

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ DE SAAD DAHLAB - BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN

**GENIE DES PROCEDES DES POLYMERES**

ETUDE DE MODIFICATION DU BITUME PAR LE  
MELANGE POLYMERE / TENSIOACTIF  
CATIONIQUE- INFLUENCE SUR L'ADHESIVITE  
BITUME/ AGREGATS

**Présenté par :**

OULMANE            Rania

SAGGAR             Maroua

Encadreur :

Mr. DJALAB Abdelkader

Promotion 2019/2020

## *Dédicaces*

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père pour leur patience, leur amour, leur encouragement et leur soutien morale et affectif

A ma sœur Nechoua, et mon frère Sid Ahmed

A tous mes cousines et mes cousins

A ma famille et mes proches

A mes copines Rabia et Besma et ma Binôme Marwa

A tous mes amis proches

Sans oublier tous mes professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'université.

OULMANE Rania

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents ma mère et mon père*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et*

*Leurs Encouragement.*

*A mes frères et surtout ma sœur Fatima*

*A mes amies et mes camarades et ma Binôme*

*Rania.*

*Saggar maroua*

## *Remerciements*

Tout d'abord, nous remercions ALLAH qui nous a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ainsi Nous adressons nos vifs remerciements à nos parents pour leurs contributions, leurs soutiens et leurs patiences.

Nous tenons à remercier Mr. DJELLAB A, notre encadrant de mémoire de fin d'études, pour ses conseils et son orientation ficelée tout au long de notre recherche

Un grand remerciement pour Madame SAGGAR F, qui nous a beaucoup aidés dans notre travail et qui nous a ouvert la voie pour entrer au laboratoire central de travaux publics (LCTP a Hussein Dey)

Aussi à la directrice de(LCTP) Madame KESTALI

Notre reconnaissance à Monsieur SENHADJI et à l'équipe de laboratoire central des travaux publiques (LCTP) pour leurs acceptations et leurs aides pendant la petite période de formation.

Je remercie également les membres de jury de thèse

Merci à tous et à toutes.

---

## RESUME

Deux objectifs comprenaient notre travail, le premier étant l'influence de la modification d'un bitume Algérien par le polymère styrène-butadiène-styrène (SBS) sur les propriétés physique et mécanique par essais de pénétrabilité, point de ramollissement et le retour élastique et aussi sur le comportement rhéologique tel que la viscosité.

Le deuxième objectif vise à la synthèse de tensioactif cationique de type imidazolinium à partir d'un acide gras et d'étudier leur comportement dans le bitume, nous soulignons plus sur l'adhésivité entre le bitume (pur et modifié par polymère) et les agrégats.

*Mots Clés* : bitume, polymère styrène butadiène styrène (SBS), imidazoline, tensioactif cationique, adhésivité.

## ABSTRACT

Two objectives included our work, the first being the influence of the modification of an Algerian bitumen by the styrene-butadiene-styrene (SBS) polymer on the physical and mechanical properties by penetrability tests, softening point and springback and also on the rheological behavior such as viscosity.

The second objective aims at the synthesis of cationic surfactant of imidazolinium type from a fatty acid and to study their behavior in bitumen, we emphasize more on the adhesiveness between bitumen (pure, and modified by polymer) and aggregates.

*Key words*: bitumen, polymer (SBS), imidazoline, cationic surfactants, the adhesiveness.

## ملخص

يضمن عملنا هدفان، الأول هو تأثير تعديل القار الجزائري بواسطة البوليمر ستايرين بوتادين ستايرين على الخواص الفيزيائية والميكانيكية عن طريق اختبارات القابلية للاختراق ونقطة التليين والارتداد الخلفي أيضًا على السلوك الريولوجي مثلًا للزوجة.

