....	36
2.1.2 Modification du bitume avec l'amidon.....	37
2.1.3 Modification du bitume avec le poly(AM-co-4-VP).....	38
2.2 Caractérisation chimique du Bitume.....	40
2.2.1 Analyse par Fluorescence des Rayons-X.....	40
2.2.2 Infra-rouge a transformé de Fourier.....	41
2.3 Analyse thermique par ATG.....	42
2.4 Les essais de la pénétrabilité du bitume pur et du PMB.....	43
2.4.1 Préparation de l'échantillon.....	43
2.4.2 Détermination de la pénétrabilité.....	43
2.5. Les essais du point de ramollissement ou Essai Bille-Anneau.....	44
2.5.1 Préparation de l'échantillon.....	44
2.5.2 Détermination du point de ramollissement.....	45
2.6 Les essais de la ductilité.....	46
2.6.1 Préparation de l'échantillon.....	46
2.6.2 Détermination de la ductilité.....	46

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1 Caractérisation chimique du bitume pur.....	47
3.1.1 Compositions élémentaires par XRF.....	47
3.1.2 IRTF du bitume 40/50.....	47
3.1.3 Propriétés rhéologiques du bitume 40/50.....	48
3.2 Propriétés thermiques du bit pur et des différents polymères.....	49
3.3 Effet de % de PEG sur les propriétés du bitume.....	51
3.3.1 Essai de pénétrabilité.....	51
3.3.2 Essai de Bille et anneau (point de ramollissement).....	52
3.3.3 Essai de ductilité.....	52
3.3.4 IRTF.....	53
3.4 bitumes modifiés par 1,5% de divers polymères.....	54

3.4.1 Essais de pénétrabilité.....	54
3.4.2 Essais de bille-anneau.....	55
3.4.3 Essai e ductilité.....	55
3.4.4 IRTF.....	56
3.5 L'influence de l'HA sur les propriétés du bitume et Bit/P(AM-co-4VP).....	56
3.5.1 Essai de pénétrabilité.....	56
3.5.2 Essais bille-anneau.....	57
3.5.3 Essai de ductilité.....	58
3.5.4 Spectre IRTF.....	59
Conclusion générale.....	60
Bibliographie.....	62
Annexe.....	66
Résumé et mots clés.....	67
Abstract and keywords	67
الملخص والكلمات المفتاحية.....	67

Liste des abréviations et des symboles

ATG: Analyse thermogravimétrique

Bit : Bitume

Bit/PEG: Bitume modifié par le PEG

Bit/Star: Bitume modifié par l'amidon

Bit/P(AM-co-4VP): Bitume modifié par le P(AM-co-4VP)

BMP ou PMB: Bitume modifié par polymère

HA: Hydroxyapatite

IRTF : Infra rouge à transformé de Fourier

LH : Liaison hydrogène

PEG : Polyéthylène glycole

PEG-6000 : Polyéthylène glycole de masse moléculaire 6000 g/mol

P(AM-co-4VP) : Poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine)

Star: Starch (amidon)

T(°C): Température (en degré celsius)

Tg : Température de transition direct

TBA: Température de bille et anneau

XRF: Fluorescence des rayons X

Liste des figures

Fig. 1 – Structure chimique de l'asphaltène	13
Fig. 2 – Schéma de l'extraction aux solvants sélectifs.....	15
Fig. 3 – Séparation du bitume par chromatographie IATROSCAN.....	15
Fig. 4 – Schémas de la structure colloïdale du bitume.....	16
Fig. 5 – Représentation schématique des deux types de structure.....	17
Fig. 6 – Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole.....	18
Fig. 7 – Classe de comportement du bitume en fonction de la température.....	20
Fig. 8 – (a) Béton bitumineux à l'émulsion (b) isolation bâtiment	21
Fig. 9 – Polymérisation de l'éthylène en polyéthylène.....	22
Fig. 10 – Les voies d'obtention des biopolymères végétaux.....	23
Fig. 11 – Schémas de l'obtention des grandes familles des polymères synthétiques provenant du pétrole brut et gaz naturel en utilisant le procédé de vapocraquage.....	23
Fig. 12 – Homopolymère (a) linéaire ; (b) greffé et (c) étoilé.....	24
Fig. 13 – Classification des architectures macromoléculaires.....	25
Fig. 14 – Schéma simplifié des trois états structuraux des polymères.....	26
Fig. 15 – Voies, types et procédés de la polymérisation.....	27
Fig. 16 – copolymérisation en chaîne des co-monomères styrène et butadiène.....	27
Fig. 17 – Préparation du nylon 6,6 par copolymérisation.....	28
Fig. 18 – Demande en matériaux plastiques (toutes catégories confondues) par secteur de marché (gauche, année 2018). Capacité de production en matériaux bioplastiques et/ou biodégradables par matériau (droite, année 2019).....	28
Fig. 19 – Travailleur appliquant un PMB en revêtement imperméable à un toit.....	29
Fig. 20 – La structure colloïdale de bitume original (a) et PMB (b).....	30
Fig. 21 – Configuration des macromolécules thermoplastique et thermoélastique (Elastomère) ...	32
Fig. 22 – Microstructure d'un bitume-polymère.....	34
Fig. 23 – Réservoirs verticaux pour PMB.....	35
Fig. 24 – Structure chimique de PEG (a) ; Aspect visuel du PEG non broyé (b) et PEG broyé (c)	36
Fig. 25 – Montage du modification, (a) outil de malaxage ; (b) mélange PMB ; (c) thermomètre ; (d) plaque chauffante.....	37
Fig. 26 – Structure de l'amidon (a) ; Aspect visuel de l'amidon (b).....	38
Fig. 27 – Structure du P(AM-co-4VP) (a) ; Aspect visuel du P(AM-co-4VP) (b).....	39
Fig. 28 – Structure de l'HA (a) ; architecture proposé pour P(AM-co-4-VP)/HA (b).....	39

Fig. 29 – Principe de XRF (a) ; L'appareil utilisé (b).....	40
Fig. 30 – Principe l'IRTF.....	41
Fig. 31 – L'appareil IRTF utilisé.....	42
Fig.32- Appareil ATG (Analyse Thermogravimétrique).....	42
Fig. 33 – Pénétrromètre(a) ; Goblet à remplir par l'échantillon (b).....	44
Fig. 34 – Dispositif bille-anneau utilisé.....	45
Fig.35- Refroidissement de l'échantillon dans de l'eau glacé (a) ; Le bécher sur la plaque chauffante.....	45
Fig. 36 – Ductilimètre(a) ; Moule et plaque du moulage(b).....	46
Fig. 37 – Spectre IRTF du bit pur (40/50).....	48
Fig.38 - Thermogramme de bit 40/50	49
Fig.39 -Thermogramme ATG des trois polymères.....	50
Fig. 40 –Effet de % du PEG sur la pénétrabilité du bit pur.....	51
Fig. 41 – Effet de % du PEG sur le TBA du bit pur.....	52
Fig.42 -Spectre IRTF des % de PEG.....	53
Fig. 43 – Effet de 1.5% de divers polymères.....	54
Fig. 44 –Influence de 1.5% de divers polymères sur TBA du bit pur.....	55
Fig. 45 – Spectre du bitume modifié par 1,5% de divers polymères.....	56
Fig. 46 – Effet de % de HA sur la pénétrabilité du bit pur.....	57
Fig. 47 – Effet de % du HA sur le point de ramollissement du bit pur.....	58
Fig. 48 – Spectre IRTF de HA.....	59

Liste des tableaux

Tableau 1– Composition élémentaire chimique des bitumes	12
Tableau 2 – Composition élémentaire du pétrole brut Algérien.....	14
Tableau 3– Caractérisation de pétrole brut algérien par la méthode SARA.....	14
Tableau 4– Composition élémentaire des asphaltènes Algériens.....	14
Tableau 5 – Modes et enchainements des copolymères.....	24
Tableau 6 – les différents types de polymères largement utilisé pour PMB.....	33
Tableau 7 – Les divers masses et pourcentages du PEG utilisées dans le mélange.....	37
Tableau 8 – Dimensions normalisées des Gobelets.....	42
Tableau 9 – Les constituants du bitume pur (40/50).....	46
Tableau 10– Les bands caractéristiques du bitume pur (40/50) avec leurs attributions.....	47
Tableau 11– Les bands caractéristiques du bitume pur (40/50) avec leurs attributions.....	48
Tableau 12- Résultats ATG, Perde de masse à 150°C (P150) (%) et la température de dégradation Td(°C).....	49
Tableau 13- Ductilité des mélanges Bit/PEG.....	52
Tableau 14-Les résultats de ductilité de 1.5% de divers polymères.....	55
Tableau 15-L'effet de % de HA sur la ductilité du bit pur.....	58

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières années, la demande de bitume de haute qualité a augmenté afin de répondre aux besoins en matière de chaussées durables et de qualité. Dans la recherche de qualité supérieure, de plus en plus d'études se sont concentrées sur la modification du bitume [1].

Le bitume est facilement disponible en tant que sous-produit du processus de raffinage du pétrole brut, il est largement utilisé pour la construction des routes, il est utilisé aussi comme liant pour les applications de pavage et d'étanchéité.

Toutefois, les performances du bitume à une température donnée sont insuffisantes dans les climats plus chauds ou plus froids et peut entraîner l'orniérage des routes ou l'égouttement sur les toits et les ponts. L'amélioration de la qualité du liant bitumineux est une condition préalable pour minimiser la fissuration sous contrainte à basse température et la déformation permanente à haute température de service.

Un grand intérêt pour les bitumes modifiés dans les chaussées routières a connu une croissance rapide au fil des ans. De nombreuses méthodes et techniques ont été utilisées pour améliorer la durée de vie des routes. La méthode la plus fréquemment utilisée est la modification par des polymères où les études ont montré que les polymères synthétiques peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du bitume [2, 3].

La modification du bitume avec un polymère largement connue sous le nom de bitume modifié par des polymères (PMB), exige que le polymère soit incorporé et bien dispersé dans la matrice bitumineuse à l'aide des interactions physiques ou liaisons chimiques [1].

Au cours des quatre dernières décennies, les chercheurs se sont intéressés de plus près au PMB et, depuis les années 1970, de nombreux articles de recherche ont été publiés dans ce domaine. Parmi les polymères utilisés dans ces études figurent les plastomères [2] (par exemple, le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), éthylène-acrylate de butyle (EBA)) et les élastomères thermoplastiques (par ex. styrène-butadiène-styrène (SBS), styrène-isoprène-styrène (SIS), et styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS)), qui étaient tous initialement destinés à modifier le bitume.

Ces polymères se sont avérés capables de produire un certain degré d'amélioration des caractéristiques du bitume, telles que l'amélioration de la rigidité à haute température, une meilleure résistance à la fissuration à basse température, une résistance supérieure à l'humidité et une plus longue durée de vie en fatigue. Malgré ces avantages, les polymères cités présentent aussi des inconvénients qui limitent leurs utilisations à l'échelle industrielle. Par exemple, l'obstacle

majeur de l'utilisation du SBS est la séparation de phase à des températures nécessaires pour le stockage du bitume [4].

Pour cela, les chercheurs doivent encore trouver des méthodes pour réduire la sensibilité de certains des PMB à des températures élevées. Les recherches ont aussi l'objectif d'améliorer la stabilité au stockage, réduire le coût de production, améliorer la résistance au vieillissement, ainsi qu'améliorer la résistance à l'usure [5].

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail intitulé « **Elaboration et caractérisation du bitume Algérien 40/50 modifié par divers polymères** » d'où nous sommes intéressés à la préparation de PMB en utilisant des nouveaux polymères dont leur effet sur les propriétés bitume n'est pas connu ou suffisamment discuté dans les travaux précédents. Comme une première étape, notre étude est une contribution encourageante et intéressante pour comprendre l'effet des polymères suivants : le polyéthylène glycol (PEG), l'amidon, le poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) (PAM-co-4-VP) sur les propriétés rhéologiques du bitume. Ainsi, nous avons intéressé aussi à l'étude de l'effet des particules minérales (Hydroxyapatite (HA)) sur le bitume, ce qui n'a jamais rapporté dans la littérature.

Donc, le présent travail de recherche est présenté en trois chapitres qui sont les suivants : Le **premier chapitre** présente l'étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques du bitume, les polymères ainsi que les bitumes modifiés et leurs modes de préparation.

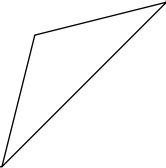
Le **deuxième chapitre** représente le matériel et les méthodes utilisés pour la préparation et la caractérisation du PMB. Il décrit l'ensemble des modes suivit dans cette étude et les techniques d'essais utilisées sur le bitume pur et le bitume modifié. La caractérisation des liants s'est appuyée sur les essais de pénétrabilité, la ductilité et le point de ramollissement ainsi que les essais d'Infra-Rouge a transformé de Fourier (IRTF) et Fluorescence des rayons-X (XRF).

Le **troisième chapitre** donne les résultats expérimentaux obtenus avec la discussion en tenant compte l'effet de % en PEG ; L'effet de la structure du polymère et l'effet du % en HA sur les propriétés du bitume. Enfin, nous terminerons le travail par une **conclusion générale** qui résumera les résultats essentiels de cette étude et ouvrant plusieurs perspectives pour l'amélioration et l'application des PMB élaborés.

CHAPITRE 1

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE



1.1 Généralité sur le bitume

1.1.1 Origine et Historique

Le bitume de pétrole apparaît en 1848 avec le premier puits de pétrole à Titusville dans l'état de Pennsylvanie.

En 1903 apparaît le terme d'émulsion : les huiles lourdes de pétrole sont émulsionnées et saponifiées avec de l'eau ammoniacale et l'application est immédiate (80 km en Ardennes). Les brevets ne sont pris qu'en 1924 au Royaume-Uni. Des émulsions de bitume sont utilisées en 1923 aux Etats-Unis et en 1924 en France. La production de béton bitumineux routier commence en France à partir de 1929 [6].

L'utilisation du bitume remonte à sa préhistoire et les plus anciens objets humains contiennent du bitume, par exemple construction des édifices et préparation des momies par les anciens Egyptiens.

Le mot bitume désigne à l'origine un produit naturel associé à l'huile de pierre (dérivé du pétrole), présent à l'état naturel sous forme suintante (Mexique, Venezuela, Trinidad...), dans des dépôts sous forme d'amas ou en imprégnation dans des roches poreuses (Madagascar, Pont-du-Château en France) [7].

1.1.2 Définition et composition chimique

Les bitumes sont des substances d'hydrocarbures, très visqueux à la température ambiante et de couleur brun ou noire, composés des mélanges complexes. Ils contiennent le carbone, l'hydrogène, les métaux lourds comme le nickel, le vanadium, le silicium, le fer et des hétéroatomes comme le soufre, l'azote et l'oxygène comme le représente Tab.1 [8].

Tableau 1– Composition élémentaire chimique des bitumes

Élément	C	H	S	O	N
% massique	82-88	8-11	0-6	0-1,5	0-1

1.1.2.1 Les maltènes

Les maltènes sont des produits huileux dans lesquels baignent les asphaltènes. La phase maltènes peut ensuite être séparée par chromatographie en 3 fractions chimiques distinctes [8] :

Les huiles saturées : sont des huiles incolores ou légèrement jaunâtres composées principalement de molécules paraffinées et de cycles naphthéniques. Elles représentent généralement moins de 10% d'un bitume. Leur masse moléculaire est de 300 à 2000 g/mole.

Les aromatiques : sont des huiles visqueuses de couleur rouge-brun sombre, avec 30% de leurs atomes de carbone inclus dans des cycles aromatiques. Elles représentent 50 à 70% de la composition d'un bitume. Leur masse moléculaire est du même ordre que celle des saturés.

Les résines : sont des solides noirs qui fondent par chauffage et représentent environ 10% du bitume routier. Elles sont caractérisées par de nombreuses ramifications, ce sont des systèmes condensés de cycles aromatiques, naphthéniques et hétérocycliques. Elles présentent une plus grande proportion de composés aromatiques que les huiles. Leur taille est comprise entre 1 et 5nm [9].

1.1.2.2 Les asphaltènes

L'asphaltène contient de l'oxygène, de l'azote, du soufre et des métaux lourds (V, Ni, etc.) sous forme de complexes tels que les métallo-porphyrines à longues chaînes aliphatiques (jusqu'à 30 carbones atomes), et des cycles pyrroliques et pyridiniques (voir Fig. 1), les molécules d'asphaltène sont constituées de cycles aromatiques fusionnés, très probablement entre 4 à 10 unités, ainsi que certaines chaînes aliphatiques en tant que substituants du cycle [10].

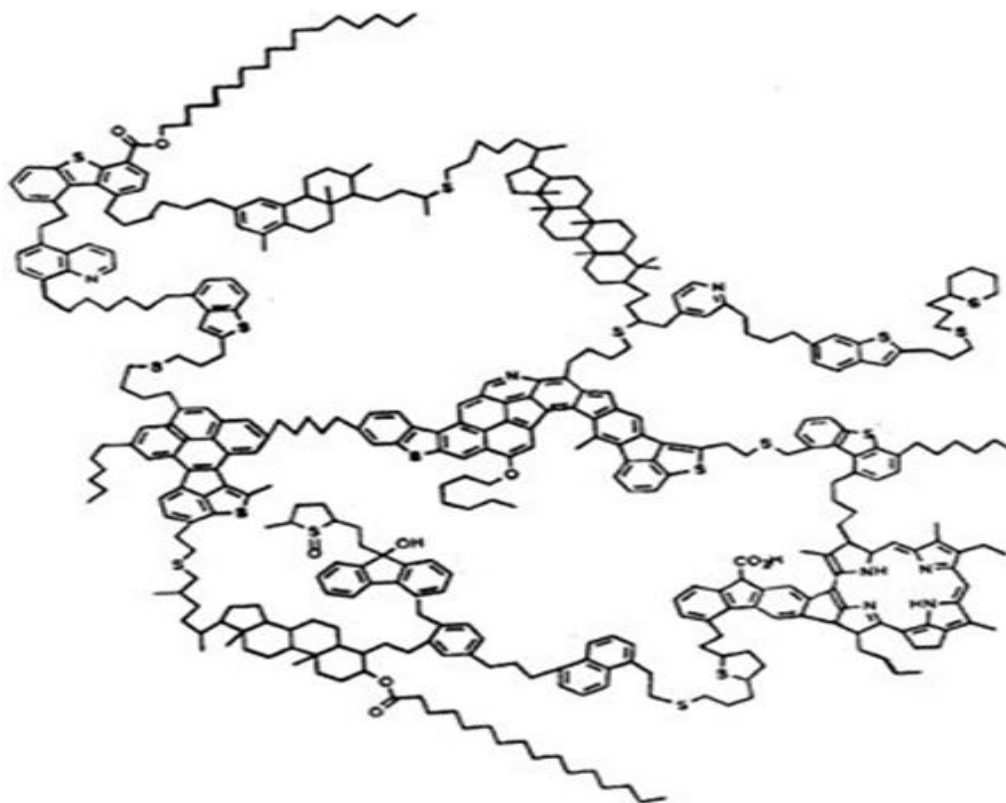


Fig. 1 – Structure chimique de l'asphaltène

Les asphaltènes, dont le pourcentage dans le bitume varie de 5 à 25 % sont amorphes brun/noir et solides à température ambiante avec des dimensions de particules comprises entre 5 et 30 μm , insolubles dans le n-heptane, mais soluble dans le toluène.

La dispersion des agglomérats d'asphaltènes est plus ou moins forte selon la composition de la phase maltènes (huiles résines) ; la structure du bitume est en effet différente selon que les asphaltènes forment ou non un réseau flocculé, baignant dans un milieu dispersant faiblement structuré par les résines.

1.1.2.3 Composition du bitume Algérien (2005)

La composition élémentaire de pétrole brut et des asphaltènes Algérien est donnée dans les tableaux ci-dessous [11 ,12] :

Tableau 2 – Composition élémentaire du pétrole brut Algérien

Teneur en	asphaltènes	C	H	S	O	N
%	0.75	85.48	12.84	0.19	0.80	0.14

Tableau 3– Caractérisation de pétrole brut algérien par la méthode SARA

Fraction	Saturés	Aromatiques	Résines	Asphaltènes
%	48.205	26.565	24.479	0.750

Tableau 4– Composition élémentaire des asphaltènes Algériens

Elément	C	H	S	O	N	C/H
%	87.87	7.80	0.42	2.70	0.56	11.26

1.1.3 Méthodes de séparation des constituants de bitume

Les méthodes de séparation qui ont le but de fractionner le bitume sont principalement basées sur la distillation, l'extraction aux solvants sélectifs, l'adsorption et les réactions chimiques.

1.1.3.1 Séparation par distillation

C'est la méthode de séparation la plus simple, elle permet de concentrer les asphaltènes et de classer les produits en fonction de leur point d'ébullition.

1.1.3.2 Extraction aux solvants sélectifs

La méthode d'extraction consiste à traiter le bitume avec des solvants de polarité croissante qui précipitent des fractions de polarité décroissante. Le procédé Schweyer et Traxler qui est schématisé sur Fig. 2 est un exemple typique représentant cette technique [13].

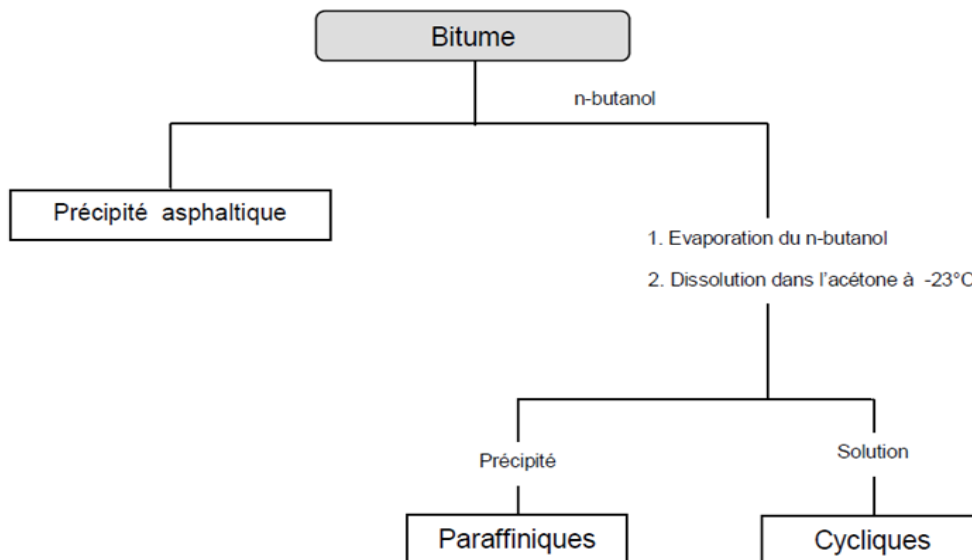


Fig. 2 – Schéma de l'extraction aux solvants sélectifs

1.1.3.3 Chromatographie sur baguette de silice (IATROSCAN)

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

Un exemple est montré dans la Fig. 3 qui représente un spectre issu de la séparation d'un bitume en groupes génériques par chromatographie IATROSCAN [13].

