



UNIVERSITÉ DE  
**SHERBROOKE**

Faculté de génie  
Département de génie chimique

Caractérisation de nouveaux bitumes-caoutchouc

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées  
Spécialité : génie chimique

---

Nicolas Ward

Sherbrooke, Québec

11 avril 2003



National Library  
of Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

Acquisitons et  
services bibliographiques

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*

*ISBN: 0-612-86700-5*

*Our file* *Notre référence*

*ISBN: 0-612-86700-5*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

**Canada**

## Sommaire

Les polymères ajoutés au bitume font merveille pour accroître les propriétés bénéfiques de ce dernier. Cependant, les coûts élevés de ces polymères poussent les fabricants à chercher de nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés. Dans cette voie, l'entreprise Bitumar inc. a fabriqué plusieurs bitumes auxquels du caoutchouc provenant de pneus recyclés a été ajouté. Ce projet de maîtrise visait la caractérisation de ces nouveaux bitumes-caoutchouc.

D'abord, des travaux de microscopie ont permis l'obtention d'images de bitume polymère comparables à celles qui se retrouvent dans la documentation scientifique. Ces mêmes travaux de microscopie ont par la suite permis de savoir que les fragments de pneu qui ont été ajoutés au bitume ont été désagrégés jusqu'à l'échelle du micron. De plus, ces petits fragments se trouvent très bien dispersés au sein du bitume. Toutefois, il n'a pas été possible de connaître avec certitude la nature chimique de ces fragments. L'intérêt était de savoir si le caoutchouc déchiqueté utilisé comme matière première avait subi des modifications chimiques lors du procédé ou s'il n'était que davantage fractionné.

Puisque ce projet de recherche visait davantage à connaître l'aspect moléculaire des caoutchoucs au sein du bitume, des analyses en chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ont été effectuées. Celles-ci ont permis la détection du polymère dans les bitumes polymères, mais le signal est demeuré très faible – voire absent – dans le cas des bitumes-caoutchouc. Ce qui laisse deux possibilités : soit les fragments de caoutchouc sont de taille supérieure à  $0,45\ \mu\text{m}$  et n'ont pu passer à travers le filtre, soit les molécules de caoutchouc sont de taille comparable aux molécules du bitume et leurs signaux sont masqués. Afin de lever le voile sur cette question, la résonance magnétique nucléaire du proton RMN  $^1\text{H}$  liquide a été utilisée.

Cette technique a permis de confirmer la présence de caoutchouc moléculaire au sein des bitumes-caoutchouc par la présence de certains signaux caractéristiques. Afin de doser ces caoutchoucs, une droite d'étalonnage en fonction de la quantité de polymère styrène-butadiène-styrène (SBS) a été tracée. Ainsi, avec quelques hypothèses, un taux de dévulcanisation a pu être calculé pour les différents bitumes-caoutchouc, ce qui permet de

comparer l'efficacité de différents paramètres du procédé d'incorporation du caoutchouc au sein du bitume.

*À toi, Jean-Marc, je dédie ce mémoire d'ingénierie.*

## Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à remercier mon directeur de recherche, J. Peter Jones; sa direction m'a permis d'accomplir mes travaux de recherche.

Je remercie également Hua Qin Liu, Quoc Dinh Duong, Corneille Ladouceur et Bruno Turenne, employés de Bitumar inc., sans qui le projet n'aurait pas été possible.

À l'Université de Sherbrooke, les techniciens Denis Turcotte, Michel Trottier et les spécialistes en microscopie Irène Kelsey Lévesque et Gilles Grondin m'ont été d'une grande aide et je leur en suis reconnaissant. Je remercie également les professeurs du Département de chimie Serge Lacelle et Hugues Ménard pour leur contribution au projet ainsi que Denis Gravelle, professeur au Département de génie chimique, pour son aide lors de la rédaction de ce mémoire.

Au ministère des Transports du Québec, Gaétan Leclerc et Pierre Plamondon m'ont donné des conseils judicieux pour la réalisation de mes travaux et m'ont prêté le chromatographe HPLC, qui s'est révélé très utile dans le cadre de ce projet. Je suis heureux de les remercier ici.

Enfin, je remercie ma fiancée, Geneviève Lajeunesse, et ma mère, Kathleen Ward, pour leur soutien tout au long de ces deux années d'étude.

# Table des matières

<b>1. Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objectifs.....</b>	<b>2</b>
<b>3. Revue bibliographique .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1 Le bitume .....</b>	<b>3</b>
Des notions de terminologie .....	3
L'origine du bitume .....	3
Du bitume et des routes .....	4
La composition chimique des bitumes.....	4
La structure microscopique des bitumes.....	5
<b>3.2 Les bitumes modifiés par des polymères.....</b>	<b>6</b>
La structure microscopique des bitumes modifiés par des polymères.....	7
Les copolymères blocs et autres polymères thermoplastiques.....	8
Le caoutchouc naturel et synthétique.....	9
Les autres (le caoutchouc de pneu).....	10
L'incorporation des polymères non vulcanisés.....	11
L'incorporation de caoutchouc recyclé dans le bitume .....	11
Le déchiquetage du pneu .....	12
Le procédé d'incorporation à froid ( <i>dry process</i> ).....	12
Le procédé d'incorporation à chaud ( <i>wet process</i> ).....	13
<b>3.3 Les pneus usés et l'environnement.....</b>	<b>13</b>
<b>3.4 Le programme SHRP (<i>Strategic Highway Research Program</i>) .....</b>	<b>14</b>
L'étuvage accéléré en couche mince .....	15
La bombe de vieillissement sous pression.....	15
Le rhéomètre à cisaillement dynamique .....	15
Le rhéomètre à flexion de poutre.....	16
<b>3.5 D'autres méthodes d'analyses rhéologiques .....</b>	<b>16</b>
La pénétrabilité .....	16
Le point de ramollissement.....	16

3.6 <i>La caractérisation des bitumes et des bitumes modifiés par des polymères et des caoutchoucs.</i>	17
La microscopie électronique à balayage (MEB).....	17
La microscopie électronique à transmission.....	18
La microscopie électronique à balayage à pression variable.....	19
La microscopie optique.....	21
La microscopie optique à fluorescence.....	21
La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	23
L'imagerie par résonance magnétique nucléaire.....	24
La spectroscopie infrarouge.....	25
La microscopie infrarouge.....	27
La chromatographie d'exclusion.....	28
L'analyse calorimétrique différentielle.....	29
L'analyse thermogravimétrique.....	30
3.7 <i>La conclusion de la revue bibliographique</i> .....	30
<b>4. Description des expériences</b> .....	<b>32</b>
4.1 <i>Les échantillons</i> .....	32
Les bitumes polymères.....	32
La fabrication de bitumes-caoutchouc expérimentaux.....	33
Les bitumes-caoutchouc expérimentaux recevant l'additif dévulcanisant.....	33
Les bitumes-caoutchouc expérimentaux fortement oxydés.....	35
4.2 <i>La caractérisation</i> .....	37
La microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
L'analyse élémentaire de surface (EDS).....	38
La microscopie optique.....	38
La chromatographie d'exclusion.....	39
La résonance magnétique nucléaire liquide du proton.....	40
<b>5. Résultats et discussion</b> .....	<b>41</b>
5.1 <i>Microscopie électronique à balayage (SEM)</i> .....	41
5.2 <i>L'analyse élémentaire de surface (EDS)</i> .....	42



5.3 <i>La microscopie optique</i> .....	47
La première méthode de préparation des échantillons.....	47
La seconde méthode de préparation des échantillons.....	49
5.4 <i>La chromatographie d'exclusion</i> .....	53
5.5 <i>La résonance magnétique nucléaire</i> .....	61
Le dosage d'un taux de dévulcanisation.....	66
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>71</b>
<b>7. Annexes</b> .....	<b>72</b>
7.1 <i>La microscopie optique</i> .....	72
7.2 <i>La chromatographie d'exclusion</i> .....	76
7.3 <i>La résonance magnétique nucléaire</i> .....	81
<b>8. Bibliographie</b> .....	<b>86</b>

## Liste des figures

Figure 3.1 : Modèle micellaire du bitume [LEWANDOWSKI, 1994].....	6
Figure 3.2 : Modèle du mélange de bitume et de polymères à chaud et à froid [USMANI, 1996] .....	8
Figure 3.3 : Liaisons entre deux chaînes de polymère formées d'un seul atome de soufre (a) et de plusieurs atomes de soufre (b) [CIESIELSKI, 1999] .....	11
Figure 3.4 : Photographie agrandie 250 fois d'un bitume modifié par 2 % de SBS après une exposition de 10 minutes au rayon d'électrons. La bande blanche représente 200 $\mu\text{m}$ [SHIN et coll., 1996].....	20
Figure 3.5 : Photographie réalisée par la microscopie de fluorescence d'un bitume vénézuélien modifié par 5 % de SBS (Plage observée : 0,5 mm $\times$ 0,7 mm) [WEGAN et coll., 1999] .....	23
Figure 3.6 : Image produite par microscopie infrarouge d'un bitume modifié par un polymère selon un signal donné [MOUILLET et coll., 1999] .....	28
Figure 5.1 : Photographie du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre agrandie 500 fois, réalisée à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires.....	42
Figure 5.2 : Photographie du bitume-caoutchouc, avec R2 et sans soufre, agrandie 280 fois, réalisée à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés .....	44
Figure 5.3 : Image du bitume-caoutchouc, avec R2 et sans soufre, agrandie 280 fois, réalisée en fonction de la concentration de silicium à la surface.....	44
Figure 5.4 : Image du bitume-caoutchouc, avec R2 et sans soufre, agrandie 280 fois, réalisée en fonction de la concentration de soufre à la surface.....	45
Figure 5.5 : Photographie du bitume, du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre, d'un fragment de caoutchouc et d'un fragment de verre, agrandie 15 fois, réalisée à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires.....	46
Figure 5.6 : Image du bitume, du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre, d'un fragment de caoutchouc et d'un fragment de verre, agrandie 15 fois, réalisée en fonction de la concentration de silicium à la surface .....	46

Figure 5.7 : Image du bitume, du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre, d'un fragment de caoutchouc et d'un fragment de verre, agrandie 15 fois, réalisée en fonction de la concentration de soufre à la surface .....	47
Figure 5.8 : Photographie du bitume standard PG 52-34 agrandie 500 fois (échantillon préparé par la méthode du solvant organochloré).....	48
Figure 5.9 : Photographie du bitume polymère avec soufre agrandie 500 fois (échantillon préparé par la méthode du solvant organochloré).....	48
Figure 5.10 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental sans soufre agrandie 500 fois (échantillon préparé par la méthode du solvant organochloré).....	49
Figure 5.11 : Photographie du bitume standard PG 52-34 agrandie 500 fois.....	50
Figure 5.12 : Photographie du bitume polymère avec soufre agrandie 500 fois .....	50
Figure 5.13 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental avec R2 sans soufre agrandie 500 fois .....	51
Figure 5.14 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 20 % sans soufre agrandie 500 fois	52
Figure 5.15 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 20 % avec soufre agrandie 500 fois.	52
Figure 5.16 : Photographie du bitume PG 52-34 agrandie 500 fois auquel 6,5 % de noir de carbone ont été ajoutés .....	53
Figure 5.17 : Chromatogramme du bitume PG 52-34 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	54
Figure 5.18 : Chromatogramme du bitume PG 52-34 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets.....	55
Figure 5.19 : Chromatogramme du bitume polymère sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	56
Figure 5.20 : Chromatogramme du bitume polymère sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets.....	56

Figure 5.21 : Chromatogramme du bitume polymère avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	57
Figure 5.22 : Chromatogramme du bitume polymère avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets .....	57
Figure 5.23 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e10 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	58
Figure 5.24 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e10 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets .....	58
Figure 5.25 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	59
Figure 5.26 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets .....	60
Figure 5.27 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	60
Figure 5.28 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets .....	61
Figure 5.29: Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume standard PG 52-34.....	62
Figure 5.30 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume polymère sans soufre.....	63
Figure 5.31 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc e10 qui n'a pas été filtré.....	64
Figure 5.32 : Agrandissement de spectres RMN <sup>1</sup> H de bitumes qui n'ont pas été filtrés : (a) PG 52-34, (b) bitume polymère sans soufre, (c) bitume polymère avec soufre et (d) bitume-caoutchouc e10 .....	65
Figure 5.33 : Agrandissement de spectres RMN <sup>1</sup> H de bitumes filtrés à 0,45 µm (sauf le bitume PG 52-34) : (a) PG 52-34, (b) bitume polymère sans soufre, (c) bitume polymère avec soufre et (d) bitume-caoutchouc e10 .....	65
Figure 5.34 : Agrandissement de spectres RMN <sup>1</sup> H de bitumes filtrés à 0,45 µm : (a) bitume-caoutchouc e10, (b) bitume-caoutchouc e15 et (c) bitume-caoutchouc e17.....	66

Figure 5.35 : Agrandissement de spectres RMN $^1\text{H}$ de bitumes filtrés à $0,45\ \mu\text{m}$ : (a) 20 % de caoutchouc sans soufre et (b) 20 % de caoutchouc avec soufre .....	66
Figure 5.36 : Droite d'étalonnage de la concentration du SBS au sein du bitume .....	68
Figure 7.1 : Photographie du bitume oxydé de type saturant agrandie 500 fois.....	72
Figure 7.2 : Photographie du bitume oxydé de type III agrandie 500 fois .....	72
Figure 7.3 : Photographie du bitume polymère sans soufre agrandie 500 fois.....	73
Figure 7.4 : Photographie du bitume-caoutchouc e10 agrandie 500 fois .....	73
Figure 7.5 : Photographie du bitume-caoutchouc e15 agrandie 500 fois .....	73
Figure 7.6 : Photographie du bitume-caoutchouc e17 agrandie 500 fois.....	74
Figure 7.7 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 25 % sans soufre agrandie 500 fois ...	74
Figure 7.8 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 25 % avec soufre agrandie 500 fois...	75
Figure 7.9 : Chromatogramme du bitume oxydé de type saturant réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets.....	76
Figure 7.10 : Chromatogramme du bitume oxydé de type III réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets.....	76
Figure 7.11 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e15 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	77
Figure 7.12 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e15 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets .....	77
Figure 7.13 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e17 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel.....	78
Figure 7.14 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e17 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets .....	78

Figure 7.15 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	79
Figure 7.16 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets.....	79
Figure 7.17 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel .....	80
Figure 7.18 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets.....	80
Figure 7.19 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume oxydé de type saturant.....	81
Figure 7.20 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume oxydé de type III .....	81
Figure 7.21 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume polymère auquel du soufre a été ajouté.....	82
Figure 7.22 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc e15 .....	82
Figure 7.23 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc e17 .....	83
Figure 7.24 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc expérimental 20 % sans soufre .....	83
Figure 7.25 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc expérimental 20 % (0,4 % de soufre) .....	84
Figure 7.26 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc expérimental 25 % sans soufre .....	84
Figure 7.27 : Spectre RMN <sup>1</sup> H complet du bitume-caoutchouc expérimental 25 % (0,4 % de soufre) .....	85
Figure 7.28 : Agrandissement de spectres RMN <sup>1</sup> H de bitumes filtrés à 0,45 µm : (a) 25 % de caoutchouc sans soufre et (b) 25 % de caoutchouc avec soufre .....	85

## Liste des tableaux

Tableau 4.1 : Caractéristiques des bitumes polymères .....	32
Tableau 4.2 : Caractéristiques des bitumes-caoutchouc ayant reçu l'additif R2 .....	35
Tableau 4.3 : Caractéristiques des bitumes-caoutchouc oxydés .....	36
Tableau 5.1 : Différents paramètres calculés à partir des échantillons de bitume-caoutchouc.....	69

# 1. Introduction

Le bitume, aussi appelé asphalte, est un matériau dont certaines propriétés sont connues depuis des millénaires. Hier, il était utilisé par les Égyptiens comme matériau de construction, d'imperméabilisation et de momification [ASPHALT INSTITUTE, 1989]. Aujourd'hui, il est considéré comme un matériau thermoplastique dont les principaux avantages sont l'abondance et le faible coût. Il est utilisé dans différents domaines dont les toitures et le pavage [USMANI, 1996].

Par contre, le bitume n'est pas un matériau miracle. Ses principaux défauts sont d'abord une forte tendance à se déformer sous la contrainte ainsi qu'une chute rapide de sa viscosité lors d'une élévation de sa température. Pour corriger partiellement ces défauts, certains polymères, généralement coûteux, sont ajoutés au bitume [USMANI, 1996].

Toutefois, remplacer en partie les polymères vierges ajoutés au bitume routier de haute performance par du caoutchouc recyclé provenant de vieux pneus permet de réduire sensiblement les coûts de production [MORRISON et coll., 1994]. C'est pourquoi certains chercheurs et entreprises travaillent à incorporer dans le bitume des particules de caoutchouc provenant du broyage de vieux pneus. Ce n'est pas une mince affaire, compte tenu du fait que ce caoutchouc est vulcanisé, donc pratiquement insoluble. Par conséquent, les procédés sont très agressifs envers le caoutchouc afin de le disperser, et il y a lieu de s'interroger sur son état final dans le bitume.

Ce projet de recherche, effectué en collaboration avec Bitumar inc., vise à connaître l'état des caoutchoucs en provenance de pneus déchiquetés dans le bitume. Cette connaissance permettra par la suite des modifications au procédé d'incorporation de ces mêmes caoutchoucs dans le bitume. Il sera alors possible de produire un bitume-caoutchouc présentant les propriétés désirées.



## 2. Objectifs

Ce projet visait la connaissance de l'état des caoutchoucs dans le bitume. Cette connaissance était capitale pour les industriels participant à ce projet, puisqu'elle devait permettre de trancher sur une éventuelle production commerciale.

D'abord, il était nécessaire d'assimiler la documentation scientifique concernant les bitumes-caoutchouc pour ensuite décider de la stratégie à adopter. Cette documentation étant relativement peu volumineuse, il a fallu se rabattre sur les notions concernant les bitumes polymères. Celles-ci doivent toutefois être appliquées avec réserve, puisque le polymère dont il est question dans ce projet est vulcanisé.

Puis, ce projet avait pour but de déterminer si le procédé d'incorporation amenait une certaine forme de dévulcanisation, c'est-à-dire une fragmentation jusqu'à l'échelle moléculaire, d'un polymère vulcanisé.

Dans le cas d'une dévulcanisation, même partielle, l'investigation devait se poursuivre pour connaître la taille des molécules de caoutchouc et ainsi savoir si elles étaient de dimensions comparables aux molécules de polymère utilisées dans les procédés actuels.

Finalement, un objectif majeur de ce projet était de tenter de quantifier ce caoutchouc qui aurait été dévulcanisé par le procédé. Cette quantification devait par la suite permettre d'identifier, s'il y lieu, les paramètres du procédé permettant de dévulcaniser un maximum de caoutchouc pour un minimum de coûts.

## 3. Revue bibliographique

### 3.1 Le bitume

Bien que ce soit un produit utilisé depuis plusieurs siècles, la composition chimique du bitume demeure relativement méconnue. Cette méconnaissance est due à la grande complexité du mélange de molécules organiques et inorganiques formant ce matériau [USMANI, 1996]. Aussi, il est admis qu'il existe une variété presque infinie de molécules au sein du bitume [LEWANDOWSKI, 1994] et que chaque pétrole brut possède ses propres caractéristiques [SUSTIC, 1997]. Toutefois, il est possible d'identifier certaines caractéristiques communes à tous les bitumes [CHEBIL, 1996]:

- couleur noire
- imperméabilité à l'eau
- susceptibilité à la température
- inertie chimique
- pouvoir d'adhésion et de rétention

#### Des notions de terminologie

Il faut se méfier de la traduction du français vers l'anglais des termes asphalté et bitume puisqu'en anglais d'Amérique, *asphalt* et *bitumen* ne signifient pas la même chose. Le premier désigne ce que l'on nomme asphalté et bitume, tandis que le second désigne la fraction soluble du bitume dans le disulfure de carbone [ASPHALT INSTITUTE, 1989]. Autre précision : en anglais d'Europe, le terme *asphalt* désigne l'enrobé bitumineux plutôt que le bitume en tant que tel [CHEBIL, 1996].

#### L'origine du bitume

Le bitume est issu de la distillation du pétrole brut, lui-même composé d'une multitude d'hydrocarbures. Lors du raffinage, le brut est d'abord chauffé par des échangeurs de chaleur avant le début de la première distillation où les hydrocarbures légers, comme l'essence et le kérosène, en sont séparés. Le bitume se trouve alors dans la fraction résiduelle de cette

distillation. Ce résidu est parfois employé tel quel comme combustible, mais pour obtenir le bitume, d'autres traitements sont nécessaires. Les raffineries combinent souvent trois procédés afin d'obtenir différents grades de bitume : la distillation, la distillation sous vide et l'extraction à l'aide de solvant. Seulement quelques grades de bitume sont produits et les grades intermédiaires sont obtenus par différents mélanges de ces grades [ASPHALT INSTITUTE, 1989].

### **Du bitume et des routes**

Une chaussée à base de bitume est en fait un mélange appelé enrobé bitumineux, ou béton bitumineux, constitué dans des proportions d'environ 5 % de bitume – appelé aussi, dans ce cas, liant – et de 95 % d'agrégats. Quatre facteurs sont primordiaux lors du choix d'un bitume pour la construction d'une route :

- La résistance aux hautes températures
- La résistance aux basses températures
- L'adhérence du bitume au sol
- La stabilité chimique face au vieillissement

Un bitume résistant aux hautes températures prévient l'orniérage d'une route tandis qu'une résistance aux basses températures permet de combattre la fissuration. Le choix d'un bitume routier est donc fait principalement en fonction du climat. D'ailleurs, les grades de performance par lesquels sont classés tous les bitumes indiquent la plage de température à laquelle le bitume routier convient. Ces plages sont déterminées par le programme SHRP, dont il sera question ultérieurement dans le texte.

### **La composition chimique des bitumes**

Les molécules composant le bitume sont presque exclusivement organiques et formées d'environ 24 à 150 atomes de carbone. Ce mélange contient des molécules tant aliphatiques branchées que cycliques, hétérocycliques, aromatiques et aromatiques polaires. Leur poids moléculaire peut varier de 300 à 2000 g/mol. Le bitume contient aussi des hétéroatomes tels le

soufre, l'azote et, en plus faibles quantités, de l'oxygène, du vanadium, du nickel et du fer [USMANI, 1996]. Les molécules du bitume peuvent être séparées en deux grandes familles de composés : les asphaltènes et les maltènes.

Les asphaltènes constituent la famille de produits majoritaire dans le bitume. Il s'agit de grosses molécules aromatiques formées en moyenne de 20 à 30 cycles et qui, de par leur nature, sont l'élément clé de la structure du bitume. Ces molécules figurent parmi celle ayant le poids moléculaire le plus important [LEWANDOWSKI, 1994].

Les maltènes ont de plus faibles poids moléculaires que les asphaltènes. Ils sont composés de chaînes d'hydrocarbures saturées, aromatiques et aromatiques polaires [JIMENEZ-MATEOS et coll., 1996]. En fait, les maltènes sont tellement saturés qu'il est pratiquement impossible d'y détecter la présence de liaisons doubles entre deux carbones.

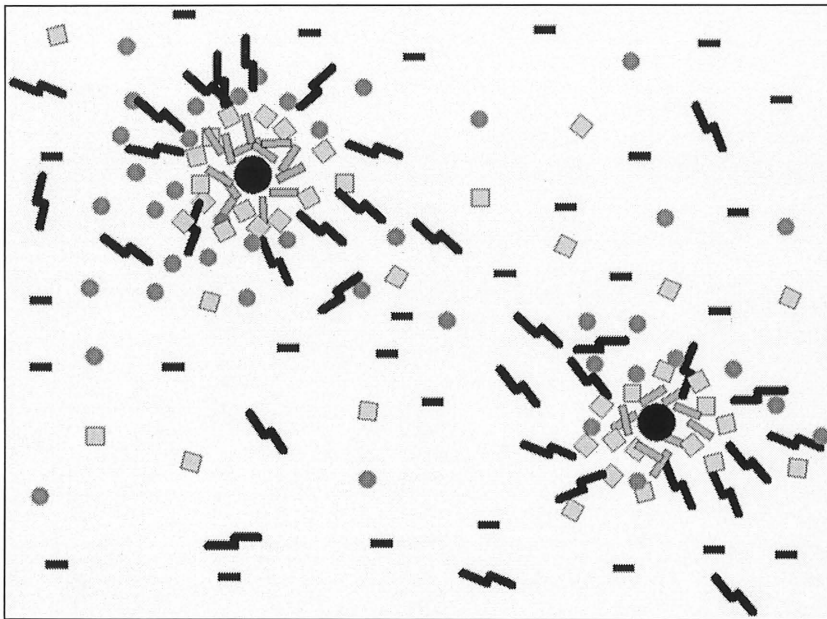
### **La structure microscopique des bitumes**

La polarité de certaines molécules permet des associations intermoléculaires influençant les propriétés macroscopiques de l'asphalte. En fait, ces associations permettent au bitume de se comporter comme un polymère malgré un faible poids moléculaire moyen. Plusieurs modèles ont été énoncés afin d'établir certaines relations entre le comportement macroscopique de l'asphalte et sa composition [USMANI, 1996].

Les éléments communs de ces modèles s'accordent à dire que dans le bitume, les molécules polaires regroupées autour des asphaltènes sont dispersées au sein d'une matrice d'huiles non-polaires : les maltènes [SUSTIC, 1997].

Les molécules d'asphaltène se regroupent pour former des micelles et parfois, ces mêmes micelles s'assemblent pour former des agglomérats. Ces regroupements ont lieu grâce à des interactions favorables entre les molécules aromatiques. C'est pourquoi plus la phase malténique sera aromatique, plus la solubilisation des micelles d'asphaltènes sera importante [LEWANDOWSKI, 1994].

Voici une illustration (figure 3.1) représentant le modèle micellaire du bitume. Un noyau d'asphaltènes constitue le cœur des micelles tandis que les autres types de molécules s'assemblent autour des asphaltènes selon leurs différentes affinités pour l'aromaticité. Les molécules ayant le plus de cycles aromatiques seront celles qui seront le plus près du centre des micelles.



- Molécules d'asphaltène
- Molécules aromatiques de poids moléculaire élevé
- Molécules aromatiques de poids moléculaire faible
- Molécules ayant une partie aromatique et une partie naphténiq
- Molécules ayant une partie naphténiq et une partie aliphatique
- Molécules presque entièrement aliphatiques

Figure 3.1 : Modèle micellaire du bitume [LEWANDOWSKI, 1994]

### 3.2 Les bitumes modifiés par des polymères

La stratégie d'ajouter des polymères au bitume permet d'obtenir une moins grande susceptibilité thermique de ce dernier face à la température. Il résulte donc de cette addition

un matériau plus résistant face à la contrainte [USMANI, 1996]. En fait, le but d'ajouter des polymères au bitume peut se résumer en cinq points [LEWANDOWSKI, 1994]:

- Augmenter la résistance aux déformations permanentes survenant à haute température
- Augmenter la flexibilité à basse température
- Améliorer la résistance à la fatigue
- Augmenter la limite d'élasticité
- Réduire la sensibilité face à la température

### **La structure microscopique des bitumes modifiés par des polymères**

Le procédé est conçu de façon à ce que le polymère forme un réseau au sein du bitume, créant ainsi l'amélioration désirée. Plusieurs facteurs déterminent la formation d'un réseau de polymères dans le bitume [BOULDIN et coll., 1991]:

- La concentration de polymère dans le bitume
- La nature chimique du polymère
- Les propriétés physiques du polymère
- La nature des interactions entre le polymère et le bitume

Toutefois, ce processus de réticulation n'est pas bien compris, si ce n'est que le polymère se retrouve dans la phase continue et que les micelles d'asphalte sont isolées. Cette réticulation apporte une structure microscopique quadrillée où les hydrocarbures neutres sont prisonniers du réseau de polymères, ce qui amène la baisse de viscosité du matériau désirée.

Aussi, des études de microscopie révèlent que pour les mélanges de bitume polymère, la structure micellaire est stable et que par conséquent, il s'agit de solutions hétérogènes [BOULDIN et coll., 1991].

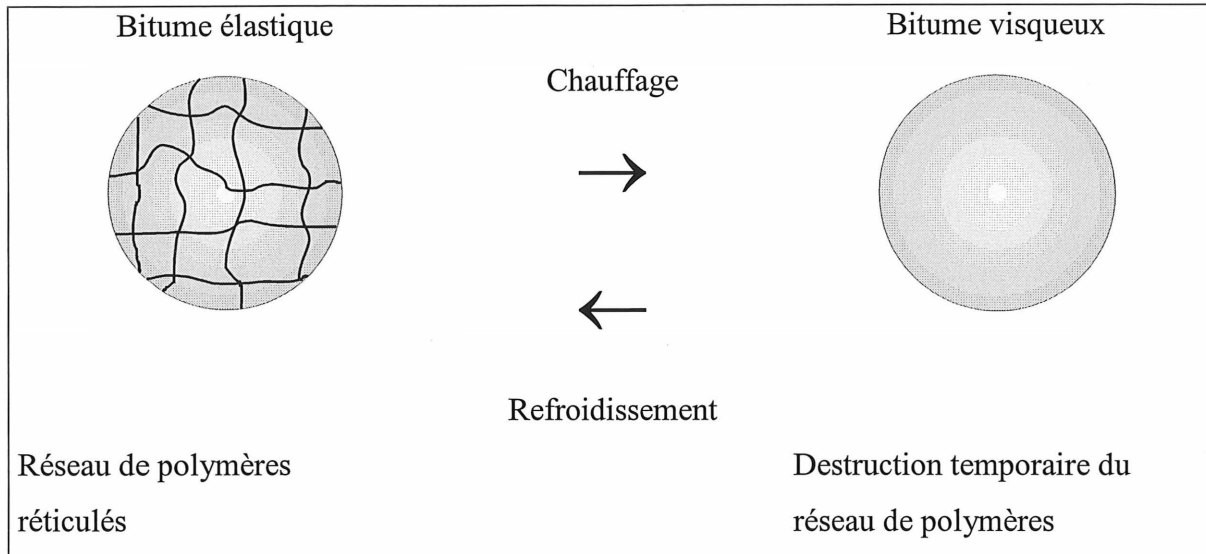


Figure 3.2 : Modèle du mélange de bitume et de polymères à chaud et à froid [USMANI, 1996]

Les polymères servant d'additifs dans le bitume sont généralement classés en trois catégories [LEWANDOWSKI, 1994]:

- Copolymères blocs et autres polymères thermoplastiques
- Caoutchoucs naturels et synthétiques
- Les autres (caoutchouc broyé de pneu, fibre, etc.)