اما الهدف الثاني يهدف إلى تخليق المواد الخافضة للتوتر السطحي الموجبة من نوع إيميدازولينيوم عن طريق الأحماض الدهنية ودراسة سلوكها في القار، نركز أكثر على الالتصاق بين القار (النقي والمعدل بالبوليمر) والركام، بوليمر ستيرين بوتادين ستايرين

خافض للتوتر السطحي الموجب، إيميدازولين الكلمات المفتاحية: القار، بوليمر ستيرين بوتادين ستايرين، قوة التصاق.

---

## **LISTE DES FIGURES**

### **PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Figure I.1. Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole.

Figure I.2: Séparation d'un bitume en asphaltées, résines et huiles.

Figure I-3 : structure « SOL / GEL ».

Figure I-4 : Classe de comportement du bitume.

Figure II.1 : structure du copolymère SBS.

Figure II.2 : modèle du mélange de bitume et de polymères à chaud et à froid.

Figure II.3 : Appareillage de modification.

Figure III.1 : structure de compose amphiphile.

Figure III.2: tensioactif cationique à la surface d'une gouttelette de bitume (émulsion H/E).

Figure III.3 : Réactions à l'interface émulsion-minéral selon la nature du Granulat et la nature de l'émulsifiant.

### **PARTIE 2 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Figure 1 : variation de pénétrabilité en fonction des pourcentages des polymères

Figure 2 : variation de la TBA en fonction des pourcentages des polymères

Figure 3 : variation de retour élastique en fonction des polymères

Figure 4 : Influence de la modification du bitume sur la composante élastique du module complexe du liant

Figure 5 : Influence de la teneur en polymère sur l'angle de phase d'un bitume/SBS

---

Figure 6 : Comparaison des espaces de black du bitume 70/100 et des liants

Figure 7 : Comparaison des isochrones à 7.8HZ des modules du bitume 70/100 et des mélanges

Figure 8 : Comparaison des isochrones à 7.8 HZ de l'angle de déphasage du bitume 70/100 et des liants

Figure 9 : Influence de la granulométrie sur le comportement à l'écoulement des bitumes

Figure 10 : Évolution de la résistance à l'air à 18°C en fonction de la teneur en liant

Figure 11 : Évolution de la résistance à la compression en immersion à 18°C en fonction de la teneur en liant

Figure 12 : Synthèse d'imidazolines grasses

Figure 13 : Quaternisation des imidazolines grasses

Figure 14 : Spectre RMN 1H de la dialkylamido imidazoline à base d'acide stéarique

Figure 15 : Un spectre FT-IR de la dialkyl amido imidazoline à base d'acide stéarique

Figure 16 : Un spectre RMN 1H de la dialkyl amido imidazoline quaternaire à base d'acide stéarique

Figure 17 : Un spectre FT-IR de dialkyl amido imidazoline quaternaire à base d'acide stéarique

Figure 18 : Chimisorption d'un dope aminé sur un matériau siliceux

Figure 19 : Evolution relative de la tension interfaciale de 3 bitumes en fonction du pH de l'eau

---

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **PARTIE2 : Synthèse bibliographique**

Tableau.1 : Préparation des sels d'imidazolinium quaternaires

Tableau.2 : Propriétés tensioactives des sels d'imidazoliniums quaternaires synthétisés