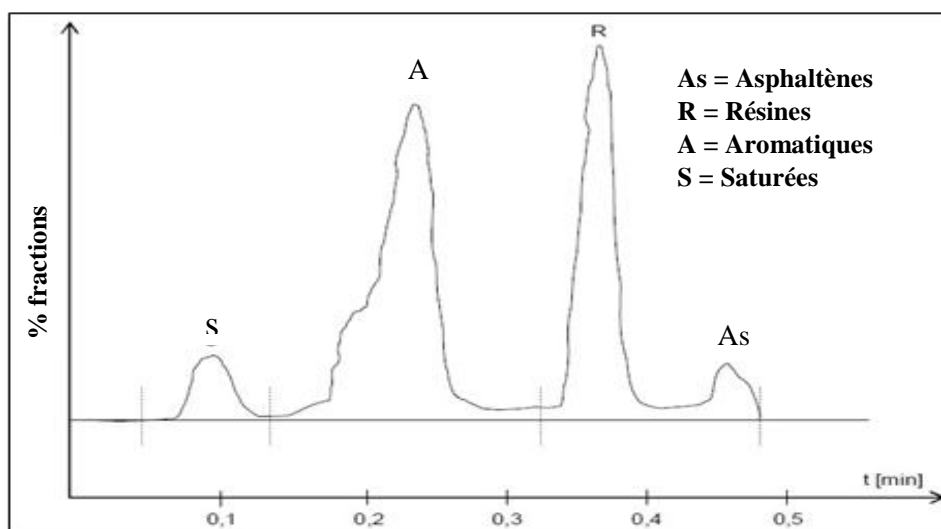


Fig. 3 – Séparation du bitume par chromatographie IATROSCAN [13]

1.1.3.4 Chromatographie d'adsorption

La chromatographie d'adsorption est une technique de séparer les bitumes en fractions - asphaltènes, résines, composés cycliques et saturés – utilisant une colonne d'alumine ou une chromatographie sur gel de silice [14].

1.1.3.5 Chromatographie sur gel perméable (GPC)

La chromatographie par gel perméable est souvent citée comme preuve de la présence de micelles d'asphaltènes dans le bitume. Il met en évidence la présence de gros objets mais la présence d'un solvant supplémentaire difficile à interpréter en termes de structure du bitume. Elle peut également être utilisée pour identifier les polymères qui ont été ajoutés au bitume [14].

1.1.4 Structure colloïdale des bitumes

Le bitume est caractérisé par la coexistence dans un milieu quasi homogène d'entités chimiques à priori incompatibles (non miscibles). Dans les bitumes routiers, les asphaltènes ne sont pas "solubles", dans les huiles, elles ont une structure colloïdale selon Fig. 4.

La présence de résines dont la masse moléculaire et surtout la structure chimique sont intermédiaires entre celles des huiles et des asphaltènes permet d'entourer ces derniers d'une enveloppe protectrice qui les conduit à rester en suspension dans la phase malténique. Les asphaltènes sont dits "peptisés". On distingue trois types fondamentaux de structure classés en fonction de la teneur relative des divers constituants (Asphaltène, résine et huiles) [15].

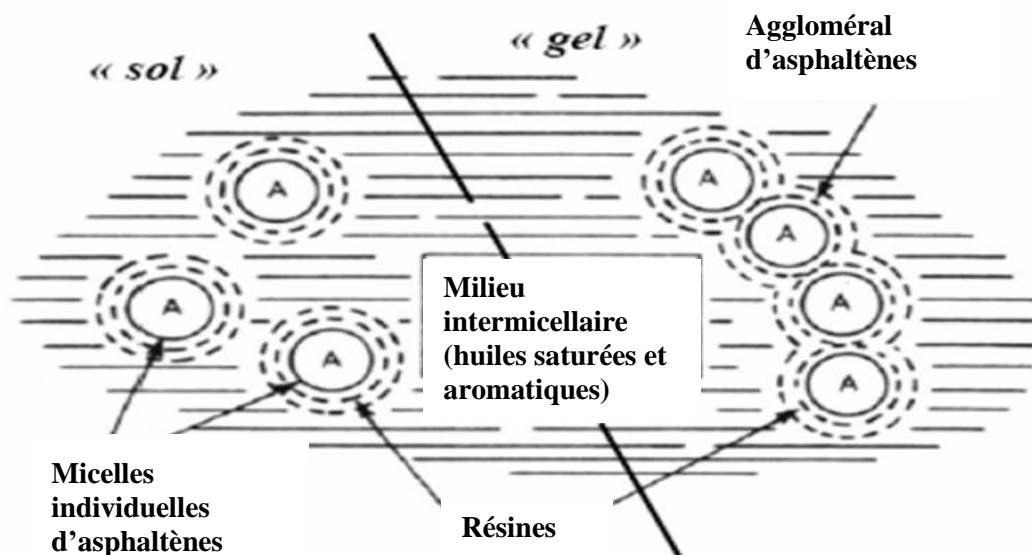


Fig. 4 – Schémas de la structure colloïdale du bitume

1.1.4.1 Structure « SOL » : c'est une structure colloïdale caractérisée par la peptisation totale des micelles d'asphaltènes, par les résines, on obtient ainsi une solution diluée et bien stabilisée

d'asphaltènes dans un milieu dispersant structuré par les résines, ceci se rencontre dans les bitumes à phase maltènes riches en aromatiques (Fig. 4. et Fig. 5). Ces bitumes ont un comportement visqueux.

1.1.4.2 Structure « GEL » : Une structure colloïdale sol caractérisée par l'agglomération de micelles d'asphaltènes formant ainsi un réseau continu dans des milieux dispersant faiblement structurés par les résines, les bitumes ont structuré gel sont riches en asphaltènes et ont une phase maltènes pauvre en hydrocarbures aromatiques (voir Fig. 5). Ils ont un comportement élastique.

1.1.4.3 Structure «SOL-GEL » : Une structure colloïdale sol caractérisée par des agrégats de micelle d'asphaltènes baignant dans un milieu dispersant structuré par les résines. Cette structure est intermédiaire entre les structures précédentes. Les bitumes routiers ont généralement une structure sol-gel et leur comportement rhéologique est viscoélastique [15].

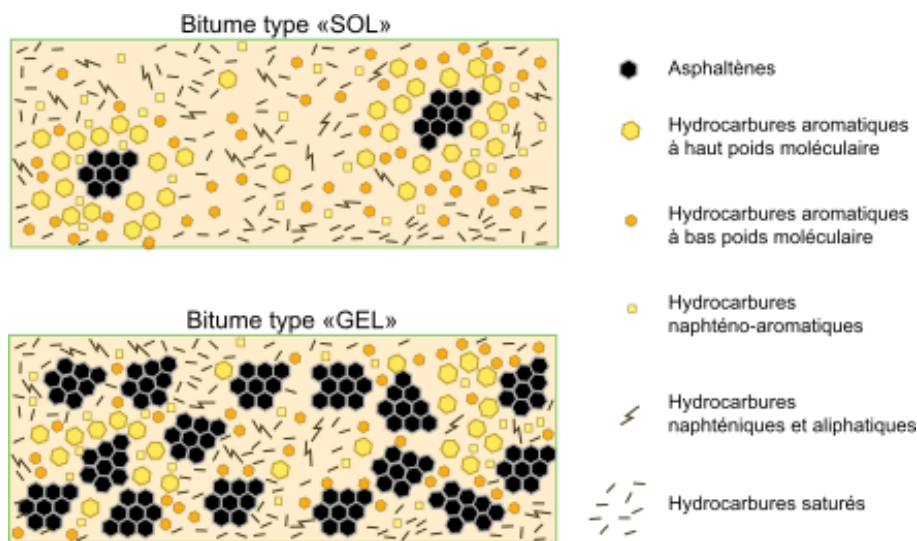


Fig. 5 – Représentation schématique des deux types de structure

1.1.5 Fabrication

Les différents procédés utilisés dans les raffineries de pétrole pour fabriquer les bitumes comprennent la distillation, le soufflage d'air, la précipitation au solvant (désasphaltage) et les procédés de conversion thermique sont regroupés dans Fig. 6. Les produits de ces processus peuvent être combinés par des opérations de mélange pour répondre aux spécifications de performance. Des procédés auxiliaires sont utilisés pour fabriquer des dérivés du bitume. Ces étapes de raffinage de certains bruts pétroliers sont :

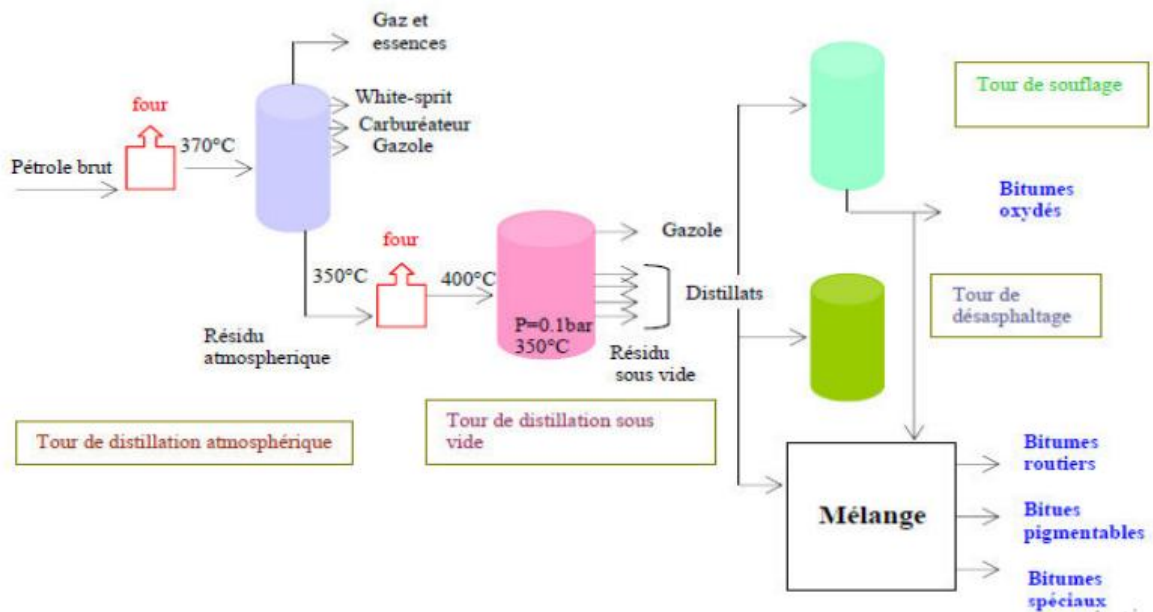


Fig. 6 – Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole

1.1.5.1 La distillation atmosphérique

Dans un premier temps, après avoir effectué les opérations de décantation et de dessalage, le pétrole brut est porté à une température d'environ 300°C. La phase vapeur est éliminée et condensée pour séparer les différents produits hydrocarbures (kérosène, gaz, essences, fuel, fuel lourd, ...etc.) en fonction de leur volatilité. La fraction lourde restant au fond de la colonne constitue le résidu de la distillation directe et sert à l'élaboration du bitume [16].

1.1.5.2 La distillation sous vide

Ce résidu est ensuite injecté dans une tour de distillation sous vide où la séparation des différents constituants se poursuit en jouant sur les paramètres débit, pression et température. Le produit formé en fond de cuve est alors un résidu de distillation sous vide [16].

1.1.5.3 L'extraction (Désasphaltage)

Ce procédé est utilisé comme complémentaire de la distillation. Il consiste à fabriquer un bitume par solubilité du fond de la distillation sous vide dans un solvant (propane ou butane). Après extraction du résidu sous vide, on obtient un bitume et une base pour lubrifiant de haute qualité [17].

1.1.5.4 Le soufflage

Une opération de soufflage peut être appliquée sur le résidu de distillation sous vide pour des colonnes peu performantes ou selon d'autres procédés de fabrication des essences et des huiles minérales sur les résidus pour les amener à la dureté souhaitée. Le soufflage des bitumes consiste à injecter de l'air au sein d'une base bitumineuse elle-même portée à une température comprise entre 250°C et 300°C. De très nombreuses réactions chimiques se déroulent provoquant une condensation

des résines et de molécules d'asphaltènes. Le bitume obtenu est appelé bitume soufflé, il est peu employé en technique routière mais il est plus utilisé comme produit d'étanchéité de bâtiment.

1.1.5.5 Le craquage

Le craquage est un traitement des fonds de colonne sous vide à des hautes températures comprises entre 450 et 500°C et à des pressions allant de 2 à 25 bars. Dans ces conditions, certaines grosses molécules des fractions lourdes se craquent pour former des molécules plus petites, tandis que les plus stables résistent au traitement.

Grace aux procédés de fabrication déjà expliqués, on peut distinguer plusieurs types de bitume tel que *le bitume purs ; bitume oxydé ; bitume fluxé ; bitume dur et aussi le bitume modifié.*

1.1.6 Propriétés des bitumes

Le bitume a été choisi comme matériau principal dans l'élaboration des routes pour sa souplesse d'emploi, ses propriétés d'adhésivité, de plasticité, d'élasticité, d'insolubilité dans l'eau et d'inertie à de nombreux agents chimiques [18,19].

1.1.6.1 Réactivité

En général, le bitume est inerte chimiquement vis-à-vis de la plupart des composés hydrocarbonés, mais, les composés aromatiques peuvent réagir notamment avec l'oxygène. Les bitumes soufflés ou oxydés sont d'ailleurs préparés grâce à ce type de réaction. Outre ces réactions d'oxydation, des réactions de condensation peuvent avoir lieu à des températures supérieures à 160°C en présence de H₂S.

1.1.6.2 Cohésion

Même lors de contraintes particulières exercées sur la chaussée, l'enrobé ne se désagrège pas. La ductilité du bitume permet un écoulement lent au sein de l'enrobé et non une rupture, tandis que sa ténacité assure une résistance suffisante sous l'effet de contraintes de traction.

1.1.6.3 Viscoélasticité

Le bitume n'est ni un fluide newtonien, ni un solide élastique, il a un comportement intermédiaire suivant la température, et la charge appliquée. La viscoélasticité confère des propriétés mécaniques de souplesse et de fermeté au bitume. En première approximation, le bitume peut être considéré comme un solide ou un liquide visqueux à haute température (> 80°C), un liquide ou un solide viscoélastique de 0°C à 80°C, et un solide élastique fragile à basse température <0°C. Le comportement du bitume suivant la température est résumé sur la Fig.7 [18].

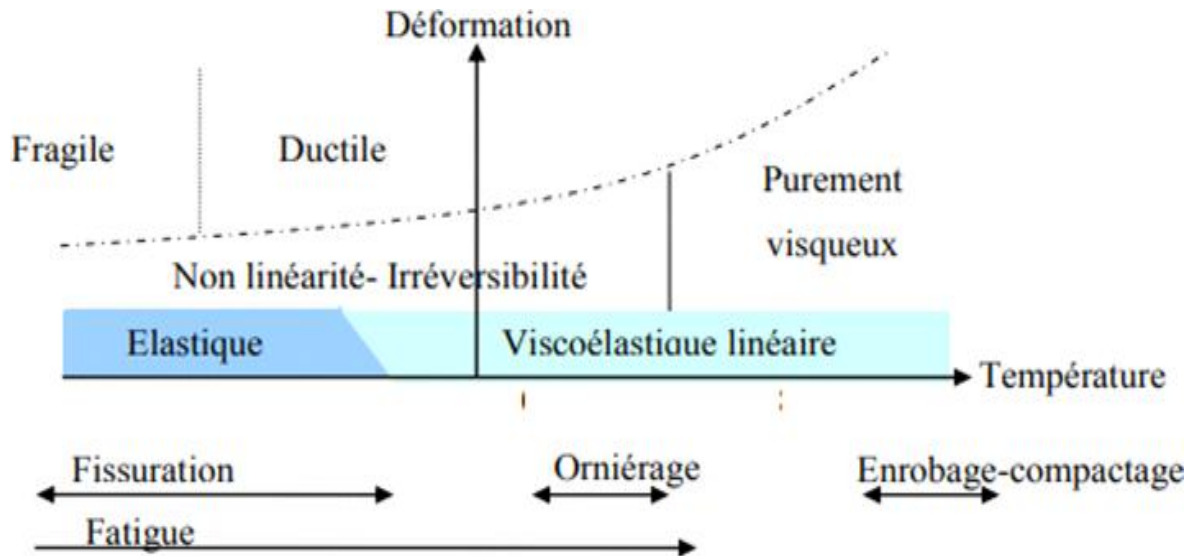


Fig. 7 – Classe de comportement du bitume en fonction de la température

1.1.6.4 Adhésion

Le bitume a d'excellentes qualités adhésives dans les conditions favorables. Les facteurs externes tels que les précipitations, l'humidité, le pH de l'eau, la saleté, la durabilité, surfaces, absorption, teneur en humidité, forme et les intempéries peuvent avoir une influence majeure sur ce processus. Cependant, en présence d'eau, l'adhérence ne crée pas de problèmes. La plupart des granulats utilisés dans la construction de routes possèdent une faible charge négative sur la surface. L'adhérence des granulats de bitume est due à une faible force de dispersion. L'eau est très polaire et donc il devient fortement attaché à l'agrégat, déplaçant le revêtement bitumineux [19].

1.1.6.5 Vieillissement du bitume

Il y a le vieillissement réversible et irréversible. Le vieillissement irréversible est généralement associé à l'oxydation au niveau moléculaire. Cette oxydation augmente la viscosité du bitume avec l'âge. Le vieillissement réversible est généralement associé à l'effet de l'organisation moléculaire. Au fil du temps, les molécules du bitume se réorienteront lentement elles-mêmes dans un système mieux emballé, plus lié. Il en résulte un matériau plus rigide. Ce vieillissement peut être inversé par chauffage et agitation.

Il n'y a pas de mesure directe du vieillissement du bitume; plutôt, les effets du vieillissement sont pris en compte en soumettant des échantillons de bitume au vieillissement simulé, puis en conduisant un autre test physique standard tel que Viscosité, Dynamique Rhéomètre à cisaillement (DSR), rhéomètre à faisceau de flexion (BBR) et le test de tension directe (DTT) [19].

1.1.7 Les applications du bitume

1.1.7.1 Applications routières

La majorité des bitumes sont utilisés pour la construction des routes, parce qu'ils contribuent par ses propriétés viscoélastiques au comportement mécanique de la structure de la chaussée. Il en assure également l'étanchéité du fait de son insensibilité à la plupart des agents chimiques usuels, en particulier l'eau. On utilise les bitumes purs, les bitumes fluidifiés et fluxés ainsi que les émulsions [20, 21].

1.1.7.2 Applications hydrauliques

Les performances du bitume en matière d'étanchéité sont connues depuis la plus haute antiquité. On peut voir encore aujourd'hui des ouvrages hydrauliques à base de bitume vieux de 3000 ans, telles les digues du Tigre, à Assur, en Mésopotamie, encore en bon état.

Pour les applications hydrauliques, les bitumes peuvent être utilisés purs ou sous forme de membranes bitumineuses préfabriquées, d'asphalte coulée ou comme enrobés étanches pour écran interne de barrage et enrobés étanches pour revêtements de canaux [20].

1.1.7.3 Applications industrielles

Les utilisations industrielles du bitume, c'est-à-dire autres que routières et hydrauliques, sont multiples et variées. Elles font souvent appel à des produits spécifiques [21] pour bâtiments, ouvrages d'art, trottoirs ; Isolation thermique et phonique des bâtiments ; Peintures, encres et vernis ; Industrie du caoutchouc (facilite le démoulage) ; Enduction de papier d'emballage (étanchéité)...

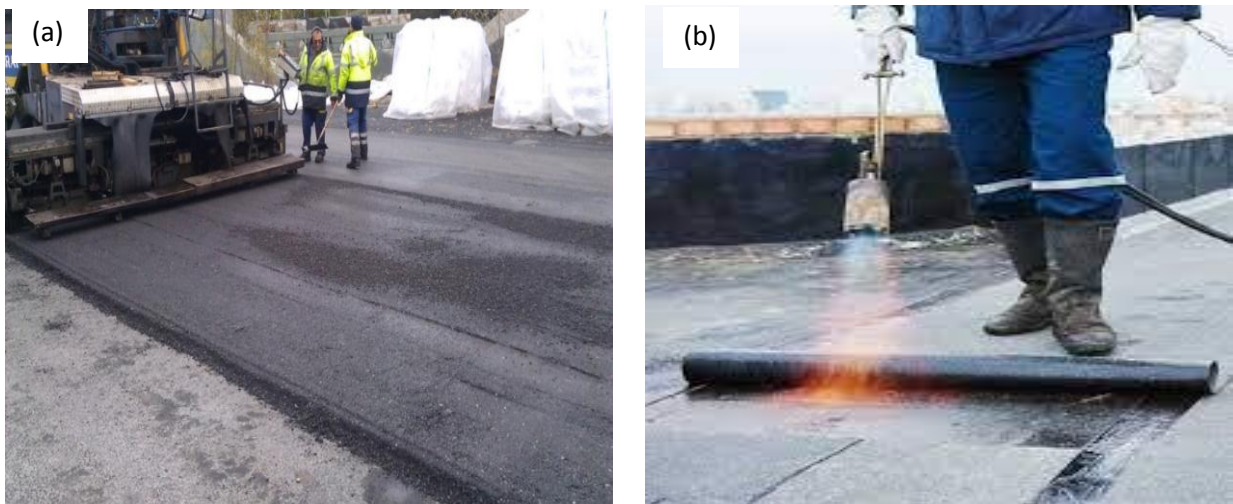


Fig. 8 – (a) Béton bitumineux à l'émulsion (b) isolation bâtiment

1.2 Généralités sur les polymères

1.2.1 Définition et origine

Les polymères sont composés de macromolécules, c'est-à-dire des longues chaînes de molécules constituées par la répétition de nombreuses unités réactives, appelées monomères (Fig. 9), reliées bout à bout (sans ou avec ramifications) [22]. Cette entité forme une structure macromoléculaire organique ou inorganique composée de longues chaînes d'atomes [23]. Selon leurs origines les polymères peuvent être classés en polymères naturels ; semi-synthétiques ou synthétiques [24].