### **Les copolymères blocs et autres polymères thermoplastiques**

Cette classe d'additifs regroupe les polymères formés de blocs de monomère styrène (S) et de monomère butadiène (B). Les blocs de monomères styrène sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'une partie élastomère : un bloc de monomère butadiène ou isoprène (SBS, SIS) [LEWANDOWSKI, 1994].

Parmi ce groupe se trouvent aussi des polymères de faible densité comme le polyéthylène (LDPE pour *low density polyethylene*) et l'acétate de vinyle et d'éthyle (EVA pour *ethyl vinyl acetate*) [LEWANDOWSKI, 1994].

Aussi, certains de ces polymères nécessitent une addition de soufre au cours du procédé pour former le réseau [LEWANDOWSKI, 1994]. Il s'agit d'une certaine forme de réticulation des polymères au sein du bitume [USMANI, 1996].

### **Le caoutchouc naturel et synthétique**

Le caoutchouc naturel fut d'abord connu de l'humanité grâce à la sève d'un arbre de l'Amérique tropicale, l'hévéa. La sève de ce dernier, le latex, contient de l'eau, des protéines et des sucres, mais surtout du polyisoprène, un élastomère aux propriétés très intéressantes. Le polyisoprène de source naturelle est vendu selon différents grades en fonction de sa pureté et de sa méthode de production [CIESIELSKI, 1999].

Celui-ci, une fois vulcanisé, présente d'excellentes propriétés dont une élasticité hors pair et une bonne résistance à l'abrasion. La vulcanisation lui confère aussi une bonne résistance à froid [CIESIELSKI, 1999]. Du noir de carbone doit toutefois être ajouté à ce dernier comme agent de remplissage afin qu'il puisse résister aux rayons ultraviolets et à l'ozone. Ces derniers brisent les liens chimiques entre les chaînes de polymères et altèrent donc les propriétés mécaniques du polyisoprène naturel [CIESIELSKI, 1999].

Bien que l'arbre en question soit d'origine américaine, les pays producteurs de caoutchouc naturel sont maintenant situés en Asie et en Afrique. La production d'élastomère utilisé en 1995 était de 6,3 millions de tonnes métriques, et on prévoit qu'elle sera de 8 millions de tonnes métriques en 2005.

Les chimistes ont mis au point des méthodes permettant de créer des caoutchoucs synthétiques offrant des propriétés élastiques intéressantes. Il existe plusieurs variantes de ces caoutchoucs de synthèse dépendamment du procédé de fabrication et du ratio entre les différents monomères présents [CIESIELSKI, 1999].



Parmi ceux-ci, le caoutchouc styrène butadiène est celui dont la production est la plus importante, grâce à l'industrie du pneu qui en consomme la majeure partie [CIESIELSKI, 1999]. C'est pourquoi, bien qu'il existe une vaste gamme de caoutchoucs synthétiques, il ne sera question que de ce dernier dans ce mémoire.

Dans la fabrication de pneus, un agent de remplissage, le noir de carbone, est utilisé afin de renforcer le caoutchouc en plus de le protéger contre les effets des rayons ultraviolets et de l'ozone. Une fois la synthèse terminée, il est nécessaire que le caoutchouc SBR (SBR pour *styrene butadiene rubber*) soit vulcanisé [CIESIELSKI, 1999].

### **Les autres (le caoutchouc de pneu)**

Deux types de caoutchouc se font concurrence et se complètent dans la production de pneus : le caoutchouc naturel et le caoutchouc de synthèse styrène butadiène [CIESIELSKI, 1999]. Le mélange des caoutchoucs synthétique et naturel est nécessaire, puisque le premier apporte la stabilité thermique et le second, les propriétés élastomères du matériau [RUTH et coll., 1995]. Toutefois, le mélange de caoutchouc formant un pneu est vulcanisé afin de lui conférer les propriétés désirées.

La vulcanisation permet de lier les chaînes de polymère entre elles. Cette réticulation des chaînes confère au matériau une plus grande élasticité de même qu'une plus grande résistance à l'abrasion. La vulcanisation permet également de rendre le matériau moins vulnérable aux attaques de l'ozone. Le procédé de vulcanisation utilisé par l'industrie du pneu utilise généralement du soufre comme réticulant [CIESIELSKI, 1999].

La réaction consiste en la formation de liaisons entre des carbones de la chaîne impliqués dans une liaison double et des atomes de soufre. Ces derniers, réagissant avec deux sites de liaison double, attachent les chaînes entre elles (figure 3.3a). Il est aussi possible que cette liaison soit formée de plusieurs atomes de soufre (figure 3.3b) [CIESIELSKI, 1999].

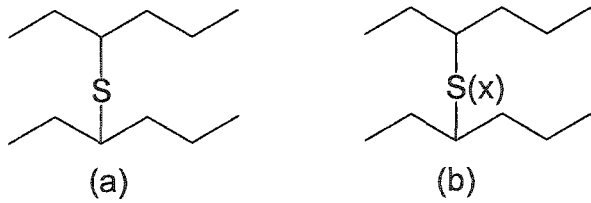


Figure 3.3 : Liaisons entre deux chaînes de polymère formées d'un seul atome de soufre (a) et de plusieurs atomes de soufre (b) [CIESIELSKI, 1999]

Pour ce qui est de la composition chimique des pneus, des chercheurs ont déterminé la proportion des substances organiques volatiles et non volatiles de même que des substances inorganiques contenues dans les pneus. Ces travaux ont été effectués à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (TGA) qui dégrade les échantillons en les chauffant. En pourcentage du poids du pneu, les substances organiques volatiles représentent 59,3 %, les substances non volatiles 27,6 %, l'acier 9,6 % et les autres, 3,5 % [LARESGOITI et coll., 2000].

Ces mêmes chercheurs ont déterminé la composition élémentaire d'un pneu en pourcentage massique : 74,2 % de carbone, 5,8 % d'hydrogène, 0,3 % d'azote, 1,5 % de soufre, 13,1 % de substances inorganiques et finalement, le pourcentage d'oxygène, calculé par différence, est de 5,1 % [LARESGOITI et coll., 2000].

### **L'incorporation des polymères non vulcanisés**

L'incorporation des polymères qui ne sont pas réticulés dans le bitume est relativement simple. Il s'agit, en fait, d'utiliser un réacteur à flot continu dans lequel se trouve le bitume chauffé à une température d'environ 180°C. Les granules de polymère sont envoyées directement dans le bitume chaud. Le mélange de bitume et de polymère sort du réacteur après un certain temps de rétention, défini par la capacité du polymère à se disperser dans le bitume.

### **L'incorporation de caoutchouc recyclé dans le bitume**

Les recherches ayant pour but de valoriser le caoutchouc recyclé provenant des pneus ne datent pas d'hier. Dans le domaine du génie routier, on retrouve des procédés physiques et des

procédés chimiques, ces derniers étant plus récents et plus aptes à mettre en valeur les propriétés élastiques du caoutchouc.

Au début des années soixante, Charles H. McDonald a mené des travaux qui lui ont permis d'être reconnu comme l'inventeur du bitume-caoutchouc. Puis, au fil des ans, plusieurs technologies d'incorporation des caoutchoucs dans le bitume se sont succédé afin d'améliorer les capacités rhéologiques du bitume-caoutchouc [RUTH et coll., 1995].

### **Le déchiquetage du pneu**

Les particules provenant du déchiquetage de caoutchouc peuvent varier aussi bien en taille qu'en composition. Généralement, un pneu contient de 20 % à 26 % de caoutchouc synthétique, de 21 % à 33 % de caoutchouc naturel et environ 30 % d'acier et de fibres [RUTH et coll., 1995]. Compte tenu de cette grande quantité de métaux et de fibres, les procédés de déchiquetage sont incapables de les extraire complètement des poudrettes de caoutchouc.

Les particules de pneu issues du broyage cryogénique offrent une surface plus molle que celles issues d'un broyage effectué à température ambiante. Aussi, des particules de grande taille sont utilisées dans le procédé *dry* tandis que les particules de moyenne et de petite taille sont utilisées dans le procédé *wet* [RUTH et coll., 1995].

### **Le procédé d'incorporation à froid (*dry process*)**

Le procédé à froid utilise les particules de caoutchouc comme s'il s'agissait d'agrégats rocheux. C'est pourquoi il est possible d'utiliser des particules de taille importante pour ce procédé. Les particules de caoutchouc sont ajoutées au bitume en même temps que les agrégats, contrairement au procédé d'incorporation à chaud qui nécessite l'addition des particules de caoutchouc au bitume dans un réacteur chimique [RUTH et coll., 1995].

Il existe deux versions du procédé d'incorporation à froid. La principale différence repose sur la taille des particules de caoutchouc utilisées. La première version du procédé utilise des

poudrettes de diamètre supérieur à 2 mm et l'autre, de diamètre inférieur à 2 mm. La méthode utilisant des particules de taille supérieure à 2 mm, complexe et brevetée, nécessite un ajustement de la taille des agrégats [RUTH et coll., 1995].

#### **Le procédé d'incorporation à chaud (*wet process*)**

Le procédé d'incorporation à chaud peut se réaliser en procédé en continu ou en cuvée. Ce procédé consiste à utiliser les poudrettes de caoutchouc comme s'il s'agissait de granules de polymère. Les principaux paramètres de cette incorporation sont la température du réacteur, le temps de rétention, le ratio bitume/caoutchouc et la taille des particules de caoutchouc [RUTH et coll., 1995].

### **3.3 Les pneus usés et l'environnement**

La quantité de déchets provenant du caoutchouc augmente d'année en année. De plus, la majeure partie de ce caoutchouc provient de pneus de véhicules routiers. Dans les pays industrialisés, les pneus usés représentent plus de 2 % de tous les déchets domestiques. Ces derniers se retrouvent pour la plupart dans des sites d'entreposage [GAWEL et coll., 1999].

Le véritable problème concernant le recyclage des pneus est la vulcanisation du caoutchouc qui le compose. Ce procédé fait en sorte que le pneu ne peut être fondu et reformé, comme il est possible de le faire pour un polymère thermoplastique.

Véritable catastrophe, un incendie de pneu est difficile à éteindre puisqu'il s'agit d'un combustible possédant un haut potentiel énergétique et qu'un pneu contient 75 % d'espace vide [LIU et coll., 2000]. La fumée issue de cette combustion est toxique et représente un risque pour la santé de la population. Aussi, combattre ce type d'incendie avec de l'eau donne la possibilité à des huiles de quitter le site contaminant le sol et la nappe phréatique.

Autre problème : l'espace vide qu'englobe un pneu, une fois rempli d'eau de pluie, représente un milieu de reproduction idéal pour les insectes piqueurs. Il s'agit d'un risque supplémentaire

pour la population puisque dans certaines régions du globe, certains insectes sont porteurs de maladies.

Par contre, à la lumière de plusieurs études, le caoutchouc recyclé provenant de pneu n'est pas un matériau toxique [LIU et coll., 2000]. Il est donc possible de se débarrasser de ces amoncellements de matière représentant un risque pour les humains et leur environnement en rentabilisant leur recyclage [LIU et coll., 2000].

Une étude portant sur la qualité des eaux de ruissellement de plusieurs routes contenant des particules de pneu a été produite. Bien qu'elle démontre que ces eaux présentent des concentrations en métaux supérieures à une eau standard, elle conclut à l'absence de véritable risque pour la santé et l'environnement [VASHISTH et coll., 1998].

### ***3.4 Le programme SHRP (Strategic Highway Research Program)***

Avec l'augmentation des sources d'approvisionnement en carburant fossile, il devenait nécessaire de développer des méthodes d'analyse plus sensibles à la composition chimique des bitumes. En effet, les différents tests pratiqués auparavant pouvaient placer deux bitumes sur un pied d'égalité alors qu'en réalité, leurs performances sur la route étaient très différentes.

Ainsi, le programme de recherche SHRP a été créé dans le but de développer les connaissances fondamentales sur les caractéristiques physiques et chimiques des bitumes. Des méthodes d'analyse de tout acabit ont ensuite été rédigées afin de répertorier cette connaissance. Néanmoins, bien qu'elles assurent une certaine uniformité lors de la caractérisation d'un bitume commercial, les méthodes SHRP ne tiennent pas compte de l'adhésion et de la cohésion du liant ni des phénomènes de rejet de l'agrégat [CHEBIL, 1996].

Selon le programme SHRP, les bitumes routiers sont classés selon leur performance à chaud et à froid. Ainsi, un bitume de grade PG 52-34 est jugé efficace sur une plage de température

allant de -34°C jusqu'à 52°C. Les échelons de température changent à chaque 6°C et l'acronyme PG signifie en anglais *performance grade*, pour plage de performance acceptable.

Bien qu'il regroupe des travaux sur la caractérisation des bitumes dans une foule de domaines, les analyses de routine permettant la classification d'un bitume sont les suivantes :

#### **L'étuvage accéléré en couche mince**

(RTFOT pour *Rolling Thin Film Oven Test*)

Il s'agit d'un test simulant l'oxydation du bitume lors du mélange de ce dernier avec les agrégats rocheux. Cette oxydation nuit à la qualité du bitume et doit donc être mesurée. L'étuvage accéléré en couche mince permet ainsi d'évaluer jusqu'à quel point le bitume est abîmé lors de la formation de l'enrobé bitumineux.

#### **La bombe de vieillissement sous pression**

(PAV pour *Pressure Aging Vessel*)

Cet appareil permet de simuler le vieillissement d'un bitume sur une route pendant 5 à 10 ans. C'est une bombe dans laquelle il règne une pression de 2,1 MPa et où la température varie de 90 à 110°C selon le climat où le bitume sera utilisé. Les échantillons de bitume y sont placés pour une durée de 20 heures.

#### **Le rhéomètre à cisaillement dynamique**

(DSR pour *Dynamic Shear Rheometer*)

Une torsion est appliquée sur le bitume afin de mesurer son module de viscoélasticité linéaire. Ces tests sont effectués à chaud (52°C à 76°C) sur les bitumes avant et après l'étuvage accéléré en couche mince (RTFOT). Les tests sont effectués à froid (4°C à 25°C) dans le cas des bitumes ayant subi la simulation de vieillissement sous pression (PAV).

### **Le rhéomètre à flexion de poutre**

(BBR pour *Bending Beam Rheometer*)

Ce rhéomètre permet d'évaluer certains paramètres rhéologiques du bitume à basse température. Pour ce faire, cet appareil applique une force constante sur une poutre rectangulaire de bitume préalablement refroidie à la température désirée [MIGLIORI, 1999]. Les tests de BBR sont effectués avant et après le séjour du bitume dans la bombe de vieillissement sous pression (PAV).

## **3.5 D'autres méthodes d'analyses rhéologiques**

### **La pénétrabilité**

Le pénétrabilité est le résultat d'un test mesurant la viscosité du bitume. Ce test consiste à laisser tomber un poids standard muni d'une aiguille sur un échantillon de bitume à 25°C. La profondeur à laquelle l'aiguille s'enfonce est mesurée en dixième de centimètre. Plus un bitume est visqueux, moins l'aiguille pourra s'y enfoncer. Ce test est utile pour caractériser les bitumes qui ne sont pas destinés à la construction routière ou qui ne peuvent être soumis au programme SHRP parce qu'ils sont trop visqueux.

### **Le point de ramollissement**

Le point de ramollissement est aussi un test mesurant la viscosité des bitumes. Il consiste à couler un échantillon de bitume dans un anneau et à laisser refroidir, ce qui deviendra un disque de bitume. Ensuite, cet anneau rempli de bitume est placé dans une solution d'éthylène glycol. Une bille est déposée sur le bitume et la solution est graduellement chauffée. La température à laquelle le bitume cède sous le poids de la bille constitue le point de ramollissement. Il est ainsi possible de comparer la résistance à la chaleur de différents bitumes ne faisant pas l'objet de la batterie de tests SHRP.

### **3.6 La caractérisation des bitumes et des bitumes modifiés par des polymères et des caoutchoucs**

La caractérisation des bitumes est la pierre angulaire de ce projet. C'est par elle que passe la connaissance de l'état des poudrettes de caoutchouc dans les bitumes expérimentaux. Cette section présente différentes techniques analytiques récentes concernant les bitumes polymères dont il est question dans la documentation scientifique. Elles sont pertinentes pour l'atteinte de nos objectifs car le caoutchouc de pneus recyclés, bien qu'il soit réticulé, demeure un polymère. Il est donc possible que les méthodes qui s'appliquent aux polymères s'appliquent aussi aux caoutchoucs.

Pour la caractérisation des bitumes et des bitumes modifiés par des polymères, les diverses formes de microscopies se sont avérées un complément intéressant aux caractérisations rhéologiques. Elles permettent une meilleure compréhension de la morphologie du bitume. Toutefois, la préparation des échantillons de bitume est difficile puisqu'il s'agit d'un matériau collant et mou [BOULDIN et coll., 1991].

Afin de déterminer l'état de ces polymères, et plus précisément de ces phases, certains chercheurs se tournent vers la microscopie électronique. D'autres travaillent avec la microscopie à fluorescence [COGNEAU, 1997]. Plusieurs spectroscopies et analyses gravimétriques sont également utilisées.

#### **La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Brièvement, la microscopie électronique à balayage consiste à bombarder la surface d'un échantillon à l'aide d'un rayon d'électrons et à utiliser les électrons réémis afin de produire une image de cette même surface [SKOOG et coll., 1998].

En utilisant cette microscopie, des chercheurs ont déterminé la concentration et la taille des particules de polybutadiène contenues dans différents bitumes polymères. Pour ce faire, ils ont extrait les particules de polymère avec du toluène puis les ont filtrées à travers une membrane de 0,2  $\mu\text{m}$ . Ils ont ensuite recouvert d'or l'échantillon (la membrane du filtre) afin de procéder



aux examens [MORRISON et coll., 1994]. Il serait envisageable dans le cadre de ce projet de déterminer la taille des particules de caoutchouc au sein du bitume par cette méthode.

Des chercheurs ont aussi réussi à observer les molécules de polymère directement dans le bitume par une technique de microscopie électronique. Afin de préparer l'échantillon, ils ont gelé une goutte de bitume polymère à  $-160^{\circ}\text{C}$  et l'ont tranchée sous vide. Ils l'ont ensuite recouverte d'une mince couche conductrice de platine, puis ont procédé aux observations à cette température. La basse température était nécessaire puisqu'il est difficile de maintenir un vide constant lors de l'analyse d'une substance contenant des produits volatiles. Ces chercheurs ont alors pu observer les agglomérats de SBS dans le bitume modifié [WILSON et coll., 2000].

De plus, leurs travaux portant sur l'observation des bitumes polymères par la microscopie électronique les ont amenés à utiliser également la microscopie à fluorescence afin d'obtenir un autre type de photographie décrite ultérieurement dans le texte. Leur article permet donc de comparer les résultats des deux méthodes [WILSON et coll., 2000].

L'équipement disponible à l'Université de Sherbrooke ne permet pas d'utiliser la microscopie électronique à une température de  $-160^{\circ}\text{C}$ . Cependant, des essais en microscopie électronique à la température ambiante et en microscopie de fluorescence sont possibles. Advenant la possibilité de distinguer le caoutchouc du bitume par la microscopie électronique, la forme et la dispersion du caoutchouc dans le bitume pourraient être connues. Cela constituerait une étape importante pour l'atteinte des objectifs de ce projet.

#### **La microscopie électronique à transmission**

Ces observations pourraient s'avérer intéressantes dans le cas où les images de la surface des bitumes contenant du caoutchouc ne fourniraient pas suffisamment d'information sur l'état de ce dernier au sein du bitume. En effet, la MEBT donne une image selon la transmission des électrons au sein de l'échantillon, contrairement à la MEB qui est une microscopie de réflexion. Bien qu'il n'y ait pas de résultat d'expérience concernant l'observation de bitume-

caoutchouc par la MEBT, il semble que cette méthode soit intéressante pour l'observation des bitumes polymères.

Pour une analyse en MEBT, le matériau doit être préparé en tranche de 200 nm. C'est pourquoi certains scientifiques versent une goutte de bitume d'environ 3 mm d'épaisseur sur un papier antiadhésif avant de le refroidir et d'en prélever une partie en forme de triangle de 1 cm de côté à l'aide d'outils froids. Ce triangle est ensuite tranché à l'aide d'un microtome à congélation afin d'enlever les surfaces extérieures [BOULDIN et coll., 1991].

Cette surface mince de bitume est par la suite traitée avec une solution de tétraoxyde d'osmium (2 % de  $\text{OsO}_4$ ) pour marquer les blocs de caoutchouc dans les chaînes de polymère. Cette solution permet aussi de fixer la structure interne du bitume, ce qui facilite les manipulations subséquentes [BOULDIN et coll., 1991]. Pour la coupe finale, la température de l'échantillon est de  $-5^\circ\text{C}$  et celle de la lame de diamant, de  $-30^\circ\text{C}$  [BOULDIN et coll., 1991].

Autre observation intéressante : dans le cas des bitumes polymères, ce qui apparaît clair en microscopie optique et en microscopie à fluorescence apparaît noir en MEBT [BOULDIN et coll., 1991].

### **La microscopie électronique à balayage à pression variable**

Les deux microscopies dont il a été question précédemment nécessitent un vide poussé pour fonctionner correctement. Le bitume étant un mélange complexe d'hydrocarbures contenant des molécules volatiles, il est possible de rencontrer certains problèmes lors de l'observation des bitumes et des bitumes-caoutchouc.

Toutefois, le problème de volatilité du bitume peut être contourné en utilisant un microscope électronique à balayage à pression variable. En effet, il est possible d'utiliser cet appareil en présence d'émanations provenant de l'échantillon. D'ailleurs, des chercheurs ont observé des bitumes modifiés à l'aide de cet appareil à température ambiante. Aussi, contrairement à la microscopie électronique conventionnelle, ces derniers soulignent dans leur article qu'ils n'ont pas eu à recouvrir l'échantillon d'un revêtement conducteur métallique [SHIN et coll., 1996].

Étant donné le contenu élevé en substances volatiles dans le bitume, celui-ci bout sous le rayon d'électrons et certaines huiles volatiles s'échappent alors de la surface. Le bitume polymère laisse ainsi entrevoir une structure ordonnée rappelant celle d'une ruche (figure 3.4) [SHIN et coll., 1996].

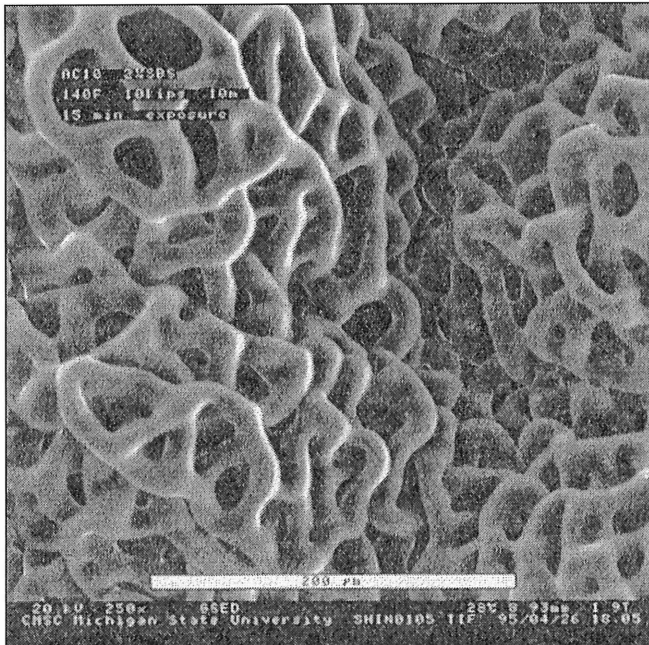


Figure 3.4 : Photographie agrandie 250 fois d'un bitume modifié par 2 % de SBS après une exposition de 10 minutes au rayon d'électrons. La bande blanche représente 200  $\mu\text{m}$  [SHIN et coll., 1996].

Dans ce domaine, deux autres chercheurs ont aussi employé cette nouvelle variante du MEB qui peut tolérer une certaine pression de vapeur. Selon eux, il faudrait même prélever les huiles du bitume avant de l'observer à la MEB conventionnelle [SCHALEK et coll., 2000].

Ils ont donc observé un bitume polymère sans préparer l'échantillon. La photo qu'ils ont prise au départ ne présente aucune structure apparente. Par contre, après avoir laissé le rayon d'électrons provoquer l'évaporation des huiles légères durant deux à trois minutes, il leur a été possible d'observer un réseau dans le bitume privé d'une partie de ses huiles [SCHALEK et coll., 2000].

### **La microscopie optique**

Méthode simple et rapide comparativement aux différentes microscopies électroniques, l'observation de bitumes-caoutchouc par la microscopie optique peut s'avérer utile pour évaluer la forme et la taille des particules de caoutchouc dans le bitume.

D'ailleurs, la morphologie et la dispersion de certains additifs ajoutés au bitume ont déjà été étudiées par microscopie optique. Il ne s'agissait pas de caoutchouc mais de noir de carbone commercial, de charbon et de noir de carbone pyrolytique. La méthode consistait simplement à prélever une goutte de bitume et à l'observer sous un éclairage de lumière visible [CHEBIL, 1996].

### **La microscopie optique à fluorescence**

La microscopie à fluorescence est une méthode bien adaptée pour observer la microstructure des bitumes polymères et pour identifier le polymère au sein des mélanges [MOUILLET et coll., 1999]. Elle peut se révéler précieuse dans le cas où les particules de caoutchouc demeureraient invisibles sous une lumière visible et par les différentes microscopies électroniques. Ces particules doivent toutefois réémettre sous forme de rayons ultraviolets l'énergie lumineuse qu'elles ont reçue dans le spectre du visible. La raison : puisque le bitume n'est pas fluorescent, il n'y aura alors rien à observer par cette méthode si le caoutchouc ne l'est pas non plus.

Réaliser des microphotographies de fluorescence consiste à envoyer une lumière ultraviolette excitatrice de longueurs d'onde variant de 420 à 490 nm sur l'échantillon. Cette plage de longueurs d'onde est produite en bloquant la lumière de la source par un filtre optique. Après avoir atteint l'échantillon, la fraction de lumière excitatrice qui n'a pas été absorbée et la lumière réémise par fluorescence sont envoyées sur un filtre ne laissant passer que les longueurs d'onde supérieures à 510 nm. En vertu du déplacement de Stokes, la lumière de fluorescence réémise a une longueur d'onde supérieure à la lumière excitatrice. L'élimination de toute lumière d'excitation est assurée par un filtre ne laissant passer que les longueurs d'onde supérieures à 515 nm [WEGAN et coll., 1999].

Afin de préparer les échantillons, le liant est chauffé à 180°C et homogénéisé en évitant l'inclusion de bulles d'air. Puis, il est coulé dans un moule de 30 × 30 × 50 mm préchauffé à 180°C. Lorsque l'échantillon a recouvert la température de la pièce, plusieurs entailles sont pratiquées à l'aide d'une pointe. Il est ensuite refroidi à l'aide de neige carbonique. Très froid, il est possible de le briser au niveau des entailles pratiquées précédemment. L'observation des structures est faite sur la partie centrale afin de ne pas photographier des zones présentant des interactions entre le bitume et la surface du contenant. Toutes ces photographies ont été effectuées par microscopie optique de fluorescence à réflexion [WEGAN et coll., 1999].

D'autres ont placé une goutte de bitume modifié chaud (135°C) entre deux plaques de verre afin de former un film mince observable au microscope. Le microscope à transmission qu'ils ont utilisé était de marque Olympus [ZHAI et coll., 2000].

Lorsque le bitume est séparé en ses diverses constituants, les composés aromatiques et aromatiques polaires apparaissent clairs tandis que les molécules saturées et les asphaltènes apparaissent noires [BOULDIN et coll., 1991]. Dans le cas des bitumes polymères, la phase riche en polymères, gonflée par une partie des maltènes du bitume, réémet en jaune tandis que la phase bitume apparaît brune ou noire (figure 3.5). S'il s'agit d'observations d'enrobés bitumineux, les agrégats apparaissent généralement en vert [WEGAN et coll., 1999].