Tableau.3 : Effet de température sur la synthèse des imidazolines

Tableau.4 : Influence des imidazoliniums sur l'adhésivité

Tableau.5 : Caractérisation du bitume modifié

Tableau.6 : Les résultats sur les granulats

---

## SOMMAIRE

INTRODUCION GENERALE.....	1
PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : Généralités sur le bitume	
I.1. Définition des bitumes.....	5
I.2.Origine du bitume.....	5
I.3.Fabrication du bitume.....	5
I.3.1. Composition chimique du bitume.....	7
I.4.La structure colloïdale du bitume .....	9
I.5.Propriétés des bitumes .....	10
I.5.1. Réactivité.....	10
I.5.2. Adhésivité.....	10
I.5.3. Cohésion.....	11
I.5.4. Viscoélasticité.....	11
I.6.Différents types de bitume.....	12
I.6.1.Les bitumes purs.....	12
I.6.2.Les cut-backs.....	12
I.6.3.Les bitumes fluxés.....	12
I.6.4.Les bitumes composés.....	12
I.6.5.Les bitumes modifiés.....	13
I.7.Caractéristique des bitumes.....	13
I.7.1.la pénétrabilité (NF EN 1426).....	13
I.7.2. Point de ramollissement bille et anneau (EN 1427) .....	13
I.7.3.la ductilité (NF T66-007) .....	14
I.8.Conclusion.....	14

---

## Chapitre II : Les polymères

II.1. Introduction .....	16
II.2. Différents types de polymère utilisé pour la modification des bitumes.....	16
II.2.1. Polymère thermodurcissables.....	16
II.2.2. Polymère thermoplastiques.....	16
II.2.3. Les élastomères.....	18
II.3. Les bitume /polymères.....	18
II.3.1. Objectif de la modification .....	18
II.3.2. Structure des bitumes modifiés par polymère.....	18
II.3.3. Compatibilité des mélanges bitume – polymère.....	19
II.3.4. Propriétés du mélange.....	20
II.3.5. Fabrication du mélange bitume – polymère.....	20
II.4. Caractérisation des liants modifiés par polymère.....	21
II.5. Conclusion.....	21
Chapitre III : Les tensioactifs cationiques	
III.1. Définition.....	23
III.2. Propriétés des tensioactifs cationiques.....	23
III.3. Les différents types de tensioactifs cationiques.....	24
III.4.les bitumes-tensioactifs cationiques.....	25
III.4.1. Objectif de la modification.....	26
III.5. Phénomène d’adhésion.....	27
III.5.1. Définition.....	27
III.5.2. Domaine d’application.....	27
III.5.3. Type des granulats utilisés.....	28
III.6. Conclusion.....	29

---

## PARTIE II : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction.....	32
2. Comportement rhéologique de bitume modifié par polymère.....	32
3. Synthèse de tensioactif cationique de type imidazoline.....	42
4. Adhésivité et application.....	48
CONCLUSION GENERALE.....	53

## INTRODUCTION GENERALE

Les bitumes sont utilisés dans plusieurs domaines d'application tels que les travaux public, l'isolation électrique, le moulage etc..., toute fois leur utilisation à grande échelle (il est donc nécessaire de modifier les bitumes) est dans l'enrobage routier. Les enrobages routiers sont des compositions constituées de quelques 95% en masse de granulats dispersés dans une matrice de bitumes 5% ayant un rôle de liant. La performance de tels matériaux composites dépend directement des propriétés du liant hydrocarboné [1].

La modification des bitumes avec des polymères s'avère être une technique prometteuse, cette opération permet d'améliorer les performances des bitumes et de réduire la fréquence de réparation des chaussées qui sont dégradés à cause de la circulation des personnes et des marchandises.

Notre pays importe de grandes quantités et à des coûts élevés des tensioactifs cationiques appelés dopes en industrie routière. Cette substance est utilisée dans la formulation du bitume afin d'améliorer l'adhésion entre l'agrégat et le bitume. Nous avons proposé la synthèse de ces molécules à partir d'une matière première Algérienne en occurrence les acides gras.

Nous nous sommes intéressés à la modification de bitume par polymère styrène butadiène styrène (SBS) et tensioactifs cationiques particulièrement les imidazolines tels qu'ils ont des propriétés complémentaires.

Ce mémoire est scindé en trois parties à s'avoir :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique qui porte sur trois chapitres :

- Généralité sur bitume.
- Les polymères
- Les tensioactifs cationiques

La deuxième partie se résume à des publications avec des résultats rapportés par des chercheurs surs :

- Caractérisation du mélange bitume//polymères.
- La modification rhéologique du bitume.
- La synthèse de tensioactif cationique et leurs caractérisations par les techniques spectroscopiques usuelles.