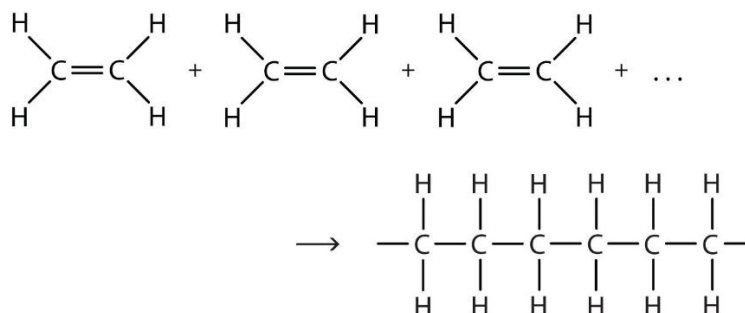


Fig. 9 – Polymérisation de l'éthylène en polyéthylène

1.2.1.1 Polymères naturels

Ceux-ci sont obtenus à partir de plantes et d'animaux comme les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques. Ainsi, ceux-ci sont également connus sous le nom de biopolymères. Ils sont généralement de nature biodégradable, par exemple : acide nucléique, protéines, caoutchouc naturel, laine, soie. Les voies d'obtentions de ces polymères sont représentées dans Fig. 10.

1.2.1.2 Polymère semi-synthétique

Ceux-ci sont dérivés de polymères naturels par modification chimique, sont également appelés polymères artificiels. Par exemple : le caoutchouc est soumis à un processus de vulcanisation pour obtenir un polymère de caoutchouc vulcanisé dérivé de la cellulose comme l'acétate de cellulose et le nitrate de cellulose également semi-synthétique.

1.2.1.3 Polymères synthétiques

Ce sont des polymères fabriqués par l'homme. Ils sont souvent obtenus à partir du pétrole brut dont la coupe naphta est transformée essentiellement en éthylène, en propylène et en benzène par vapocraquage, et ce sont ces gaz qui sont à l'origine de la polymérisation des quatre grandes familles de polymères représentés dans Fig. 11.

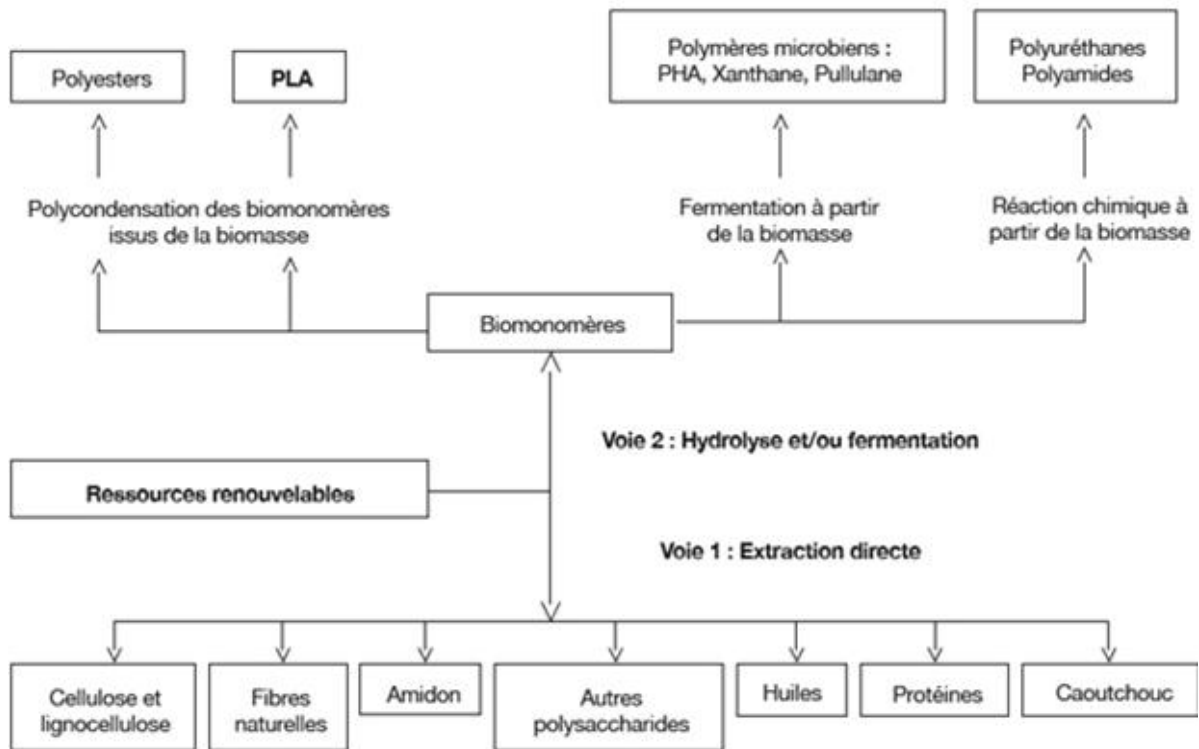


Fig. 10 – Les voies d’obtention des biopolymères végétaux

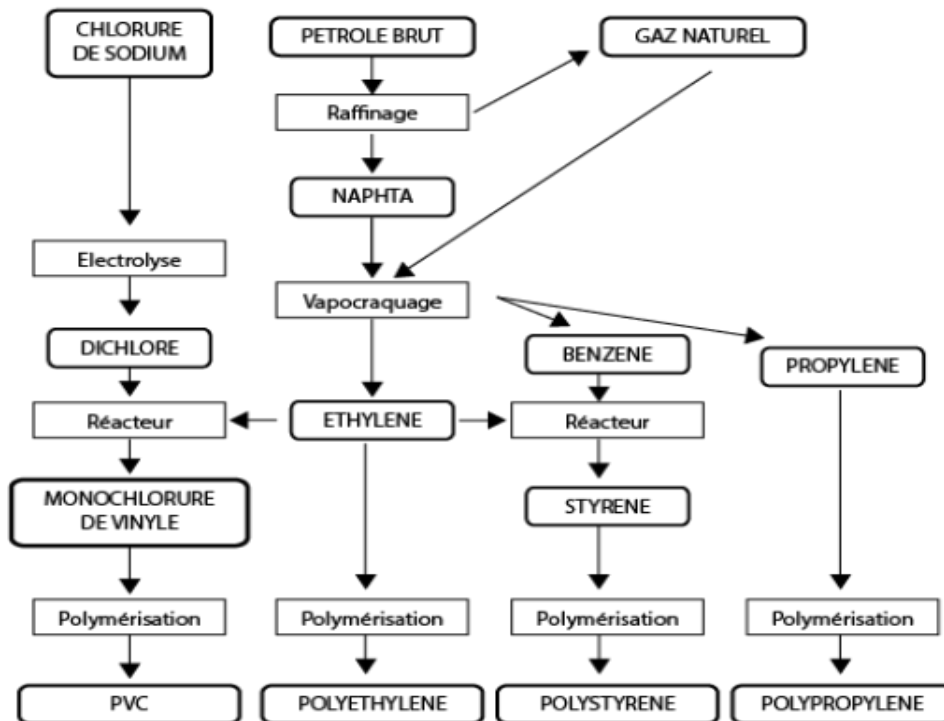


Fig. 11 – Schémas de l’obtention des grandes familles des polymères synthétiques provenant du pétrole brut et gaz naturel en utilisant le procédé de vapocraquage

1.2.2 Type des polymères selon leur motif de répétition et leur architecture

1.2.2.1 Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition. Comme le montre Fig. 12, il existe plusieurs architectures possibles pour ces polymères [25].



Fig. 12 – Homopolymère (a) linéaire ; (b) greffé et (c) étoilé

1.2.2.2 Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités de répétition. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles (Tab. 5).

Tableau 5 – Modes et enchainements des copolymères

Mode de copolymère	Enchainement des unités constitutives
Aléatoire	A – A – B – A – A – B – B – B – B – A – B
Statique	A – A – B – A – B – B – B – B – A – A – B – A
Alterné	A – B – A – B – A – B – A – B – A – B – A
Séquencé	A – A – A – A – A – B – B – B – B – B – B
Greffé	

Plus que les types cités des homo et copolymères, il existe aussi les polymères réticulé (tridimensionnel). Plusieurs architectures des polymères sont regroupées dans Fig.13, tel que la structure dendritique et c'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymère Chemistry" [26].

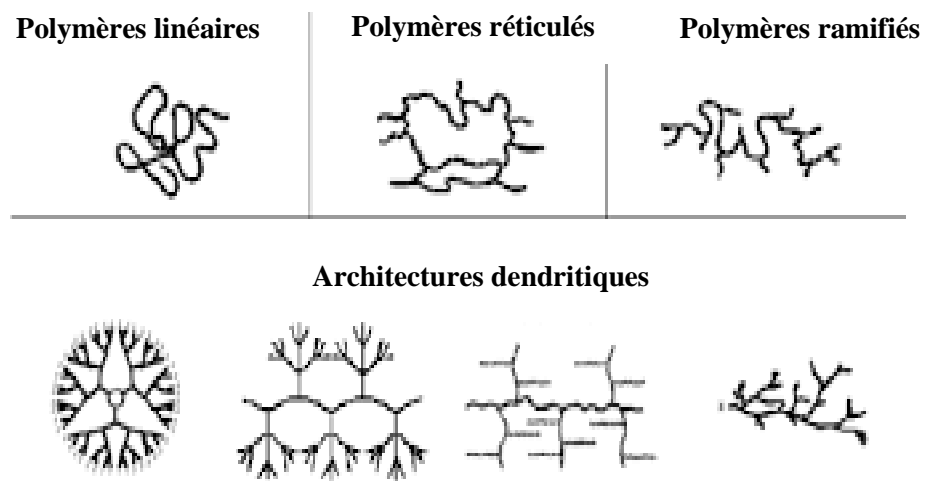


Fig. 13 – Classification des architectures macromoléculaires

1.2.3 Classification selon le comportement mécanique [27]

1.2.3.1 Elastomère

Ce sont des polymères qui ont des caractères élastiques (ont la propriété de retrouver leurs formes d'origine après étirement). Dans de tels polymères comme le *caoutchouc naturel et le néoprène*, les chaînes de polymères sont maintenues ensemble par de faibles forces intermoléculaires qui sont responsables de leur caractère élastique.

1.2.3.2 Fibres

Ce sont de longs fils ayant un module de résistance à la traction élevé et moins d'élasticité. Ils peuvent être tissés en tissu. Ces polymères ont de fortes forces intermoléculaires telles que la liaison hydrogène et l'interaction dipôle-dipôle, etc.

En raison de la présence de forces d'attraction aussi puissantes, les chaînes de polymères se resserrent et confèrent une nature cristalline aux polymères. Ainsi, les polymères présentent des points de fusion pointus. À mesure que la nature cristalline augmente, le polymère devient plus dense, plus dur et plus résistant à la chaleur. Dans cette classe on trouve le *polyamide (nylon-6,6) et polyesters (térylène)*.

1.2.3.3 Polymère thermoplastique

Ce sont les polymères linéaires ou faiblement ramifiés dans lesquels les forces d'attraction intermoléculaires sont intermédiaires entre les élastomères et les fibres. Ces polymères se ramollissent au chauffage et se rigidifient au refroidissement. Par exemple : *nitrocellulose, polymères vinyliques tels que polyéthylène, perplexe, polystyrène*.

1.2.3.4 Polymères thermodurcissables

Lorsque des molécules ou des chaînes fortement ramifiées sont chauffées, elles donnent des produits tridimensionnels ou fortement réticulés infusibles et insolubles durs appelés polymères thermodurcissables comme *bakélite*, *résine urée-formaldéhyde*, *mélanine-formaldéhyde*. Ces polymères ont des forces intermoléculaires plus fortes et sont cassants car la réticulation réduit la mobilité de la chaîne polymère.

1.2.4 Cristallinité des polymères [28, 29]

1.2.4.1 Polymères cristallins

Dans une phase cristalline, les molécules sont rangées et alignées (voir Fig. 14). En général, ces polymères ont une bonne rigidité, une bonne résistance mécanique et une bonne capacité de déformation. Pour ce type on n'observe pas une température dite température de transition vitreuse T_g qui correspond à des mouvements segmentaires des chaînes. Le polymère passe directement à un état de fusion à la température T_f .

1.2.4.2 Polymères amorphes

Lorsqu'on chauffe un polymère amorphe, on observe une température T_g qui se traduit par une brusque augmentation de viscosité du polymère qui passe dans un état caoutchoutique (encore solide) au sens intuitif du terme mais avec une forte baisse de module de Young puisqu'il passe de l'état liquide visqueux. La densité du matériau varie continument. La phase amorphe ne présente pas des températures de fusion.

1.2.4.3. Polymères semi cristallins

Il existe à la fois T_g et T_f . La température de transition vitreuse correspond à des parties en phase amorphe alors que la température de fusion correspond au changement d'état dans les zones cristallisées. Cette température de fusion est mal définie.

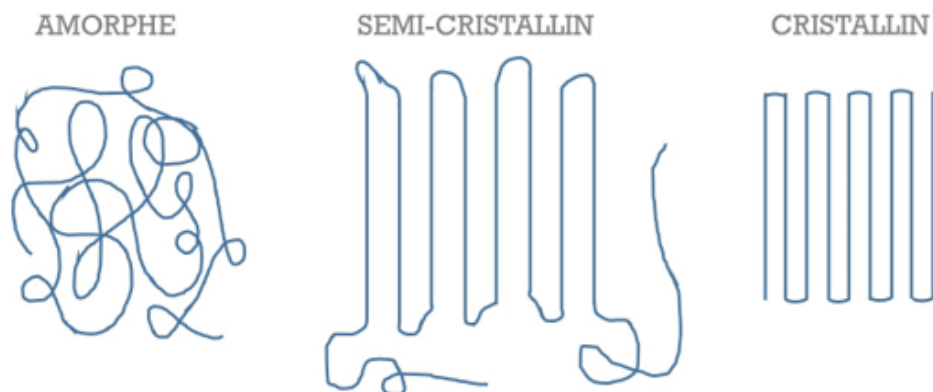


Fig. 14 – Schéma simplifié des trois états structuraux des polymères

1.2.5 Méthodes et procédés de polymérisation

Les méthodes et les techniques de la préparation des polymères et copolymères par une réaction dite « réaction de polymérisation » sont tous regroupés dans la figure ci-dessus :

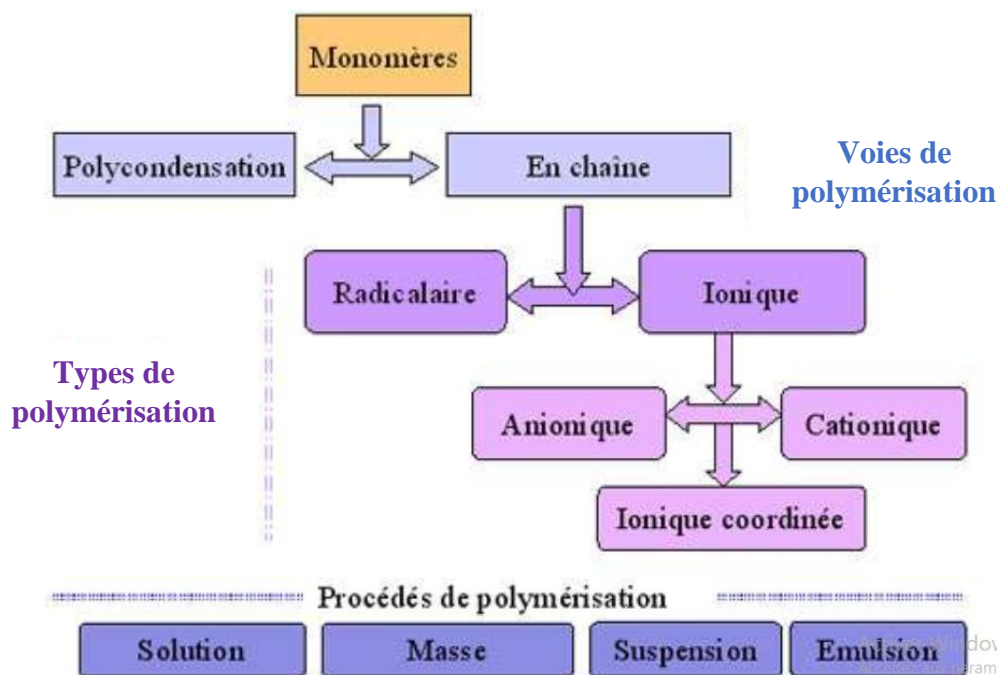


Fig. 15 – Voies, types et procédés de la polymérisation

Deux voies de polymérisation sont possibles : en chaîne et polycondensation. La **polymérisation en chaîne** formés par ajout successif de monomères répétés sans élimination de petite molécule. Ils sont obtenus à partir de molécules de monomères insaturés. Comme exemple des polymères obtenus on trouve le PE et le copolymère butadiène-Styrène. Cette voie passe par trois étapes qui sont l’amorçage, la propagation et la terminaison. Selon, l’amorceur utilisé dans l’amorçage on peut avoir une polymérisation radicalaire ou ionique [30].

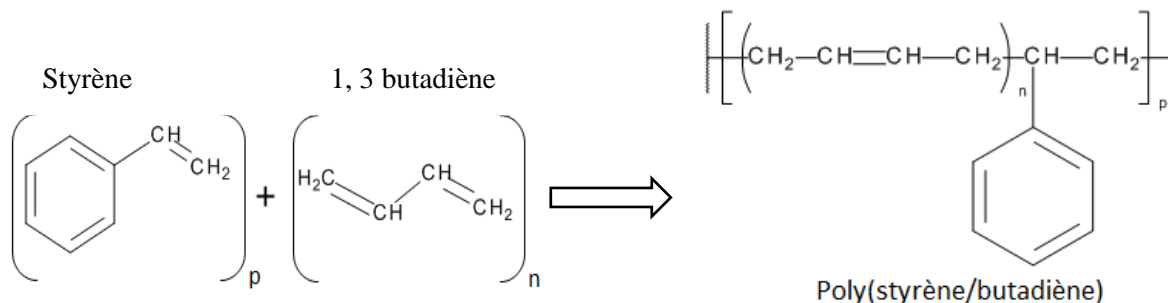


Fig. 16 – copolymérisation en chaîne des co-monomères styrène et butadiène

La deuxième voie de la polymérisation est la **polycondensation**. Elle est obtenue lorsque les molécules de monomères se combinent avec la perte de petites molécules telles que l'ammoniac,

l'eau, l'alcool par exemple le Nylon 6,6 [31]. La masse moléculaire de ces polymères n'est pas un multiple entier du monomère. Les réactions de polymérisation peuvent être réalisées en utilisant plusieurs procédés. Les plus connus sont le procédé *en solution ; en masse ; en suspension et en émulsion* [32-34].

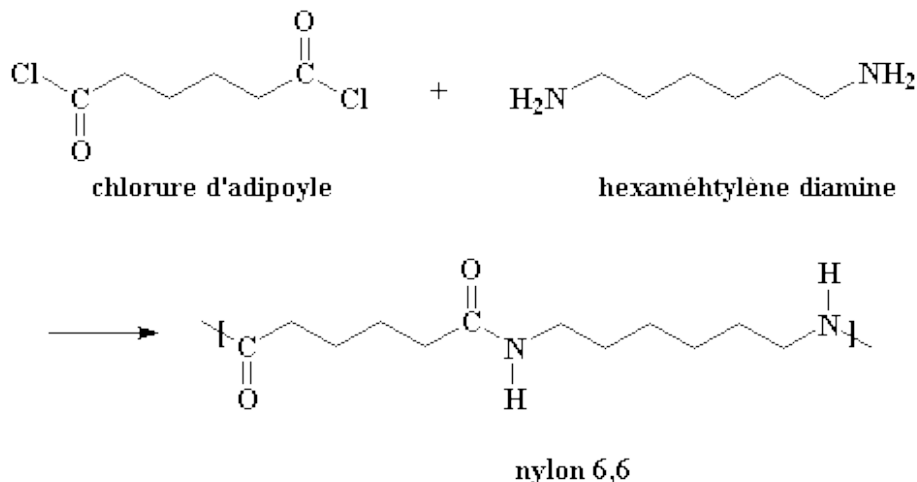


Fig. 17 – Préparation du nylon 6,6 par copolymérisation

1.2.6 Applications et production des polymères

Les polymères ont plusieurs applications tel que dans l’Emballage, bâtiment ; électronique et aussi dans le domaine médicale et cosmétique [35]. La demande en polymère augmente an par an comme le montre Fig. 18.