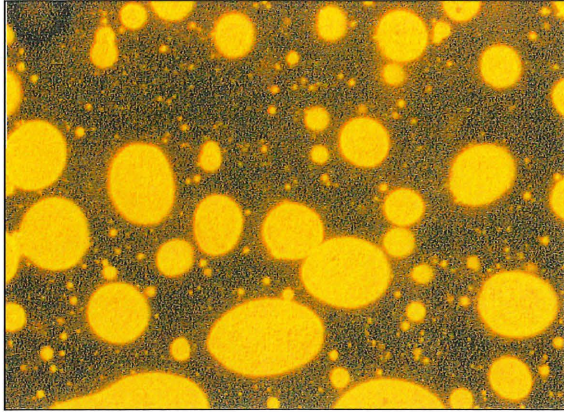


Figure 3.5 : Photographie réalisée par la microscopie de fluorescence d'un bitume vénézuélien modifié par 5 % de SBS (Plage observée : 0,5 mm × 0,7 mm) [WEGAN et coll., 1999]

Un chercheur affirme obtenir des images concluantes de la microstructure des mélanges de bitume et de polymère à un facteur de grossissement de 250. Il a même développé un système de classement des différents mélanges de polymère en associant la taille des agglomérats de polymère dans le bitume à la compatibilité de ces derniers avec le bitume [BRÛLÉ, 1996]. D'autres utilisent plutôt un facteur de grossissement 400 [DIANI et coll., 1997]. Règle générale, les observations sont faites à des facteurs de grossissement variant de 25 à 500 [WEGAN et coll., 1999].

Certains chercheurs ont observé des échantillons des mélanges de bitume et de caoutchouc vierge à l'aide de la microscopie optique de fluorescence. Ils ont observé un mélange de bitume et de SBR à l'aide de cette technique et ont obtenu le même type d'image que dans le cas des mélanges de bitumes et de polymères [ZHAI et coll., 2000]. De plus, d'autres ont comparé différents mélanges de bitume et de caoutchouc non vulcanisé par cette technique et ont réussi à obtenir des photographies claires [FAWCETT et coll., 2000].

### **La résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire est une forme de spectroscopie d'absorbance. L'échantillon, placé sous un champ magnétique approprié, absorbera des ondes électromagnétiques de la fréquence radio. Seulement certains noyaux d'atome peuvent être utilisés lors de ces expériences de spectroscopie, les plus fréquents étant ceux de l'hydrogène

et du carbone 13. Les spectres présentent l'intensité des pics en fonction de la fréquence d'absorption [SILVERSTEIN et coll., 1991].

La résonance magnétique nucléaire a déjà été employée afin d'identifier des bitumes provenant de différentes sources. Elle peut aussi servir à identifier les polymères se trouvant dans un échantillon de bitume polymère [MASCHERPA et coll., 1996]. Il s'agit d'une méthode non destructive permettant d'approfondir les connaissances en ce qui a trait à la structure et aux groupements fonctionnels des molécules d'asphalte. Des chercheurs ont utilisé la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en une et deux dimensions lors de leurs études [JENNINGS et coll., 1992]. D'autres combinent plutôt l'utilisation de la RMN du carbone 13 à la spectroscopie infrarouge et à l'analyse calorimétrique différentielle dans le but de caractériser des bitumes polymères [DALY et coll., 1993].

Dans le cadre de ce projet, il ne s'agissait pas d'effectuer des recherches fondamentales sur les molécules constituant le bitume, mais plutôt d'effectuer un certain dosage du caoutchouc subsistant au sein du bitume après le procédé d'incorporation. Ce dosage repose sur le fait qu'il n'y a pratiquement pas de liaison oléfinique entre deux carbones dans les molécules du bitume, alors que celles du caoutchouc en sont constituées en partie. Il sera alors possible, en utilisant le signal de cette double liaison, de confirmer la présence de caoutchouc. L'intégration de ce signal par rapport aux autres donnera un aspect quantitatif à cette série d'expériences.

Cette méthode ne fournit toutefois pas de renseignement concernant la longueur des chaînes de polymère ni sur le taux de dévulcanisation des particules de caoutchouc au sein du bitume.

### **L'imagerie par résonance magnétique nucléaire**

Un groupe de recherche s'est aussi intéressé à une technique très utilisée en médecine moderne : l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. Leur technique consistait à suivre par imagerie une seule et même particule de caoutchouc recyclé se retrouvant dans un bitume chauffé à 170°C. Cette dernière était collée sur un support de verre afin que l'on ne perde pas sa trace dans le mélange. Les expériences ont porté sur la variation de différents paramètres,

comme la période d'immersion dans le bitume et le type de caoutchouc [MIKNIS et coll., 1998].

Les images de la particule de caoutchouc dans le bitume laissent croire à une disparition de celle-ci après un certain temps. Cependant, puisqu'il s'agit d'une image créée par résonance magnétique nucléaire, la disparition peut ne pas être réelle, mais simplement due à une modification chimique ou physique du matériau. Dans ce cas précis, les particules de caoutchouc réapparaissent lorsque le bitume est refroidi. De plus, les particules de caoutchouc simplement chauffées à la même température disparaissent légèrement [MIKNIS et coll., 1998].

Bien qu'il s'agisse de résultats préliminaires, les auteurs de cet article scientifique ne peuvent conclure à la dissolution du caoutchouc dans le bitume. Tout au plus est-il possible d'observer un certain gonflement du caoutchouc, qui pourrait être dû à la phase malténique du bitume [MIKNIS et coll., 1998].

Cette technique pourrait être intéressante dans le cadre de ce projet. Elle permettrait de connaître le comportement du caoutchouc face à certains additifs utilisés pour le dévulcaniser. Cette méthode de caractérisation serait très puissante pour connaître l'état du caoutchouc au sein du bitume [LACELLE, 2002].

### **La spectroscopie infrarouge**

La lumière infrarouge se situe entre le visible et les micro-ondes dans le spectre des ondes électromagnétiques. Le principe de la spectroscopie infrarouge réside dans l'absorption d'énergie sous forme de lumière infrarouge par les molécules de l'échantillon [SILVERSTEIN et coll., 1991].

L'énergie, sous forme de rayons infrarouges, est ensuite convertie par les molécules en vibrations et en rotations moléculaires. La longueur d'onde de la lumière absorbée dépend des atomes impliqués dans la liaison, de la force du lien et de la géométrie moléculaire.



L'avantage de cette technique réside en la possibilité de reconnaître certaines liaisons présentant des absorbances caractéristiques [SILVERSTEIN et coll., 1991].

La spectroscopie infrarouge est généralement effectuée sur une plage de nombres d'onde allant de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Il est toutefois possible de travailler dans les infrarouges rapprochés ( $14\ 290\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) et les infrarouges éloignés ( $700\text{ cm}^{-1}$  -  $200\text{ cm}^{-1}$ ) [SILVERSTEIN et coll., 1991].

Beaucoup de chercheurs ont observé des bitumes à l'aide de cette méthode. Par exemple, certains ont réussi par la spectroscopie NIR (« near infrared ») à tracer des liens entre les spectres des différents bitumes et leurs propriétés physico-chimiques [BLANCO et coll., 2001].

Plus intéressant dans le cadre de ce projet, un groupe de recherche a procédé au dosage de certains polymères et caoutchoucs (SBR) dans le bitume à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Selon leurs propres recherches bibliographiques, cette spectroscopie serait la méthode la plus utilisée pour quantifier le caoutchouc dans le bitume. Leur technique consistait à dissoudre le mélange dans un solvant, le tétrahydrofurane (THF), et à placer une goutte de cette préparation sur une plaque de sel porte-échantillon. Si l'échantillon n'était pas soluble dans le THF, ils le déposaient directement sur la plaque de sel. Ensuite, une courbe d'étalonnage servait à doser la quantité de polymère dans le bitume. Les conclusions de leurs travaux indiquaient qu'ils étaient parvenus à obtenir une méthode d'analyse présentant des résultats reproductibles et applicables à plusieurs mélanges [CURTIS et coll., 1995].

Pour ce projet, la spectroscopie infrarouge pourrait servir de complément à la résonance magnétique nucléaire. Par contre, il est risqué d'utiliser l'ampleur du signal en spectroscopie infrarouge pour réaliser un dosage, puisque le signal peut varier selon l'environnement chimique des différentes liaisons analysées [LACELLE, 2002].

Fait intéressant, le développement de l'appareillage permet maintenant d'analyser la lumière réfléchie par un échantillon plutôt que la lumière qui le traverse. Cela est très intéressant dans

le cas d'un matériau opaque comme le bitume, puisqu'ainsi, il est possible d'éviter l'étape de la dissolution.

### **La microscopie infrarouge**

Le couplage de la microscopie optique à la spectroscopie infrarouge permet l'identification des phases présentes au sein des mélanges de bitume. Cette technique consiste à cartographier chimiquement le bitume point par point en envoyant un faisceau de lumière infrarouge sur chaque secteur de la zone d'observation. Il est aussi possible d'observer les molécules de bitume qui se retrouvent dans les zones riches en polymère [MOUILLET et coll., 1999].

La microscopie infrarouge présente plusieurs facteurs limitants, dont un phénomène de diffraction limitant la taille des points à  $10 \mu\text{m}^2$ . Autre facteur limitant, le rapport signal / bruit devient trop faible lorsqu'on diminue la taille des points d'analyse. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'énergie sous forme de lumière infrarouge diminue à mesure que l'on réduit la taille des points d'analyse. Compte tenu de ces contraintes, il ne leur a pas été possible de diminuer la surface d'analyse en deçà de  $40 \mu\text{m}^2$  [MOUILLET et coll., 1999].

En microscopie infrarouge, il est nécessaire de choisir le nombre et la taille des points ainsi que le signal que l'on désire étudier. Des images sont ensuite produites en colorant avec plus ou moins d'intensité les zones de la surface selon l'intensité du signal choisi (figure 3.6). Dans le cadre de ces travaux, un signal caractéristique du polymère dans le mélange de bitume polymère a été utilisé [MOUILLET et coll., 1999].

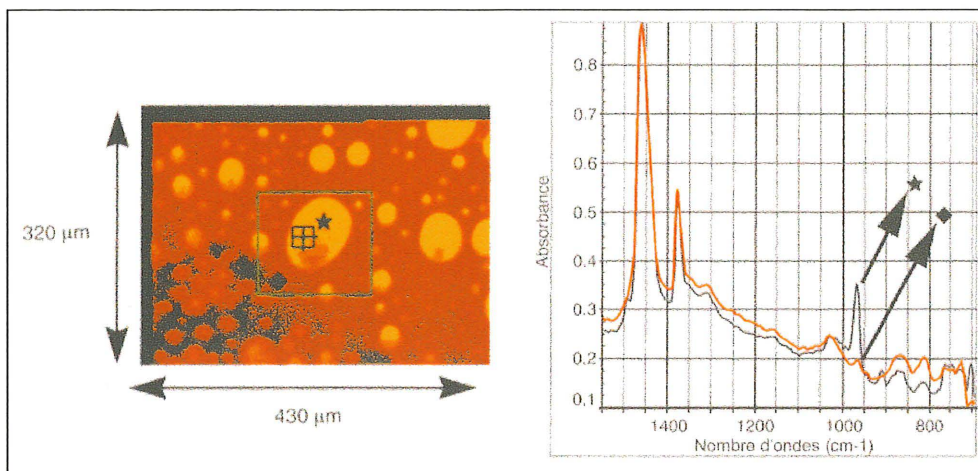


Figure 3.6 : Image produite par microscopie infrarouge d'un bitume modifié par un polymère selon un signal donné [MOUILLET et coll., 1999]

Malheureusement, il est fort peu probable que cet équipement puisse être mis à la disposition des travaux inhérents à ce projet. Toutefois, la microscopie infrarouge se retrouve dans cette revue bibliographique en raison de sa pertinence et de son originalité pour caractériser les bitumes polymères.

### La chromatographie d'exclusion

SEC pour *size exclusion chromatography*

La chromatographie d'exclusion (SEC) s'apparente à la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Elle consiste à faire circuler l'échantillon dans une colonne remplie d'un matériau présentant de minuscules pores. Les petites molécules pénètrent davantage dans les pores et circulent donc plus lentement que les grosses molécules à l'intérieur de cette colonne. Une ségrégation se crée donc par la taille [SKOOG et coll., 1998].

La SEC a été largement utilisée par le passé pour caractériser les dérivés du pétrole [HUANG, 1997]. Par cette méthode, il sera possible d'évaluer la taille des particules de caoutchouc par rapport aux autres molécules constituant le bitume. Y a-t-il eu désagrégation des particules de caoutchouc de pneu jusqu'au niveau moléculaire? C'est la question à laquelle la chromatographie d'exclusion est en mesure de répondre.

Il est possible de réaliser ce genre de chromatographie en utilisant un système HPLC conventionnel auquel on fixe une colonne adaptée [MÉNARD, 2002]. Le programme SHRP contient les informations nécessaires à la réalisation de cette chromatographie. Elle a été utilisée pour faire l'analyse de différents bitumes polymères dans des travaux scientifiques de caractérisation [MASCHERPA et coll., 1996].

### **L'analyse calorimétrique différentielle**

DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*

L'analyse calorimétrique différentielle consiste à faire subir à un échantillon une variation de température dans le temps et à observer la chaleur de l'échantillon face à ces mêmes variations [SKOOG et coll., 1998]. Elle permet de connaître les températures où s'effectuent les différents changements de phase et les transitions vitreuses d'un matériau [LÉTOFFÉ et coll., 2000].

L'analyse calorimétrique différentielle peut être utilisée pour évaluer le comportement thermique des bitumes et des mélanges de bitume polymère. Aussi, la DSC peut détecter l'effet d'une réticulation chimique au sein du bitume polymère, car les élastomères réticulés présentent une température de transition vitreuse abaissée par rapport à un simple mélange physique de bitume et de polymère [LÉTOFFÉ et coll., 2000]. Si l'on connaît bien les relations qui existent entre les propriétés mécaniques et thermiques des bitumes et des polymères, l'analyse calorimétrique différentielle devient un outil précieux de formulation [LÉTOFFÉ et coll., 2000].

Selon ces travaux, il serait possible de savoir s'il existe une certaine forme de réticulation entre les molécules de caoutchouc dans le bitume. Il faudrait comparer la transition vitreuse des différents échantillons de bitume-caoutchouc afin d'obtenir les informations convoitées.

## **L'analyse thermogravimétrique**

TGA pour *Thermogravimetric Analysis*

Le principe de cette analyse est de chauffer un échantillon sous une atmosphère contrôlée et d'observer la variation de son poids en fonction de la température ou du temps. Des thermogrammes sont ainsi obtenus. Ceux-ci présentent des décompositions thermiques qui peuvent être utilisées pour identifier certaines substances, principalement des polymères [SKOOG et coll., 1998].

Cet instrument est utilisé pour étudier la stabilité thermique des bitumes et des différents constituants de ce dernier [JIMENEZ-MATEOS et coll., 1996]. Cette méthode pourrait donc servir à étudier la stabilité thermique des bitumes-caoutchouc.

### **3.7 La conclusion de la revue bibliographique**

Suite à cette revue bibliographique, un choix s'imposait quant aux méthodes de caractérisation à utiliser. Les techniques suivantes ont été développées dans le cadre de ce projet traitant de la caractérisation de nouveaux bitumes-caoutchouc :

- Microscopie électronique à balayage
- Microscopie optique
- Chromatographie d'exclusion
- Résonance magnétique nucléaire

Ce choix s'est fait en fonction de la pertinence de ces méthodes analytiques face au projet bien que toutes celles présentées dans cette revue bibliographique sont intéressantes pour caractériser les bitumes modifiés.

En fait, les résultats des différentes méthodes analytiques utilisées dans ces travaux devaient se compléter et non se répéter. Il s'agissait de l'élément majeur lors du choix d'une technique

à adopter par rapport à une autre. Le choix des techniques analytiques s'est aussi fait en fonction de certaines contraintes quant à l'accès aux différents équipements spécialisés.

## 4. Description des expériences

### 4.1 Les échantillons

#### Les bitumes polymères

Le bitume standard utilisé lors de ces expériences provenait de la raffinerie Pétro-Canada située à Montréal. Ce bitume a également servi de matrice à l'addition de polymère et de caoutchouc. Ainsi, deux bitumes polymères ont été caractérisés au cours des travaux : un bitume polymère sans agent réticulant et un bitume polymère ayant reçu un agent réticulant. Cet agent réticulant est le soufre élémentaire.

L'addition de soufre à certains bitumes polymères permet de provoquer une réticulation des chaînes de polymère en leur sein et, ainsi, former un bitume plus performant. Le tableau 4.1 illustre l'effet de l'addition de soufre sur le grade PG. Dans le cas des bitumes-caoutchouc, cette addition de soufre a le même but, c'est-à-dire lier les chaînes de polymère potentiellement dévulcanisées.

Tableau 4.1 : Caractéristiques des bitumes polymères

Nom de l'échantillon	Grade PG	Pourcentage de polymère	Type de polymère
Bitume standard	52-34		
Bitume polymère sans addition de soufre	70-34	7,3	SBS
Bitume polymère additionné de soufre	76-34	6,0	SBS

Le bitume polymère sans soufre contient 7,3 % de SBS, tandis que celui contenant du soufre en contient 6,0 %. Ces bitumes polymères servent à évaluer la capacité de nos méthodes analytiques à doser les polymères dans le bitume. Lorsque ces méthodes ont été aptes à différencier le bitume standard des bitumes polymères, les bitumes-caoutchouc ont été analysés à l'aide de ces mêmes méthodes.

Cette démarche se base sur l'hypothèse que les molécules de caoutchouc au sein du bitume se comportent sensiblement de la même façon que les molécules de polymère. Cette hypothèse a été formulée en sachant que les monomères styrène et butadiène formant le polymère SBS sont aussi présents dans le caoutchouc de pneu. Toutefois, les particules de caoutchouc entrant dans la composition du bitume-caoutchouc sont riches en caoutchouc naturel, donc en polyisoprène. Comme le polyisoprène ne contient pas de cycle aromatique, des différences sont à prévoir dans les résultats des analyses entre les bitumes polymères et les bitumes-caoutchouc. Les caoutchoucs recyclés commerciaux utilisés au cours de ces travaux portent le nom de Scopcat et de Recovery. Le premier est un produit issu du déchiquetage mécanique de pneus de camion, riches en caoutchouc naturel, tandis que le second provient du déchiquetage cryogénique de pneus de voiture, ceux-ci étant riches en caoutchouc synthétique.

### **La fabrication de bitumes-caoutchouc expérimentaux**

Les bitumes-caoutchouc sont fabriqués dans une usine pilote permettant de produire de petits volumes de bitumes expérimentaux. Le bitume y est chauffé à près de 230°C; les poudrettes de caoutchouc sont alors ajoutées. L'élément clé de cette petite usine est le moulin dans lequel circule le mélange de bitume et de caoutchouc. Ce dernier sert à déchiqueter davantage le caoutchouc tout en augmentant les contacts entre ce dernier et le bitume chaud. Lorsqu'un certain temps jugé nécessaire à la réaction s'est écoulé, le mélange est expulsé du réacteur.

Deux séries d'échantillons ont été fabriquées et caractérisées lors de ce projet. La première concerne un additif chimique ajouté aux bitumes-caoutchouc et la seconde, des bitumes subissant une forte oxydation afin de disperser le caoutchouc au sein du bitume.

### **Les bitumes-caoutchouc expérimentaux recevant l'additif dévulcanisant**

Ces bitumes sont le fruit de tentatives répétées pour produire des bitumes routiers du calibre des bitumes polymères. L'agent chimique dévulcanisant ajouté à ces bitumes-caoutchouc au cours du mélange avec le caoutchouc se nomme R2 dans ce mémoire, pour des raisons de confidentialité. Il s'agit d'une molécule aromatique contenant une fonction thiol capable de briser des liens entre deux atomes de soufre (S-S). Ensuite, une fois l'action du R2 complétée,



on ajoute du soufre pour vulcaniser dans un réseau plus vaste les molécules de caoutchouc qui pourraient avoir été arrachées aux particules de caoutchouc.

Le pourcentage de caoutchouc ajouté au bitume n'a pas fait l'objet d'une étude au cours de ce projet et a été fixé à 20 % pour les 3 échantillons portant les sigles e10, e15 et e17. D'ailleurs, la quantité de caoutchouc n'a pas dépassé 25 % au cours de ces travaux puisqu'il s'agit d'un seuil critique; le franchir pourrait faire déraiper le procédé. Le mélange deviendrait trop visqueux pour l'équipement en place. De plus, trop de caoutchouc entraînerait un surplus d'émanations inflammables dues aux plastifiants présents dans le caoutchouc, mettant ainsi en danger les travailleurs.

Le diamètre des poudrettes de caoutchouc de marque Recovery variait de 0,25 à 0,50 mm. Le temps de résidence dans le moulin était, quant à lui, de 17 heures. La quantité de R2 représentait 1 % du poids du bitume.

Le bitume expérimental e10 a été fabriqué en mélangeant directement le R2 et le caoutchouc dans le bitume. Le caoutchouc entrant dans la composition des bitumes expérimentaux e15 et e17 a, pour sa part, été préalablement traité avec une quantité de R2 représentant 5 % du poids du bitume pendant 40 minutes avant son entrée dans le moulin. Le caoutchouc du bitume e15 a, de plus, été chauffé à 100°C pendant cette période de contact avec le R2. Ces trois échantillons ont été produits dans le but de devenir des bitumes routiers à part entière. Ils ont subi les tests SHRP et il est possible de les comparer avec les autres bitumes routiers. Leurs caractéristiques sont présentées au tableau 4.2.

Le bitume-caoutchouc expérimental avec R2 sans soufre a été utilisé lors des essais de microscopie. L'absence de réticulation a facilité la préparation des échantillons de microscopie, compte tenu d'une plus faible viscosité et des analyses élémentaires de surface qui étaient envisagées. Il a été fabriqué comme le e10, à l'exception évidemment de l'addition du soufre.

Tableau 4.2 : Caractéristiques des bitumes-caoutchouc ayant reçu l'additif R2

Nom de l'échantillon	Grade PG	Température du moulin (°C)	Pourcentage de caoutchouc Recovery (%)	Pourcentage massique de R2 (%)
Bitume caoutchouc expérimental avec R2 sans soufre	52-34	200	20	1
Bitume caoutchouc expérimental e10	64-34	200	20	1
Bitume caoutchouc expérimental e15	58-34	230	20	1
Bitume caoutchouc expérimental e17	64-34	230	20	1

#### Les bitumes-caoutchouc expérimentaux fortement oxydés

L'autre série d'échantillons de bitume-caoutchouc concerne un procédé de fabrication sans l'additif R2. Elle a pour but de savoir s'il est possible de dévulcaniser le caoutchouc par la chaleur dégagée lors de l'oxydation du bitume. En effet, le bitume qui a atteint une certaine température s'oxyde rapidement en dégageant une quantité appréciable de chaleur lorsqu'il est soumis à un jet d'air. Cette chaleur, combinée à l'action du moulin, désagrège les particules de caoutchouc jusqu'à l'échelle du micron, sans pour autant attaquer le caoutchouc à l'aide d'un additif chimique dévulcanisant. Toutefois, deux de ces quatre échantillons ont reçu du soufre pour provoquer une certaine réticulation des molécules de caoutchouc.

L'oxydation des bitumes entraîne toutefois un durcissement important de ceux-ci à température ambiante. C'est pourquoi ils ne sont pas destinés à devenir directement des bitumes routiers, mais plutôt des bases pour des mélanges de bitumes routiers. Compte tenu de cette dureté, les tests rhéologiques n'ont pas permis de déterminer un grade de performance SHRP. Des points de pénétration ainsi que des points de ramollissement ont donc été mesurés.

Deux bitumes oxydés sans caoutchouc ont subi les mêmes tests que les bitumes-caoutchouc oxydés afin de permettre des comparaisons. Le bitume saturant est un bitume standard

faiblement oxydé tandis que le bitume de type III l'est davantage. Il est possible, à l'aide des données du tableau 4.3, d'observer que, plus un bitume est oxydé, plus la pénétrabilité est faible et plus la température de ramollissement est élevée. Ce qui confirme le lien entre l'oxydation et la dureté. Du noir de carbone a aussi été ajouté à un bitume oxydé; cependant, ce mélange n'a été utilisé que pour les observations au microscope optique. La quantité ajoutée a été sensiblement la même que celle que l'on retrouve dans 25 % de caoutchouc, soit 6,5 % massique de noir de carbone.

Tableau 4.3 : Caractéristiques des bitumes-caoutchouc oxydés

Nom de l'échantillon	Pénétrabilité (× 0,1 mm)	Point de ramollissement (°C)	Pourcentage de caoutchouc (%)	Diamètre des poudrettes (mm)
Bitume oxydé + 6,5 % de noir de carbone				
Bitume oxydé de type saturant	55	57		
Bitume oxydé de type III	18	93		
Bitume-caoutchouc expérimental 20 % sans soufre	20	84	20	0,25 à 0,50
Bitume-caoutchouc expérimental 20 % (0,4 % de soufre)	17	89	20	0,25 à 0,50
Bitume-caoutchouc expérimental 25 % sans soufre	36	67	25	0,25 à 0,50
Bitume-caoutchouc expérimental 25 % (0,4 % de soufre)	30	71	25	0,25 à 0,50

## **4.2 La caractérisation**

### **La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les bitumes expérimentaux ont été observés à plusieurs reprises à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Hitachi S-3000N. Ces observations ont été faites dans l'espoir d'identifier le caoutchouc au sein du bitume. Cette identification pourrait se révéler une information précieuse pour évaluer l'efficacité du procédé.

Les premières tentatives de préparation des échantillons de bitume consistaient à dissoudre l'échantillon dans le trichloroéthylène. Une goutte de cette solution était ensuite déposée sur une lame de verre et le solvant s'évaporait. Ces échantillons étaient ensuite observés aux microscopes électronique et optique. Cependant, il était impossible de différencier un bitume standard d'un bitume polymère. Il fallait alors trouver une nouvelle façon de préparer les échantillons.

Les échantillons de microscopie électronique ont donc été préparés en déposant une goutte de bitume chaud sur une lame de verre. Celle-ci était ensuite placée à la verticale dans une étuve à 120°C afin que la goutte puisse s'écouler le long de la lame de verre. Cette dernière était retirée lorsque le bitume avait parcouru toute la longueur de la lame. Une surface de bitume d'une épaisseur relativement uniforme était ainsi obtenue.

Étant donné la faible conductivité électrique du bitume et du verre, il a été nécessaire de recouvrir tous les échantillons destinés à une observation au microscope électronique d'un revêtement conducteur [GOLDSTEIN, 1992]. Celui-ci, formé d'environ 5  $\mu\text{m}$  d'un alliage d'or et de palladium, est déposé à l'aide d'un appareil utilisant un arc électrique. Fait intéressant, il n'a pas été nécessaire d'utiliser la microscopie électronique à pression variable puisqu'il a été possible de créer un vide suffisant à l'intérieur de la chambre à vide du microscope. Ceci s'explique par le fait que le bitume, bien qu'il s'agisse d'un produit pétrolier, n'émet que très peu de substances volatiles lorsqu'il est soumis à une faible pression.

Deux détecteurs ont été utilisés au cours de ces travaux : le détecteur d'électrons secondaires et le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Le détecteur d'électrons secondaires produit une image de haute résolution de la morphologie de la surface. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés fournit lui aussi des informations sur la morphologie de la surface. Cependant, il peut aussi donner des informations sur les variations du nombre atomique des substances présentes à la surface [GOLDSTEIN, 1992].

### **L'analyse élémentaire de surface (EDS)**

Des essais ont aussi été effectués à l'aide d'un EDS de marque Link AN 10000 jumelé à un microscope électronique à balayage Jeol de numéro JSM-840A. Sous l'excitation d'un rayon d'électrons, des rayons X provenant des éléments de la surface sont émis. Il est possible d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de les doser dans une certaine mesure [GOLDSTEIN, 1992]. Ces échantillons ont aussi été recouverts d'une mince couche d'un alliage conducteur.

### **La microscopie optique**

Les échantillons de bitume ont été observés à différents grossissements au microscope optique afin d'observer si le caoutchouc serait visible au sein des échantillons. Cette technique de caractérisation a été combinée à la microscopie électronique principalement parce qu'il s'agit d'une microscopie en mode de transmission de la lumière. La microscopie optique est donc complémentaire à la microscopie électronique, qui a été utilisée en mode de réflexion dans le cadre de ces expériences. Ce microscope optique provient de l'entreprise Leitz et se nomme Metallux 3. Le traitement des images s'est fait à l'aide du logiciel Mocha 1.2 de Jandel Scientific.

La première technique employée pour préparer les échantillons fut celle de la solubilisation dans le trichloroéthylène. Cette méthode est décrite dans la section consacrée à la microscopie électronique. Lorsqu'il a été décidé de ne plus utiliser de solvant pour préparer le bitume à une observation microscopique, une seconde technique a été mise au point. Elle consiste à placer une lame de microscope en verre sur une plaque chauffante à 80°C et d'y déposer une

minuscule goutte de bitume. Ensuite, cette goutte est recouverte d'une lamelle de verre et est écrasée jusqu'à l'obtention d'une couche de bitume suffisamment mince pour laisser passer la lumière. Il faut exécuter très rapidement ces instructions sinon le bitume se dégrade, laissant échapper de la fumée.

### **La chromatographie d'exclusion**

La chromatographie d'exclusion, une variante du HPLC, permet de séparer un mélange de produits selon la taille des molécules qui le composent. Plus une molécule est grosse, plus elle sort rapidement des colonnes poreuses. En fait, ces colonnes peuvent être comparées à un labyrinthe dans lequel les petites molécules sont davantage retardées que les grosses. Il s'agit d'une méthode fréquemment utilisée lors d'études concernant les bitumes et des bitumes polymères [MASCHERPA et coll., 1996]. Elle a été employée dans le cadre de ce projet afin de connaître la taille des molécules de caoutchouc issues des particules de caoutchouc.