- Adhésivité et application.

# *Partie bibliographique*

*Chapitre I*  
*Généralités sur le*  
*bitume*

## **Chapitre I : Généralités sur bitume**

### **I.1. Définition des bitumes :**

Les bitumes sont des sous- produits d'hydrocarbures lourds, résidus noirs de pétrole brut obtenus soit par distillation naturelle, soit par distillation en raffinerie. Les bitumes de distillation directe sont utilisés pour la confection d'enrobés à chaud [2].

### **I.2. Origine du bitume :**

En général il existe trois types de liants hydrocarbonés :

Les liants naturels : qui se trouve dans la nature et qui sont utilisés depuis des temps très anciens. C'est une roche asphaltique telle qu'elle se présente dans le gisement et qui, après broyage est dénommée asphalte [3].

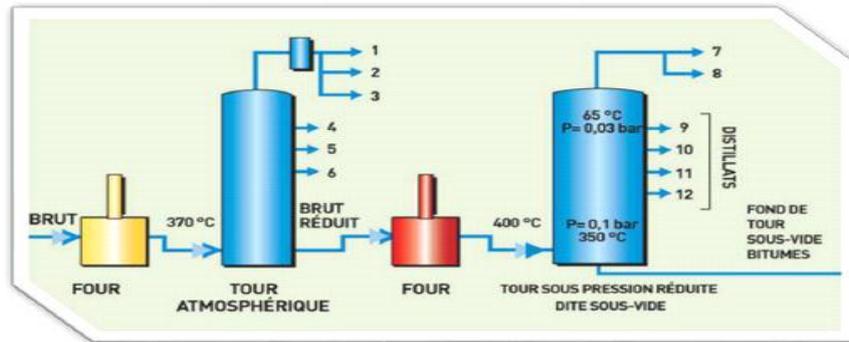
Les bitumes de pétrole : qui sont obtenu par raffinage des pétroles bruts et des résidus pétroliers [3].

Les goudrons : qui proviennent de la pyrogénéation à l'abri de l'air, du lignite et de tourbe.

Mais le bitume utilisé de nos jours pour le revêtement des routes et certains usages industriels sont fabriqué en distillation des pétroles bruts [2].

### **I.3. Fabrication des bitumes :**

Les bitumes routiers sont obtenus à partir du résidu, après distillation atmosphérique, du pétrole brut et par combinaisons diverses de procédés et de produits de base selon les bruts et l'utilisation des produits bitumineux. Le schéma ci-dessous résume la fabrication des différents types de bitumes.



- |                   |                             |                                |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1. Gaz            | 5. Carburateur              | 9. Gasoil sous -vide           |
| 2. Essence légère | 6. Gasoil                   | 10. 1 <sup>er</sup> Sous -vide |
| 3. Essence        | 7. Vers éjecteurs de vapeur | 11. 2 <sup>e</sup> Sous -vide  |
| 4. White-spirit   | 8. Gasoil entrainé          | 12. 3 <sup>e</sup> Sous -vide  |

**Figure I.1.** Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole [3].

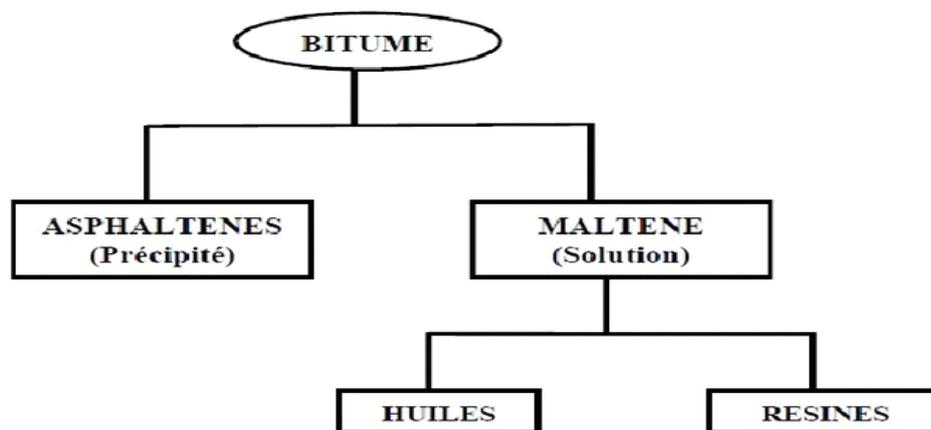
Il existe différents modes de fabrication des bitumes :