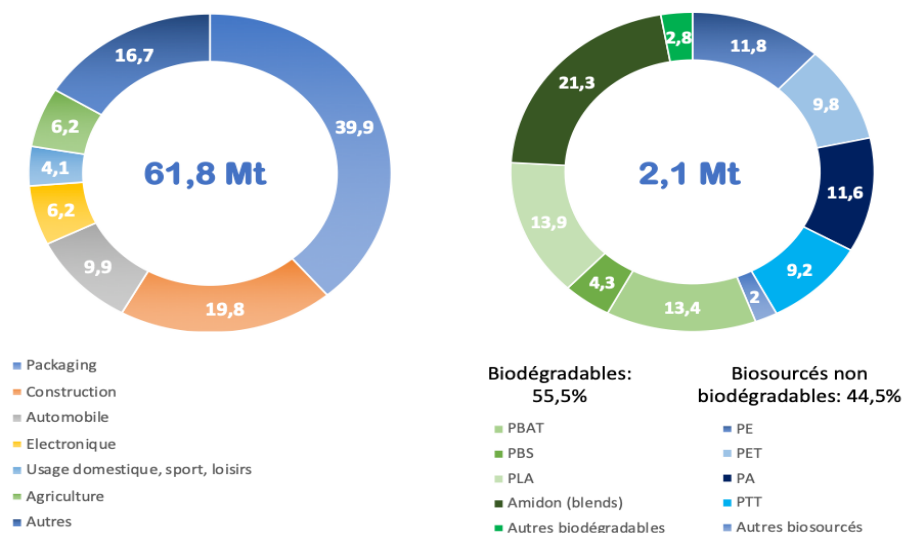


Fig. 18 – Demande en matériaux plastiques (toutes catégories confondues) par secteur de marché (gauche, année 2018). Capacité de production en matériaux bioplastiques et/ou biodégradables par matériau (droite, année 2019). Source : Plastics Europe, 2019

1.3 Modification de bitume par les polymères

1.3.1 L'objectif de la modification [36]

Le bitume modifié aux polymères de l'anglais *Polymer Modified Bitumen (PMB)* est un bitume normal avec un polymère ajouté, le but de la modification est d'offrir des routes plus solides avec une valeur de stabilité Marshall accrue ; Rendre Meilleure résistance à l'eau de pluie et à la stagnation de l'eau ; Augmenter la liaison et une meilleure adhérence du mélange ; Réduire la susceptibilité thermique et la déformation permanente (l'orniérage).

La modification a aussi l'objectif d'améliorer la résistance du PMB aux fissures à basse température ; Augmenter la cohésion maximal et/ou la « la plage de cohésion » afin d'obtenir ainsi une consistance satisfaisante dans toute la gamme des températures de service. D'autre intérêt de la modification et l'amélioration de la résistance au vieillissement et aussi l'amélioration des propriétés physiques et rhéologique.

Après l'amélioration de leurs propriétés avec les polymères, les bitumes PMB peuvent être utilisés pour le développement de chaussées très sollicitées ; pour les trottoirs drainants et pour les routes à trafic élevé et lourd. Les PMB sont également utilisés comme charge élevée et dans les revêtements comme le montre Fig. 19.



Fig. 19 – Travailleur appliquant un PMB en revêtement imperméable à un toit

1.3.2 Différentes techniques de modifications

1.3.2.1 Modification des matériaux bitumineux

Pour la modification du matériau bitumineux, la méthode sèche ou humide peut être utilisée. Dans la méthode sèche, les polymères (généralement sous forme de granulés) sont ajoutés au mélange d'asphalte directement dans la centrale d'enrobage, conduisant à un béton bitumineux modifié, alors

qu'en voie humide, les polymères sont ajoutés au liant pour obtenir un bitume modifié aux polymères (PMB), qui est ensuite ajouté aux granulats dans la centrale d'asphalte.

En général, la méthode de mouillé permet un meilleur contrôle des propriétés du mélange bitume-polymère en comparaison avec la voie sèche [37], même si elle nécessite des équipements spécifiques pour faciliter le mélange du bitume de base avec un agent modificateur sélectionné, ainsi qu'une manipulation appropriée lors de stockage du bitume. Les caractéristiques finales du PMB dépendent de la teneur en polymère et de la compatibilité entre le polymère et le bitume de base [38].

En fait, la bonne performance est garanti si les deux qui caractérisent le BMP, assurent une bonne stabilité, c'est-à-dire une faible séparation de phase qui dépend des caractéristiques du bitume et du polymère, telles que la densité, le poids moléculaire et la solubilité.

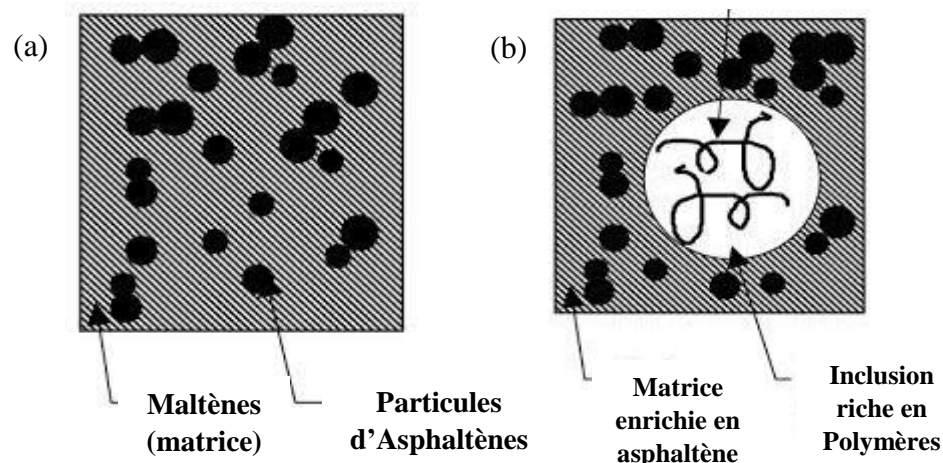


Fig. 20 – La structure colloïdale de bitume original (a) et PMB (b)

Les deux principales catégories de polymères actuellement utilisés pour modifier le bitume sont les *élastomères*, tels que le styrène-butadiène-styrène (SBS) et le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), et les *plastomères*, tels que l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) [38].

1.3.2.2 Modification de bitume d'émulsion [39]

Il existe trois techniques différentes pour produire une émulsion de bitume modifié par un polymère et la méthode de malaxage a une influence importante sur la distribution du réseau polymérique, donc sur les performances du produit. Les polymères peuvent être ajoutés par une méthode de pré-mélange, une méthode de mélange simultané ou une méthode de post-mélange.

Dans la méthode de *pré-mélange*, le polymère est ajouté directement au bitume avant le processus d'émulsification ce qu'on appelle une monophasé d'émulsion. Cette méthode est utilisée pour les polymères solides et permet d'obtenir un réseau polymère plus fin dans l'émulsion de bitume ce qui

améliore ses performances. Cependant, la température élevée de production (jusqu'à 180°C) implique une altération du réseau polymère au sein du bitume.

Dans la méthode de *mélange simultané* : les flux séparés de bitume, de polymère et d'agent émulsifiant sont simultanément broyés ensemble pendant la production d'émulsion alors que dans la méthode de *post-mélange*, le polymère est ajouté après l'émulsification. Ces deux dernières méthodes sont réalisées à des températures plus basses (généralement inférieures à 80–90°C) et sont utilisées pour les polymères liquides pour produire ce que l'on appelle émulsions « bi-phases ».

1.3.3 Mécanisme de la modification [40]

Les polymères comprennent une large gamme de modificateurs, les élastomères et les plastomères étant les types les plus couramment utilisés. Les bitumes modifiés aux polymères sont produits par mélange ou réactions chimiques d'un bitume et d'un ou plusieurs polymères dans un pourcentage peut aller jusqu'à 10%, par rapport au poids de bitume.

La modification des propriétés des bitumes par addition de polymère est souvent expliquée par le *gonflement* du polymère par les huiles du bitume. En effet, si le polymère n'est pas soluble au sens moléculaire de terme, il est au moins gonflable par la fraction huileuse légère du bitume.

Il se constitue alors deux phases : une phase de polymère gonflé ; une phase de bitume regroupant en fait les constituants du liant n'intervenant pas dans la solvatation et donc plus riche en résines et en asphaltènes que le bitume de base.

Selon (BRION, 1986) [41], il a montré qu'on peut extraire trois paramètres influant sur le taux de dispersion d'un polymère. Ces paramètres sont *la taille des particules* (plus elles sont petites, plus la surface d'échange est importante) ; *le cisaillement* (plus la vitesse et le temps de malaxage sont importants, plus le polymère est mieux dispersé) ; *la température* (la vitesse de diffusion du bitume dans les particules de polymère augmente avec la température).

1.3.4 Les polymères utilisés pour modifier le bitume

1.3.4.1 Polymères thermoplastiques [42]

Les polymères thermoplastiques les plus utilisés dans la modification sont donnés par Tab.6. L'utilisation de plastomères comme polymères pour obtenir des PMB est née dès les coûts élevés des polymères styréniques et les phénomènes de dégradation dus à leurs insaturations.

Au contraire, les plastomères polyoléfiniques ont un faible coût et une grande disponibilité, présentant également une plus grande stabilité que celles styréniques. L'ajout de polymères

polyoléfines augmente généralement la rigidité du bitume avec une bonne résistance à l'orniérage. Pour ces raisons, les plastomères jouent un rôle de premier plan dans les PMB dont ils représentent environ 15% du marché de référence.

Même si le PE et le PP sont les plus courants plastomères utilisés, leur caractère non polaire entraîne des problèmes de compatibilité avec le bitume également aiguës par leur tendance à cristalliser ce qui limite profondément l'interaction avec le bitume et le problème d'augmenter l'élasticité du bitume.

Afin d'éviter les problèmes de compatibilité et de cristallisation et pour augmenter la stabilité au stockage du mélange PMB, d'autres types de thermoplastiques ont été introduits en insérant des groupes acétate qui produisent de l'EVA avec un teneur en groupe acétate supérieure à 14 %, EMA et éthylène butyle acrylate ABE.

1.3.4.2 Élastomères thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques peuvent résister à la déformation permanente par étirement et peuvent récupérer leurs formes initiales. Généralement, les élastomères thermoplastiques utilisés comme modificateurs sont les copolymères séquencés de mono- ou dioléfines. Les plus connus sont le SBS, SIS, SEBS. Ces polymères ont une configuration ou morphologie intermédiaire entre celle des thermoplastiques et des thermoélastiques :

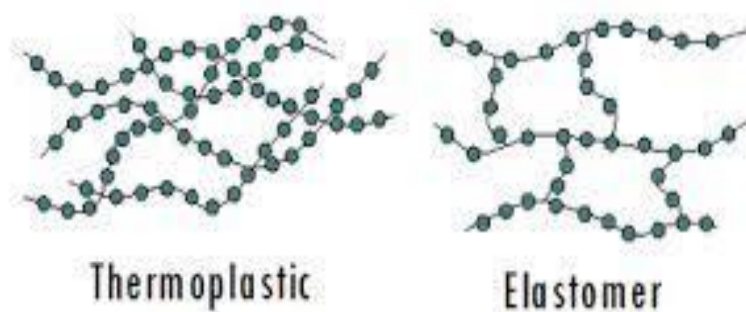


Fig. 21 – Configuration des macromolécules thermoplastique et thermoélastique (Elastomère)

1.3.4.3 Caoutchouc naturel [43,44]

Le latex de caoutchouc naturel est utilisé dans l'industrie du bitume depuis plus de 30 ans et est perçu avoir un potentiel d'amélioration des performances du liant bitumineux en améliorant la sensibilité thermique, flexibilité, stabilité et décapage.

En outre, le caoutchouc naturel liquide s'est avéré plus efficace parce qu'il se mélange plus facilement avec un liant, ce qui donne un liant homogène. Sous cette forme, le caoutchouc naturel à plus

d'avantages par rapport à son conventionnel forme, et les propriétés du mélange sont comparables à celles produites avec des caoutchoucs synthétiques.

Malgré les avantages liés à l'utilisation du caoutchouc naturel dans la modification des liants bitumineux, il a quelques inconvénients qui limitent son utilisation à grande échelle industrielle ou il existe encore des doutes sur les performances et les propriétés mécaniques du béton bitumineux tout au long de la plage de température de performance. De plus, le caoutchouc naturel est un biomatériau difficile à avoir par rapport à d'autres bio-polymères, d'où le caoutchouc naturel a été commercialisé en caoutchouc synthétique [45].

1.3.4.4 Caoutchouc synthétique

Le caoutchouc synthétique est un polymère qui est produit dans des usines de fabrication en le synthétisant à partir du pétrole et d'autres minéraux, comme il est indiqué dans la partie « généralité sur les polymères » [46].

Tableau 6 – les différents types de polymères largement utilisé pour PMB

Polymères thermoplastiques	Polyéthylène (PE) Polyéthylène basse densité (LDPE) Polyéthylène haut densité (HDPE) Polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) Polypropylène(pp) Ethylène-vinyle-acétate (EVA) Polychlorure de vinyle (PVC) Ethylène-butyle-acrylate (EBA)
Elastomères thermoplastique	Styrène-butadiène-styrène (SBS) Styrène-isoprène-styrène (SIS) styrène éthylène/butylène styrène (SEBS)
Caoutchouc naturel et synthétique	Caoutchouc styrène butadiène Caoutchouc naturel Poly dioléfines Caoutchouc de pneu récupéré

1.3.5 Structure microscopique des bitumes modifiés

La microstructure du BMP dépend-du degré de dispersion du polymère dans la phase bitumineuse. L'état de dispersion de la phase polymère dans le bitume ou l'émulsion peut être évalué par microscopie optique comme il est représenté dans Fig. 22 [47].

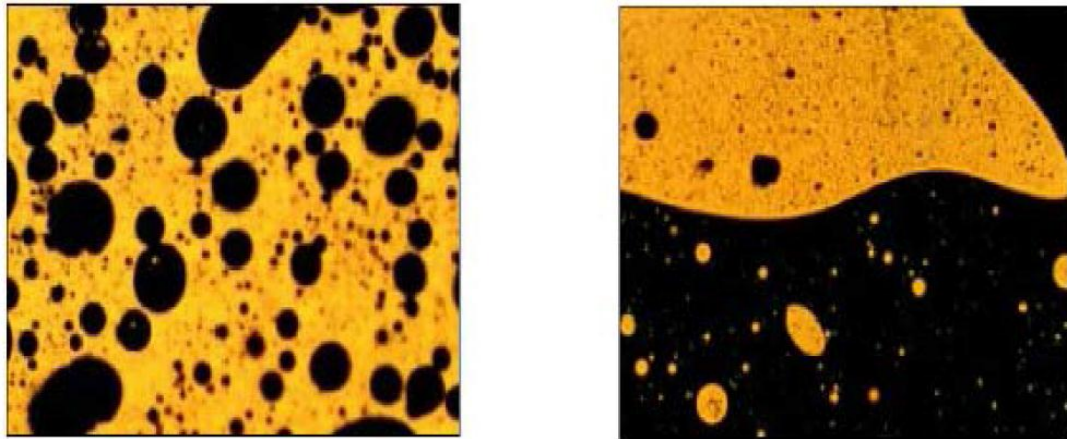


Fig. 22 – Microstructure d'un bitume-polymère

Cette technique est basée sur le principe que les polymères gonflés par certains composants de bitume auquel ils sont ajoutés sont fluorescents lorsqu'ils sont éclairés par une lumière ultra-violette. Ils réémettent une lumière jaune - verte alors que le bitume lui-même reste noir (voir Fig. 22) cette phase ne montre aucune fluorescence évidente. Une grande variété de formes est observée selon le type de polymère utilisé.

1.3.6 Stockage des bitumes modifiés par les polymères [48]

Dans le cas général et comme le montre Fig. 23, le bitume modifié doit être stocké dans des réservoirs spéciaux horizontaux ou verticaux dont la capacité peut aller jusqu'à 72 m³. Pour empêcher l'agglomération des polymères, un système d'agitation peut être actionné pendant 5 à 10 minutes toutes les heures.

Le procédé de stockage du bitume est très énergivore car les bitumes purs sont censés être maintenus à des températures élevées qui vont de 130 à 150°C pour les plus douces ayant une pénétrabilité de 160/220, à 175–190°C pour les plus durs (pénétrabilité 10/20). Le but est de maintenir la viscosité du bitume à un niveau qui nous permet de le pomper en douceur.

L'utilisation du bitume modifié à la place du bitume pur présente de nombreux avantages, cependant, toutes les caractéristiques des mélanges bitume et polymères ne sont pas positives, l'un des plus gros problèmes est l'instabilité au stockage.

La faible compatibilité entre le bitume et le polymère peut conduire à une séparation de phases lorsque le matériau est stocké à haute température (160-200°C) en l'absence d'agitation. Dans un tel

cas, une phase riche en polymère migre vers la partie supérieure du réservoir de stockage, tandis qu'une phase riche en bitume se sépare dans la partie inférieure. Il en résulte un matériau inhomogène et peut cause des problèmes en raison de la viscosité extrêmement élevée de la pièce à très haute teneur en polymère.



Fig. 23 – Réservoirs verticaux pour PMB

Le test de stabilité au stockage peut être mesuré à l'aide de l'essai « essai de décantation ». Le principe de cet essai est de maintenir un tube contenant le liant en position vertical dans un four pendant un temps déterminé, puis le refroidir et de procéder à son découpage en trois parties égales. La séparation éventuelle des phases est appréciée par la détermination de certaines caractéristiques (en premier lieu la TBA) sur les parties supérieures et inférieures. Si la différence entre les points de ramollissement des parties est inférieure à 2.5°C, le mélange bitume-polymère est considéré comme stable.

En général la stabilité au stockage des bitumes dépend de divers facteurs, tel que la nature et la teneur en polymère, la composition chimique et la structure du bitume et du polymère, la différence dans la densité et la viscosité entre le bitume et le polymère et le temps et la vitesse d'agitation.

CHAPITRE 2
MATERIELS
ET METHODES

2.1 Préparation des bitumes modifiés PMB

2.1.1 Modification avec le PEG-6000

Le polyéthylène glycol (PEG) dont la formule chimique de l'unité monomère est C_2H_4O est un composé de polyéther avec de nombreuses applications de la fabrication industrielle à la médecine et le domaine cosmétique [49]. Il a également été connu sous le nom d'oxyde de polyéthylène (PEO) ou polyoxyéthylène (POE), selon son poids moléculaire [50].

Les trois noms sont chimiquement synonymes, mais historiquement, le PEG a eu tendance à se référer aux oligomères et polymères de masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mol, du PEO aux polymères de masse moléculaire supérieure à 20 000 g/mol, et POE à un polymère de toute masse moléculaire. La structure chimique ainsi que l'aspect visuel du PEG-6000 est représenté dans la Fig.24. Le PEG est thermiquement stable jusqu'à 360°C ou il commence à se dégrader [51, 52].

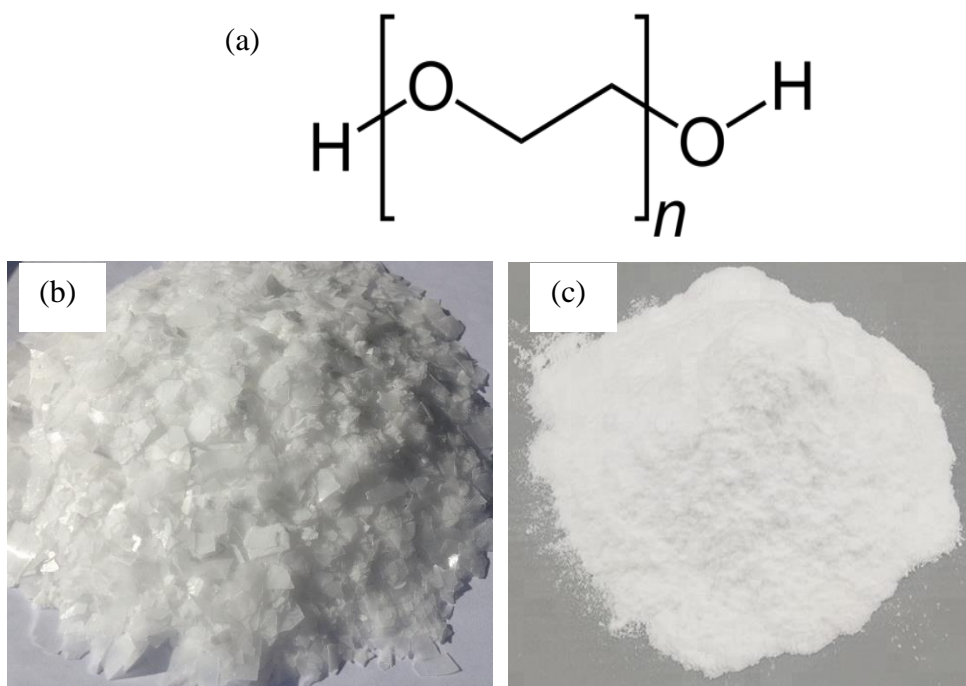


Fig. 24 – Structure chimique de PEG (a) ; Aspect visuel du PEG non broyé (b) et PEG broyé (c)

Protocole expérimental

Dans cette modification, nous avons préparé 250g du PMB contenant différents pourcentages du PEG. Pour cela, nous avons tout d'abord chauffé le bitume pur dans l'étuve à 140°C pendant 4h. Ensuite, Dans des gobelets spéciaux résistants à la température, nous avons pesé les masses du bitume données par Tab. 7.

Chaque gobelet a été mis directement dans une plaque chauffante à une température de 150 °C, dans lequel, nous avons ajouté une masse bien définie du PEG selon le pourcentage désiré. Le mélange bitume/polymère a été malaxé à une vitesse de 1500 rpm pendant 2h (voir Fig.25).

La température a été contrôlée et gardée constante durant la modification à l'aide d'un thermomètre à mercure. Après le malaxage on rend le mélange dans l'étuve et on le laisse une nuit à température 100°C afin d'obtenir une meilleur stabilité du mélange. Les mélanges finaux PMB ont été abrégés par **Bit/PEG**.