Le système HPLC utilisé pour ces analyses est formé d'une pompe Waters 510 et d'un système d'acquisition des données provenant aussi de Waters. Deux détecteurs, un d'indice de réfraction différentiel (Waters 410) et l'autre de rayons ultraviolets (Waters 490E), ont été utilisés simultanément pour la détection des échantillons à la sortie des colonnes. Ces dernières, au nombre de trois, sont composées de microsphères de polystyrène. Elles se nomment respectivement  $\mu$ Styragel 500 Å,  $\mu$ Styragel 10<sup>3</sup> Å et  $\mu$ Styragel 10<sup>4</sup> Å et proviennent de Waters. Comme leur nom le suggère, ils est possible de séparer avec précision des molécules atteignant 10<sup>4</sup> Å. Le solvant utilisé pour ces expériences est le tétrahydrofurane (THF), et les solutions contenant les échantillons de bitume doivent être filtrées à 0,45  $\mu$ m avant l'injection. Dans le cadre de ces travaux, des filtres seringues Acrodisc de PTFE (téflon) de l'entreprise Pall ont été utilisés. Une injection de 20  $\mu$ L de cette solution d'échantillon filtrée est ensuite faite dans l'injecteur du système HPLC. Enfin, les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Maxima 820 de Millipore et du logiciel Gram 32 de Bomem.

Le signal du détecteur d'indice de réfraction différentiel se base sur les variations d'indice de réfraction de la solution circulant dans le détecteur; c'est pourquoi il est possible d'observer

des variations de signal tant positives que négatives. Fait intéressant, ce détecteur offre un signal relativement proportionnel à la concentration des substances détectées.

Le détecteur de rayons ultraviolets apporte des informations uniquement sur les molécules absorbant les rayons ultraviolets. Cette absorbance répond à la loi de Beer-Lambert, selon laquelle le signal est proportionnel à l'absorbance plutôt qu'à la concentration en molécules.

### **La résonance magnétique nucléaire liquide du proton**

La résonance magnétique nucléaire du proton permet la détection des atomes d'hydrogène présents dans les molécules constituant le bitume. Il est ainsi possible d'y détecter certains protons caractéristiques aux polymères et aux caoutchoucs. Cette technique a donc été utilisée pour confirmer la présence de chaînes de polymère dans le bitume et aussi pour identifier la nature de ces chaînes [MASCHERPA et coll., 1996].

Pour ces travaux, l'appareil de résonance magnétique nucléaire pour les échantillons liquides est de marque Bruker et d'une fréquence de 300 MHz. Le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) a été utilisé comme solvant afin de ne pas ajouter de proton supplémentaire dans les échantillons. Le chloroforme deutéré utilisé au cours de ces travaux contenait du tétraméthylsilane (TMS), qui a pour but de donner le signal de référence de 0 ppm sur les spectres. La présence TMS n'est toutefois pas nécessaire en RMN 300 MHz puisque le signal du proton des molécules de  $\text{CHCl}_3$ , qui se retrouve en tant qu'impureté dans le  $\text{CDCl}_3$ , est suffisant pour donner un signal de référence près de 7 ppm.

Aussi, puisque les échantillons injectés en chromatographie d'exclusion doivent être filtrés à  $0,45 \mu\text{m}$ , des analyses avec et sans filtration ont été effectuées. Cette filtration a été faite après la solubilisation dans le chloroforme deutéré. Le bitume standard n'a pas été filtré puisqu'il ne présentait pas de signal dans cette région du spectre avant la filtration.

## 5. Résultats et discussion

### 5.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Des images de la surface des échantillons de bitume-caoutchouc ont pu être produites (figure 5.1, 5.2 et 5.5) à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Sur les images, la surface du bitume adopte la forme de vagues microscopiques comparables à des empreintes digitales. La microscopie électronique n'a toutefois pas permis l'observation des différentes phases présentes au sein des échantillons de bitume-caoutchouc. Elle a rendu possible l'identification de certaines particules qui pourraient être des fragments de pneu. Des travaux en analyse élémentaire de surface (EDS) ont été réalisés afin d'élucider la question.

Problème relié à l'utilisation de la microscopie électronique, le jet d'électrons provoque des dommages à la surface du bitume puisqu'il l'amène à bouillir. Cette ébullition provoque des changements de la structure de la surface en temps réel. Cela complique les observations, qui doivent être faites rapidement et avec un rayon moins énergétique, donc à bas voltage. Le problème pourrait cependant être contourné en employant un microscope électronique pouvant maintenir les échantillons à basse température, sans toutefois affecter le vide de la chambre à vide du microscope. Mais cela n'a pas été fait, compte tenu de la possibilité d'utiliser la microscopie optique et aussi de l'apport somme toute faible de la microscopie dans le cadre de ce projet. Toutefois, la figure 5.2 présente des résultats assez similaires à ce qui a été publié dans le domaine [SHIN et coll., 1996].



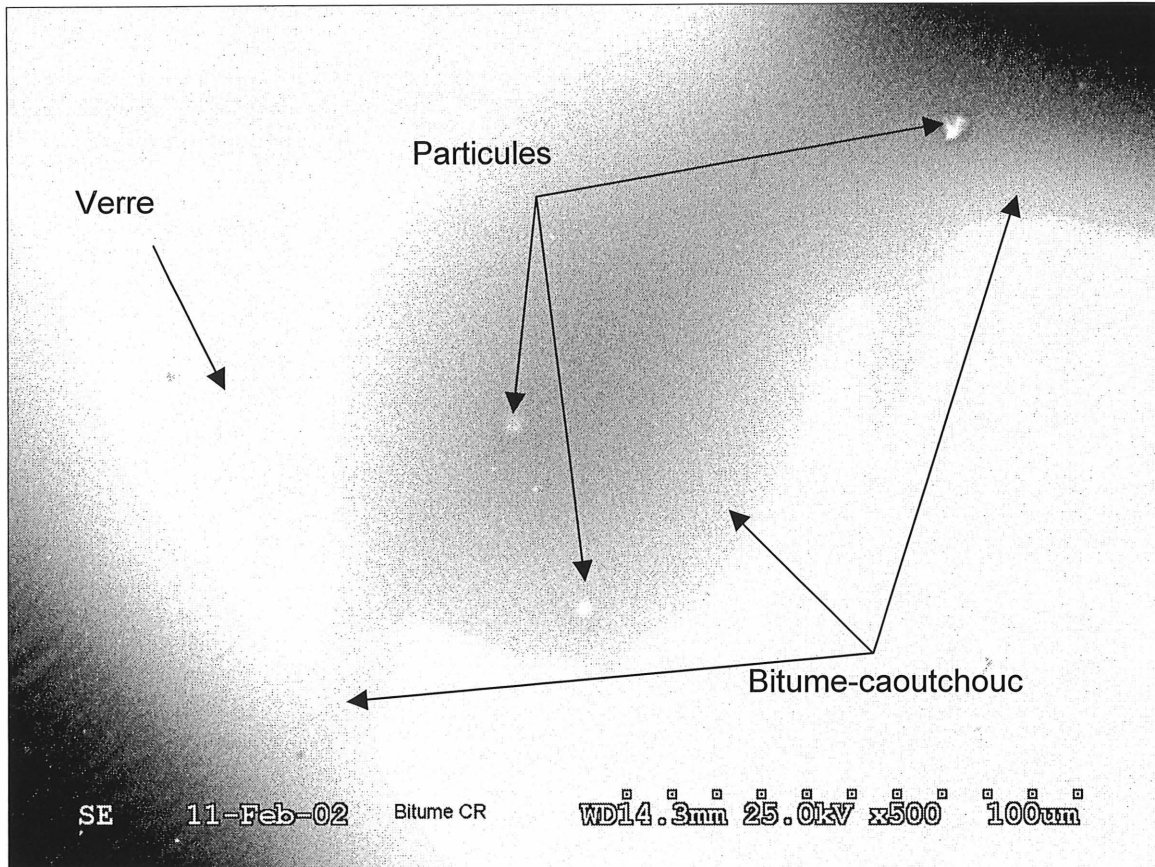


Figure 5.1 : Photographie du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre agrandie 500 fois, réalisée à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires

## 5.2 L'analyse élémentaire de surface (EDS)

Sur l'image obtenue par la détection d'électrons rétrodiffusés, on remarque entre autres la présence d'une particule A et d'une particule B (figure 5.2). L'analyse élémentaire de surface peut nous indiquer la concentration de surface d'un atome en particulier. Dans ce cas précis, l'intérêt de ces analyses était de savoir si les particules A et B étaient faites de caoutchouc ou de verre provenant de la lame portant l'échantillon. S'il s'avérait qu'elles soient faites de caoutchouc, des informations intéressantes sur la nature du caoutchouc au sein du bitume pourraient être récoltées.

Le silicium et le soufre ont été choisis comme des atomes pouvant conduire à une identification de ces particules. D'abord le silicium, car bien qu'il puisse être présent comme agent de remplissage au sein du caoutchouc, c'est – en excluant l'oxygène – l'élément

majoritaire composant le verre. Donc, si les particules A et B sont constituées de verre, l'image réalisée en fonction de la concentration de surface de silicium nous l'indiquera clairement. Le soufre, de par son utilisation dans la vulcanisation du caoutchouc, pourrait être davantage présent dans ce dernier comparativement au bitume. Il serait ainsi possible de conclure que les particules A et B sont composées de caoutchouc, et par le fait même, d'avoir une idée de la dispersion du caoutchouc dans le bitume.

L'image faite en fonction de la concentration de surface de silicium (figure 5.2) révèle clairement la richesse des fragments A et B en cet atome. Par contre, l'image synthétisée en fonction de la concentration de surface en soufre (figure 5.3), bien qu'il n'y ait pas eu de soufre ajouté comme vulcanisant, ne révèle aucune densité particulière en cet atome. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat. Premièrement, il y aurait autant de soufre dans le bitume que dans le caoutchouc : le R2, cette molécule contenant une fonction thiol, tendrait à uniformiser la concentration en soufre. Deuxièmement, la dispersion du caoutchouc serait telle qu'elle est devenue uniforme au sein du bitume.

L'analyseur de surface a donc permis d'avoir une idée de la nature des particules observées précédemment. Elles sont fort probablement constituées de verre. Cependant, il n'a pas été possible de trouver un élément présent au-dessus du seuil de détection de l'appareil qui nous permette de différencier les phases des mélanges bitumineux. Est-il possible, avec l'EDS, de différencier un bitume-caoutchouc d'un bitume standard? D'autres essais ont été réalisés pour tenter de répondre à cette question.

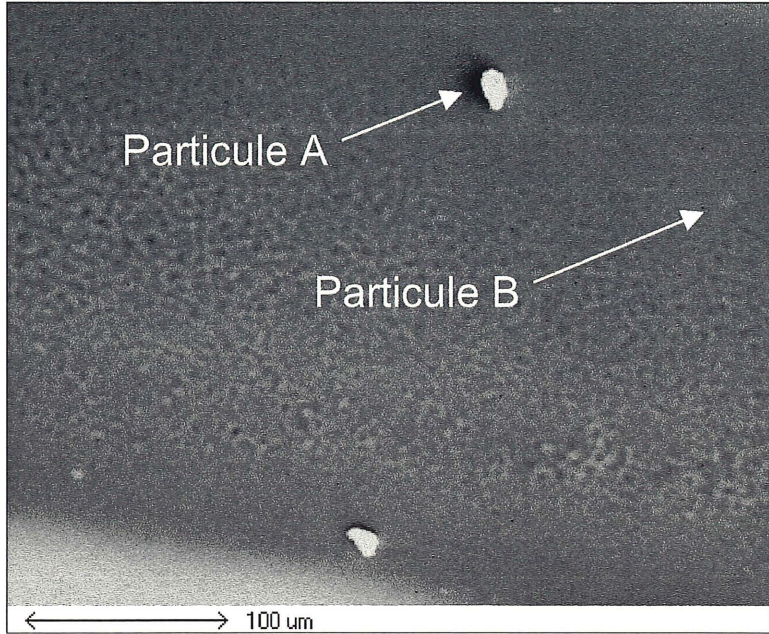


Figure 5.2 : Photographie du bitume-caoutchouc, avec R2 et sans soufre, agrandie 280 fois, réalisée à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés

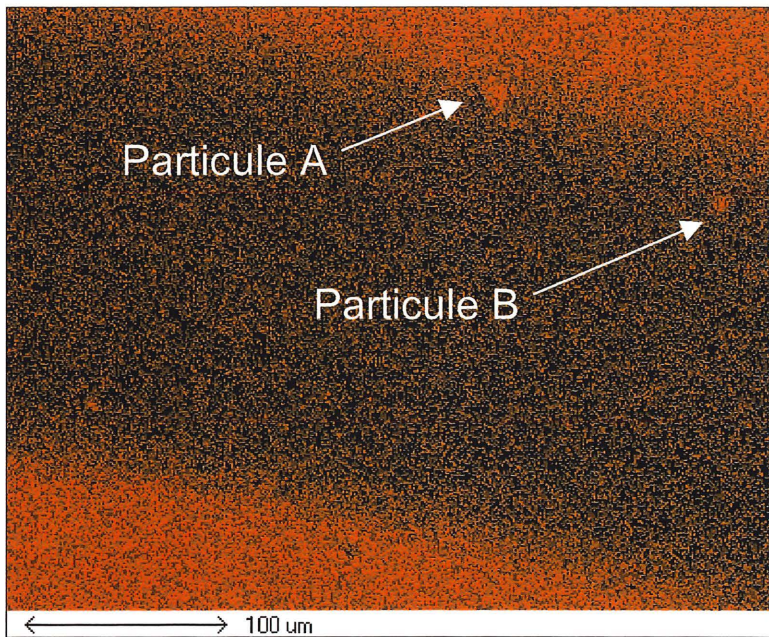


Figure 5.3 : Image du bitume-caoutchouc, avec R2 et sans soufre, agrandie 280 fois, réalisée en fonction de la concentration de silicium à la surface

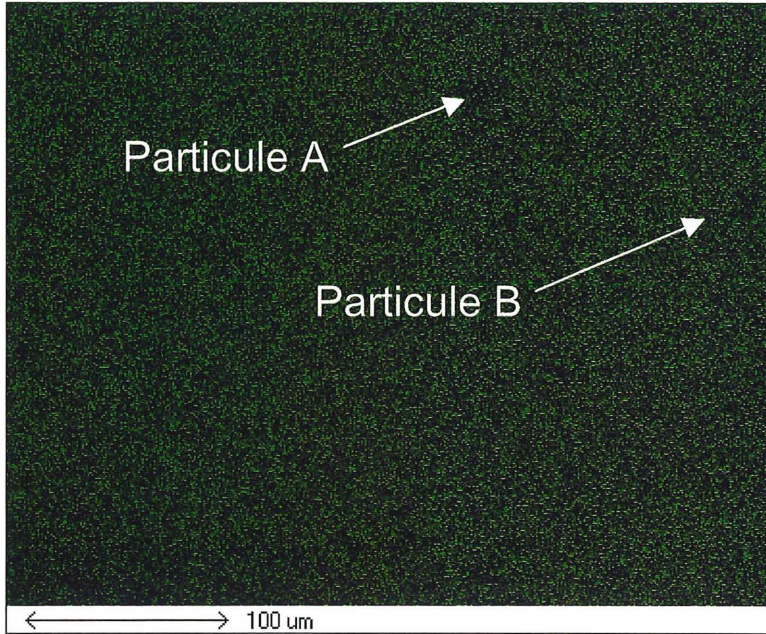


Figure 5.4 : Image du bitume-caoutchouc, avec R2 et sans soufre, agrandie 280 fois, réalisée en fonction de la concentration de soufre à la surface

Afin de lever le doute sur les essais précédents, d'autres essais impliquant un bitume standard, le même bitume-caoutchouc, un morceau de caoutchouc de pneu et un morceau de verre sur le même plateau ont été menés (figure 5.5, 5.6 et 5.7). L'image faite en fonction de la concentration en silicium (figure 5.6) démontre la richesse du verre en silicium, ce qui prouve que les particules A et B n'étaient que des poussières de verre. De plus, il n'y a pas de véritable différence entre les deux bitumes et le caoutchouc quant à la concentration en soufre ou en silicium (figure 5.6 et 5.7). Étant donné qu'il n'y avait pas d'autres atomes susceptibles d'apporter des informations concernant la nature du caoutchouc au sein du bitume, la phase de ce projet concernant l'observation des échantillons de bitume a été définitivement orientée vers la microscopie optique.

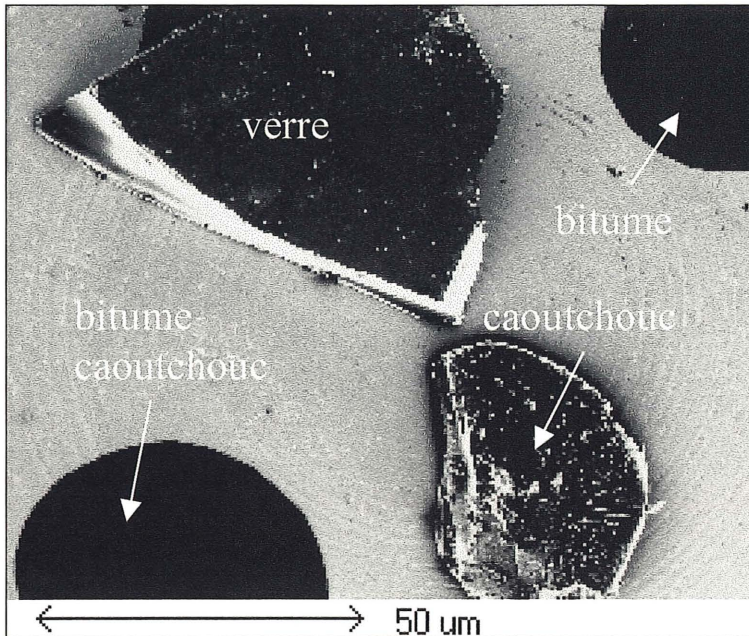


Figure 5.5 : Photographie du bitume, du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre, d'un fragment de caoutchouc et d'un fragment de verre, agrandie 15 fois, réalisée à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires

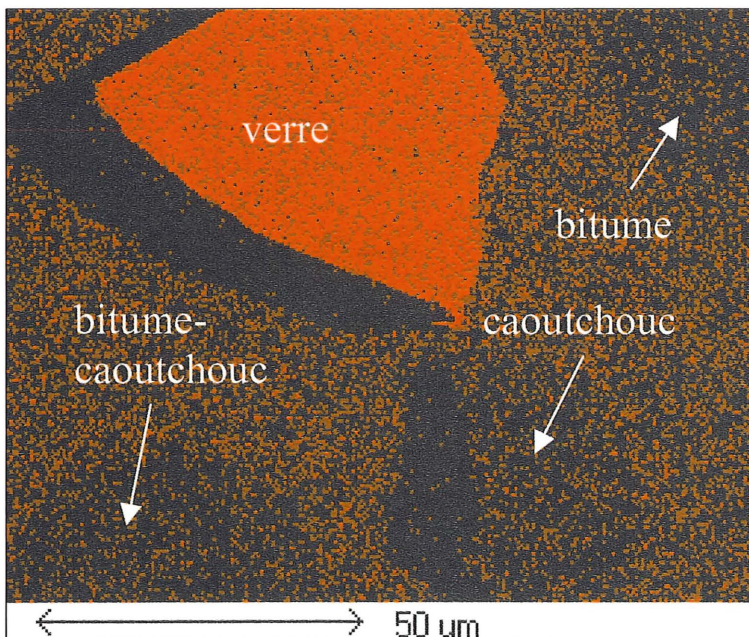


Figure 5.6 : Image du bitume, du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre, d'un fragment de caoutchouc et d'un fragment de verre, agrandie 15 fois, réalisée en fonction de la concentration de silicium à la surface

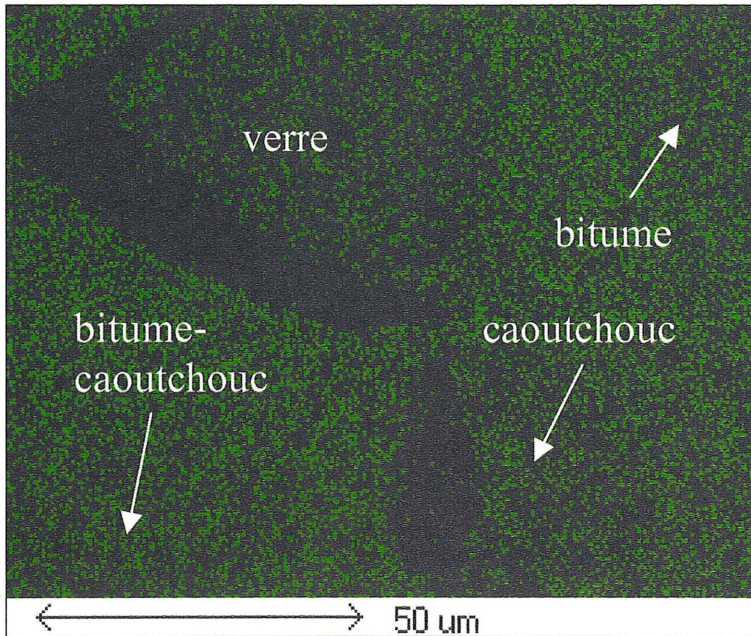


Figure 5.7 : Image du bitume, du bitume-caoutchouc avec R2 sans soufre, d'un fragment de caoutchouc et d'un fragment de verre, agrandie 15 fois, réalisée en fonction de la concentration de soufre à la surface

### **5.3 La microscopie optique**

#### **La première méthode de préparation des échantillons**

Les figures 5.8, 5.9 et 5.10, issues de la microscopie optique, sont le résultat de la première technique de préparation des échantillons, qui consiste à utiliser un solvant organochloré : le trichloroéthylène. Il semble, d'après ces photos, que le solvant force le regroupement de certaines substances contenues dans le bitume. Ces regroupements apparaissent en noir sur la photo. Si, ces photos ne permettent pas de distinguer le bitume standard du bitume polymère, il est toutefois possible de différencier le bitume-caoutchouc des deux autres, puisqu'il compte davantage de points noirs. Certains de ceux-ci sont de forme irrégulière et sont probablement dus au caoutchouc de pneus recyclés.

La microscopie optique a, par ces images (figure 5.8, 5.9 et 5.10), surpassé la microscopie électronique dans la caractérisation du caoutchouc de pneu au sein du bitume. Cependant, la qualité des images présentées dans les articles scientifiques et réalisées par microscopie

optique de réflexion n'était pas encore atteinte. Une seconde méthode de préparation des échantillons a donc été mise au point.

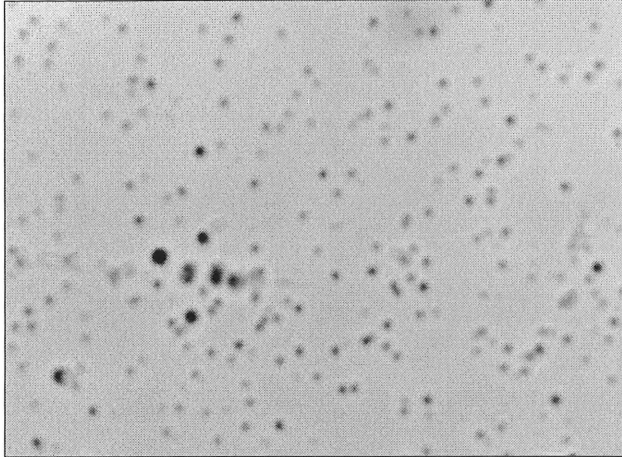


Figure 5.8 : Photographie du bitume standard PG 52-34 agrandie 500 fois (échantillon préparé par la méthode du solvant organochloré)

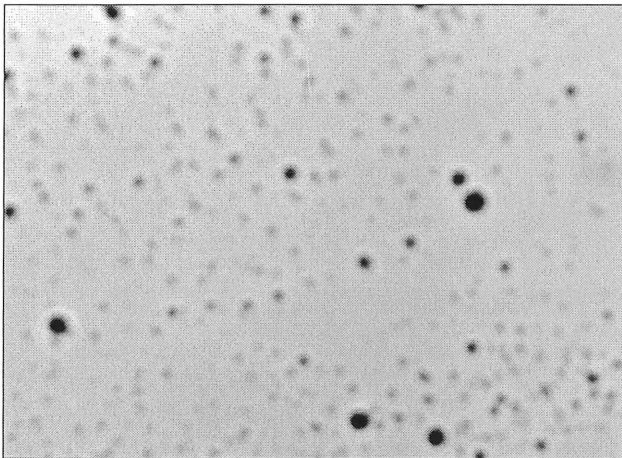


Figure 5.9 : Photographie du bitume polymère avec soufre agrandie 500 fois (échantillon préparé par la méthode du solvant organochloré)

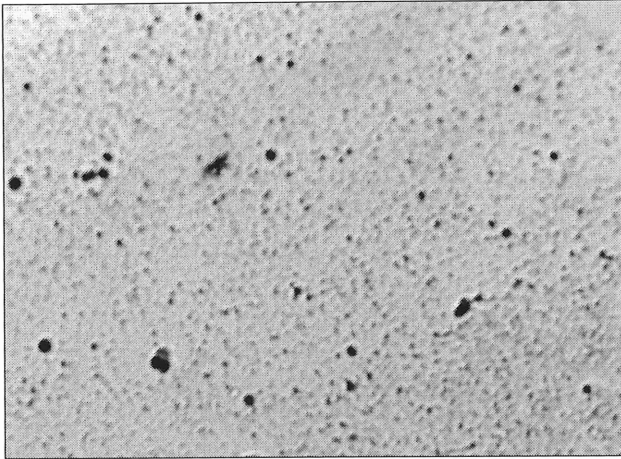


Figure 5.10 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental sans soufre agrandie 500 fois (échantillon préparé par la méthode du solvant organochloré)

### **La seconde méthode de préparation des échantillons**

La seconde méthode de préparation des échantillons a permis des observations autrement plus intéressantes des différents échantillons de bitumes. D'abord, l'oxydation n'apporte pas de modification visible, comme le révèlent les figure 5.11, 7.1 et 7.2. Plus intéressant, il est possible de distinguer un bitume standard (figure 5.11) des bitumes polymères (figures 5.12 et 7.3) et des bitumes-caoutchouc (figure 5.13) grâce, encore une fois, à la multitude de points noirs sur l'image, qui est due, sans contredit, aux pneus déchiquetés.

Les images de bitume polymère (figures 5.12 et 7.3) illustrent bien la théorie selon laquelle il existe, au sein du bitume, une zone riche et une zone pauvre en polymère. Par contre, ces photographies ne permettent pas de distinguer avec certitude la zone riche de la zone pauvre, ni de différencier le bitume polymère sans soufre (figure 7.3) du bitume polymère avec soufre (figure 5.12). Des travaux utilisant la microscopie infrarouge permettraient une certaine différenciation entre les zones riches et pauvres en polymère [MOUILLET et coll., 1999].

De plus, le cisaillement effectué sur le bitume en vue d'obtenir une couche de bitume très mince peut aussi fausser les observations. L'utilisation de la microscopie à fluorescence de réflexion permet d'éviter ce cisaillement et constitue un outil important des chercheurs travaillant sur les bitumes polymères [WEGAN et coll., 1999]. Toutefois, les bitumes polymères ne font pas l'objet d'une étude directe dans ce mémoire.



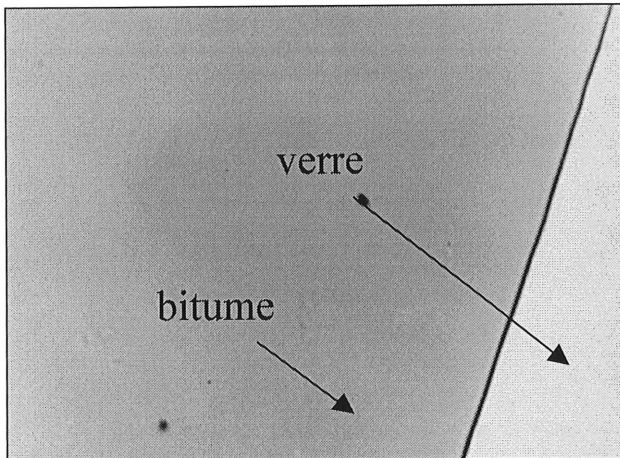


Figure 5.11 : Photographie du bitume standard PG 52-34 agrandie 500 fois

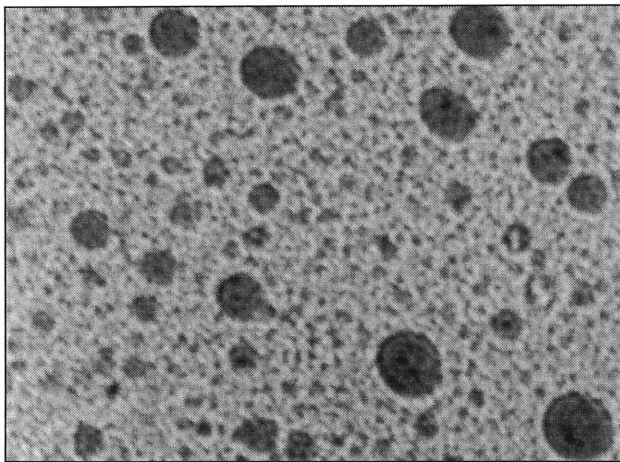


Figure 5.12 : Photographie du bitume polymère avec soufre agrandie 500 fois

Dans le cas des bitumes-caoutchouc (figures 5.13 à 5.15 et 7.4 à 7.8), la microscopie optique ne permet pas de se prononcer sur la nature chimique de ces points noirs apparaissant à l'écran. S'agit-il de minuscules morceaux de pneu ou tout simplement de noir de carbone, présent en bon pourcentage dans le caoutchouc de pneu? La photographie du bitume auquel a été ajouté du noir de carbone (figure 5.16) ne permet pas une avancée importante des connaissances sur la nature chimique de ces points noirs. En l'absence de points noirs dans ce mélange de bitume et de noir de carbone, il aurait été possible de croire que les points noirs dans le bitume-caoutchouc ne sont pas des agglomérats de noir de carbone. Ce n'est visiblement pas le cas, et le doute persiste sur la nature chimique de ces points noirs. Autre limite de la microscopie optique dans ces travaux de caractérisation : la difficulté, voire l'impossibilité, de distinguer deux bitumes-caoutchouc.