- Distillation atmosphérique : Ce mode de raffinage consiste à chauffer en continu par passage dans un four, le brut préalablement décanté et dessalé. Ce brut, porté à une température voisine de 340 °C, est envoyé dans une colonne de fractionnement maintenue à la pression atmosphérique. Le produit récupéré en fond de tour est le brut réduit [4].
- Distillation sous-vide : A ce stade, le brut réduit provenant de la distillation atmosphérique est, après réchauffage aux alentours de 400 °C, envoyé dans une colonne où règne une pression réduite à quelques dizaines d'hecto-pascale. Il est possible, dans ce type d'unité, de fabriquer directement toutes les classes de bitumes du 20/30 au 160/220 [5].
- L'extraction (dés asphaltages) : ce procédé consiste à fabriquer un bitume par solubilité du fond de la distillation sous vide dans un solvant (Le propane et le butane), donc ce procédé est utilisé comme Complément de la distillation, et après extraction du résidu sous vide, on obtient : un bitume et une base pour lubrifiant de haute qualité.
- Le soufflage : cette opération consiste à injecter de l'air dans le résidu de la distillation sous vide des températures comprise entre 250 et 300°C.

Le but de ce procédé est d'obtenir des bitumes plus durs accompagnés d'une diminution de la susceptibilité à la température.

- Le craquage : le craquage est un traitement des fonds de colonne sous vide à des hautes températures comprises entre 450 et 500°C et à des pressions allant de 2 à 25 bar. Dans ces conditions, certaines grosses molécules des fractions lourdes se craquent pour former des molécules plus petites, tandis que les plus stables résistent au traitement. Ces bitumes n'ont pas d'application routière.

### I.3.1. Composition chimique du bitume :



**Figure I.2:** Séparation d'un bitume en asphaltènes, résines et huiles [5].

Les bitumes sont des mélanges complexes de composés hydrocarbonés de structures chimiques et de masses molaires très diverses. Utilisable tel quel, sa viscosité peut être réduite par ajout de fluxant (terme utilisé lors de l'ajout de produits pétrochimiques), de fluidifiants (terme utilisé lors de l'ajout de produits carbochimiques) ou par émulsification dans l'eau. Le bitume ne possède pas de température de fusion. L'état « liquide » et l'état « solide » sont séparés par un domaine de ramollissement pâteux, étalé sur une plage de température d'environ 100°C [5].

D'un point de vue chimique, le bitume est un corps hydrocarboné, composé de 80 à 87 % en masse d'atomes de carbone (en moyenne 83 %), de 8 à 12% d'atomes d'hydrogène [6,7] (en moyenne 10%) et d'hétéroatomes. L'oxygène, l'azote et surtout le soufre

représentent globalement, en moyenne 7 % du bitume. D'autres éléments, tels que le fer, le vanadium, le nickel, l'aluminium et le silicium sont aussi présents dans sa composition, à l'état de traces. Le nombre important de molécules différentes constituant le bitume rend une détermination précise de sa composition chimique

Impossible. En première approximation, le bitume est divisé en 2 familles d'hydrocarbures : les maltènes et les asphaltènes.