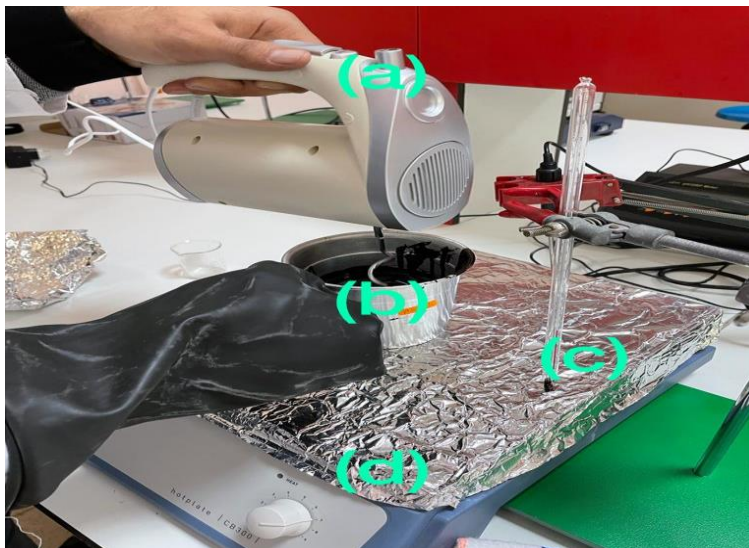


Fig. 25 – Montage du modification, (a) outil de malaxage ; (b) mélange PMB ; (c) thermomètre ; (d) plaque chauffante

Tableau 7 – Les divers masses et pourcentages du PEG utilisées dans le mélange

PEG(%)	0	1.5	3	5	7.5
m _{PEG} (g)	0	3.75	7.5	12.5	18.75
m _{bitume} (g)	250	246.5	242.5	237.5	231.25

2.1.2 Modification du bitume avec l'amidon

L'amidon est un polymère naturel. Il provient dans les tiges, les racines, les grains et les fruits de toutes les formes de plantes à feuilles vertes. Les grains de céréales, comme le maïs, le blé, et les racines, comme la pomme de terre, le tapioca, etc., sont quelques-unes des sources commerciales d'amidon pour l'exploitation industrielle. Il se compose d'unités de glucose (C₆H₁₀O₅)_n avec n allant de 300 à 1000. L'amidon est composé d'un mélange de deux polymères appelés amylose (polymère linéaire) et amylopectin (polymère ramifié) [53, 54]. .

La structure de l'amidon ainsi que son aspect visuel sont donnés par Fig. 26. L'amidon utilisé est thermiquement stable jusqu'à 298 °C selon l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'amidon utilisé pour préparer le mélange bitume/amidon (abrégié par **Bit/Star**) est un amidon de pomme de terre, fournis par *Sigma Aldrich*. Nous avons orienté vers ce choix car l'amidon est un polymère naturel, très abondant et de faible cout en comparant avec la plupart des polymères synthétiques ou naturels.

Afin de préparer le mélange *Bit/star*, nous avons suivi le même protocole et les mêmes conditions utilisés pour le mélange Bit/PEG, sauf que nous avons utilisé un seul pourcentage. **Le pourcentage utilisée de l'amidon dans le mélange PMB est de 1.5% du masse total (250g) c'est-à-dire : $m_{amidon}=3.75g$ et $m_{bitume}=246.5g$.**

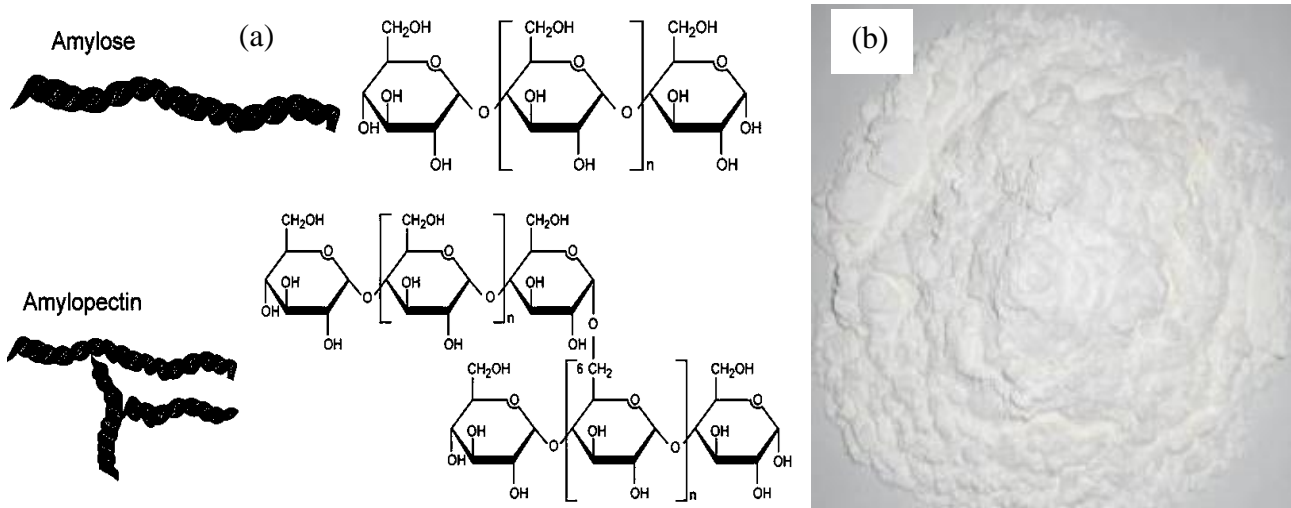


Fig. 26 – Structure de l'amidon (a) ; Aspect visuel de l'amidon (b)

2.1.3 Modification du bitume avec le P(AM-co-4-VP)

Le poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) nommé P(AM-co-4-VP) est un copolymère qui a la structure chimique représentée dans Fig.27. Ce copolymère peut être utilisé dans le domaine de l'environnement et pour l'inhibition de la corrosion [55]. L'objectif de cette étude est de voir son effet sur quelques propriétés du bitume.

Ce copolymère a été préparé par polymérisation radicalaire adiabatique des monomères acrylamide (95%) et 4-vinylpyridine (5%) selon le mode opératoire décrit par H. MAHROUG (2019) [56].

Le pourcentage utilisée de P(AM-co-4-VP) dans le mélange PMB est de 1.5% du masse total (250g) c'est-à-dire : $m_{poly(AM-co-4-VP)}=3.75g$ et $m_{bitume}=246.5g$.

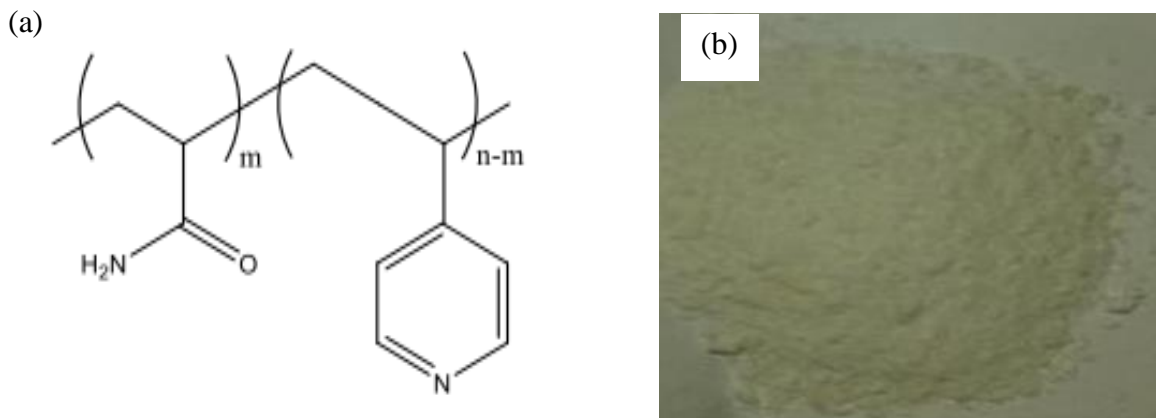


Fig. 27 – Structure du P(AM-co-4VP) (a) ; Aspect visuel du P(AM-co-4VP) (b)

Les poly (4-vinylpyridine) (s) (P4VP) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l’atome d’azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions et interactions avec plusieurs substances. Quant aux polyacrylamides (PAM), ils possèdent les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) [57].

D’autre part, le rôle des minéraux dans l’amélioration des propriétés chimiques ; physiques ; mécaniques et thermiques a été prouvé par plusieurs chercheurs. Afin d’étudié l’effet des particules minérales à la fois sur la structure du polymère et les propriétés du bitume, plusieurs copolymères poly(AM-co-4-VP) ont été préparé en présence de l’hydroxyapatite selon le mode opératoire décrit par H. MAHROUG (2019) [56]. L’hydroxyapatite (HA) est un minéral qui appartient à la famille des phosphates de calcium. L’HA a la formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ avec la structure représenté dans Fig. 28 (a). Nous proposons que l’HA vas jouer le rôle d’un agent réticulant et vas lier les chaines du copolymère entre-deux pour créer une nouvelle structure comme le montre Fig. 28 (b).

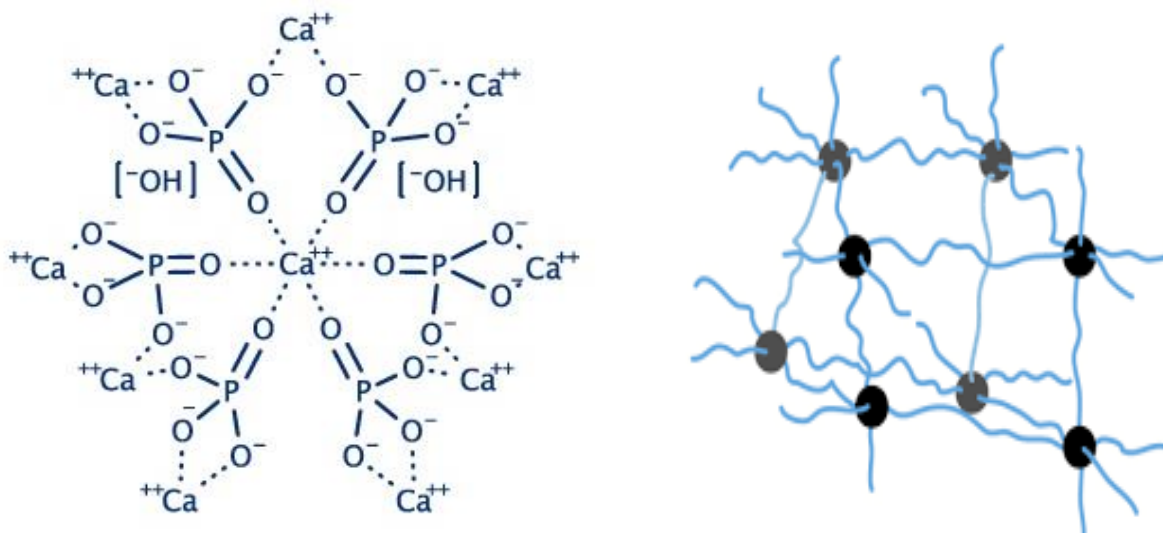


Fig. 28 – Structure de l’HA (a) ; architecture proposé pour poly(AM-co-4-VP)/HA (b)

L'Hydroxyapatite utilisé a été préparé par la méthode décrite dans nombreuse travaux [58-59]. Après sa préparation, un pourcentage bien défini a été utilisé lors de la copolymérisation des monomères acrylamide et 4-vinylpyridine pour obtenir des composites abrégé par Poly(AM-co-4-VP)/HA. Les % massiques de l'HA utilisés pour préparer les Poly(AM-co-4-VP)/HA sont : **0.1% ; 0.5% ; 1% et 5%**. Le Poly(AM-co-4-VP) et les composites Poly(AM-co-4-VP)/HA utilisés sont thermiquement stable jusqu'à **225°C** [56].

Le pourcentage Poly(AM-co-4-VP)/HA utilisé dans le mélange PMB est de 1.5% du masse total (250g) c'est-à-dire : $m_{\text{Poly(AM-co-4-VP)/HA}} = 3.75 \text{ g}$ et $m_{\text{bitume}} = 246.5 \text{ g}$.

2.2 Caractérisation chimique du Bitume

2.2.1 Analyse par Fluorescence des Rayons-X

La spectrométrie de fluorescence des rayons-X (XRF) est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : **minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres, les produits pétrolières**.

Tous les instruments XRF sont conçus autour de deux composants principaux : **une source de rayon X** (généralement un tube à rayon X) et **un détecteur** (Voir Fig. 29).

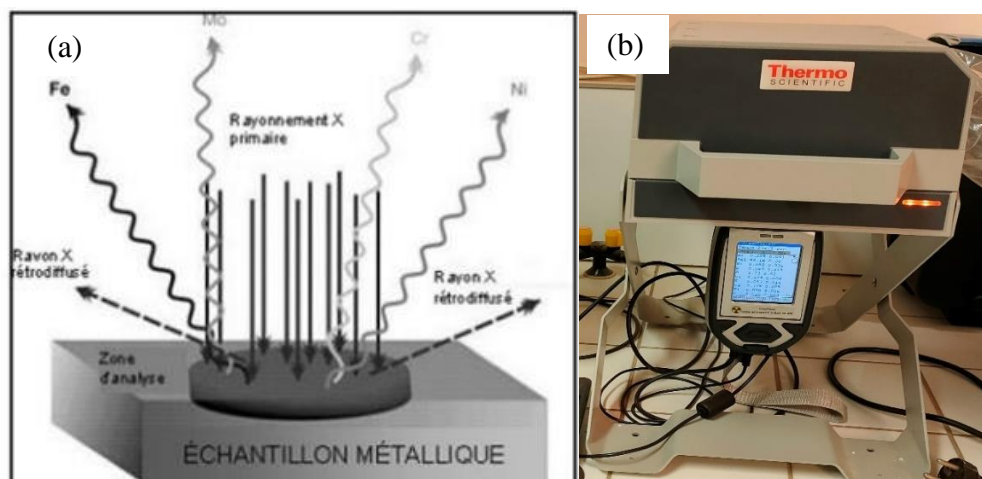


Fig. 29 – Principe de XRF (a) ; L'appareil utilisé (b)

Les rayons X primaires sont générés par la source dirigée vers la surface de l'échantillon, traverse parfois un filtre pour modifier le faisceau de rayons. Lorsque le faisceau frappe les atomes de l'échantillon, ceux-ci réagissent en générant des rayons X secondaires qui sont collectés et traités par un détecteur qui fait l'identification des éléments. L'appareil XRF utilisé dans ce mémoire est de type Thermo Scientific avec un détecteur XL3-9600 comme le représente Fig.29 (b).

2.2.2 Infra-rouge à transformé de Fourier

Cette technique permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présente sur un spectre ; chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes.

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, un interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement minime de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge. (Voir Fig. 30).

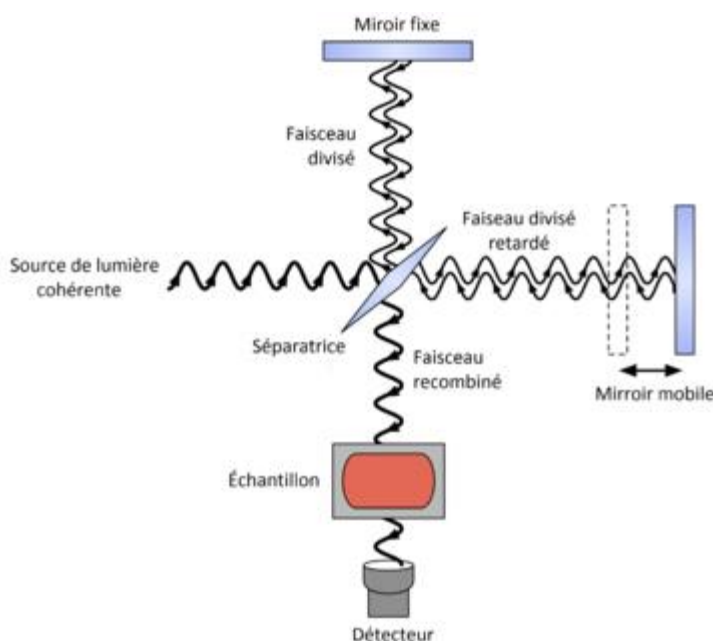


Fig. 30 – Principe l'IRTF

Cependant, à ce niveau, l'interférogramme se réfère à la position du miroir mobile et non à la longueur d'onde qui est intéressante. Le rayon infrarouge de la source I.R. frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons I.R. se reflètent et se recombinaison avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences I.R. voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre I.R.

En pratique les interprétations s'appuient essentiellement sur des bibliothèques de spectres qui sont particulièrement bien fournies et actualisées dans les domaines des matériaux. Dans notre mémoire, l'appareil utilisé est de type JASCO 4200. La résolution utilisée est 4 cm^{-1} dans l'intervalle de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .



Fig. 31 – L'appareil IRTF utilisé

2.3 Analyse thermique par ATG

La technique de la thermogravimétrie repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme) soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe [60].

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes enregistrées, ensuite, par un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (polymères, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques.



Fig.32-Appareil ATG (Analyse Thermogravimétrique)

2.4 Les essais de la pénétrabilité du bitume pur et du PMB

Les bitumes purs se classent d'après leur dureté caractérisée par l'essai de pénétrabilité qui consiste à mesurer l'enfoncement d'une aiguille normalisée (en utilisant pénétromètre à bitume) dans un échantillon de bitume placé dans un gobelet.

Matériel utilisé

Pénétromètre à bitume (Fig. 33) ; Etuve ; Récipient ; Gobelet ; Spatule.

2.4.1 Préparation de l'échantillon

Pour l'ensemble des essais, les échantillons ont été préparés selon le mode opératoire décrit par *H. BEKKI* [61].

- Chauffer l'échantillon jusqu'à devenir suffisamment fluide pour pouvoir être versé.
- Agiter l'échantillon, ensuite le verser dans le Gobelet préchauffé. Pour les bitumes durs, on utilisera le gobelet A dont les dimensions sont données dans Tab. 8.
- Protéger le Goblet et son contenu et laisser à T° ambiante (20° à 30°C) pendant 1h30min à 2h.
- Placer le Goblet dans une cuve de transfert et mettre le tout dans un bain marie de température 25°C pendant 1h30min à 2h30min (le gobelet doit être recouvert complètement avec l'eau du bain).
- La durée comprise entre la fin du coulage de l'échantillon dans le Gobelet et la mesure de la pénétrabilité ne doit pas dépasser 4h.

Tableau 8 – Dimensions normalisées des Gobelets

GOBELETS	A	B
DIAMETRE (mm)	55	55
PROFONDEUR (mm)	35	57

2.4.2 Détermination de la pénétrabilité

- Placer la cuve de transfert, contenant le gobelet, sur le plateau du pénétromètre.
- Déplacer l'aiguille chargée (charge totale 100g+0,1g) pour qu'elle affleure exactement la surface de la prise d'essai.
- Déplacer le comparateur de telle sorte que la tige soit juste en contact avec la porte -aiguille.
- Libérer l'aiguille pendant 5s+0,1s et la bloquer aussitôt.
- Mesurer ensuite la profondeur d'enfoncement au 1/10ème de mm.
- Effectuer 3 mesures en des points différents de la surface de la prise d'essai, distants d'au moins 10 mm les uns des autres et du bord du gobelet.

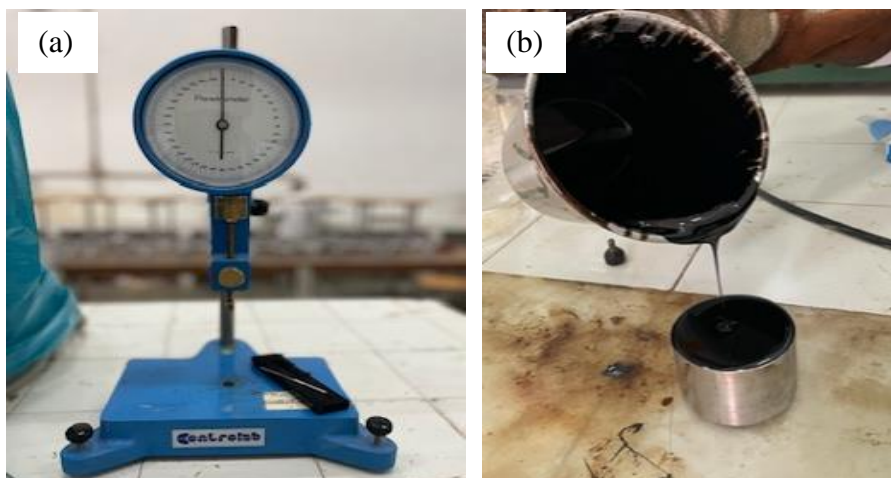


Fig. 33 – Pénétromètre(a) ; Goblet à remplir par l'échantillon (b)

2.5. Les essais du point de ramollissement ou Essai Bille-Anneau

Les essais bille-anneau servent à la détermination de la température de ramollissement des bitumes et des liants bitumineux. Le point de ramollissement est la température à laquelle la prise du matériau devient assez moue pour que la bille, ait pénétré dans le produit bitumineux.

Matériel utilisé

Dispositif bille-anneau (Fig. 34) ; Bécher en verre ; Etuve ; Thermomètre ; Spatule ; Pince.

2.5.1 Préparation de l'échantillon

- Chauffer l'échantillon lentement. Ne pas dépasser le point de ramollissement présumé de plus de 110°C.
- Verser l'échantillon dans 2 anneaux eux-mêmes préchauffés à la même température.
- Pendant cette opération, les anneaux reposent sur une plaque enduite d'un mélange de glycérine et de dextrine pour éviter l'adhérence du produit.
- Laisser refroidir pendant 30 min.
- Enlever l'excès de produit par arasement, en utilisant une spatule ou un couteau légèrement chauffé.



Fig. 34 – Dispositif bille-anneau utilisé

2.5.2 Détermination du point de ramollissement

- Assembler l'appareillage avec les anneaux d'échantillon.
- Placer le bécher, rempli d'eau distillée, dans de l'eau glacée (**Fig 35. (a)**) pour le refroidir jusqu'à $5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- Maintenir le bécher pendant 15min à une température de 5°C , en le plaçant si nécessaire dans de la glace fondante.
- A l'aide d'une pince, placer des billes dans chacun des dispositifs de centrage.
- Placer le bécher sur la plaque chauffante (**Fig. 35 (b)**).
- La température devra être augmentée uniformément de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, l'augmentation de température doit être régulière pendant toute la durée de l'essai.
- Noter la température indiquée par le thermomètre au moment où le liant bitumineux qui entoure la bille touche la plaque inférieure.