La présence de grandes taches noires au sein des bitumes-caoutchouc fortement oxydés (figures 5.14, 5.15, 7.7 et 7.8) pourrait être attribuable à une forme de cuisson de la surface des bitumes lors de l'oxydation. Il pourrait aussi s'agir de caoutchouc de pneu.

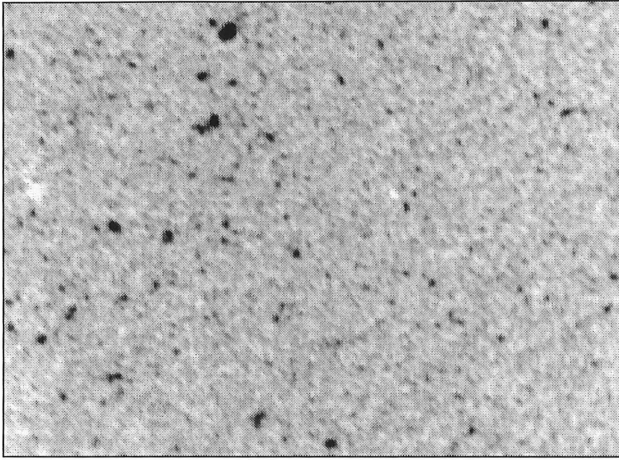


Figure 5.13 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental avec R2 sans soufre agrandie 500 fois

Les figures 5.14 et 5.15 ne présentent pas de véritables différences. L'ajout de soufre ne modifie donc pas l'apparence microscopique des bitumes-caoutchouc. Les mêmes conclusions s'imposent pour les bitumes-caoutchouc représentés par les figures 7.7 et 7.8.

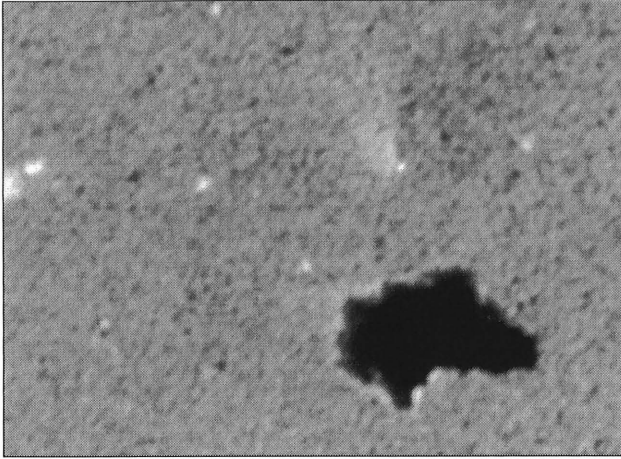


Figure 5.14 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 20 % sans soufre agrandie 500 fois

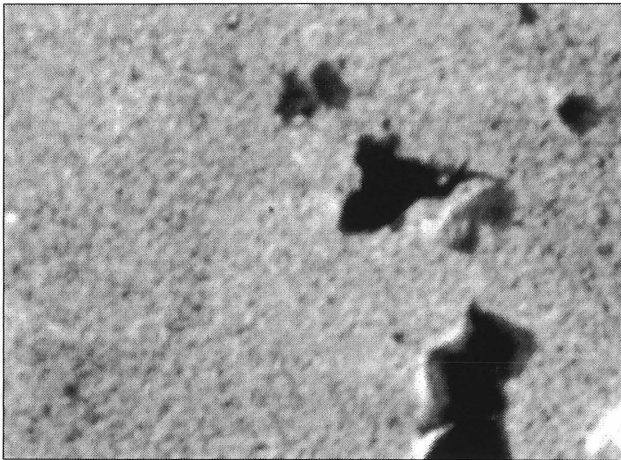


Figure 5.15 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 20 % avec soufre agrandie 500 fois

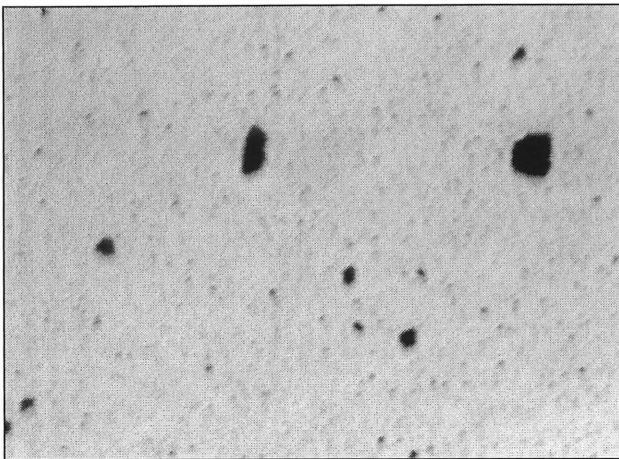


Figure 5.16 : Photographie du bitume PG 52-34 agrandie 500 fois auquel 6,5 % de noir de carbone ont été ajoutés

Bref, les photos permettent de prouver l'efficacité du procédé de Bitumar inc. à réduire les particules de caoutchouc à l'échelle du micron, sans pour autant confirmer la présence de caoutchouc de taille moléculaire au sein du bitume. La chromatographie d'exclusion a donc été utilisée pour connaître la taille des molécules de caoutchouc au sein du bitume.

#### **5.4 La chromatographie d'exclusion**

Dans le cas d'un bitume standard PG 52-34 (figures 5.17 et 5.18), les premiers signaux à être détectés sont probablement dus aux asphaltènes, les plus grosses molécules se trouvant au sein du bitume. Autre raison de croire qu'il pourrait bien s'agir d'asphaltènes : le signal est détecté simultanément, à la septième minute, par le détecteur d'indice de réfraction et le détecteur d'ultraviolets, qui est très sensible aux molécules fortement aromatiques.

Le chromatogramme du bitume PG 52-34, réalisé à l'aide du détecteur d'indice de réfraction différentiel (figure 5.17), présente un signal négatif à partir de la dixième minute. Nous supposons qu'il s'agit là de molécules de la phase malténique, puisqu'elles ne sont pas détectées par le détecteur d'ultraviolets. En effet, les asphaltènes, fortement aromatiques, sont détectées par le détecteur d'ultraviolets tandis que les maltènes, plutôt aliphatiques, peuvent l'être moins.

Toutefois, il n'y a pas eu d'analyses spécifiques des asphaltènes et des maltènes. Celles-ci ne présentaient aucun intérêt dans le cadre de ce projet. De plus, bien que le terme *asphaltène* correspond à une définition précise, le terme *maltène* est assez flou. Les molécules de maltène se composent en fait de trois familles de molécules : les résines, les aromatiques et les saturés. Les scientifiques qui dosent les proportions des quatre groupes génériques de composés formant le bitume le font par chromatographie sur baguette de silice (méthode Iatroscan) [SHILLINGER et coll., 1993]. Toutefois, cette méthode est peu intéressante pour l'étude des bitumes polymères. Dans le cadre de ce projet, l'intérêt était plutôt d'identifier et d'étudier les signaux potentiellement dus aux polymères et aux caoutchoucs. Les chromatogrammes des bitumes sans polymère servent donc à identifier le signal du polymère.

L'analyse des bitumes oxydés sans caoutchouc (figure 7.9 et 7.10) démontre que l'oxydation provoque une augmentation du poids moléculaire des substances formant le bitume. Il est possible d'affirmer ceci en observant l'augmentation de l'aire du signal à la septième minute. Plus l'oxydation est importante, plus l'augmentation de l'aire du signal de la septième minute est importante. Des liaisons chimiques pourraient donc avoir été créées pendant l'oxydation, une réticulation expliquant l'augmentation de la dureté du bitume.

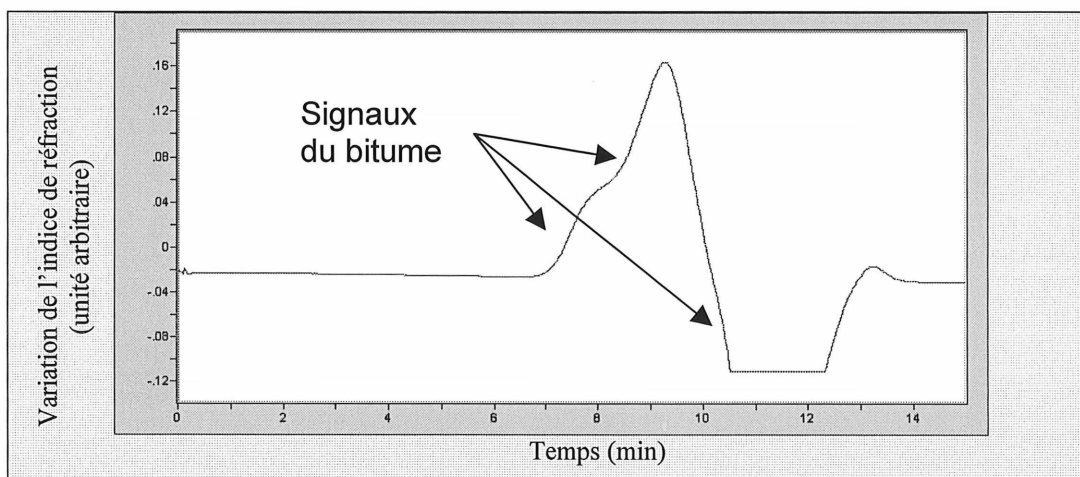


Figure 5.17 : Chromatogramme du bitume PG 52-34 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

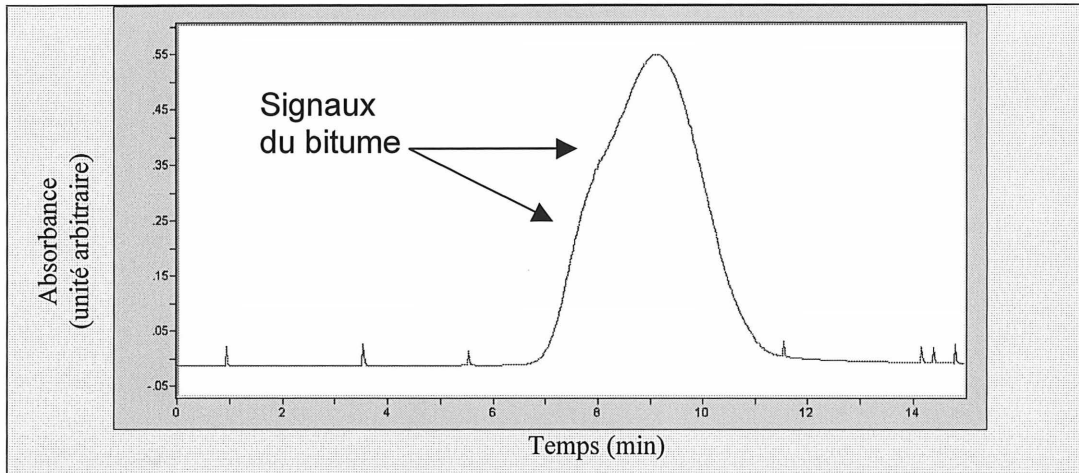


Figure 5.18 : Chromatogramme du bitume PG 52-34 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

La chromatographie d'exclusion a permis de séparer les polymères des molécules de bitume dans le cas des bitumes polymères (figures 5.19 à 5.22). Les polymères sont détectables à la cinquième minute par les deux détecteurs, mais le signal du détecteur d'ultraviolets ne présente qu'une légère bosse proportionnelle à l'absorbance en ultraviolets du SBS. Pour les bitumes polymères, le fait qu'il y ait eu réticulation entre les chaînes de polymère amène une plus grande variété dans la taille des molécules de polymère (figures 5.21 et 5.22). Il est possible d'affirmer ceci en observant l'évasement du signal dû aux polymères réticulés du bitume polymère auquel du soufre a été ajouté.

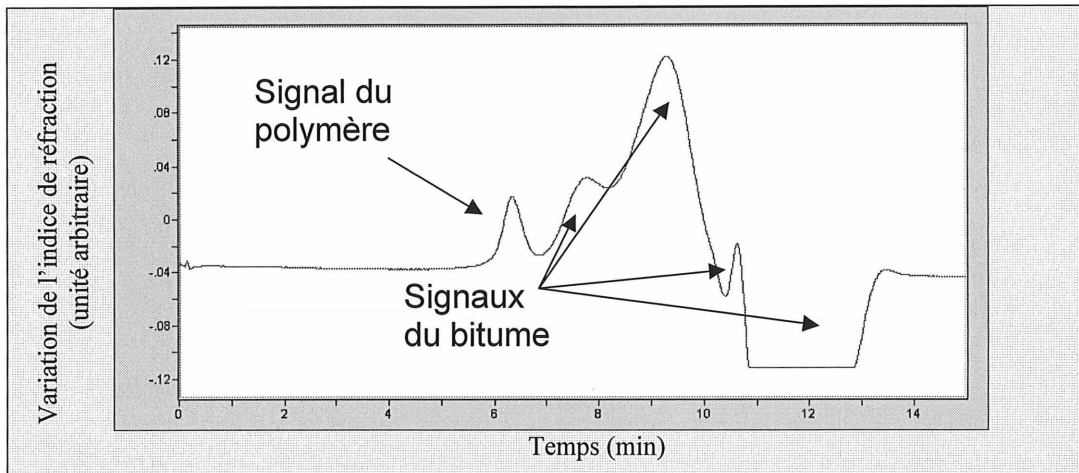


Figure 5.19 : Chromatogramme du bitume polymère sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

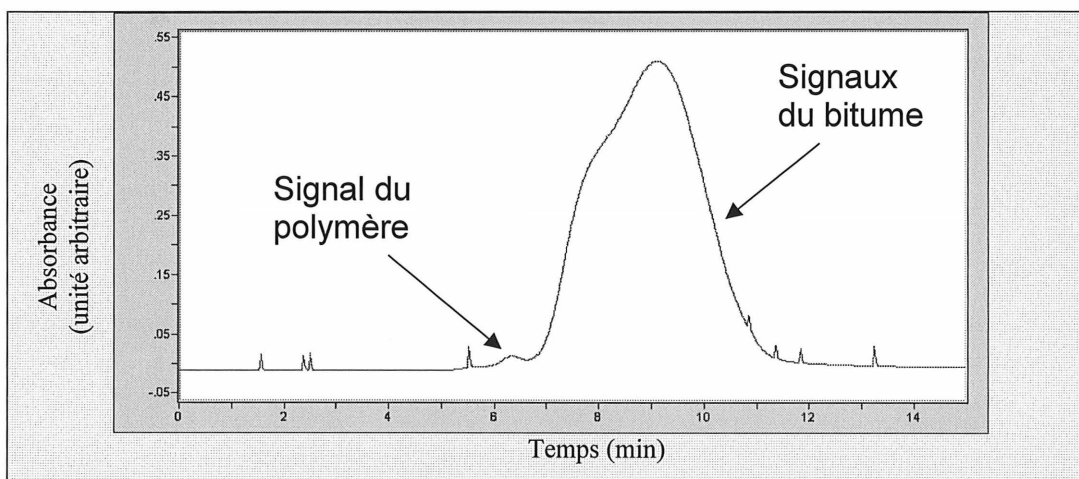


Figure 5.20 : Chromatogramme du bitume polymère sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

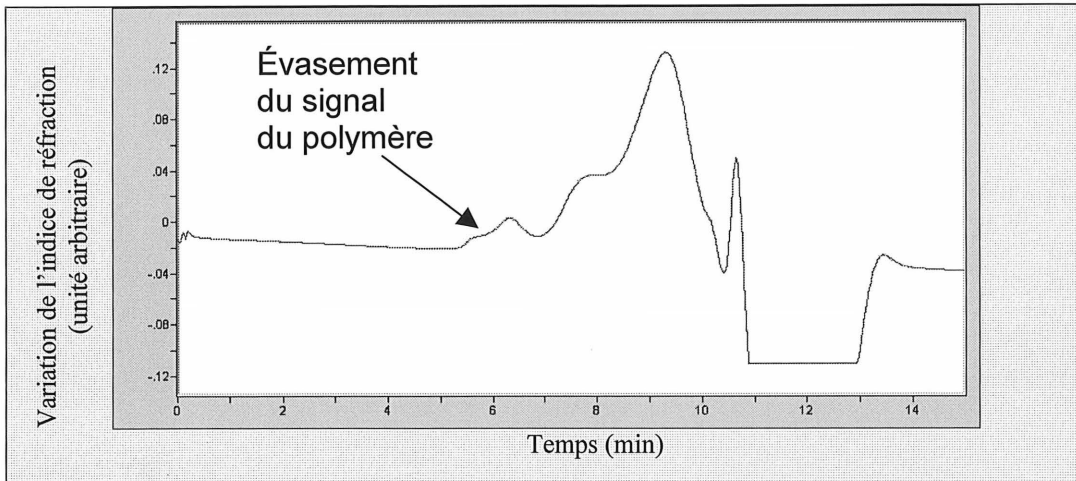


Figure 5.21 : Chromatogramme du bitume polymère avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

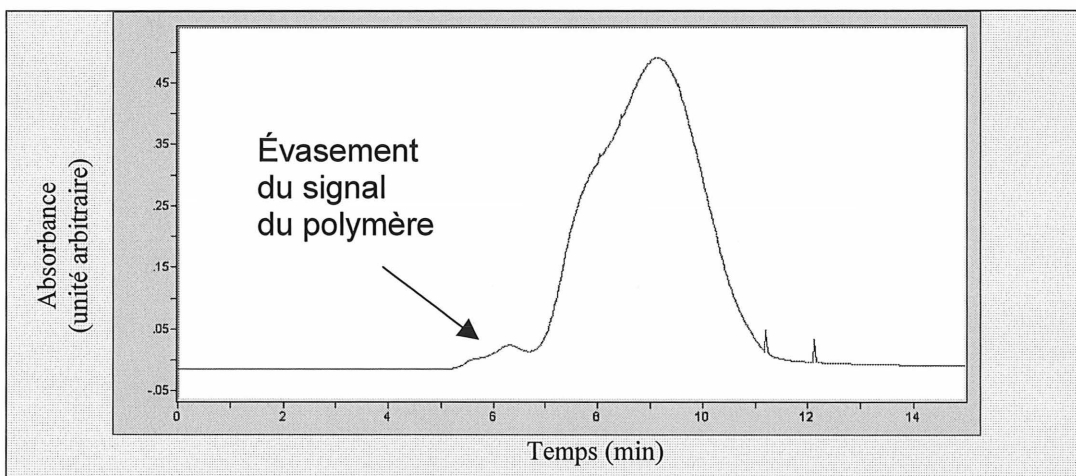


Figure 5.22 : Chromatogramme du bitume polymère avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

Dans le cas des bitumes-caoutchouc expérimentaux ayant subi un ajout de R2 (figures 5.23, 5.24 et 7.11 à 7.14), il n'y a pas de véritable signal sur le chromatogramme à l'endroit exact où le polymère apparaît. Toutefois, il ne faut pas conclure pour autant à une absence de dévulcanisation, car si les molécules de caoutchouc sont de taille comparable à celle des asphaltènes, le signal du caoutchouc sera masqué par le signal de ces mêmes asphaltènes. De plus, il est possible que les molécules de caoutchouc soient invisibles au détecteur UV. Donc, ces chromatogrammes indiquent que les molécules de caoutchouc sont plus petites que les



molécules de polymères SBS des bitumes polymères témoins ou que les particules de caoutchouc n'ont pas été suffisamment désagrégées pour passer à travers le filtre de 0,45  $\mu\text{m}$ .

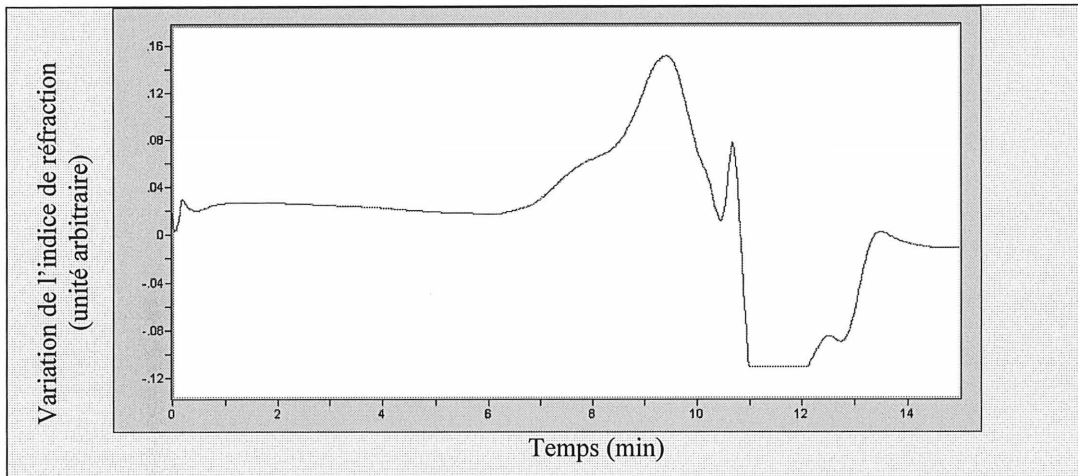


Figure 5.23 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e10 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

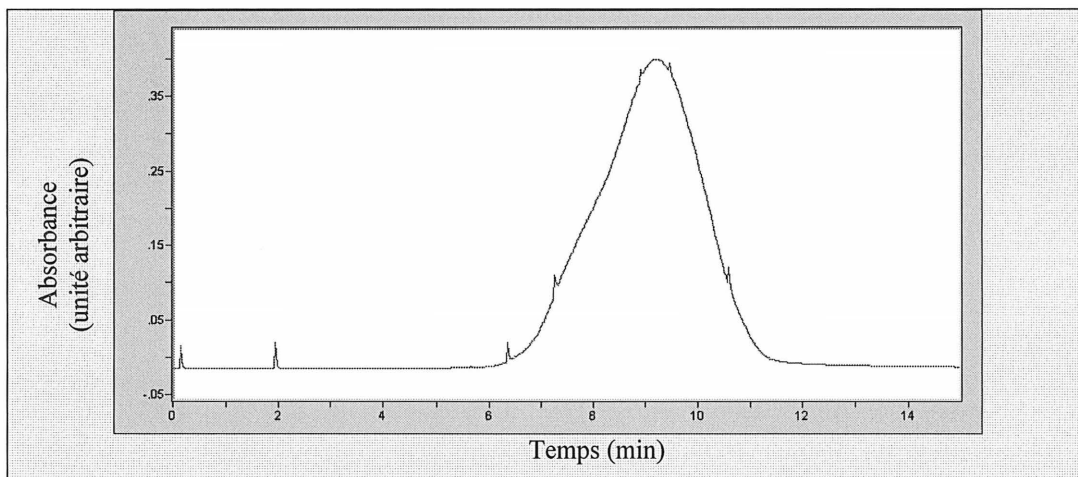


Figure 5.24 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e10 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

Les chromatogrammes des bitumes-caoutchouc sans addition de R2 (figures 5.25 à 5.28 et 7.15 à 7.18) laissent entrevoir un signe encourageant quant à la capacité du procédé à désagréger le caoutchouc. Il est possible d'observer sur les chromatogrammes du détecteur d'ultraviolets un signal à la cinquième minute d'analyse qui est semblable au signal du SBS.

Ce signal à la cinquième minute est toutefois beaucoup moins évident sur le chromatogramme du détecteur d'indice de réfraction, ce qui laisse planer une doute important sur la nature de cette substance détectée à la cinquième minute.

Il n'y a pas non plus de véritables différences entre les chromatogrammes des bitumes-caoutchouc ayant reçu du soufre et ceux n'en ayant pas reçu. Par contre, il est possible de noter une certaine similitude entre les chromatogrammes des bitumes oxydés sans caoutchouc et ceux des bitumes-caoutchouc oxydés. L'oxydation entraîne fort probablement une augmentation de la taille des molécules formant le bitume.

Devant l'ambiguïté du signal caractéristique du caoutchouc sur les chromatogrammes, les démarches concernant le calcul d'un poids moléculaire n'ont pas été entamées. Une droite d'étalonnage n'a donc pas été tracée pour évaluer le poids moléculaire de ces molécules. Pour tous ces échantillons de bitume-caoutchouc, la RMN permettra d'apporter des précisions quant à la présence de polymère dévulcanisé.

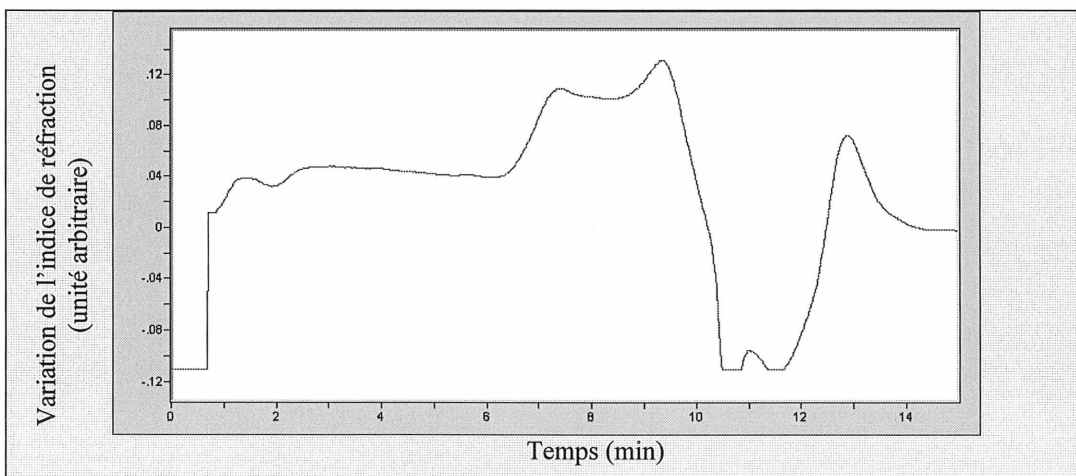


Figure 5.25 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

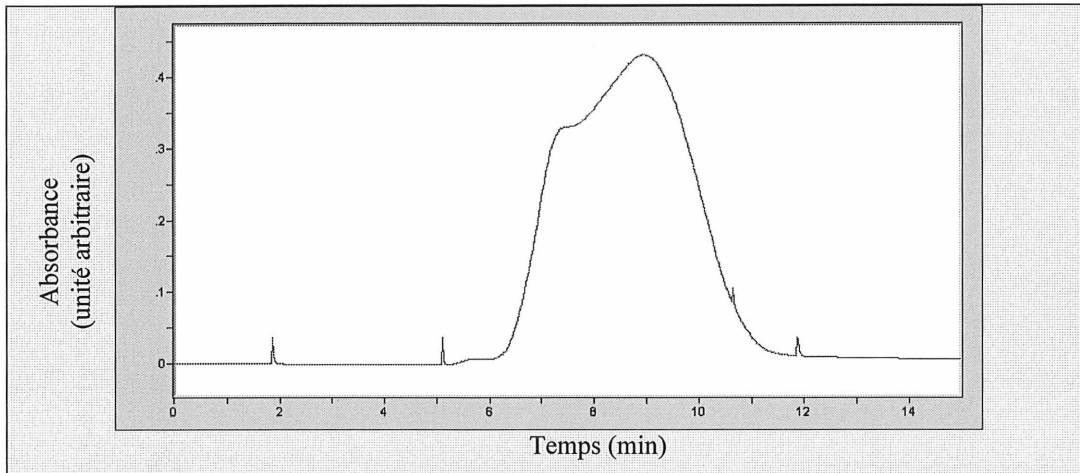


Figure 5.26 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

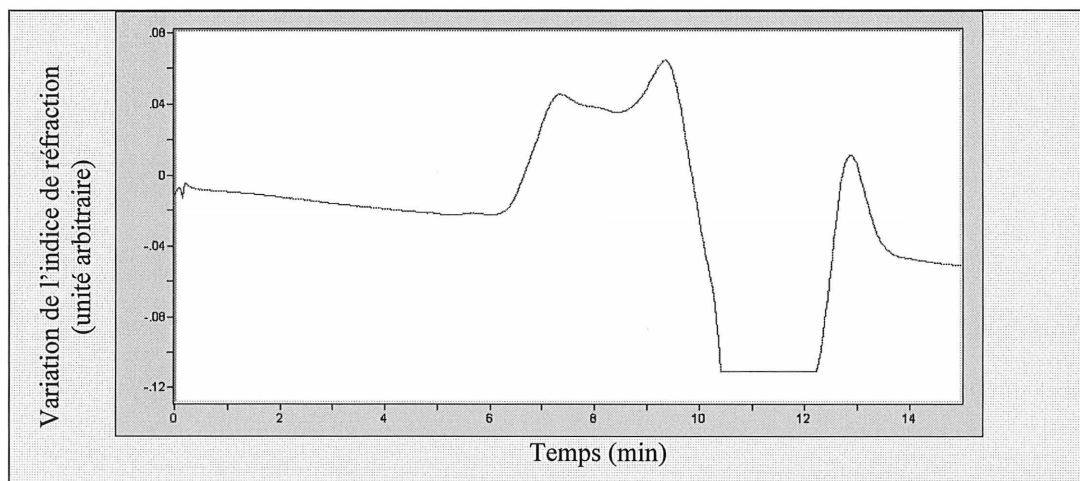


Figure 5.27 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

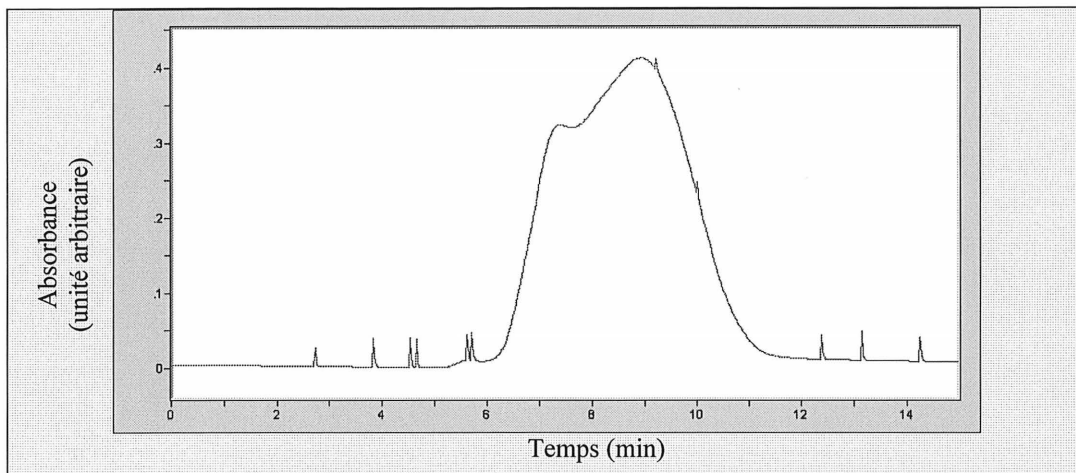


Figure 5.28 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 20 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

### **5.5 La résonance magnétique nucléaire**

Le spectre RMN du bitume PG 52-34 (figure 5.29) évoque des signaux qui seront présents sur les spectres de tous les autres bitumes modifiés. Cela est tout à fait compréhensible, puisque ce bitume sert de matrice aux différentes modifications effectuées soit par procédé, soit par l'addition de polymère, de caoutchouc ou de réactifs.