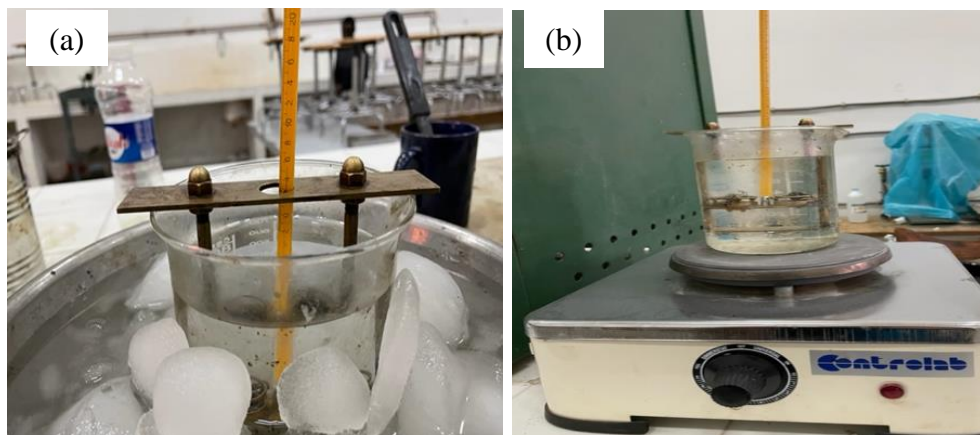


Fig.35 - Refroidissement de l'échantillon dans de l'eau glacée (a) ; Le bécher sur la plaque chauffante

2.6 Les essais de la ductilité

La ductilité est une caractéristique du matériau qui lui permet de s'allonger sans se rompre. L'essai consiste à mesurer l'allongement, à la rupture, d'une éprouvette de forme déterminée et étirée à une vitesse et une température normalisées.

Matériel utilisé

Ductilimètre (Fig. 36 (a)) ; Moule et plaque de moulage (Fig. 36 (b)) ; Etuve ; Thermomètre ; spatule.

2.6.1 Préparation de l'échantillon

- Chauffer l'échantillon jusqu'à ce qu'il devient fluide.
- Appliquer un enduit sur la plaque et les surfaces interne du moule en utilisant un mélange de 50% de glycérine et 50% de dextrine pour éviter l'adhérence du produit.
- Placer le moule sur une surface plane, puis le moule sur la plaque.
- Remplir le moule à ras bord de l'échantillon.

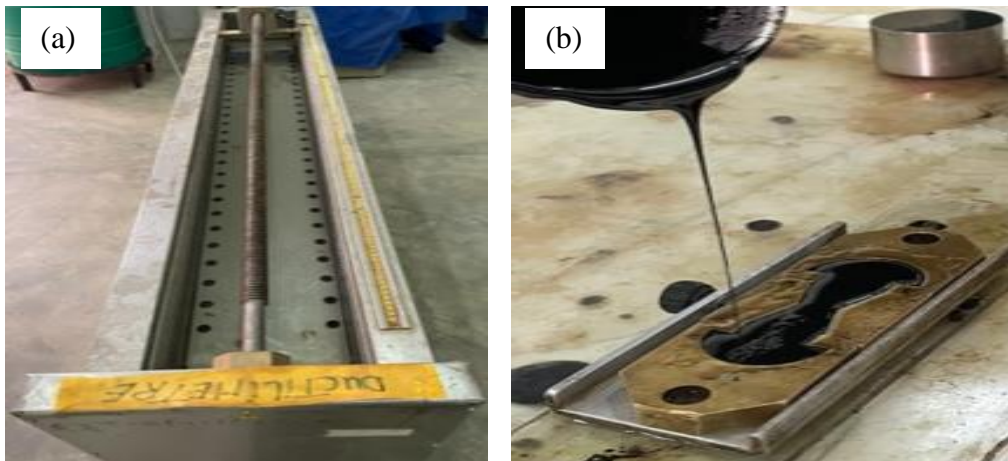


Fig. 36 – Ductilimètre(a) ; Moule et plaque du moulage(b)

2. 6.2 Détermination de la ductilité

- Mettre en marche le bain thermostatique, la température doit être réglée à 25°C.
- Placer l'éprouvette dans le bain pendant 1H30 min.
- Enlever la plaque et poser l'éprouvette sur les ergots de la machine.
- Mettre en translation le chariot, les deux pattes du moule s'éloignent à vitesse constante, jusqu'à rupture de l'éprouvette. L'éprouvette doit constamment baigner dans l'eau durant l'essai.
- Au moment de la rupture, arrêter la translation du chariot, puis mesurer en cm la distance d'allongement.

CHAPITRE 3
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

3.1 Caractérisation chimique du bitume pur

3.1.1. Compositions élémentaires par XRF

La composition massiques du bitume pur en différents éléments organiques (C, H, O, N) et inorganiques (S, Cl, Si...) a été déterminée par XRF. Les résultats obtenus sont donnés par Tab. 9.

Tableau 9– Les constituants du bitume pur (40/50)

Element	% massique
Bal (C, H, O, N)	79.62
S	18.92
Cl	0.108
Si	0.823
Al	0.126
Ca	0.2
Ti	0.012
Cr	0.016
Fe	0.021
Ni	0.008
Cu	0.002
W	0.106
Mo	0.001
Pd	0.001
Cd	0.002

Le tableau montre que le bitume est constitué d'une structure organique (principalement C et H en 79.62%) avec l'existence d'un pourcentage très important en élément du soufre « S ». Les résultats obtenus sont en bon accord avec la bibliographie effectuée (chapitre 1 ; 1.1.2) dans laquelle la recherche montre que le bitume est constitué des asphaltes et des maltènes qui contiennent chaînes aliphatiques et des cycles aromatiques liées avec des ponts de soufre (Fig.1 [10]).

3.1.2. IRTF du bitume 40/50

Le spectre IRTF donné par Fig.36 représente la transmittance en fonction du nombre d'onde pour le bitume pur. La transmittance est l'inverse de l'absorbance. Les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent donc vers le haut.

Fig. 36 montre la présence de tous des bandes caractéristiques de la structure bitumineuse notamment les bandes a, b, c, d, e et f, dont les attributions sont maintenant couramment admises. L'attribution des bandes caractéristiques du bitume 40/50 utilisé est donnée par Tab. 9. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus dans d'autres études [14, 62].

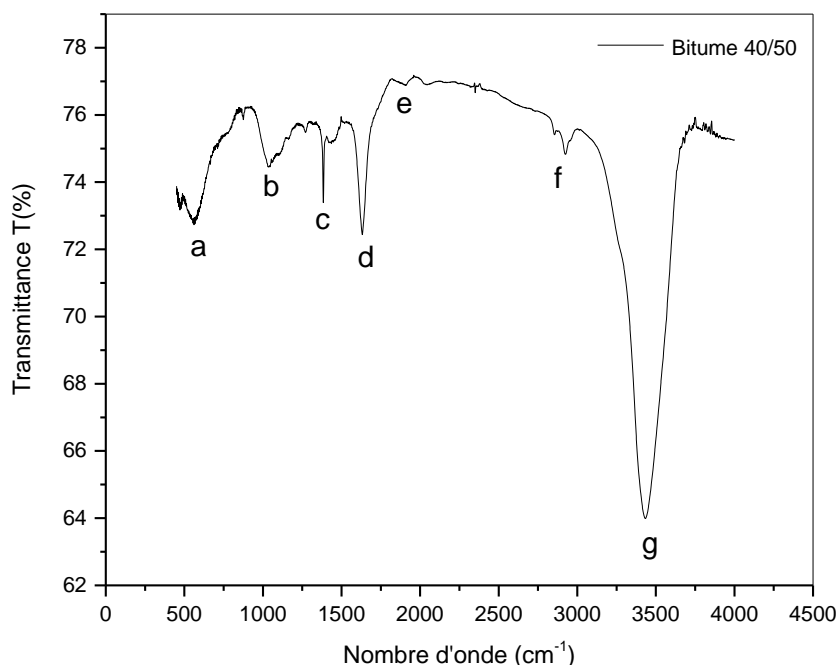


Fig. 37 – Spectre IRTF du bit pur (40/50)

Tableau 10– Les bandes caractéristiques du bitume pur (40/50) avec leurs attributions

Bande	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
A	565	Disulfure S-S
B	1028 et 1106	Liaison S=O et l'élongation C-C des squelettes carbonées
C	1394	Déformation des liaisons C-H des chaînes aliphatiques
D	1638	Elongation des liaisons C=C des cycles aromatiques
E	1891	Elongation des liaisons C=O
F	2843 et 2915	Elongation des liaisons C-H aliphatiques
G	3437	Elongation des liaisons C-H aromatiques et des liaisons N-H et O-H liée aux liaisons d'hydrogènes (LH)

3.1.3. Propriétés rhéologiques du bitume 40/50

Comme déjà indiqué dans le deuxième chapitre, des propriétés rhéologiques du bitume pur ont été déterminées par essai de pénétrabilité, de ramollissement (pour déterminer la température de ramollissement TBA (°C)) et de ductilité. Les résultats obtenus sont représentés dans Tab. 11.

Tableau 11– Les bands caractéristiques du bitume pur (40/50) avec leurs attributions

Propriété	Bit pur	Norme
Pénétrabilité (0.1 mm)	54	35-50; NF EN 1426
TBA (°C)	51	50-58; NF EN 1427
Ductilité (cm)	+150	≥ 60; NF EN 13398

Selon Tab.11, on voit clairement que la ductilité et la température de ramollissement convient à la classe du bitume algérien 40/50. Pour la pénétrabilité, la valeur est légèrement supérieure aux valeurs largement connu pour le bitume algérien. Mais dans le cas général, ces résultats montrent que le bitume utilisé pour la préparation des mélanges PMB est de bonne qualité avec une très bonne pureté confirmée précédemment par la spectroscopie IRTF.

3.2 Propriétés thermique du bit pur et des différents polymères

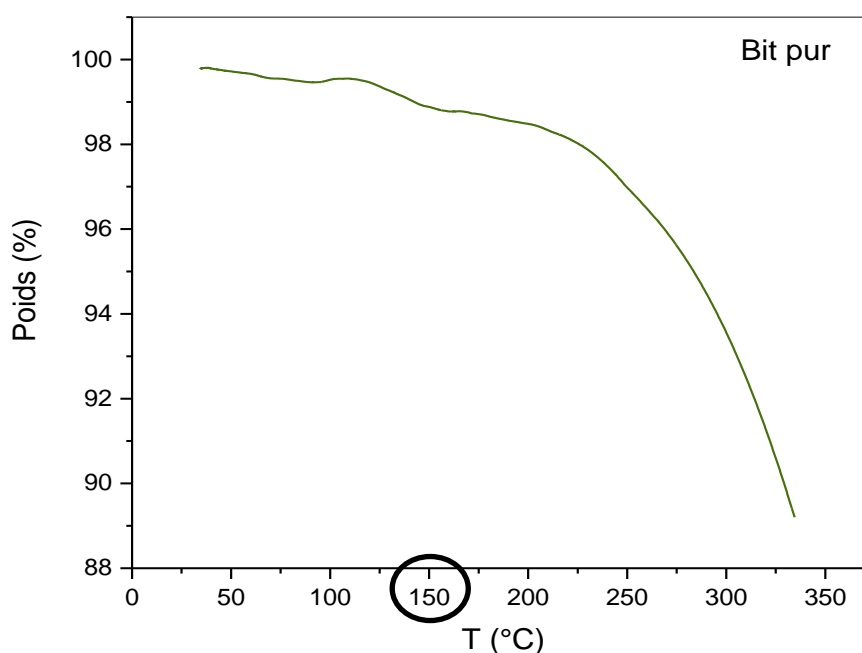


Fig.38 - Thermogramme de bit 40/50

Pour cette analyse, nous sommes surtout intéressés à la perte de masse à 150°C car c'est la température que l'on a utilisé dans la préparation des mélanges Bitume/polymère.

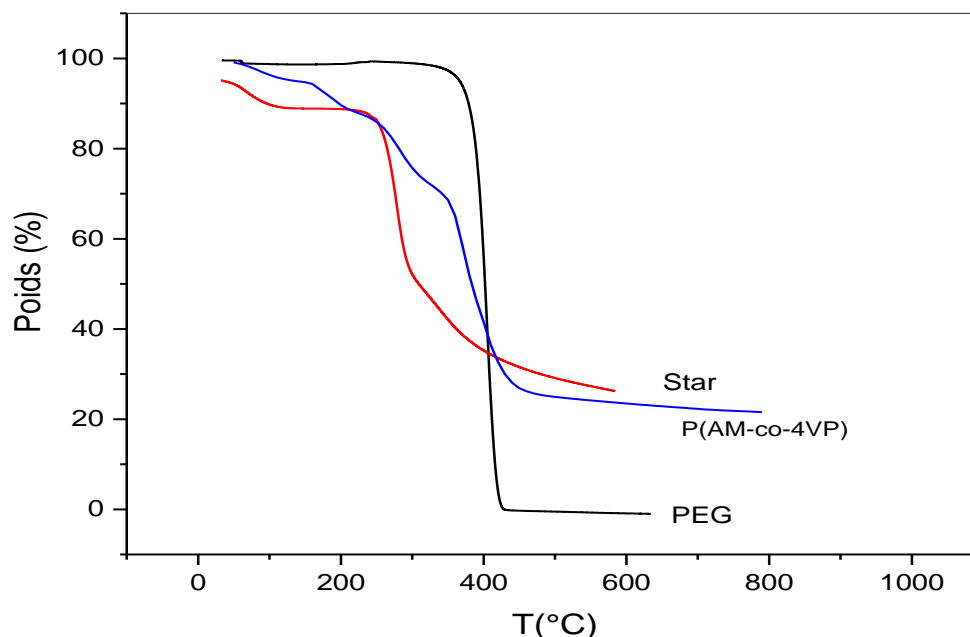


Fig.39 -Thermogramme ATG des trois polymères

Les polymères utilisés ont des propriétés bien définies. Les propriétés qui sont assez importantes sont les propriétés thermiques. Le comportement thermique des polymères a été déterminé par analyse thermogravimétrique ATG. Car il est indispensable d'utiliser un polymère qui ne se dégrade pas aux températures de la mise en œuvre et stockage des BMP et qui dépassent toujours les 100°C.

Les thermogrammes dans la figure 39 confirment une très bonne stabilité thermique notamment dans le cas du PEG. Les pertes de masse à la température 150°C et aussi les températures de début de dégradation ont été regroupées dans le tableau suivant. Donc notre choix n'est pas orienté vers ses polymères au hasard, ils sont tous stables. La Température de dégradation, elle confirme qu'on peut utiliser les polymères même au-delà de 200°C.

Tableau 12- Résultats ATG, Perde de masse à 150°C (P150) (%) et la température de dégradation Td(°C)

Echantillon	P₁₅₀ (%)	T_d (°C)
Bit pur	1.135	/
PEG-6000	1.348	346
Star	11.11	234
P(AM-co-4VP)	5.07	234

3.3 Effet de % de PEG sur les propriétés du bitume

3.3.1 Essai de pénétrabilité

Fig. 40 représente les résultats obtenus par essais de pénétrabilité pour bit/PEG comparé au bitume pur. Selon, la figure nous pouvons diviser la courbe obtenue en trois parties.

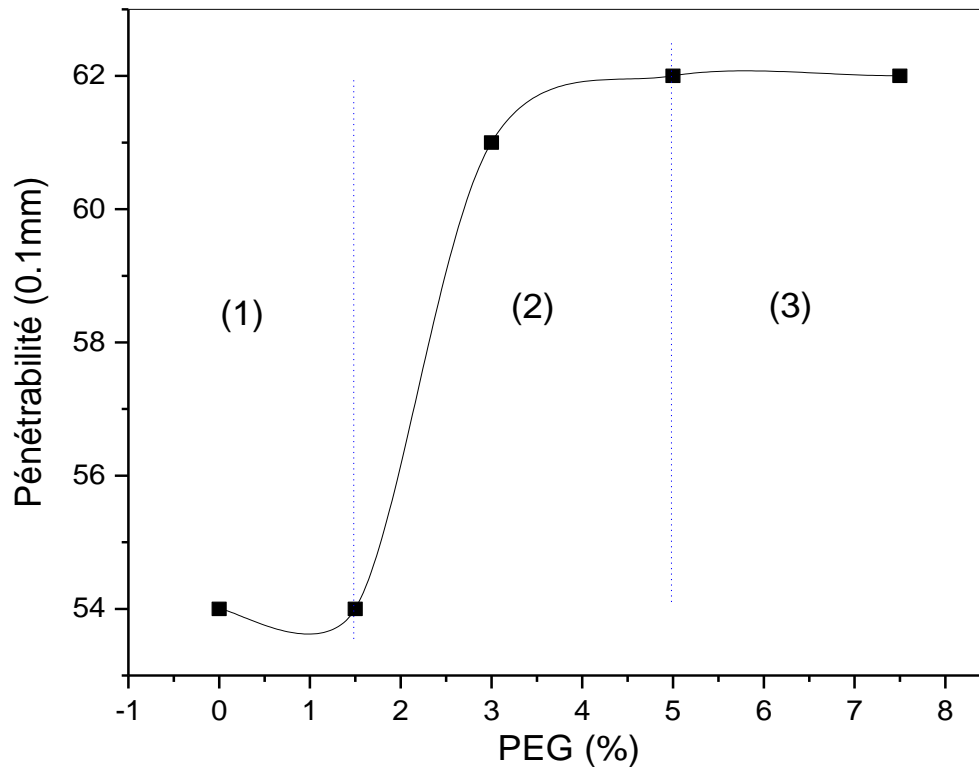


Fig. 40 –Effet de % du PEG sur la pénétrabilité du bit pur

La première partie correspond à un pourcentage de PEG de 0% à 1,5% où on remarque que la valeur de pénétrabilité reste stable. Pour des pourcentages entre 1.5% à 5% (2 ème partie), on remarque que la pénétrabilité augmente avec l'augmentation du pourcentage du PEG jusqu'au atteindre 62/10mm, cela est dû au fait que l'ajout du PEG provoque un changement dans la consistance du mélange, ce qui se traduit par une dureté un peu faible du liant.

Dans la troisième partie de la figure qui est au-delà de 5%, la valeur de la pénétrabilité se fixe à 62. Donc, nous concluons que le 5% en PEG représente un seuil pour la pénétrabilité.

3.3.2 Essai de Bille et anneau (point de ramollissement)

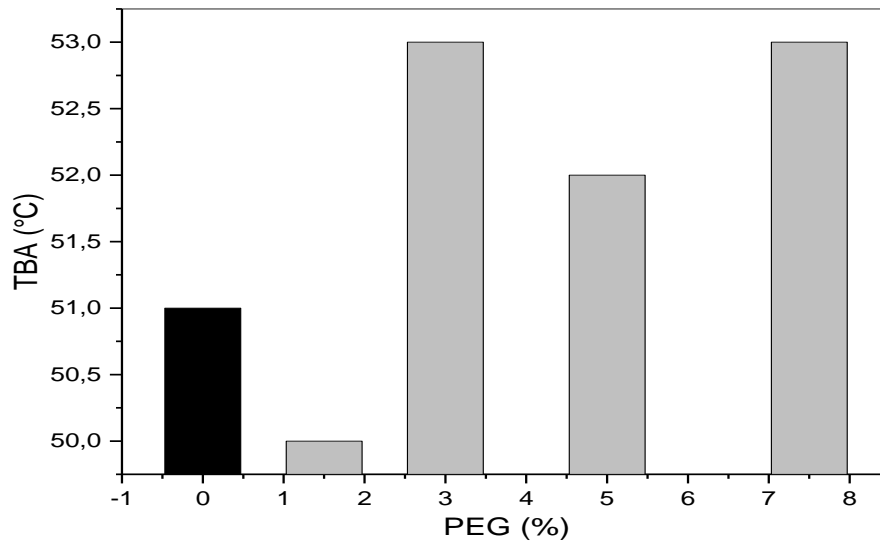


Fig. 41 – Effet de % du PEG sur le TBA du bit pur

En ce qui concerne le point de ramollissement, on remarque que l’ajout du PEG a un effet important sur l’amélioration du TBA du bitume pur comme la montre les résultats ci-dessus l’ajout de 3% du PEG augmente 2°C de plus la TBA et comme que c’est le cas de l’ajout du teneur 7,5% du PEG c’est préférable d’utilisé la modification avec 3% du côté économique et du coté dureté aussi d’après les résultats de l’essai du pénétrabilité (voir Fig 41). Les valeurs de TBA, confirme que le PEG a un effet très important à l’échelle structurale ou il modifié significativement les interactions entre les constituants du bitume car en observe que chaque % de PEG à son propre effet sur la température de ramollissement.

3.3.3 Essai de ductilité

Pour la ductilité, on voie clairement dans Tab. 13 que le PEG à ces 4 pourcentages n’a aucun effet remarquable sur la ductilité du bitume pur et d’après ces résultats les mélanges PMB obtenus sont très ductiles. Les valeurs obtenues sont tous conformes à la norme **NF EN 13398**.