Sur ce spectre, deux véritables groupes de signaux sont dus au bitume : les protons se retrouvant sur des sites aliphatiques et ceux se retrouvant sur des sites aromatiques. Le signal du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) est dû à la présence de ce dernier au sein du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Cette présence fait en sorte que l'addition de tétraméthylsilane (TMS) n'était pas nécessaire, puisque le signal du chloroforme peut servir de référence. Celle-ci sert à positionner l'échelle en ppm, indiquant les déplacements chimiques des différents signaux. Les spectres des bitumes oxydés sans caoutchouc (figure 7.19 et 7.20) ne présentent pas de véritable différence face au spectre du bitume standard.

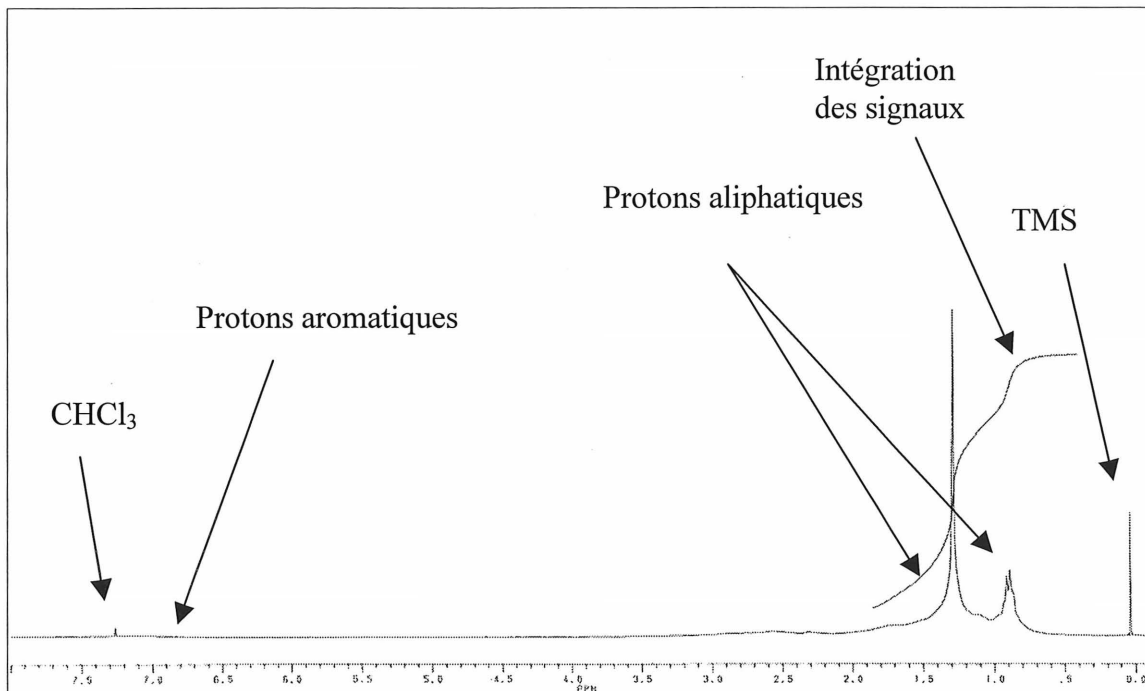


Figure 5.29: Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume standard PG 52-34

Les spectres RMN du proton des bitumes polymères présentent, en plus des signaux présents sur le spectre du bitume standard, des signaux caractéristiques aux polymères (figure 5.30 et 7.21). Il s'agit des signaux provenant des protons de la liaison  $\text{HC}=\text{CH}$  entre 5 et 5,5 ppm et des protons des groupements  $\text{CH}_2$  situés à environ 2 ppm. À ces deux déplacements chimiques, le spectre du bitume PG 52-34 ne présente aucun signal (figure 5.29). Les autres signaux des polymères sont masqués par ceux du bitume, en particulier ceux des protons aromatiques de la partie styrène du polymère SBS.

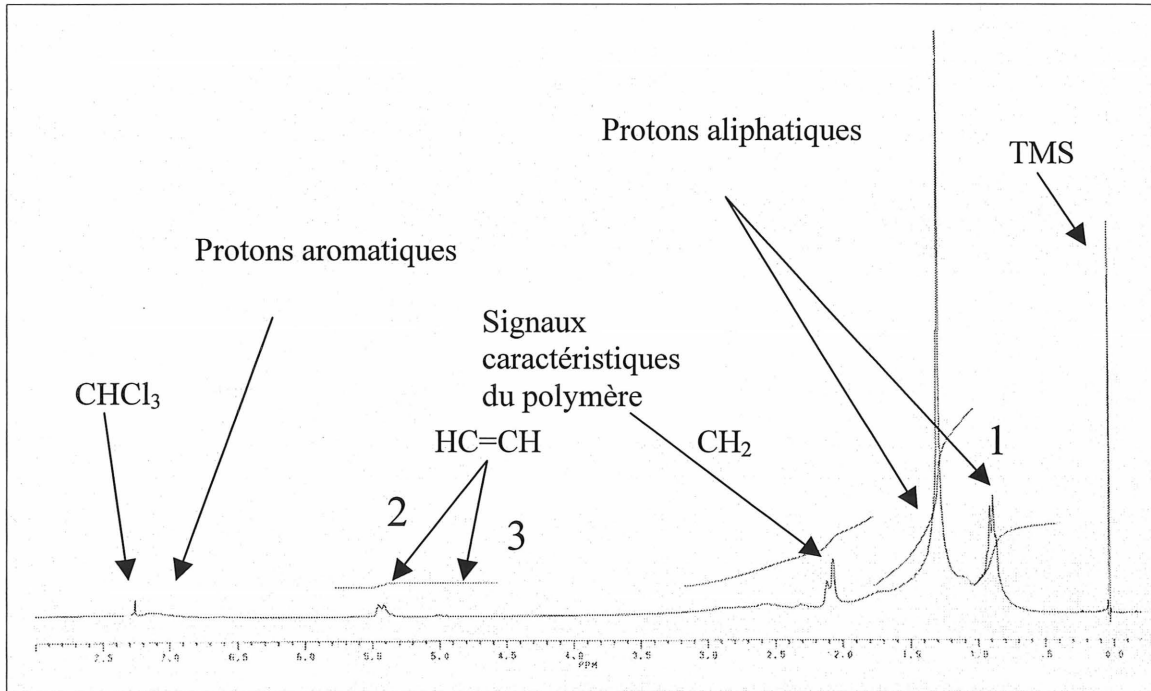


Figure 5.30 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume polymère sans soufre

Des signaux caractéristiques se retrouvent également chez les échantillons de bitume caoutchouc (figure 5.31). En effet, le caoutchouc utilisé dans ces essais est aussi formé en partie des monomères de styrène et de butadiène; les signaux de la liaison  $\text{HC}=\text{CH}$  et des groupements  $\text{CH}_2$  présentent sensiblement les mêmes déplacements chimiques que dans le cas des bitumes polymères. Le signal de la liaison  $\text{HC}=\text{CH}$  a été utilisé dans ces travaux afin de détecter la présence de polymère et de caoutchouc au niveau moléculaire.

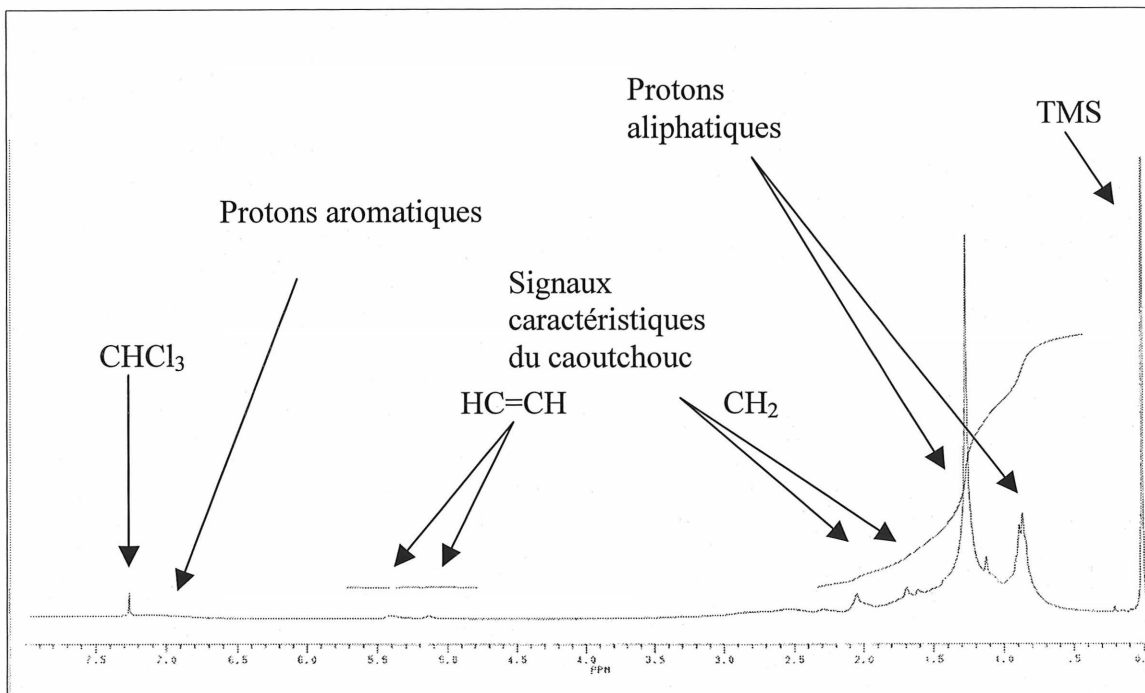


Figure 5.31 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc e10 qui n'a pas été filtré

Les analyses effectuées avant (figure 5.32) et après la filtration (figure 5.33) révèlent que la majorité des molécules de caoutchouc qui émettent un signal sont plus petites que  $0,45\ \mu\text{m}$ . Il est possible de conclure ceci puisque le signal caractéristique de la liaison  $\text{HC}=\text{CH}$  est sensiblement de la même intensité pour les spectres des bitumes polymères qui n'ont pas été filtrés et pour ceux qui l'ont été.

Un phénomène normal puisqu'il s'agissait d'analyse en RMN liquide, où les échantillons doivent être solubilisés pour émettre un signal. Ainsi, il est fort possible qu'une partie des fragments de caoutchouc étaient trop gros pour être détectés en RMN liquide. C'est pourquoi peu de différences sont observables entre l'intensité du signal de l'échantillon qui n'a pas été filtré (figure 5.32) et celle de l'échantillon qui l'a été (figure 5.33). Les autres solutions de bitume analysées en RMN ont donc été filtrées pour des motifs de précision, les morceaux de caoutchouc pouvant nuire à la rotation du tube dans l'appareil de résonance magnétique nucléaire.

Les spectres RMN des échantillons de bitume-caoutchouc confirment que le signal du caoutchouc en chromatographie était masqué par le signal des molécules du bitume. Par conséquent, une partie des molécules de caoutchouc sont de taille comparable aux asphaltènes.

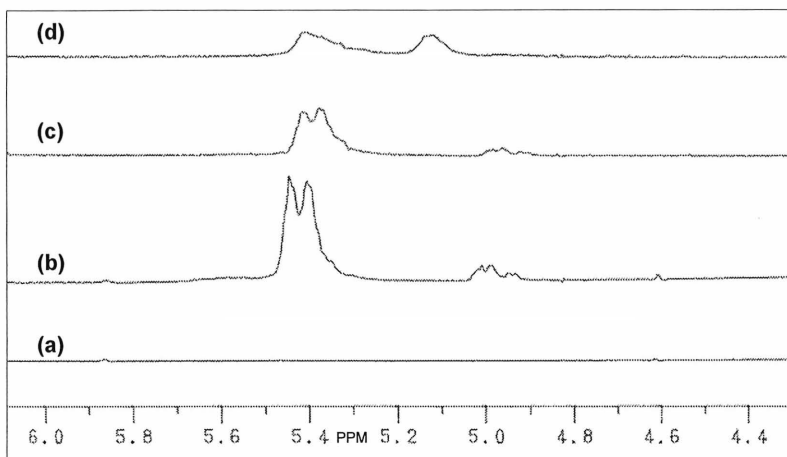


Figure 5.32 : Agrandissement de spectres RMN <sup>1</sup>H de bitumes qui n'ont pas été filtrés : (a) PG 52-34, (b) bitume polymère sans soufre, (c) bitume polymère avec soufre et (d) bitume-caoutchouc e10

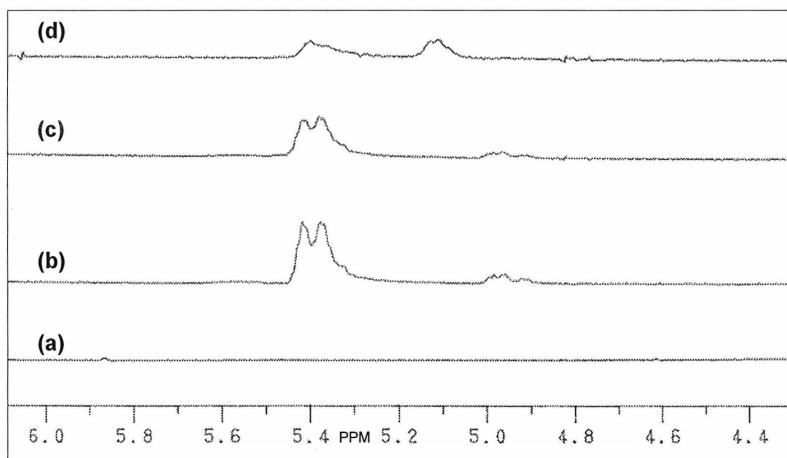


Figure 5.33 : Agrandissement de spectres RMN <sup>1</sup>H de bitumes filtrés à 0,45 µm (sauf le bitume PG 52-34) : (a) PG 52-34, (b) bitume polymère sans soufre, (c) bitume polymère avec soufre et (d) bitume-caoutchouc e10



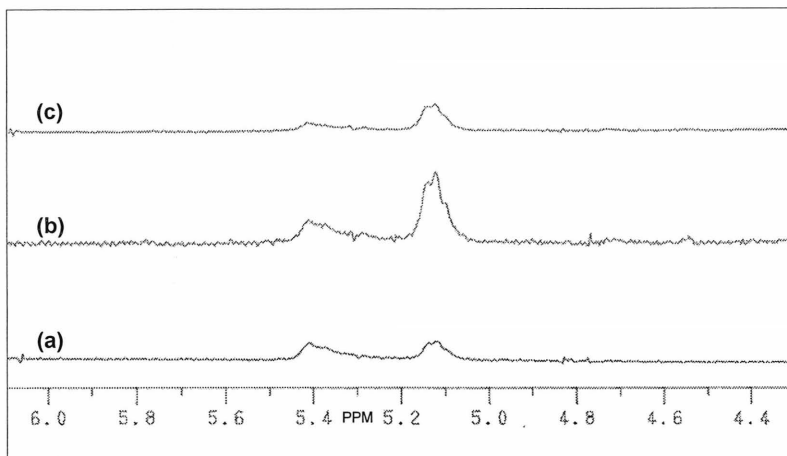


Figure 5.34 : Agrandissement de spectres RMN  $^1\text{H}$  de bitumes filtrés à  $0,45\ \mu\text{m}$  : (a) bitume-caoutchouc e10, (b) bitume-caoutchouc e15 et (c) bitume-caoutchouc e17

Les analyses de résonance magnétique nucléaire concernant les échantillons de bitume-caoutchouc sans addition de R2 (figure 5.35 et 7.24 à 7.28) tendent à confirmer qu'il se produit une destruction d'un certain nombre de liaisons doubles lorsqu'il y a addition de soufre. Ce qui concorde avec le phénomène de vulcanisation, où les atomes de soufre réagissent avec des atomes de carbone participant à des liaisons doubles.

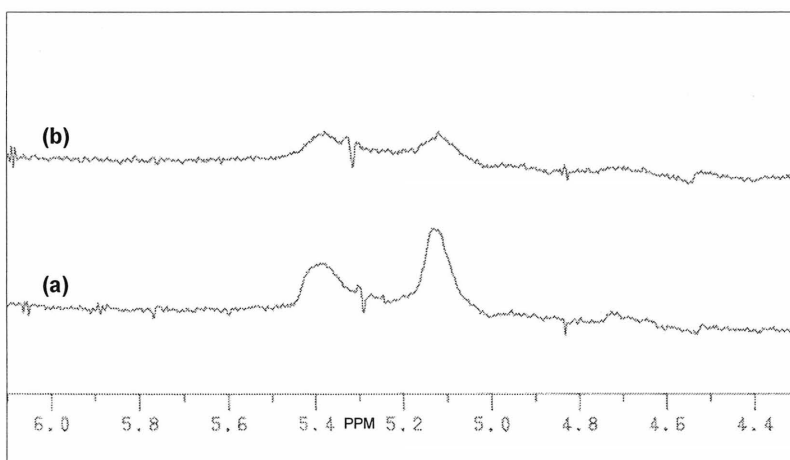


Figure 5.35 : Agrandissement de spectres RMN  $^1\text{H}$  de bitumes filtrés à  $0,45\ \mu\text{m}$  : (a) 20 % de caoutchouc sans soufre et (b) 20 % de caoutchouc avec soufre

### Le dosage d'un taux de dévulcanisation

Compte tenu de la présence de signaux caractéristiques au caoutchouc (figure 5.31), il est possible de confirmer la présence de caoutchouc au niveau moléculaire dans les échantillons

de bitume-caoutchouc. Afin d'apporter davantage de connaissances, une tentative de dosage du taux de dévulcanisation a été réalisée.

D'abord, il faut savoir qu'en spectroscopie RMN, il est important de ne pas comparer directement l'intensité d'un signal présent à un déplacement chimique donné sur un spectre par rapport à l'intensité du signal au même déplacement chimique sur un autre spectre. Il faut plutôt établir un rapport entre les intensités de deux signaux sur un même spectre. Il s'agit en fait d'un rapport entre la surface de deux pics sur un même spectre. Ces rapports peuvent ensuite être comparés d'un spectre à l'autre à condition qu'il s'agisse des mêmes signaux dans les deux rapports. Ainsi, ce n'est pas parce que l'aire du signal des protons de la liaison HC=CH est plus grande dans un bitume polymère par rapport à un autre qu'il y a nécessairement plus de protons situés sur des sites HC=CH dans l'un des échantillons.

Dans ces travaux, les signaux choisis ont été ceux des protons de la fonction HC=CH, représentés par les chiffres 2 et 3 de la figure 5.30 et les protons de la fonction CH<sub>3</sub> représenté par le chiffre 1, et ce, pour tous les échantillons. Ensuite, pour tous ces bitumes polymères et ces bitumes-caoutchouc, l'intensité des signaux 2 et 3 a été divisée par celle du signal 1.

Une droite d'étalonnage à différentes concentrations en polymère a ensuite été tracée afin de déterminer une concentration inconnue en HC=CH à l'aide du spectre RMN d'un inconnu. Pour tracer cette droite, il était nécessaire d'analyser des bitumes polymères présentant différentes concentrations en polymère; six ont été analysés. Ces six bitumes polymères sont de fabrication « artificielle », c'est-à-dire qu'ils sont le fruit d'une dilution réalisée à l'aide de bitume PG 52-34. Pour ces essais, la solution mère était le bitume polymère contenant 6 % de SBS. Il s'agit d'une source d'erreur, puisque le SBS, lorsque présent en plus faible quantité, réagit peut-être de façon différente avec le bitume au cours du procédé d'intégration du polymère. Néanmoins, une droite d'étalonnage a pu être tracée (figure 5.36). À l'aide de cette droite, un taux de liaisons doubles en équivalent de SBS dans le bitume, correspondant au pourcentage de SBS sur le graphique, a ensuite été calculé pour les bitumes-caoutchouc (tableau 5.1).

Ensuite, un taux de dévulcanisation a été estimé à partir de ce taux de liaisons doubles en équivalent de SBS. Pour ce faire, il a d'abord fallu tenir compte du fait que le noir de carbone représente le tiers du poids des particules de pneu ajoutées au bitume. Donc, ce n'est plus 20 % de polymère de pneu qui est ajouté au bitume, mais environ 13,3 %.

Aussi, le bitume e10 présente un taux de liaisons doubles en équivalent de SBS de 2,25 %. Ce 2,25 % représente du polymère dévulcanisé, puisque le SBS n'est pas vulcanisé. Un taux de dévulcanisation de 17,3 % peut donc être calculé en divisant ce 2,25 % par la valeur estimée représentant 13,3 % de polymère vulcanisé avant le procédé.

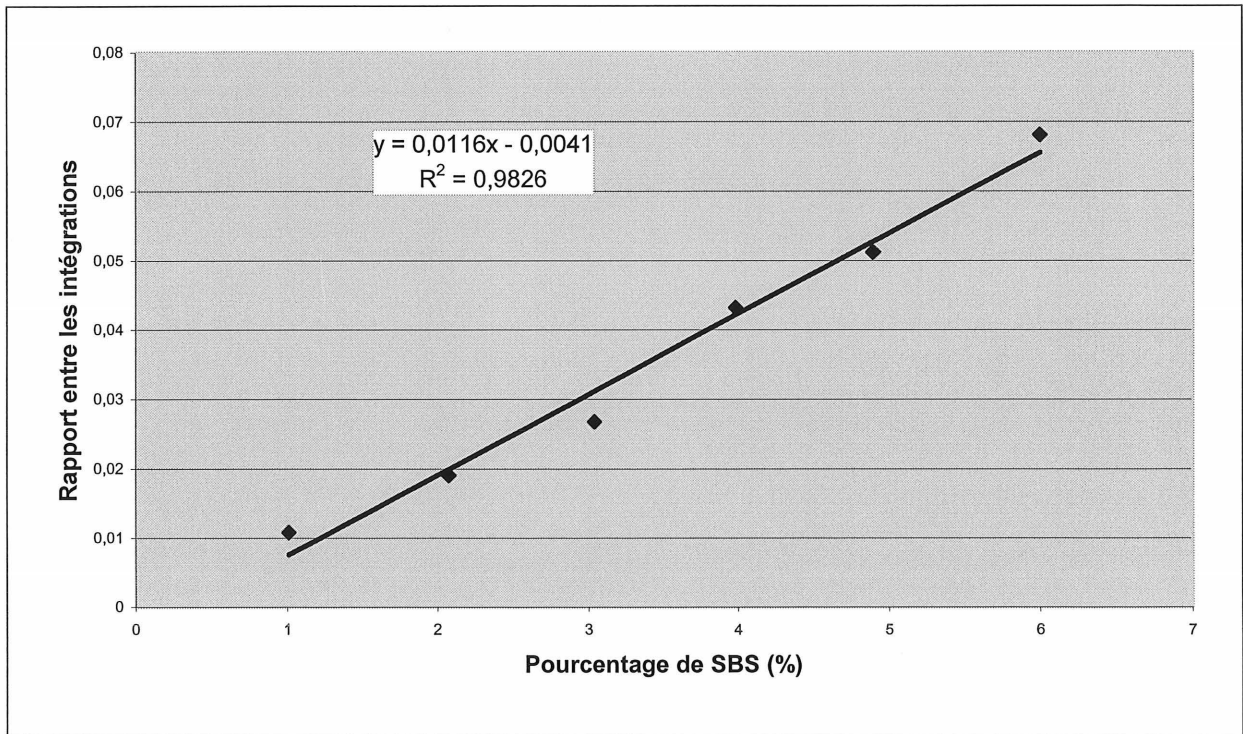


Figure 5.36 : Droite d'étalonnage de la concentration du SBS au sein du bitume

Tableau 5.1 : Différents paramètres calculés à partir des échantillons de bitume-caoutchouc

Échantillons de bitume-caoutchouc	Taux de liaisons doubles en équivalent de SBS (%)	Taux de dévulcanisation (%)
Bitume-caoutchouc expérimental e10	2,25	16,9
Bitume-caoutchouc expérimental e15	5,42	40,8
Bitume-caoutchouc expérimental e17	3,29	24,7
Bitume-caoutchouc expérimental 20 % sans soufre	2,41	18,1
Bitume-caoutchouc expérimental 20 % (0,4 % de S)	1,38	10,4
Bitume-caoutchouc expérimental 25 % sans soufre	3,54	26,6
Bitume caoutchouc expérimental 25 % (0,4 % de S)	2,47	18,6

Toutefois, certaines réserves sont de mise quant aux résultats obtenus, puisque ces travaux de RMN ne fournissent aucun renseignement au sujet de la longueur des chaînes de molécules de caoutchouc. Toutefois, la RMN pourrait contribuer à déterminer la longueur des chaînes de polymère en mesurant les temps de relaxation et de diffusion ainsi que les effets multiphotoniques [LACELLE, 2002]. Aussi, plusieurs hypothèses ont été énoncées pour obtenir ces résultats. D'abord, il faut savoir que cette méthode se base sur l'absence de liaison double dans le bitume standard, ce que semble confirmer le spectre du bitume standard (figure 5.29).

L'hypothèse majeure de ces calculs et analyses veut que l'on considère le caoutchouc recyclé comme du SBS, ce qui n'est évidemment pas le cas. Le nombre de protons présents sur les carbones impliqués dans une liaison double peut donc être différent. Le signal 1, représentant des protons de la fonction méthyle ( $\text{CH}_3$ ), peut aussi être légèrement différent si le caoutchouc contient des fonctions méthyles.

De plus, des éléments paramagnétiques tels le fer et le chrome, tous deux présents dans le caoutchouc, peuvent fausser l'intégration des signaux sur les spectres RMN. Toutefois, lorsque ces impuretés sont présentes en deçà de 5 %, les résultats sont considérés comme acceptables.

Malgré ces réserves, le taux de protons provenant des sites insaturés constitue une approximation intéressante pour doser le caoutchouc qui a été dévulcanisé au cours du procédé. Pour faciliter la comparaison entre les bitumes-caoutchouc, un ratio entre le taux de dévulcanisation et le pourcentage de caoutchouc a été calculé. Aussi, il faut se rappeler que l'addition de soufre élimine des liaisons doubles au sein du bitume tout en changeant ses propriétés. Il est donc important de comparer les bitumes-caoutchouc sans soufre entre eux et ceux avec soufre entre eux. Aussi, il est important de rappeler que les bitumes-caoutchouc ayant reçu du R2 ont aussi reçu du soufre.

D'après les ratios qui apparaissent au tableau 5.1, le R2 a fait son œuvre : celle de désagréger le caoutchouc. En effet, les trois bitumes-caoutchouc ayant reçu cet additif présentent des ratios plus élevés que les autres bitumes-caoutchouc qui ont reçu du soufre. Il appert aussi, pour les bitumes-caoutchouc oxydés, que le ratio augmente lorsque le pourcentage de caoutchouc augmente.

Bien entendu, ces valeurs (tableau 5.1) ne constituent pas une donnée permettant de prédire la performance des bitumes sur le terrain. Elles sont plutôt un outil permettant aux chercheurs de Bitumar inc. d'évaluer la capacité du procédé à désagréger le polymère jusqu'à l'échelle moléculaire.

## 6. Conclusion

Le premier constat que ce projet de recherche permet de faire est la désagrégation complète des poudrettes de caoutchouc, et ce jusqu'à l'échelle de micron. Ces poudrettes apparaissent dorénavant comme de minuscules points noirs sur les photographies. Le procédé d'incorporation du caoutchouc dans le bitume est donc très efficace pour augmenter la surface de contact avec le bitume. Cette affirmation est le fruit de multiples observations au microscope optique.

Cependant, des analyses élémentaires de surface n'ont pas permis la détection de ces points noirs dans le bitume, encore moins de déceler un changement de la nature chimique à la surface de ces fragments de pneu. Il n'a donc pas été possible de connaître la nature chimique du caoutchouc au sein du bitume grâce à cette méthode.

Par la suite, la chromatographie d'exclusion (SEC) a permis d'observer un signal distinct sur les chromatogrammes pour le polymère SBS. Par contre, l'analyse des bitumes-caoutchouc n'a laissé entrevoir que de très faibles signaux là où le signal du SBS apparaissait. Une absence de signal à cette position du chromatogramme ne signifiait toutefois pas une absence de caoutchouc à l'échelle moléculaire. Le signal du caoutchouc pouvait être masqué par un autre signal, celui des asphaltènes, par exemple.

Devant l'ambiguïté laissée par les analyses en chromatographie, les échantillons ont été analysés en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ). Certains signaux caractéristiques aux polymères et aux caoutchoucs ont pu être détectés au sein des échantillons. À l'aide de ceux-ci et de certaines hypothèses, un taux de dévulcanisation a été calculés pour les échantillons de bitume-caoutchouc. Il est ressorti de ces calculs que les bitumes-caoutchouc, avec des ajouts de caoutchouc variant de 20 % à 25 %, présentent des taux de dévulcanisation variant de 1,38 % à 5,42 % par rapport à un bitume commercial contenant 6 % de SBS.

## 7. Annexes

### 7.1 La microscopie optique

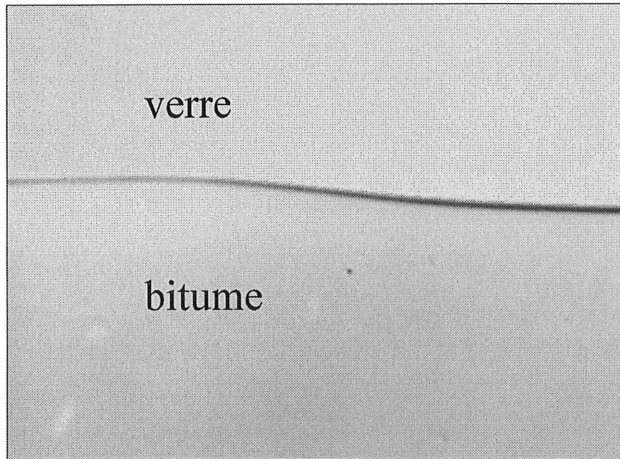


Figure 7.1 : Photographie du bitume oxydé de type saturant agrandie 500 fois

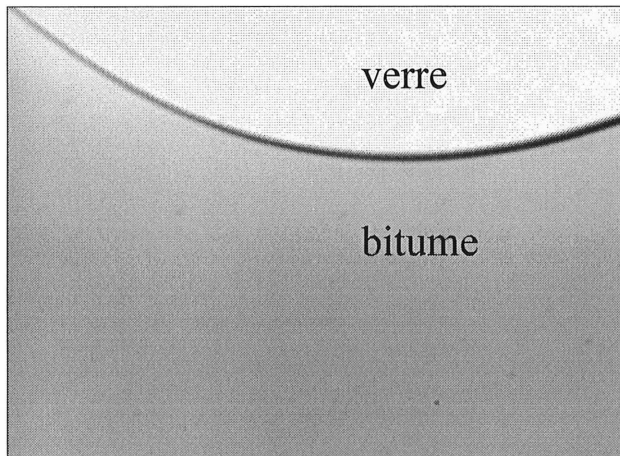


Figure 7.2 : Photographie du bitume oxydé de type III agrandie 500 fois

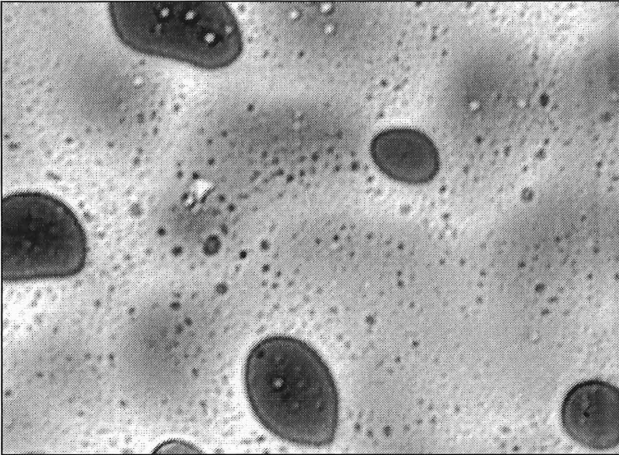


Figure 7.3 : Photographie du bitume polymère sans soufre agrandie 500 fois

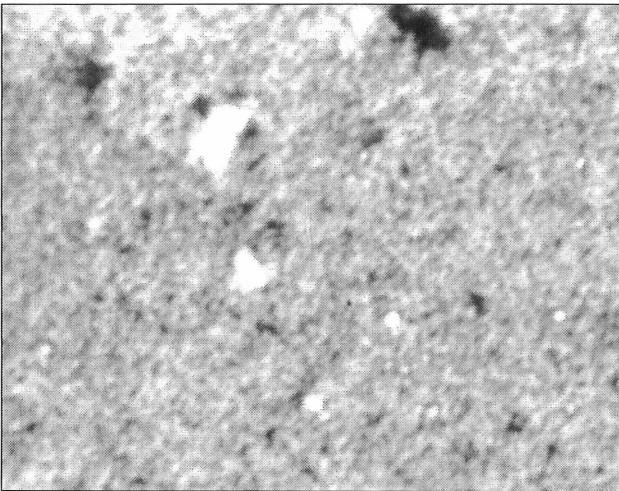


Figure 7.4 : Photographie du bitume-caoutchouc e10 agrandie 500 fois



Figure 7.5 : Photographie du bitume-caoutchouc e15 agrandie 500 fois



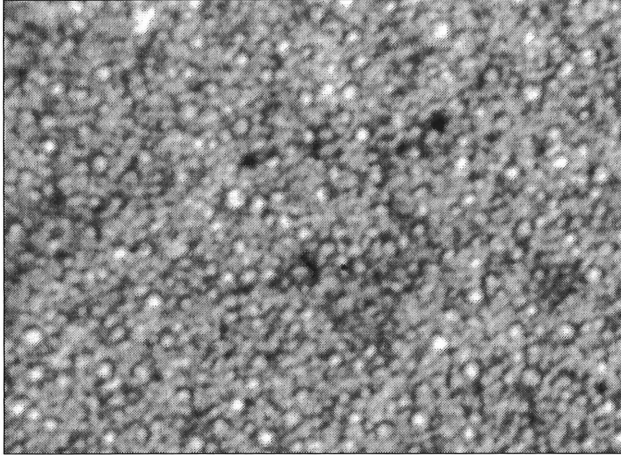


Figure 7.6 : Photographie du bitume-caoutchouc e17 agrandie 500 fois

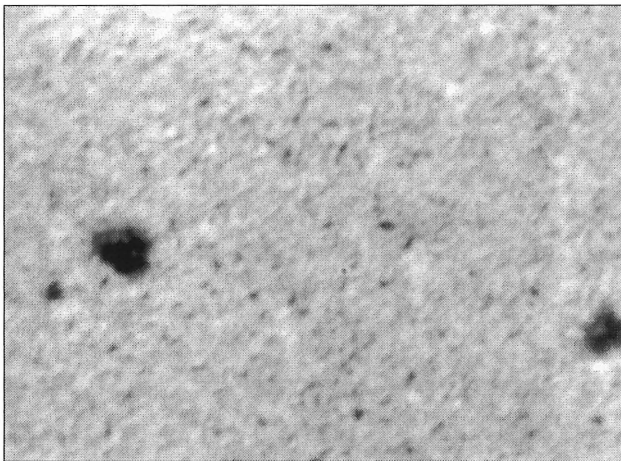


Figure 7.7 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 25 % sans soufre agrandie 500 fois

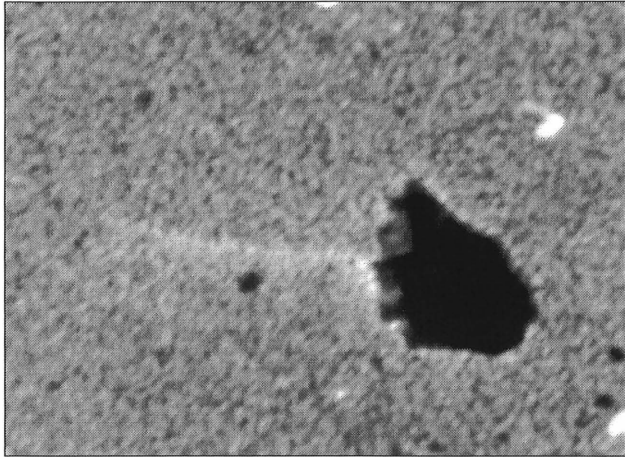


Figure 7.8 : Photographie du bitume-caoutchouc expérimental 25 % avec soufre agrandie 500 fois

## 7.2 La chromatographie d'exclusion

Le détecteur d'indice de réfraction est tombé en panne pour ces analyses. Ce mémoire a été déposé sans attendre sa réparation puisqu'il serait surprenant que les chromatogrammes des bitumes oxydés sans caoutchouc réalisés à l'aide du détecteur d'indice de réfraction amène davantage de faits que ceux apportés par le détecteur d'ultraviolets.

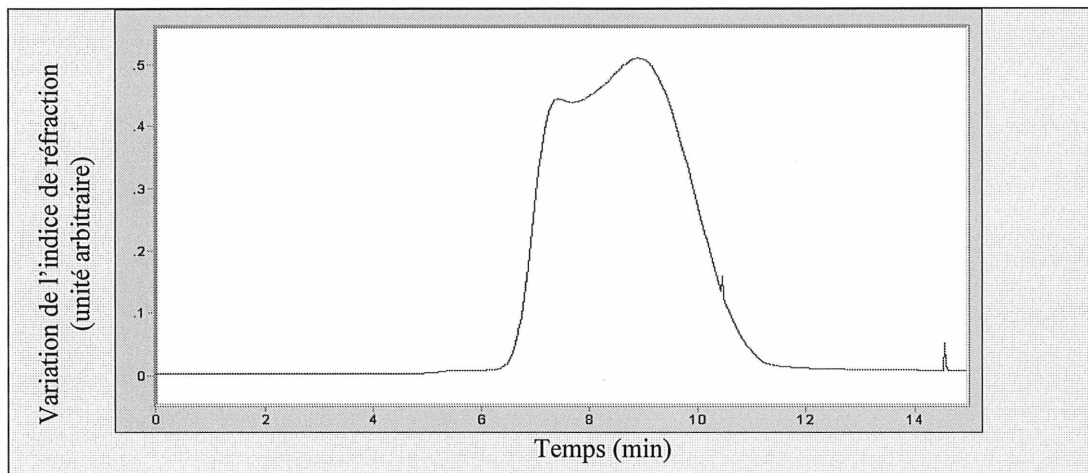


Figure 7.9 : Chromatogramme du bitume oxydé de type saturant réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

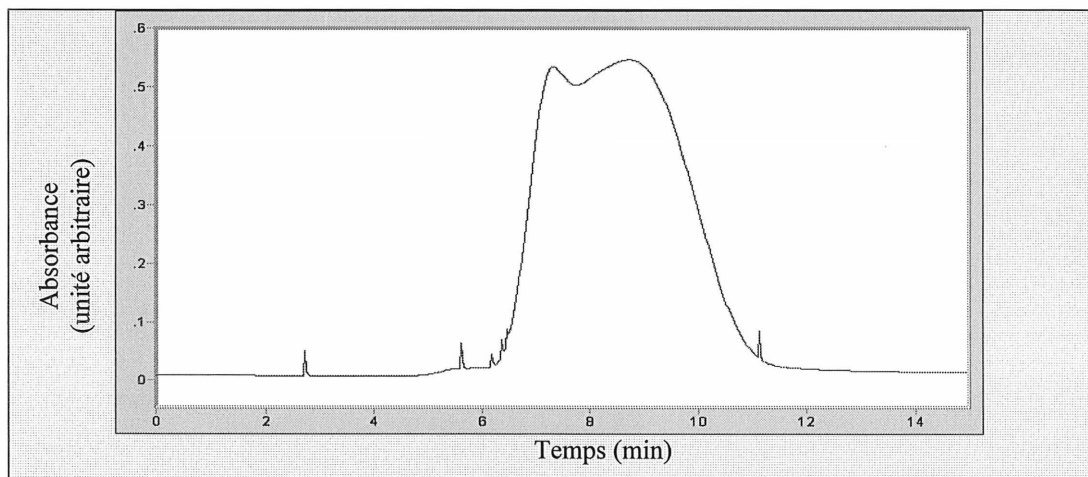


Figure 7.10 : Chromatogramme du bitume oxydé de type III réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

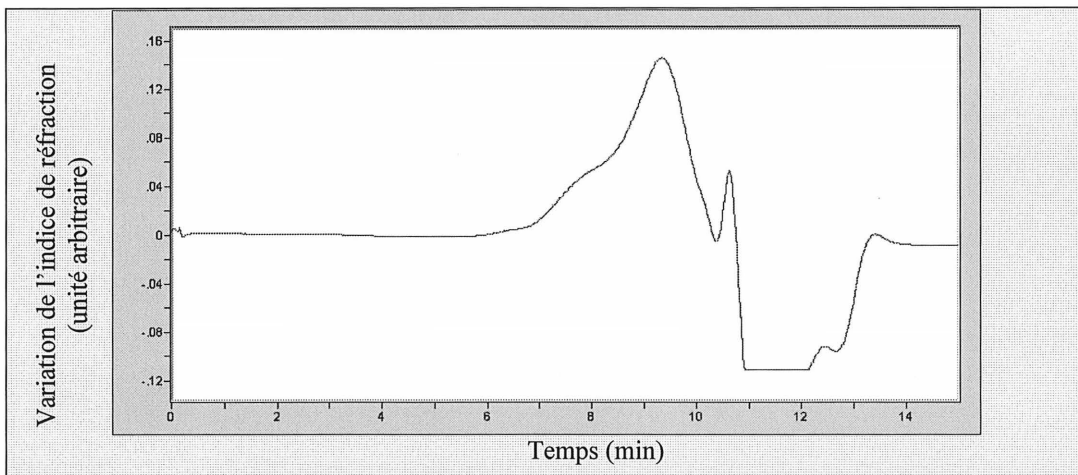


Figure 7.11 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e15 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

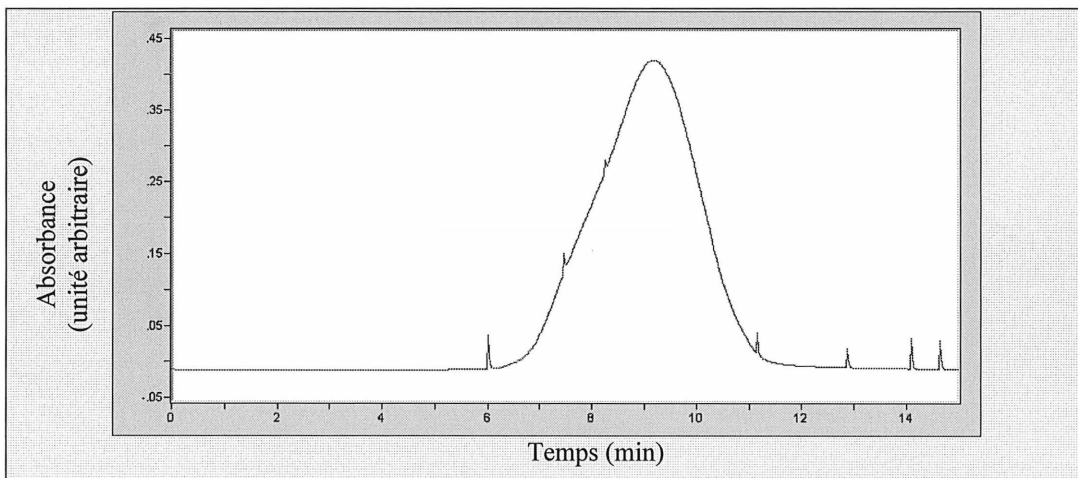


Figure 7.12 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e15 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

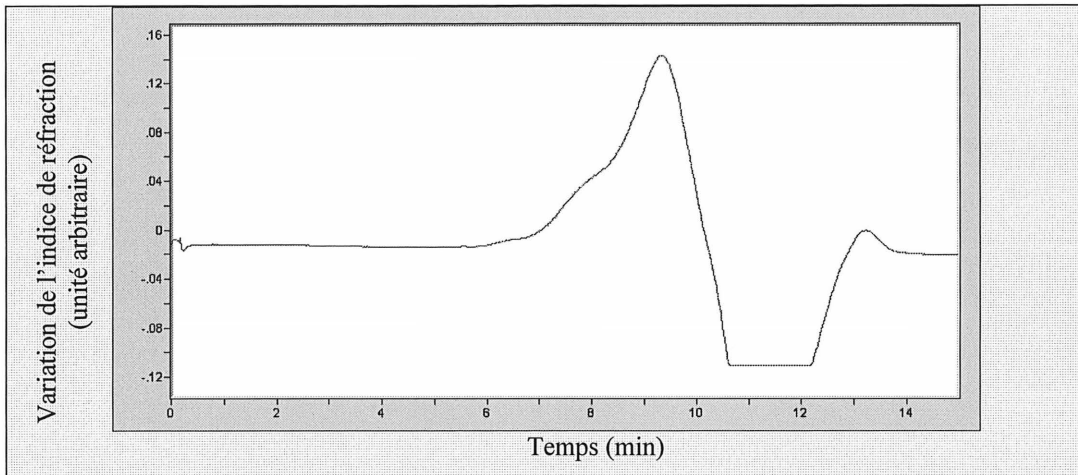


Figure 7.13 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e17 réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

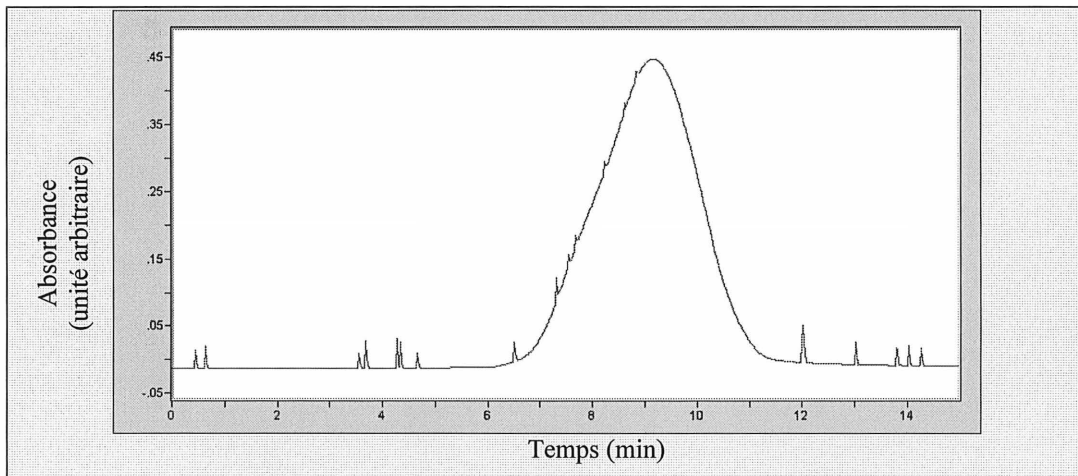


Figure 7.14 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc e17 réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

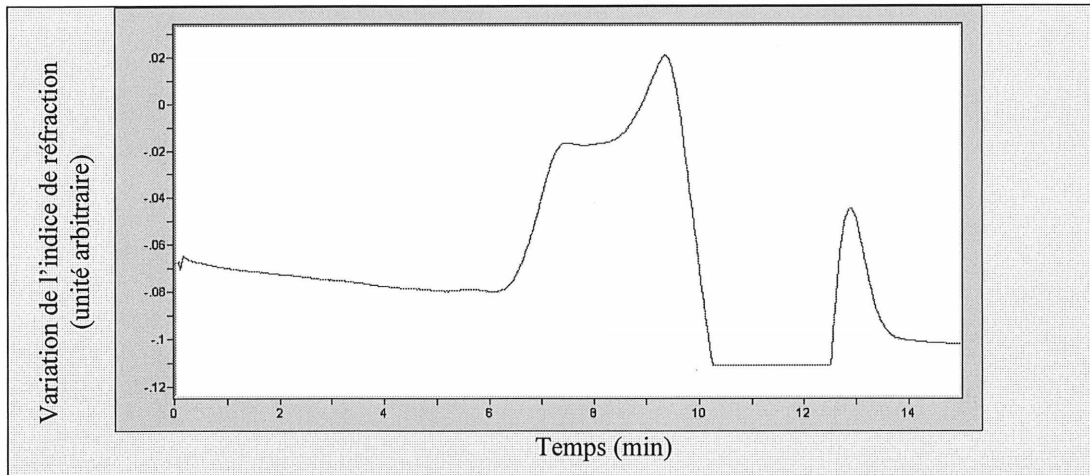


Figure 7.15 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

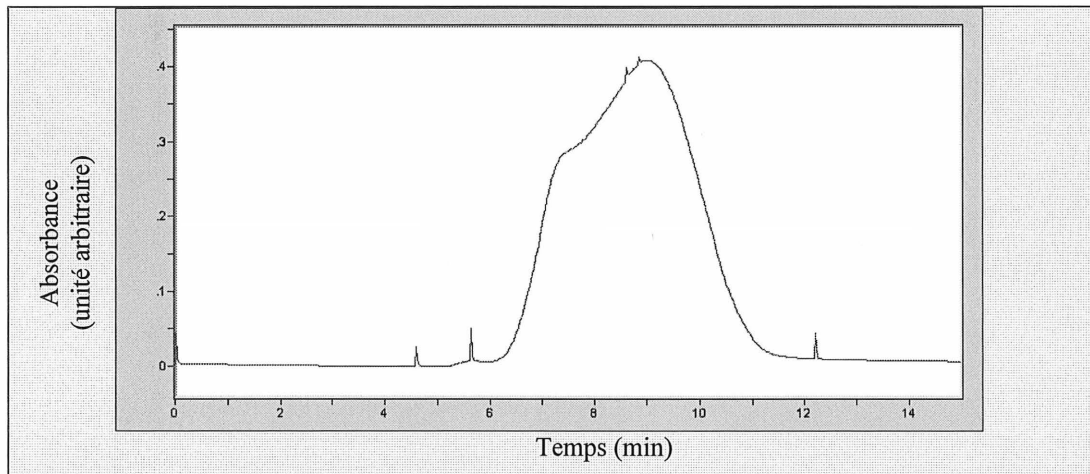


Figure 7.16 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % sans soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

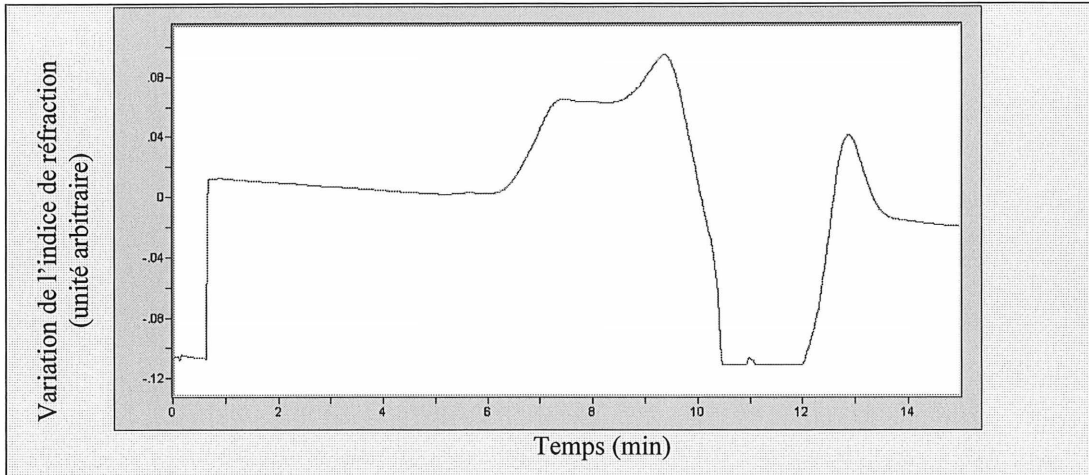


Figure 7.17 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel

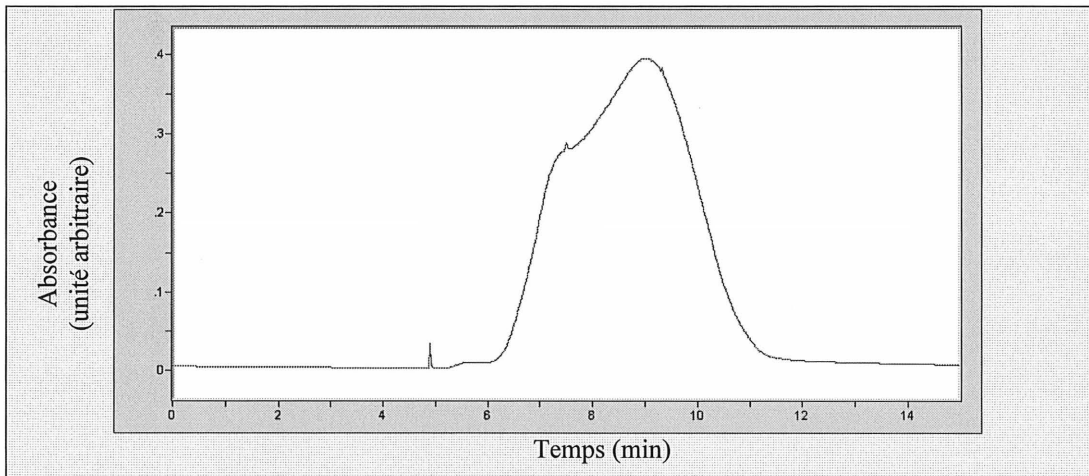


Figure 7.18 : Chromatogramme du bitume-caoutchouc 25 % avec soufre réalisé à l'aide d'un détecteur d'ultraviolets

### 7.3 La résonance magnétique nucléaire

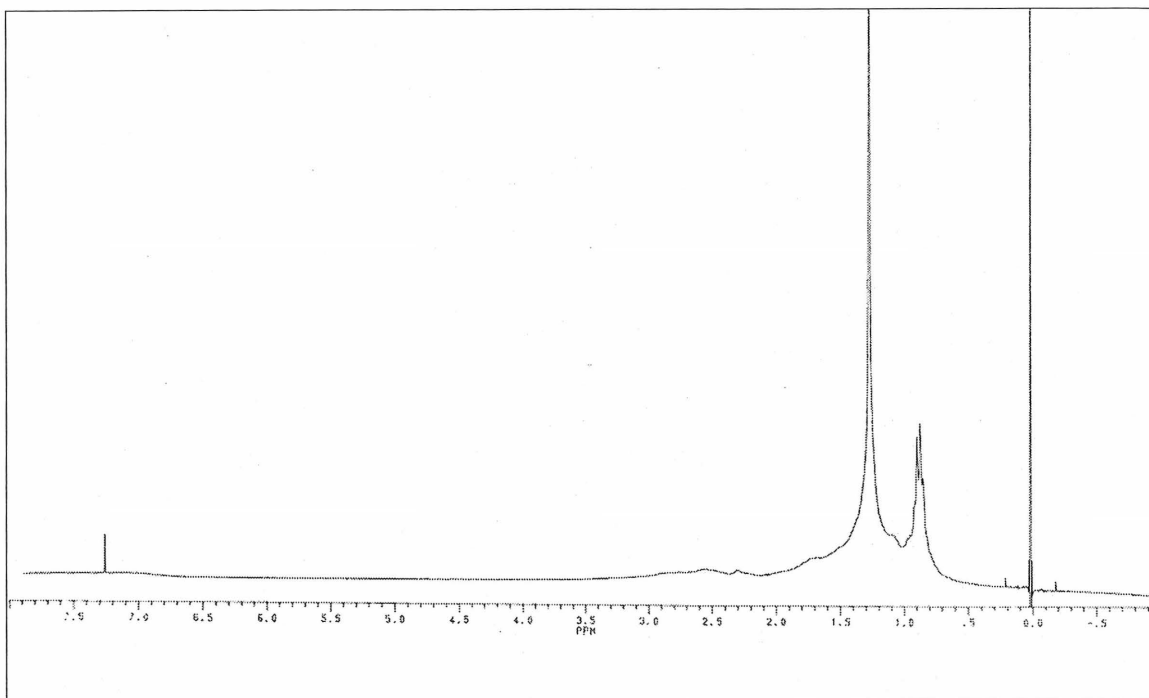


Figure 7.19 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume oxydé de type saturant