Tableau 13- Ductilité des mélanges Bit/PEG

Echantillon	Ductilité (cm)
Bit pur	+150
Bit/PEG-1,5%	+150
Bit/PEG-3%	+150
Bit/PEG-5%	+150
Bit/PEG-7,5%	+150

3.2.4 IRTF

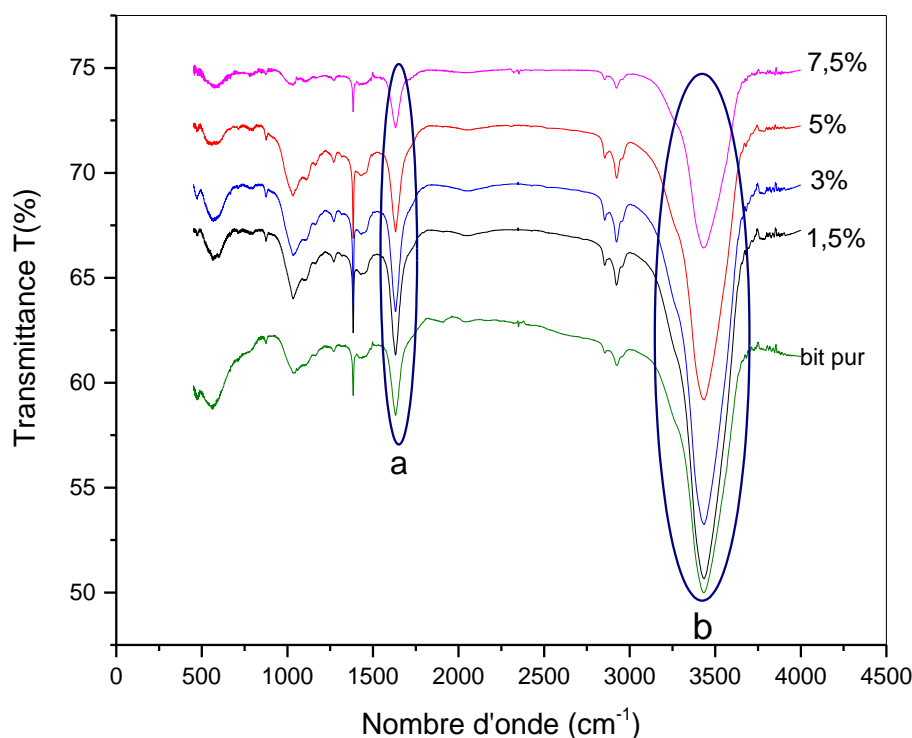


Figure.42 -Spectre IRTF des % de PEG

D'après les résultats qu'on a trouvés sur l'effet de PEG (%) sur Bit pur, on a pris comme référence les deux bandes indiquées par **a et b** dans Fig. 42. La première remarque c'est que tous les spectres du Bit/PEG avec les différents pourcentages ont le même profil du bit pur. De plus, on observe un changement au niveau de l'intensité des bandes caractéristiques prenant comme exemple les deux bandes a et b. Ce changement est expliqué par la modification des interactions Bitume-Bitume et la création de nouvelle interaction dans le mélange qui est **l'interaction bitume-PEG**. Vu la quantité faible du PEG devant la quantité du bitume qui constitue une matrice pour ce mélange, on estime que les interactions PEG-PEG ne sont pas présent dans ce mélange.

A partir des spectres représentés, on remarque une diminution significative dans l'intensité de tous les bandes pour le mélange Bit/PEG-7.5%, ce qui due à la quantité de PEG considérée comme importante par rapport aux autres pourcentages.

Concernant la position des bandes caractéristiques de tous les **Bit/PEG**, elle reste la même sans aucun changement comme exemples les bandes a et b observé respectivement à 3437 cm^{-1} et 1638 cm^{-1} pour le bit pur et tous les Bit/PEG. Pour cela, on peut déduire que les mélanges préparés sont des **mélanges physiques** assurés principalement par des liaisons type **Van Der Waals (VDW)** et **les liaisons d'hydrogènes (LH)** entre l'atome d'oxygène de PEG et les hydrogènes du bitume et

aussi entre les atomes électronégatifs du bitume (N, O, S) et le PEG. Un résultat pareil est obtenu précédemment avec d'autres polymères tels que le SBS [63].

3.4 bitumes modifiés par 1,5% de divers polymères

3.4.1 Essais de pénétrabilité

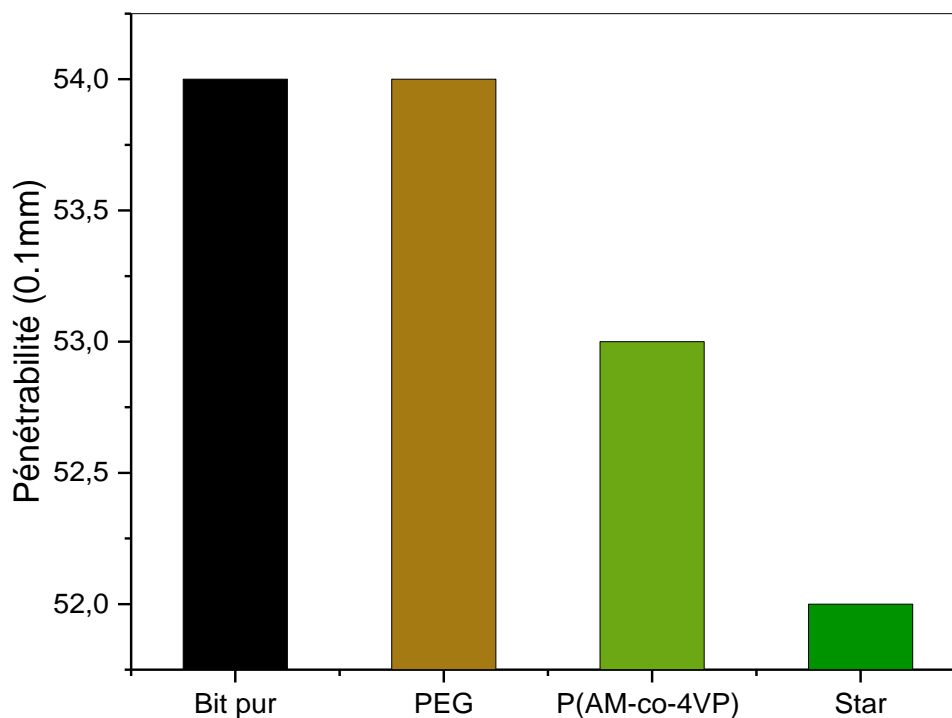


Fig. 43 – Effet de 1.5% de divers polymères

Les résultats représentés dans Fig. 43 montrent l'effet de 3 polymères différents à un teneur fixe de 1.5% sur la pénétrabilité du bitume pur. Pour le PEG il n'a pas un effet sur la pénétrabilité du bitume à ce pourcentage à 1,5%. Par contre, l'amidon et P(AM-co-4VP) ils ont rendus le bitume un peu dur avec des pénétrabilités respectivement de 52/10mm et 53/10mm. Un comportement similaire est obtenu dans d'autres études [66-67].

D'autre part, on a montré que l'addition de PEG augmente la pénétrabilité du mélange avec les autres pourcentages qu'on a utilisé. Donc, c'est le comportement inverse de l'amidon et de P(AM-co-4VP) ceci confirme que les propriétés de mélange ne dépendent pas uniquement du pourcentage de polymère mais dépendent beaucoup plus de la structure chimique du polymère utilisé et de ses propriétés physico-chimiques et ses caractéristiques structurales.

3.4.2 Essais de bille-anneau

Les résultats de l’histogramme ci-dessus montrent l’effet de divers polymères sur le point de ramollissement du bitume (40/50). Comme nous voyons, le P(AM-co-4VP) à 1.5% (pourcentage dans le mélange PMB) a amélioré la TBA du bitume par 3°C de plus or l’effet de l’amidon à 1.5% sur la TBA n’est pas remarquable avec le % utilisé. Le PEG, comme déjà discuté, il sert à diminué la température de ramollissement du mélange Bit/PEG.

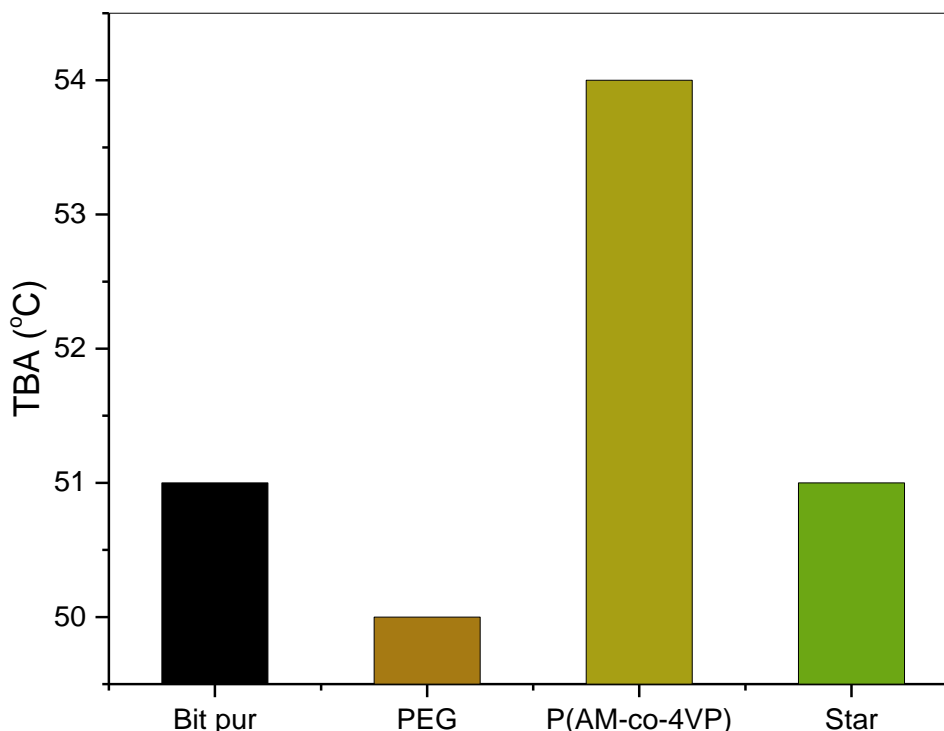


Fig. 44 –Influence de 1.5% de divers polymères sur TBA du bit pur

3.4.3 Essai e ductilité

Tableau 14-Les résultats de ductilité de 1.5% de divers polymères

Echantillon	Bit pur	PEG	P(AM-co-4VP)	Amidon
Ductilité (cm)	+150	+150	145	100

Dans le tableau 14, nous avons les résultats de la ductilité du mélange PMB en utilisant les divers polymères à la même teneur de 1.5%. D’après ces résultats, nous voyons que le P (AM-co-4VP) a un faible effet sur la ductilité du bitume pur (40/50), contrairement au mélange Bit/star ou nous avons observé une rupture à 100 cm mais la ductilité de ce mélange reste toujours bonne et dépasse 60 cm selon la norme **NF EN 13398**.

En corrélant ces résultats avec les résultats de la pénétrabilité et TBA (Fig. 43 et Fig. 44), nous confirmons que la structure de polymère a un effet très important sur les propriétés des mélanges PMB. En effet, la même quantité des polymères confèrent des propriétés différentes au mélange.

3.4.4 IRTF

Sur l'effet des différents polymères mais de même pourcentage (1.5%), lorsqu'on a pris les résultats des bandes a et b qui sont indiqués dans Fig. 45, on a remarqué que la position reste la même ce qui confirme que les mélanges Bit/PEG, Bit/Star et Bit/P(AM-co-4-VP) sont des mélanges physiques.

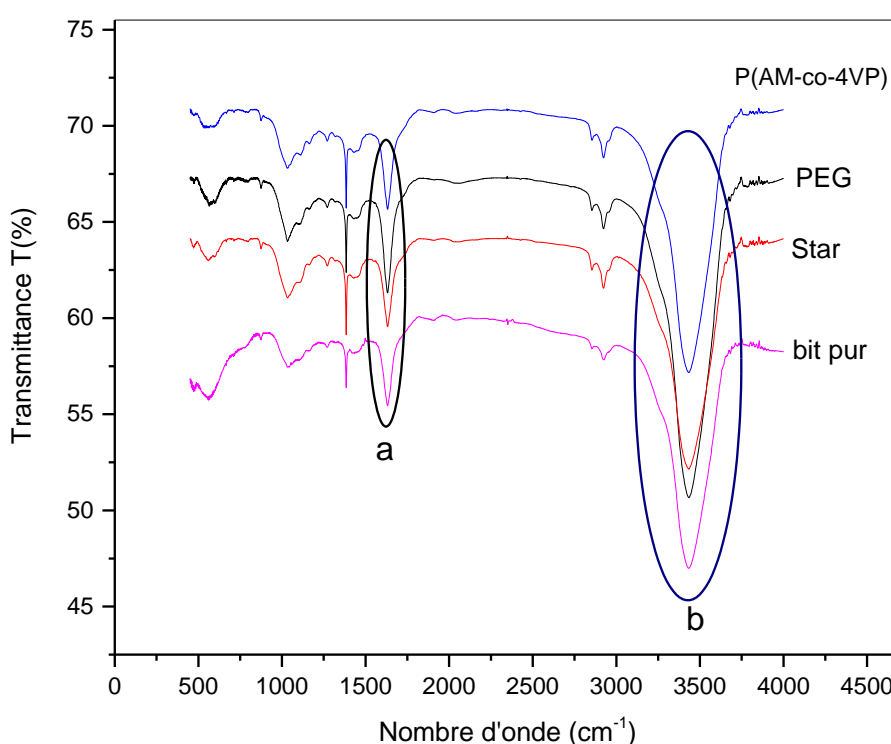


Fig. 45 – Spectre du bitume modifié par 1,5% de divers polymères

La seule différence réside sur la transmittance là où on observe l'augmentation si on compare avec la transmittance avant la modification ce qui est due à la création de nouvelle interaction dans la matrice bitume due à la présence des chaînes polymériques.

3.5 L'influence de l'HA sur les propriétés du bitume et Bit/P(AM-co-4VP)

3.5.1 Essai de pénétrabilité

Les résultats du graphe montrent l'effet de % du HA (hydroxyapatite) sur la pénétrabilité du bit pur et de mélange Bit/P(AM-co-4VP). Dans le cas générale, le P(AM-co-4-VP) sans ou avec HA, sert à diminuer la pénétrabilité. Comme nous voyons l'effet des pourcentages 0.5% et 5% est bien

remarquable par rapport aux autres pourcentages. Le mélange Bit/P(AM-co-4-VP)/HA est donc devient plus dur après l'ajout de HA avec les pourcentages mentionnés.

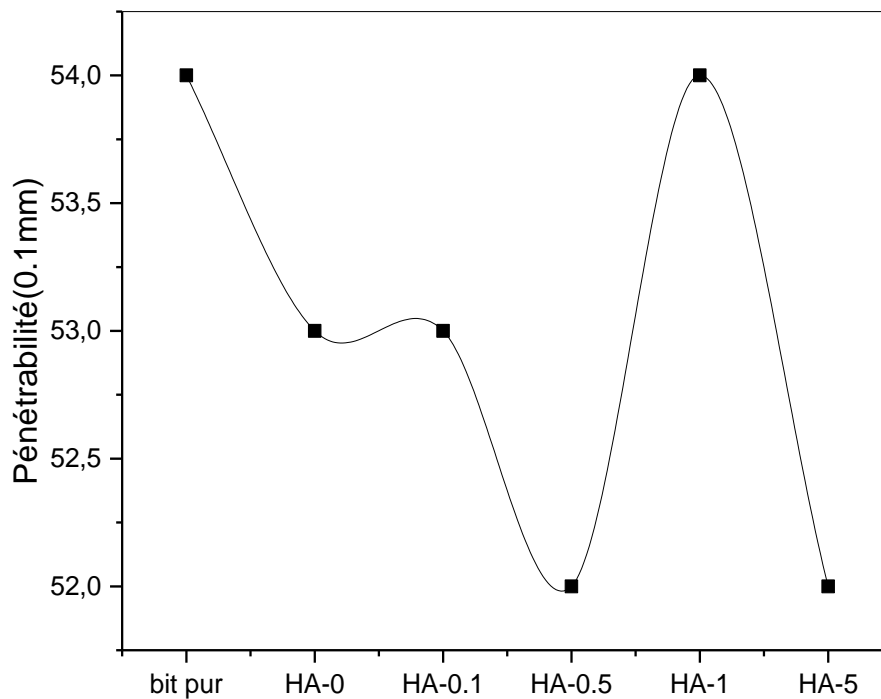


Fig. 46 – Effet de % de HA sur la pénétrabilité du bit pur

3.5.2 Essais bille-anneau

Les résultats de l'histogramme décrivent l'influence de l'HA sur le comportement de P(AM-co-4VP) en terme de modification de la TBA du bitume. Selon les résultats, on remarque que les P(AM-co-4VP)/HA améliorent toujours la TBA quel que soit le pourcentage de l'HA dans le polymère.

En comparant les résultats obtenus dans le graphe précédent, l'effet le plus important c'est l'effet des pourcentages 0.5 et 5%, ils améliorent le TBA du PMB par 2°C de plus.

Ces analyses effectués pour les composites P(AM-co-4VP)/HA confirme que la structure chimique et la morphologie de polymère ou matériau utilisé pour préparer un bitume modifié ont l'influence le plus important. D'ailleurs on a modifié le même polymère (P(AM-co-4VP)) avec le même minérale (HA) et on a obtenus des résultats complètement différents en variant seulement la quantité de l'HA. Chaque matériaux composite P(AM-co-4VP)/HA a ses propres caractéristiques. Le rôle des minéraux dans l'amélioration de certaines propriétés du bitume tel que les propriétés physiques et mécaniques a été prouvé citant l'exemple de l'étude de Xing et al

(2019) qui a modifié le bitume avec 2% de différents minéraux tel que nano-carbonate de calcium [64].

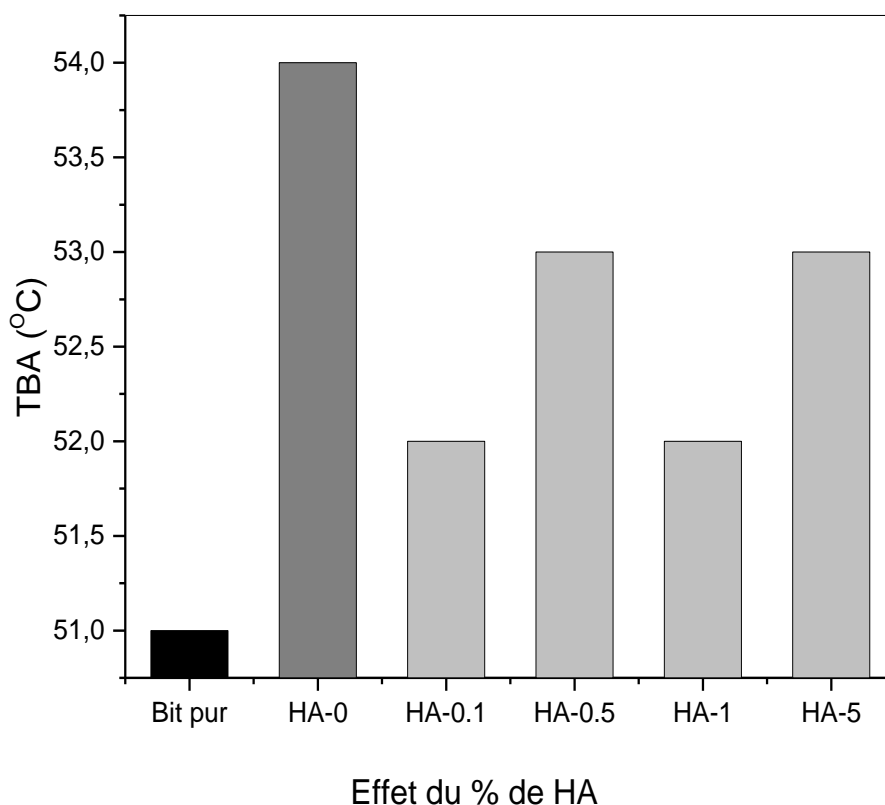


Fig. 47 – Effet de % du HA sur le point de ramollissement du bit pur

3.5.3 Essai de ductilité

Tableau 15-L’effet de % de HA sur la ductilité du bit pur

Echantillon	Ductilité (cm)
Bit pur	150
Bit/P(AM-Co-4VP) (0% en HA)	145
Bit/P(AM-Co-4VP)/HA-0.1%	150
Bit/P(AM-Co-4VP)/HA-0.5%	100
Bit/P(AM-Co-4VP)/HA-1%	148
Bit/P(AM-Co-4VP)/HA-5%	150

Tab.14 représente l’effet de % de l’HA sur la ductilité de Bit/P(AM-co-4VP)/HA, comme nous voyons les divers pourcentages d’HA n’ont pas un effet sur la ductilité du PMB sauf pour 0.5% en HA nous observons une rupture de l’éprouvette à 100 cm, mais généralement la ductilité de ce mélange reste toujours bonne et confort à la norme **NF EN 13398**.

3.5.4 Spectre IRTF

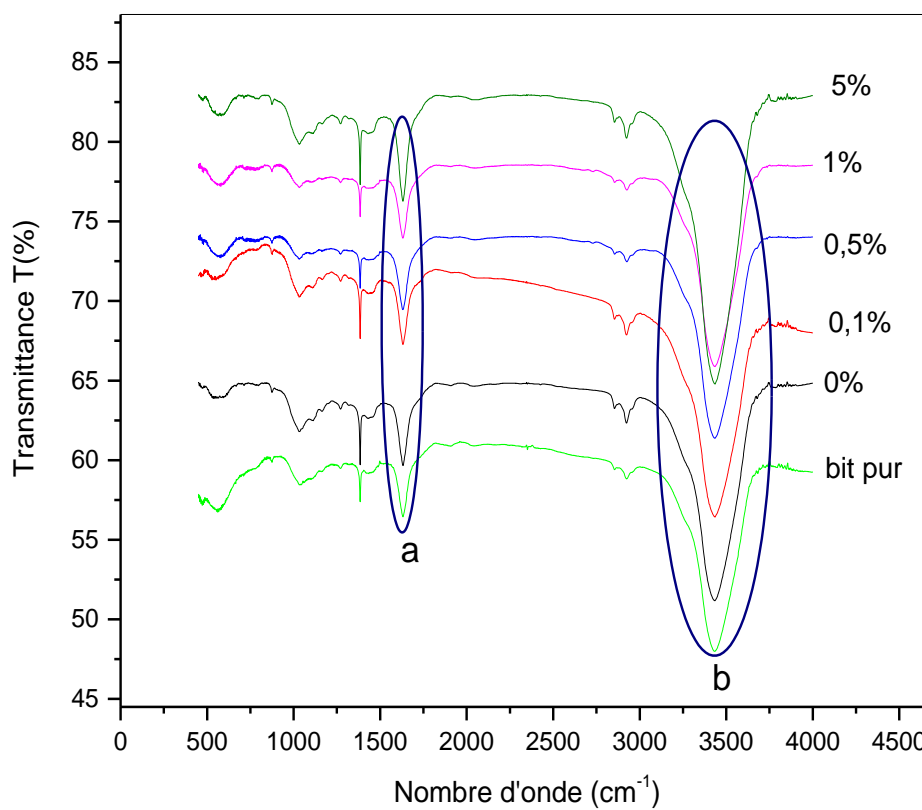


Fig. 48 – Spectre IRTF de HA

Même chose pour l'effet de l'HA sur la modification du bitume pur, on observe que tous les spectres ont le même profil du bitume pur avec des légères modifications notamment au niveau de l'intensité des bandes de transmittances.

Après la modification de bitume pur avec différents pourcentages de HA (0.1, 0.5, 1 et 5), on a trouvé que plus on ajoute une quantité de HA dans le bitume pur, plus on observe une légère augmentation de l'intensité de la bande b, notamment pour le 5% ce qui explique une compatibilité ou une dispersion de polymère/HA dans la matrice bitumineuse.

Vu la position des bandes caractéristiques (nombre d'onde) qui reste la même après modification avec les composites P(AM-co-4VP)/HA, nous déduisons qu'on a obtenus aussi des mélanges physiques.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux réalisés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de la modification de bitume algérien 40/50 par divers polymères qui sont le PEG, l'amidon et le P(AM-co-4VP). Nous avons intéressé aussi à l'étude de l'effet d'un minéral « Hydroxyapatite HA » sur P(AM-co-4-VP) en modifiant le bitume pur.

Les essais classiques qu'on a utilisés au niveau de laboratoire sont : la pénétrabilité à l'aiguille, la Température de ramollissement Bille et Anneau (TBA) et la ductilité ainsi que les méthodes de caractérisation chimique telles que l'IRTF et le XRF.

À la lumière des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

Pour XRF, nous avons trouvés que le bitume utilisé était un bitume pur composé en grande partie par les éléments organiques « C, O, H, N » et le soufre car ils occupent respectivement 79.62% et 18.92%. Les résultats XRF ont montré également que le bitume contient des traces des autres éléments comme le Cl, Si, Fe... Ces résultats sont conformes avec les résultats trouvés dans des autres articles.

L'IRTF nous a permis de déterminer les bandes de transmittance où on a observé la présence de toutes les bandes caractéristiques du bitume sans aucune bande supplémentaire ce qui veut dire que le bitume de départ est pur. Les analyses par essais de pénétrabilité, essais de bille-anneau et essais de la ductilité confirme que le bitume a des propriétés dans les normes.

Le protocole expérimental suivi pour la modification du bitume est simple, il nous permis d'obtenir différent PMB qui sont Bit/PEG ; Bit/Star ; Bit/P(AM-co-4VP) et Bit/P(AM-co-4VP)/HA. Les résultats trouvés par IRTF confirment la formation d'un mélange physique du PMB assuré principalement par des liaisons d'Hydrogène dans tous les mélanges obtenus.

Quant à la pénétrabilité, les résultats trouvés montrent que certains bitumes modifiés deviennent plus durs que le bitume de base, c'est le cas du Bit/Star ; Bit/P(AM-co-4VP) et Bit/P(AM-co-4VP)/HA (à 0.1%, 0.5% et 5% en HA). D'autres bitumes modifiés deviennent moins durs par rapport au bitume de base c'est le cas du Bit/PEG avec les différents pourcentages utilisés (jusqu'à 7,5%).

Les résultats du TBA de tous les PMB sont généralement entre 50-58°C et c'est conforme avec la norme **NF EN 1427**. D'après les résultats qu'on a trouvés sur la ductilité, les résultats sont bons car ils sont dans les normes internationales (**NF EN 13398**).

En fin, nous pouvons déduire que le degré d'influence dépend non seulement du type et des propriétés du polymère, mais également dépend de la quantité du polymère ajouté et de la compatibilité entre le polymère et le bitume de base.

Les résultats de ce travail nous offrent plusieurs perspectives. Nous recommandons de développer ce travail en utilisant d'autres pourcentages de l'amidon vu son effet important sur la pénétrabilité et TBA même à un pourcentage de 1.5 dans le mélange, et c'est le cas aussi pour le mélange Bit/P(AM-co-4VP).

Il est indispensable en pratique d'utiliser les autres essais à part les essais qu'on a utilisés par exemple les essais de vieillissement à long et à court terme RTFOT (Rolling thin film oven test), l'essai de point de claire, stabilité au stockage...etc. Pour acquérir la connaissance et pour mieux comprendre l'intérêt de la modification.

Aussi nous recommandons d'étudier l'effet du temps et la vitesse de malaxage sur la stabilité et la compatibilité des mélanges PMB. Et nous proposons de travailler à des vitesses de malaxage plus importantes comme 10000 rpm en utilisant des moyennes plus sophistiqués.

Nous proposons aussi de combiner les polymères avec les minéraux c'est-à-dire nous recommandons l'utilisation des matériaux composites ou hybrides pour voir les effets qu'ils donnent si on les mélange avec le bitume pur.

Bibliographie

- [1] Cheng, C., Gong, F., Fu, Y., Liu, J., Qiao, J., 2021. Effect of polyethylene glycol/polyacrylamide graft copolymerization phase change materials on the performance of asphalt mixture for road engineering. *Journal of Materials Research and Technology*. 15, 1970–1983;
- [2] AL-Ghurabi, S., Al-Humeidawi, H., 2021. Evaluation of performance of hot mix asphalt contained various sizes of Reclaim asphalt pavement and polymer modified Bitumen. *Materials Today: Proceedings*; In press;
- [3] Mustafa Kamal, M., Arifin Hadithon, K., Abu Bakar, R., 2020. Natural Rubber Modified Asphalt. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 498, 012001;
- [4] Al-Hadidy, Al., Tan Yi-qiu., Ayman Talib Hameed., 2011. Starch as a modifier for asphalt paving materials. *Construction and Building Materials*. 25, 14–20;
- [5] Yusoff, N. I. M., Ibrahim Alhamali, D., Ibrahim, A. N. H., Rosyidi, S. A. P., Abdul Hassan, N., 2019. Engineering characteristics of nanosilica/polymer-modified bitumen and predicting their rheological properties using multilayer perceptron neural network model. *Construction and Building Materials*. 204, 781–799 ;
- [6] Billard, J., 1998. *Abrégé de l'histoire des routes*, LCPC ;
- [7] François Olard., 2003. *Comportement thermomécanique des enrobés bitumineux à basses températures. Relations entre les propriétés du liant et de l'enrobé. Mécanique Thèse de doctorat. INSA de Lyon. France ;*
- [8] Fethiza, A., 2021. *Contribution à l'étude du comportement des bitumes modifiés par l'association du NBR et de déchets plastiques. Thèse de doctorat. USTHB, Alger, Algérie ;*
- [9] Kebaili, N., 2017. *L'asphalte caoutchouc valorisation de la poudrette de caoutchouc en domaine routière. Thèse de doctorat. Université Kasdi merbah , Ouargla, Algérie ;*
- [10] Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., Oliviero, C., 2019. Bitumen and Bitumen Modification. *A Review on Latest Advances. Applied Sciences*. 9, 742.
- [11] J. Lesage., 1987. *Brevet d'Invention, Procédé de préparation d'un liant à base de bitume et de polymères ;*
- [12] Magazine Bitume, 2005. *Info Numéro special 1*, Disponible sur le site: [www.bitume.info/rubmagazine BI.htm](http://www.bitume.info/rubmagazineBI.htm)
- [13] Lauby-Secretan, B., Baan, R., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Galichet, L., Straif, K., 2011. Bitumens and bitumen emissions, and some heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Lancet Oncology*. 12, 51–52;
- [14] Lesueur, D., 2009. *The colloidal structure of bitumen. Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 42–82 ;
- [15] Nguuyen Hoai Nam., 2008. *Etude numérique de la fissuration d'un milieu viscoélastique .Analyse de l'essai de rupture sur bitume. Thèse de Doctorat. Ecole nationale des Ponts et Chaussées, France ;*

- [16] Donny, Anny., 1991. Liant bitume-polymère de la fabrication à la mise en œuvre en enrobe. Influence de la nature du bitume sur leurs propriétés mécaniques, leur morphologie et leur stabilité mécanique. LCPC : c1.ISSN 1160-976 ;
- [17] Zidouki, A., 2019. Étude de l'influence de l'ajout des fibres du palmier dattiers sur le module des enrobés bitumineux. Mémoire de master. Université Kasdi merbah Ouargla, Algérie;
- [18] Aladekoyi, G., Olumayede., 2020. Improved Performance in Bitumen Properties through Modification with Sheared Polyethylene Waste. *Sch Int J Chem Mater Sci.* 3, 109-119 ;
- [19] Lesieur., 2002 . La Rhéologie des Bitumes. Principes et Modification. *Rhéologie.* 2, 1-30 ;
- [20] Groupement professionnel des bitumes, 2015. Le bitume qu'est-ce que c'est ? Genèse, constitution et caractéristiques du bitume , *Bitume infos*, N° spécial 1 ;
- [21] Ben Abdalah, A., 2020. Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères. Modélisation du mécanisme de mémoire de forme. Thèse Doctorat. Université d'Hesam, Tunisie ;
- [22] Vepa, R., 2010. Dynamics of smart structures. Wiley. ISBN 978-0-470-69705-4;
- [23] Mayandi ,K., Rajini,R., Sivasubramanian,P., Rajesh,S., 2021. History of Composites and Polymers. In book *Polymer based composites.* 1-21;
- [24] Arihant, E., 2022. AMU. B. SC. bachelor of science. 9^{ème} édition . 1077p
- [25] P.J. Flory. 1953. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press;
- [26]. Tomalia, D., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P. 1985. A New Class of Polymers. Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polym. Journal.* 17, 117–132 ;
- [27] Anne ,H., 2019. Les matériaux polymères .Structure et comportement sous vide . Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) . Strasbourg cedex 2, France ;
- [28] Reda , A., 2014. Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français ;
- [29] Verma., Resnick., Walker., 2022. Prep guide to Bitsat. "ramchhaya"4577/15, Aggarwal Road. 722p ;
- [30] Thierry, H., Laurent, F., Jean-Luc Six., 2021. Du bon usage du degré de polymérisation en nombre ;
- [31] Vasu, C., Sweta , S., 2019. Suspension polymerization technique. Parameters affecting polymer properties and application in oxidation reactions. *Journal of polymer research.* 26, 102-113;
- [32] Abdelaziz, N., Moawed , B., El-hoshoudy., 2019. Emulsion Polymerization Mechanism;
- [33] Yamamoto, T., Kawaguchi, K., Takahashi, Y., 2016. Particle size control in the soap-free emulsion polymerization of styrene by an oil-soluble initiator with a weakly acidic water-soluble initiator. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 502, 1–5 ;
- [34] Michel, G., 2021. Les polymères enjeux actuel et futurs. *L'ACTUALITÉ CHIMIQUE* N° 456-457-458 ;
- [35] Taner, A., Mesude, Y., 2021. Effect of different polymer on mechanical properties of bituminous binder and hot mixtures. *Construction and building material.* 42, 161-167;
- [36] Gurram, R., Sahoo, B., 2021. A study of modified characteristics in pavements by replacing bitumen with styrene butadiene rubber (sbr) latex. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology.* 8, 101-109;

- [37] Ranieri, M., Costa, L., Oliveira, M., Joel, R., Silva, D., Hug, M., 2017. Asphalt surface mixtures with improved performance using waste polymers via dry and wet processes. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 29, 04017169;
- [38] Lu, X., Isacsson, U., Ekblad, J., 1999. Phase Separation of SBS Polymer Modified Bitumens. *Civ. Eng.* 11, 51–57;
- [39] Carlo, C., Bocci, E., Bocci, M., 2021. Rheological and performance characterization of the bitumen recovered from different emulsions for cold mixtures, *Road Materials and Pavement Design*. 22, 214-231;
- [40] Brion, B., Brule, B., 1986. Etude des mélanges bitumes-polymère. Composition-structure-propriétés rapports des laboratoires.
- [41] Zhu, J., Birgisson, B., Kringos, N., 2014. Polymer modification of bitumen. *Advances and challenges*. *European Polymer Journal*. 54, 18–38.
- [42] Pyshyev, S., Gunka, V., Grytsenko, Y., Bratychak, M., 2016. Polymer modified bitumen. *Review. Chemistry & Chemical technology*. 10, 631-636;
- [43] Rodrigues, C., Hanumanthgari, R., 2015. Polymer modified bitumens and other modified binders. In *The Shell Bitumen Handbook*, 6th ed. London, UK.
- [44] Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J., Rubio-Gámez, M. 2019. Reclaimed Polymers as Asphalt Binder Modifiers for More Sustainable Roads: A Review. *Sustainability*, 11, 646.
- [45] Dhiman, A., Sandeep, S., 2019. Utilization of Assorted Rubber as Bitumen Stand. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*. 8, 2278-3075;
- [46] Boughamsa, W., 2008. Les Bitumes Modifiés Par Des Polymères, Mémoire de magister, Université de Skikda. Algérie ;
- [47] Tahri, A.; Bouya, M.; Ghazouani, M.; Achak, O.; Chafik, T., 2021. Methodology for Efficient Bitumen Storage with Reduced Energy Consumption. *Appl. Sci.* 11, 9319.
- [48] Bakouri, H., 2021. Modification et étude de propriétés physico-chimiques de l'amidon en présence du liquide ionique [Bmim]Cl en vue de leurs applications biomédicales. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi bel abbes, Algérie ;
- [49] Tianji, M., Nicolas, A., Jean, M., Fabien, P., Sebastien, B., 2021. Conformation of Polyethylene Glycol inside Confined Space. *Simulation and Experimental Approaches*. *Nanomaterials*. 19, 244 ;
- [50] Mansri, A., Bendraoua, A., Bouras, B. 2015. Physicochemical behaviour of poly(acrylamide-co-(4-vinylpyridine)) [AM4VP-9] copolymer in aqueous media . *Mor. J. Chem.* 3, 47-57 ;
- [51] Mansri, A., 2016. Composites à base de copolymères et de bentonite pour la rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion. Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf Oran, Algérie ;
- [52] Zarrintaj, P., Saeb, M. R., Jafari, S. H., Mozafari, M. 2020. Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields. Chapter in *Compatibilization of Polymer Blends*, 511–537;
- [53] Liu, Z., Fu, X., Jiang, L., Wu, B., Wang, J., Lei, J. 2016. Solvent-free synthesis and properties of novel solid–solid phase change materials with biodegradable castor oil for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147, 177–184;

- [54] Jayaramudu, T., Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., Reddy, G. V. S., Reddy, A. B., Sudhakar, K., & Sadiku, E. R. 2015. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol) stabilized nano silver particles by a mechanochemical assisted ball mill process. *Journal of Applied Polymer Science*, 133,43027;
- [55] Altemimi, A. 2018. Extraction and Optimization of Potato Starch and Its Application as a Stabilizer in Yogurt Manufacturing. *Foods*, 7(2), 14.
- [56] Mahroug, H., 2019. Formulation des composites macroporeux PAM-PVP-Hydroxyapatite- Applications à la fixation des métaux lourds et des micropolluants. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie ;
- [57] Mansri, A., Mahroug, H., Dergal, F., 2019. In situ preparation of hydroxyapatite composites into hydrolysed polyacrylamide solution and methylene blue dye retention, *Turkish journal of chemistry*. 43, 213-228;
- [58] Mahroug, H., Kinetic, 2021. Isotherm and Thermodynamic Study of Acid Blue 29 Textile Dye Removal from Aqueous Solution by Using Hydroxyapatite and Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Modified Hydroxyapatite; *Russian Journal of Physical Chemistry*. 95, 2558–2566;
- [59] Mahroug, H., Belkaid, S., Medjahed, K., 2022. Removal of Pb^{2+} from synthetic aqueous solution using hydroxyapatite and hydroxyapatite@AD37 composite materials; *Main Group Chemistry*, In press;
- [60] A. H. Delgado, P. Mukhopadhyaya, N. Normandin, R.M. Paroli, 2005. Caractéristiques des membranes d'étanchéité et des matériaux isolants utilisés dans les toitures à faibles pentes, CNRC-NRC 48180f.
- [61] Bekki, H., 2017. Les essais de laboratoire de routes. Manuel de TP. Office des publications universitaires. Tiaret. Algérie. Edition : 2.03.5751 ;
- [62] Mouazen, M., Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité. Thèse de doctorat. École nationale supérieure des mines de Paris, France ;
- [63] Nivitha, M. R., Prasad, E., Krishnan, J. M. (2015). Ageing in modified bitumen using FTIR spectroscopy. *International Journal of Pavement Engineering*, 17, 565–577;
- [64] Xing, X., Pei, J., Shen, C., Li, R., Zhang, J., Huang, J., Hu, D. (2019). Performance and Reinforcement Mechanism of Modified Asphalt Binders with Nano-Particles, Whiskers, and Fibers. *Applied Sciences*, 9, 2995 ;
- [65] Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, 41(12), 2831–2844 ;
- [66] Xia, T., Chen, X., Xu, J., Chen, W., Huang, X., Li, Y. (2021). Properties of bitumen modified by polyethylene and polyethylene glycol with different molecular weights. *International Journal of Pavement Engineering*, 1–8;
- [67] Cheng, C., Gong, F., Fu, Y., Liu, J., Qiao, J. (2021). Effect of polyethylene glycol/polyacrylamide graft copolymerization phase change materials on the performance of asphalt mixture for road engineering. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 1970–1983.

Annexe

Bitume pur

T (minutes)	T (°C)
0	7
1	9
2	13
3	17
4	23
5	29.5
6	35
7	40
8	45
9	49.5
10	51

Bit/PEG (1.5%)

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	10
2	14
3	18
4	22.5
5	27.5
6	31.5
7	36
8	41
9	46
10	50

Bit/PEG (3%)

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9
2	12.5
3	17.5
4	22.5
5	28
6	33
7	38
8	43
9	48
10	53

Bit/PEG (5%)

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9
2	12
3	17
4	22
5	27
6	32
7	36.5
8	41
9	46
10	52

Bit/PEG(7.5%)

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9.5
2	13
3	17.5
4	22.5
5	27.5
6	32
7	36.5
8	41.5
9	46
10	51
11	53

Bit/P(AM-co-4VP)

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9.5
2	13
3	18
4	24
5	29
6	34
7	38
8	43
9	48.5
10	54

Bit/Star

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9.5
2	13
3	17.5
4	22
5	26.5
6	31.5
7	36.5
8	41
9	46
10	50.5
11	51

Bit/HA-0.1%

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9.5
2	13.5
3	18.5
4	23.5
5	29
6	33.5
7	38
8	42
9	47
10	50.5
11	52

Bit/HA-0.5%

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9.5
2	13.5
3	18.5
4	23
5	28
6	33
7	37.5
8	42.5
9	48
10	53

Bit/HA-1%

T (minutes)	T (°C)
0	7
1	9.5
2	13.5
3	18.5
4	24
5	29
6	34
7	38
8	42
9	47
10	52

Bit/HA-5%

T (minutes)	T (5°C)
0	7
1	9.5
2	13
3	18
4	23.5
5	29
6	34
7	38.5
8	42.5
9	46
10	50
11	53

Résumé

Le bitume est le composant nécessaire pour lier des matières minérales des chaussées. Le choix de grade de bitume dépend généralement aux conditions climatiques de la région, à propos de ces raisons climatiques le choix tombe sur le bitume 40/50. Dans les dernières années les études sont concentrées sur la modification du bitume par l'ajout des polymères pour améliorer ses propriétés tel que la propriété d'adhésion aux agrégats utilisés dans la construction des routes.

Le présent travail consiste à déterminer l'influence de polymère sur les caractéristiques de bitume en le modifiant par PEG, Star, P(AM-co-4VP) et les composites P(AM-co-4VP)/HA. On a montré par les essais de pénétrabilité, ramollissement et ductilité que le comportement rhéologique du bitume modifié se diffère à celui de bitume non modifié. Des bitumes moins durs ont été obtenus dans le cas du mélange Bit/PEG en différent teneur. Par contre, des bitumes plus durs ont été obtenus dans le cas des mélanges Bit/Star, Bit/P(AM-co-4VP) et Bit/P(AM-co-4VP)/HA. Les mélanges obtenus sont tous des mélanges physiques selon les résultats de l'IRTF.

Les mots clés : Bitume ; Polymère ; modification, pénétrabilité, TBA, ductilité

Abstract

Bitumen is a necessary component for binding mineral materials in pavements. The choice of bitumen grade generally depends on the climatic conditions of the region, for these climatic reasons the choice falls on the 40/50 bitumen. In the last years the studies are concentrated on the modification of the bitumen by the addition of polymers to improve its properties such as the property of adhesion to the aggregates used in the construction of roads.

The present work consists in determining the influence of polymer on the characteristics of bitumen by modifying it with PEG, Star, P(AM-co-4VP) and P(AM-co-4VP)/HA composites. Penetrability, softening and ductility tests have shown that the rheological behavior of modified bitumen differs from that of unmodified bitumen. Less hard bitumen were obtained in the case of Bit/PEG mixture in different content. On the other hand, harder bitumen were obtained in the case of Bit/Star, Bit/P(AM-co-4VP) and Bit/P(AM-co-4VP)/HA mixtures. The obtained mixtures are all physical mixtures according to the FTIR results.

Key words: Bitumen; Polymer; modification, penetrability, TBA, ductility

ملخص

البيتومين هو المكون اللازم لربط المواد المعدنية في الأرصفة. يعتمد اختيار درجة البيتومين بشكل عام على الظروف المناخية للمنطقة، حول هذه الأسباب المناخية، يقع الاختيار على البيتومين 50/40. في السنوات الأخيرة، ركزت الدراسات على تعديل البيتومين بإضافة البوليمرات لتحسين خصائصه مثل خاصية الالتصاق بالركام المستخدم في بناء الطرق.

يتكون العمل الحالي من تحديد تأثير البوليمر على خصائص البيتومين عن طريق تعديله بواسطة مركبات PEG و Star و P(AM-co-4VP) و HA. لقد ثبت من خلال اختبارات القابلية للاختراق والتلين والليونة أن السلوك الريولوجي للبيتومين المعدل يختلف عن سلوك البيتومين غير المعدل. تم الحصول على بيتومين أقل صلابة في حالة خليط Bit / PEG بمحتوى مختلف. من ناحية أخرى، تم الحصول على البيتومين الأكثر صلابة في حالة خليط Bit / Star و (Bit / P) و ((AM-co-4VP) / HA). المخلوط التي تم الحصول عليها هي جميع المخلوط الفيزيائية وفقاً لنتائج IRTF.

الكلمات الأساسية: البيتومين؛ بوليمر. التعديل، القابلية للاختراق، TBA، ليونة