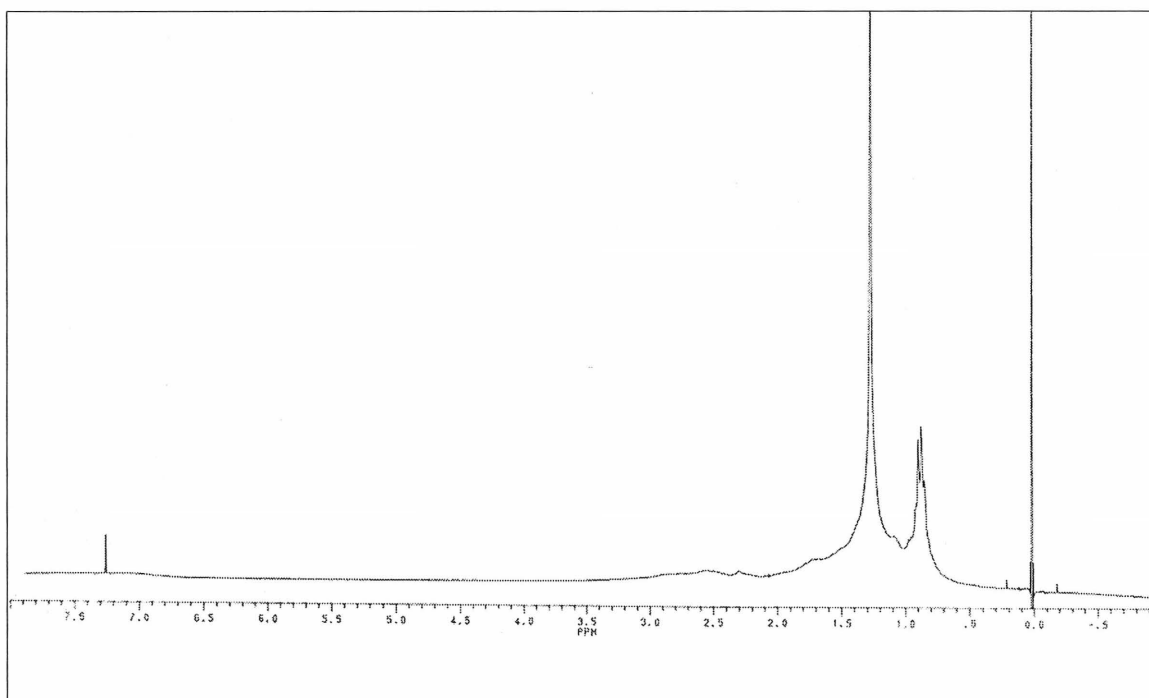


Figure 7.20 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume oxydé de type III



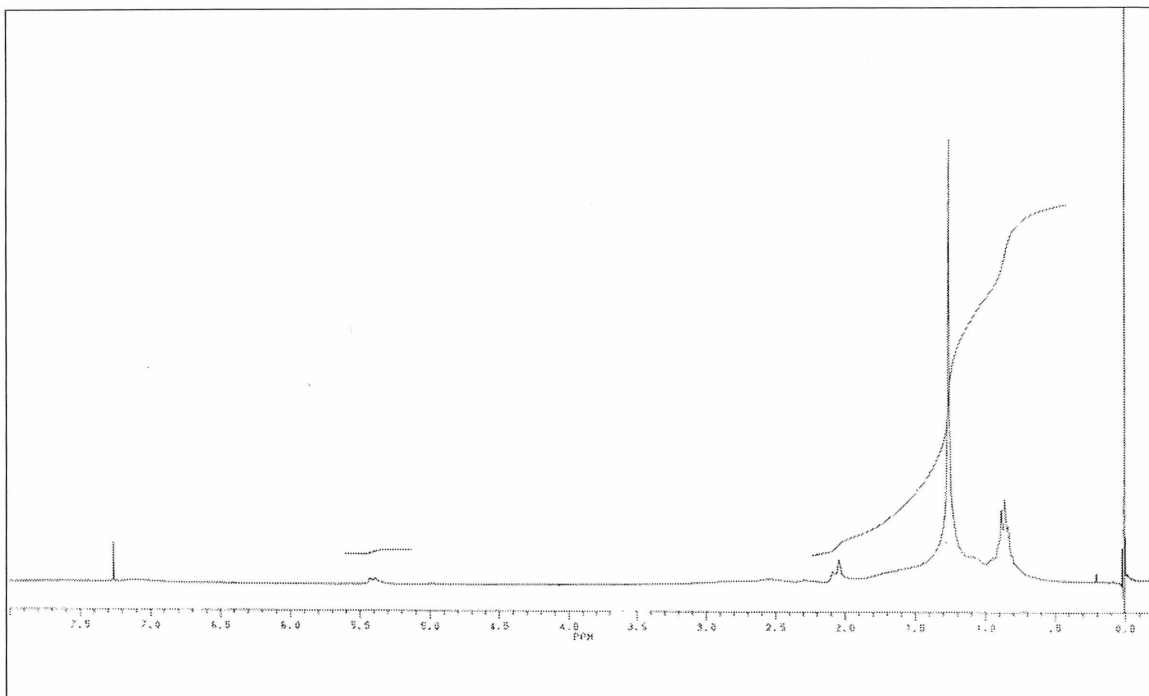


Figure 7.21 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume polymère auquel du soufre a été ajouté

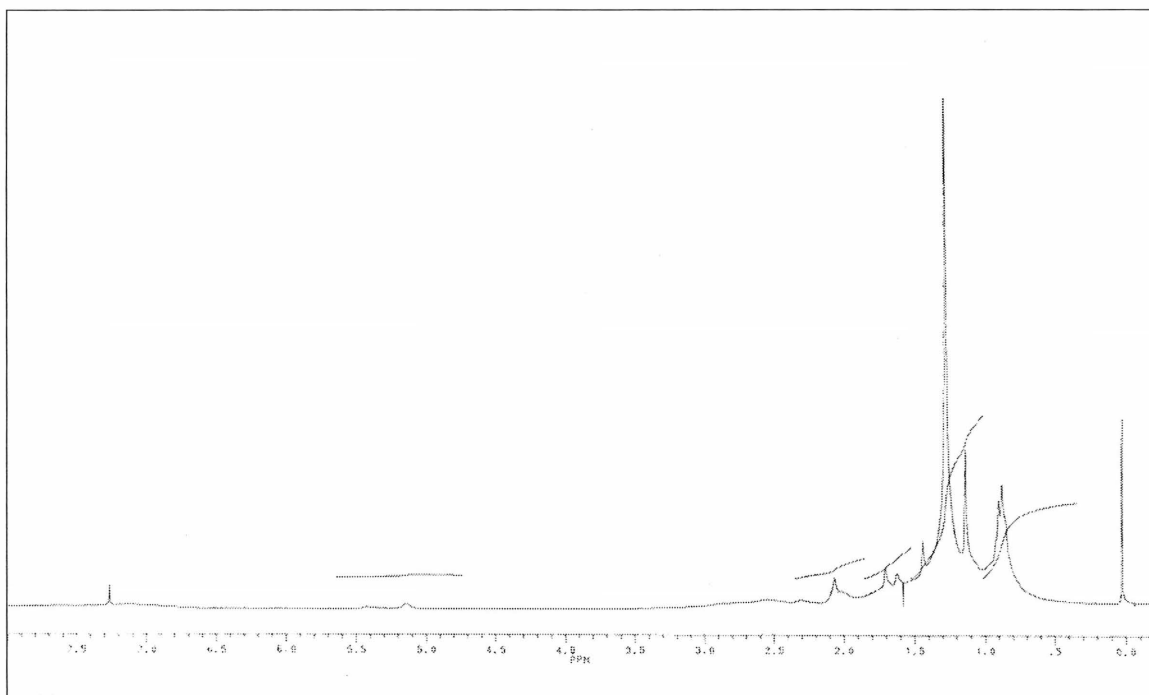


Figure 7.22 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc e15

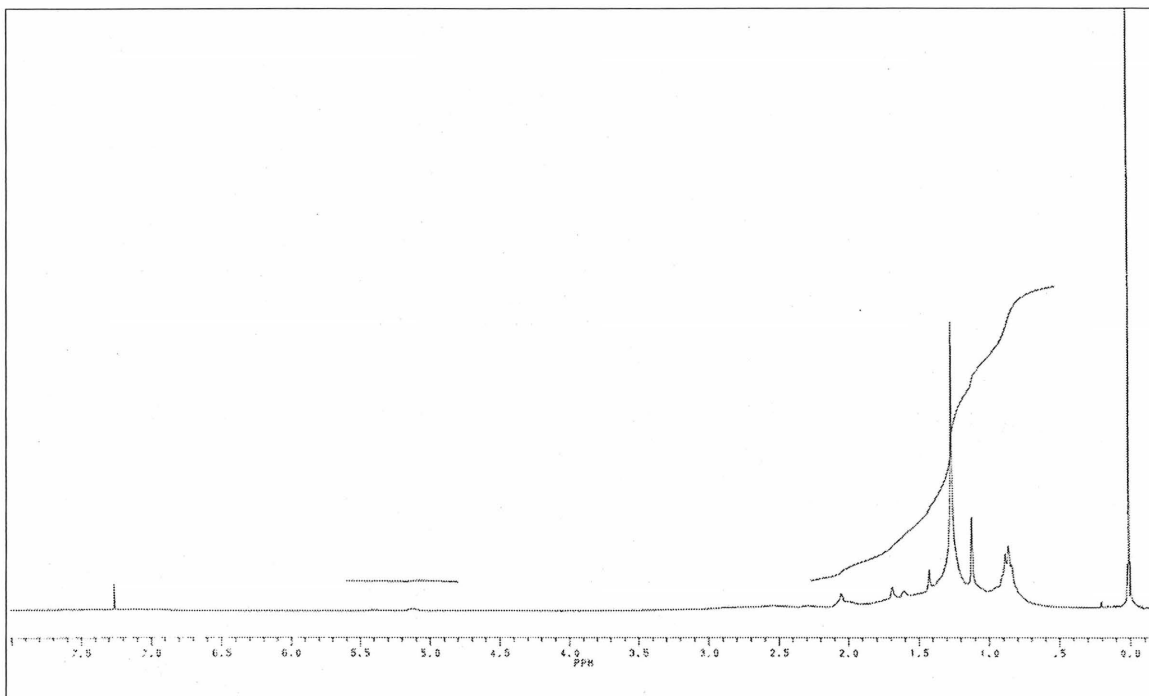


Figure 7.23 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc e17

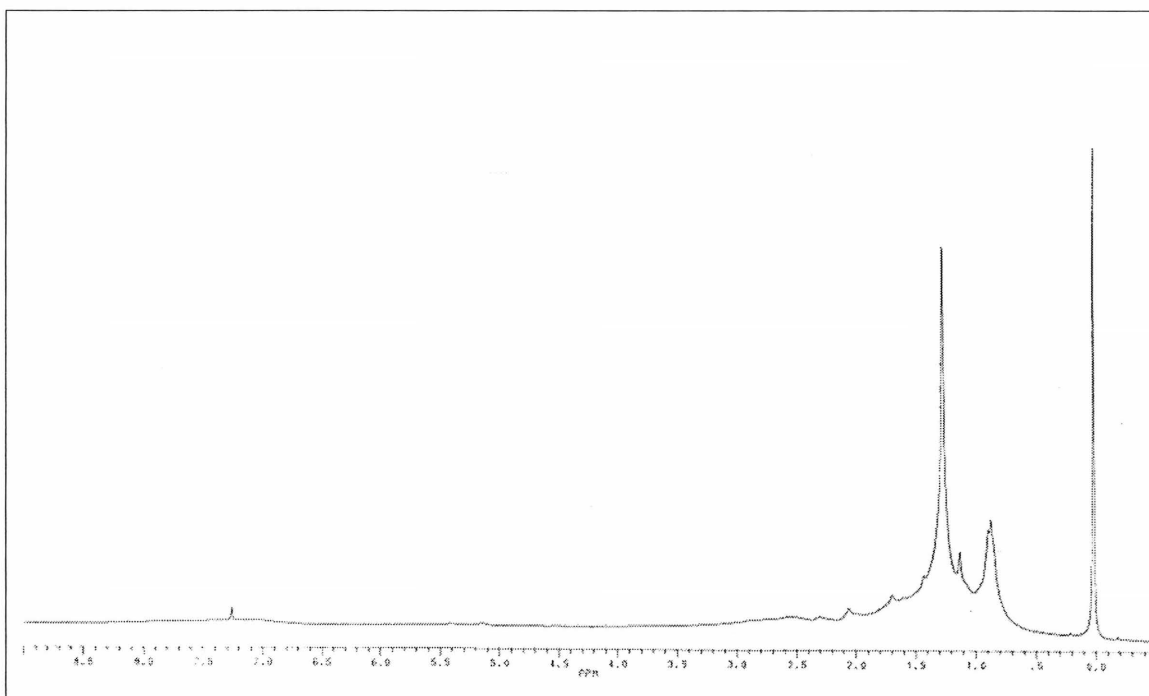


Figure 7.24 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc experimental 20 % sans soufre

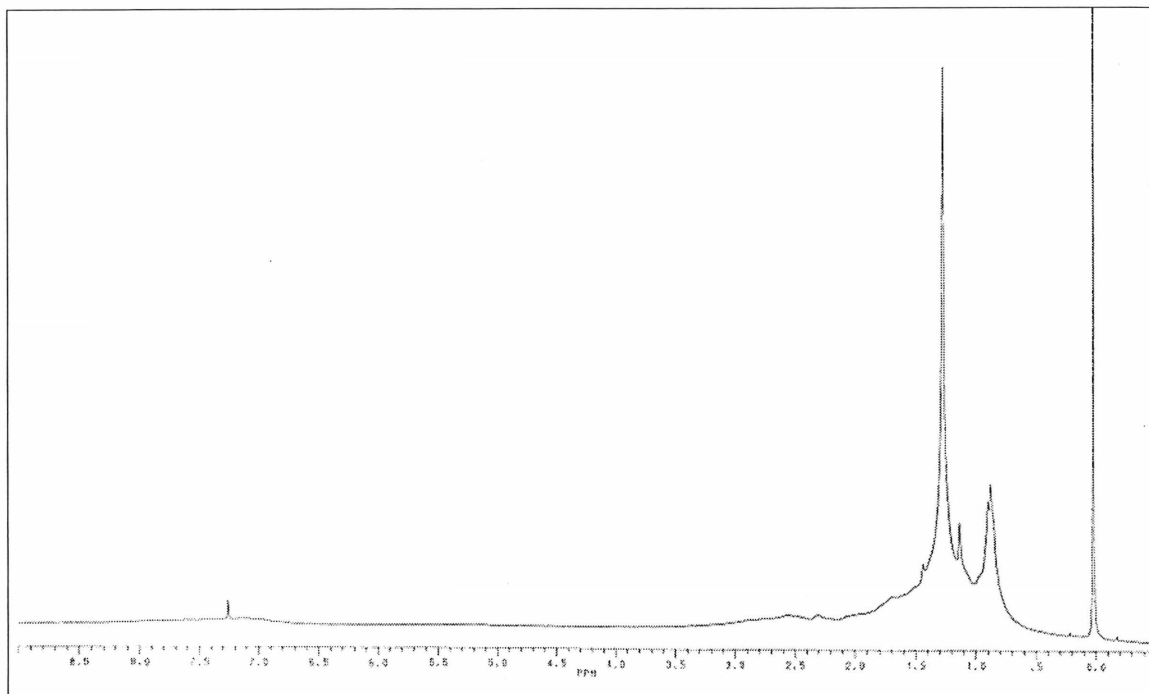


Figure 7.25 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc experimental 20 % (0,4 % de soufre)

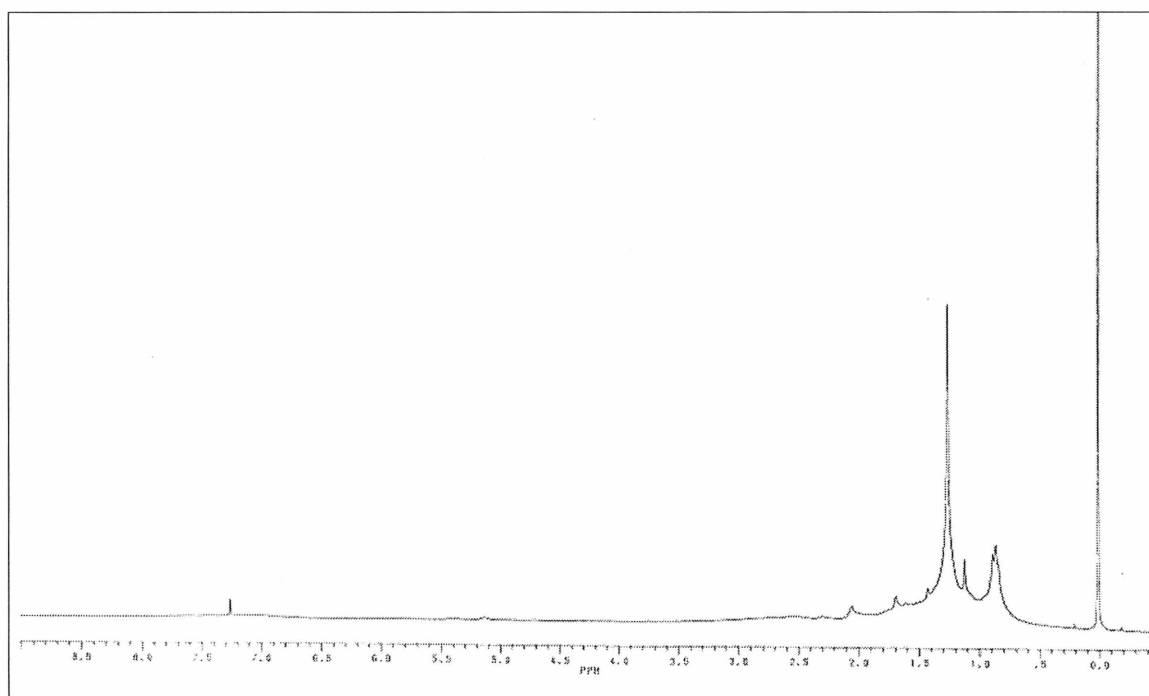


Figure 7.26 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc experimental 25 % sans soufre

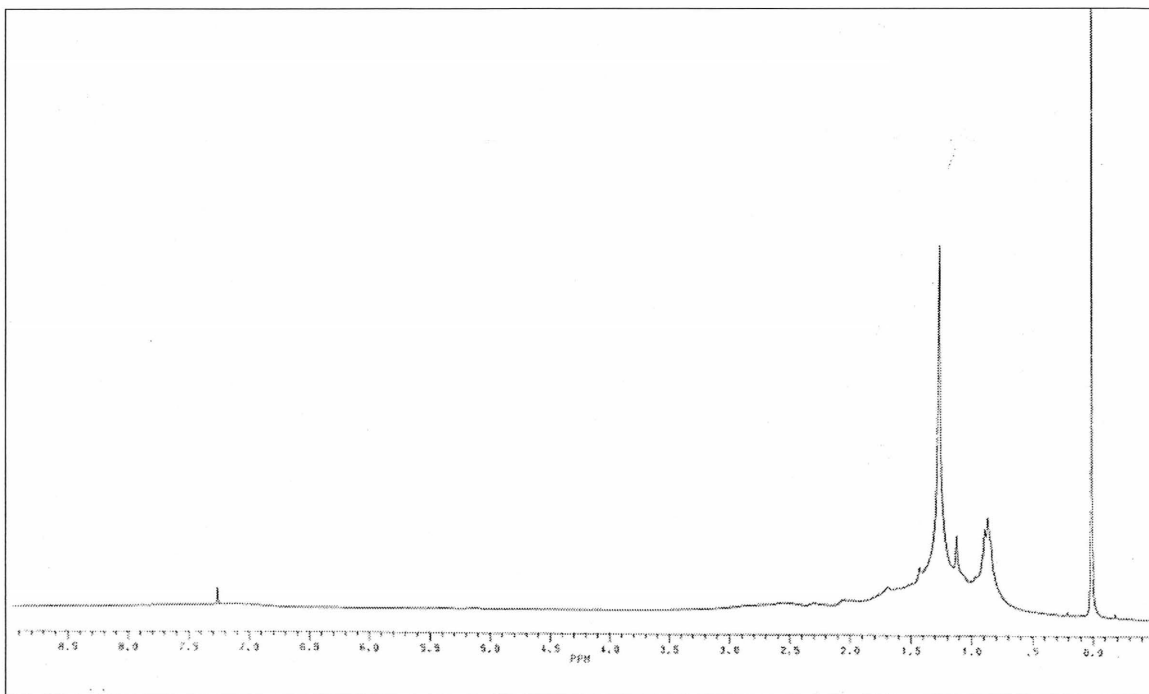


Figure 7.27 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  complet du bitume-caoutchouc expérimental 25 % (0,4 % de soufre)

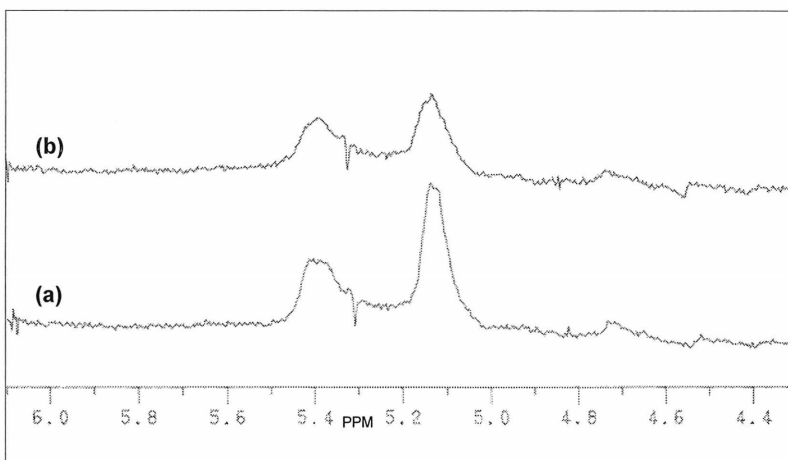


Figure 7.28 : Agrandissement de spectres RMN  $^1\text{H}$  de bitumes filtrés à  $0,45\ \mu\text{m}$  : (a) 25 % de caoutchouc sans soufre et (b) 25 % de caoutchouc avec soufre

## 8. Bibliographie

ASPHALT INSTITUTE (1989) *The Asphalt Handbook*. College Park, The Asphalt Institute, 608 p.

BLANCO, M., MASPOCH, S., VILLARROYA, I., PERALTA, X., GONZALEZ, J.M., TORRES, J. (2001) *Determination of physico-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy*, *Analytica Chimica Acta*, vol. 434, n° 1, p. 133-141

BOULDIN, M.G., COLLINS, J.H., BERKER, A. (1991) *Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends*, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 64, n° 4, p. 577-600

BRÛLÉ, B. (1996) *Polymer-Modified Asphalt Cements Used in the Road Construction Industry: Basic Principles*, *Transportation Research Record*, n° 1535, p. 48-53

CHEBIL, S. (1996) *Étude des liants bitumineux modifiés par le noir de carbone et le charbon de bois pyrolytiques, sous-produits de la décomposition thermique sous vide des pneus et du bois hors d'usage microforme*, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 168 p.

CIESIELSKI, A. (1999) *An introduction to rubber technology*. Shawbury, 1e édition, Rapra Technology, 174 p.

COGNEAU, P. (1997) *Analytical Approach to Bitumen-Polymer Blends*, *Asphalt Science and Technology*, Arthur M. Usmani, New York, Marcel Dekker, p. 505-521

CURTIS, C.W., HANSON, D.I., CHEN, S.T., SHIEH, G.-J., LING, M. (1995) *Quantitative Determination of Polymers in Asphalt Cements and Hot-Mix Asphalt Mixes*, *Transportation Research Record*, n° 1488, p. 52-61

DALY, W.H., QUI, Z., NEGULESCU, I. (1993) *Preparation and Characterization of Asphalt-Modified Polyethylene Blends*, *Transportation Research Record*, n° 1391, p. 56-64

- DIANI, E., DA VIA, M., CAVALIERE, M.G. (1997) *Chemistry and Technology of SBS Modifiers*, Asphalt Science and Technology, Arthur M. Usmani, New York, Marcel Dekker, p. 279-295
- FAWCETT, A.H., MCNALLY, T.M. (2000) *A Dynamic Mechanical and Thermal Study of Various Rubber-Bitumen Blends*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 77, n° 3, p. 586-601
- GAWEL, I., SLUSARSKI, L. (1999) *Use of Recycled Tyre Rubber for Modification of Asphalt*, Progress in Rubber and Plastics Technology, vol. 15, n° 4, p. 235-248
- GOLDSTEIN, J. (1992) *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis : A text for biologists, materials scientists, and geologists*. New York, 2e édition, Plenum Press, 820 p.
- HUANG, J. (1997) *Oxidation of Asphalt Fractions*, Asphalt Science and Technology, Arthur M. Usmani, New York, Marcel Dekker, p. 119-134
- JENNINGS, P.W., DESANDO, M.A., RAUB, M.F., MOATS, R., MENDEZ, T.M., STEWART, F.F., HOBERG, J.O., PRIBANIC, J.A.S., SMITH, J.A. (1992) *NMR spectroscopy in the characterization of eight selected asphalts*, Fuel Science & Technology International, vol. 10, n° 4-6, p. 887-907
- JIMENEZ-MATEOS, J.M., QUINTERO, L.C., RIAL, C. (1996) *Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry*, Fuel, vol. 75, n° 15, p. 1691-1700
- LACELLE, S., (2002) professeur au Département de chimie de l'Université de Sherbrooke, *Entretiens personnels*, Sherbrooke

- LARESGOITI, M.F., DE MARCO, I., TORRES, A., CABALLERO, B., CABRERO, M.A., CHOMON, M.J. (2000) *Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 55, n° 1, p. 43-54
- LÉTOFFÉ, J.M., CHAMPION-LAPALU, L., MARTIN, D., PLANCHE, J.P., GÉRARD, J.F., CLAUDY, P. (2000) *Analyse thermique de bitumes routiers modifiés par des polymères*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 229, p. 13-20
- LEWANDOWSKI, L.H. (1994) *Polymer modification of paving asphalt binders*, Rubber Chemistry & Technology, vol. 67, n° 3, p. 447-480
- LIU, H.S., MEAD, J.L., STACER, R.G. (2000) *Environmental effects of recycled rubber in light-fill applications*, Rubber Chemistry & Technology, vol. 73, n° 3, p. 551-564
- MASCHERPA, A., VECCHI, C. (1996) *Application of instrumental techniques like NMR and GPC in the field of polymer modified bitumens*, Eurasphalt & Eurobitume Congress 1996, Strasbourg
- MÉNARD, H., (2002) professeur au Département de chimie de l'Université de Sherbrooke, *Entretiens personnels*, Sherbrooke
- MIGLIORI, F. (1999) *Essai de fluage par flexion sur éprouvette de bitume à basse température (bending beam rheometer) essais inter-laboratoires*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 220, p. 3-9
- MIKNIS, F.P., MICHON, L.C. (1998) *Some applications of nuclear magnetic resonance imaging to crumb rubber modified asphalts*, Fuel, vol. 77, n° 5, p. 393-397
- MORRISON, G.R., HEDMARK, H., HESP, S.A.M. (1994) *Elastic steric stabilization of polyethylene-asphalt emulsions by using low molecular weight polybutadiene and devulcanized rubber tire*, Colloid & Polymer Science, vol. 272, n° 4, p. 375-384

- MOUILLET, V., KISTER, J., MARTIN, D., PLANCHE, J.-P., SCRAMONCIN, C., SAURY, C. (1999) *Nouvelle approche de caractérisation chimique des liants modifiés par microscopie infrarouge*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 220, p. 13-19
- RUTH, B.E., ROQUE, R. (1995). *Crumb Rubber Modifier (CRM) in Asphalt Pavements*. Transportation Congress, Proceedings, San Diego, CA, ASCE New York, NY.
- SCHALEK, R.L., DRZAL, L.T. (2000) *Characterization of Advanced Materials Using an Environmental SEM*, Journal of Advanced Materials, vol. 32, n° 2, p. 32-38
- SHILLINGER, B., MORIZUR, M.-F., CLAVEL, N. (1993) *Analyse SARA rapide des bitumes par chromatographie liquide haute performance*, Revue générale des routes et des aérodromes, n° 707, p. 29-31
- SHIN, E.B., A SCOTT, E ROZEVELD, S., DRZAL, L. (1996) *Microstructure, Morphology, and Failure Modes of Polymer-Modified Asphalts*, Transportation Research Record, n° 1535, p. 61-73
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. (1991) *Spectrometric identification of organic compounds*. New York, 5e édition, Wiley, 419 p.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. (1998) *Principles of instrumental analysis*. Orlando, 5e édition, Saunders College, 849 p.
- SUSTIC, A. (1997) *Amorphous Polyalphaolefins (APAOs) as Performance Improvers in Asphalt-Containing Materials*, Asphalt Science and Technology, Arthur M. Usmani, New York, Marcel Dekker, p. 259-277
- USMANI, A.M. (1996) *Polymer Modification of Asphalt: Chemistry and Technology*, Polymer News, vol. 21, n° 8, p. 262-267



- VASHISTH, P., LEE, K.W., WRIGHT, R.M. (1998) *Assessment of Water Pollutants from Asphalt Pavement Containing Recycled Rubber in Rhode Island*, Transportation Research Record, n° 1626, p. 95-104
- WEGAN, V., BRÛLÉ, B. (1999) *Comparaison entre la microstructure des bitumes polymères tels quels et dans les enrobés spéciaux*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 219, p. 3-16
- WILSON, A., FUCHS, G., SCRAMONCIN, C., MARTIN, D., PLANCHE, J.P. (2000) *Localization of the Polymer Phase in Bitumen/Polymer Blends by Field Emission Cryo-Scanning Electron Microscopy*, Energy & Fuels, vol. 14, n° 3, p. 575-584
- ZHAI, H., BAHIA, H.U., ERICKSON, S. (2000) *Effect of Film Thickness on Rheological Behavior of Asphalt Binders*, Transportation Research Record, n° 1728, p. 7-14