- Les maltènes : sont, par définition, solubles dans un hydrocarbure de faible poids moléculaire généralement le n-heptane. Les maltènes peuvent être séparées par la chromatographie liquide en trois principaux sous familles :
  - Les huiles saturées, légèrement colorées, de masse molaire moyenne de 300 à 600 g/mol, sont liquides à température ambiante. Elles sont composées de paraffines, d'isoparaffines, de cycloparaffines et de naphthènes
  - Éventuellement condensés et ne contiennent aucune structure aromatique. D'après Lesueur et Planche [7], ces huiles saturées ont un effet néfaste sur le bitume pour une utilisation en technique routière. En effet, elles induisent des problèmes d'adhésivité liants-granulats ainsi qu'une forte susceptibilité thermique. Leur cristallisation à froid fragilise le matériau [8].
  - Les huiles aromatiques et naphthéno-aromatiques, liquides colorés jaunes ou rouges, ont une masse molaire moyenne de 800 g/mol. 30 % des carbones sont inclus dans des cycles aromatiques. Elles ne contiennent pas de molécules aliphatiques, mais une quantité importante d'hétéroatomes. La plus grande partie des produits sont des hydrocarbures naphthéno-aromatiques. Les huiles saturées, aromatiques et naphthéno-aromatiques représentent 40 à 60 % des constituants du bitume.

Les résines sont des solides noirs, de masse molaire comprise entre 1000 et 2000 g/mol. Elles sont composées de plusieurs cycles aromatiques condensés et contiennent des composés polaires notamment des acides carboxyliques à caractère tensioactif. Le nombre de noyaux aromatiques par molécule est plus élevé que dans les huiles aromatiques. Les composés à hétérocycles soufrés ou oxygénés sont prépondérants. Les qualités

d'adhésivité du bitume sur la Matière minérale sont dues en partie aux éléments polaires des résines [9].

- Les asphaltènes : fraction insoluble, produit solide noir apportant au bitume sa cohésion et sa dureté, constituant entre 5 et 20% du bitume et leur masse moléculaire est estimée entre 800 et 4000 g/mol.

#### **I.4. La Structure colloïdale du bitume :**

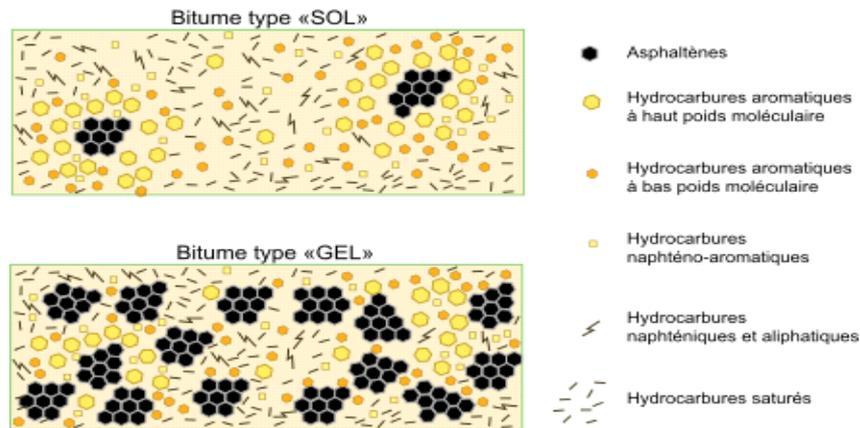
Selon la composition chimique et les concentrations respectives des constituants du bitume, son équilibre colloïdal va être plus ou moins déplacé et donc va conférer au bitume des comportements rhéologiques différents selon la température [10].

On peut classer la structure colloïdale des bitumes selon sa composition générique :

- Structure I "GEL" : caractérisée par l'agglomération de micelles d'asphaltènes formant ainsi un réseau continu dans un milieu dispersant faiblement structuré par les résines. Les bitumes à structure "GEL" sont

Riches en asphaltènes et ont une phase maltène pauvre en hydrocarbures aromatiques. Ils ont un comportement élastique.

- Structure II "SOL" : caractérisée par la poétisation totale des micelles d'asphaltènes, par les résines. On obtient ainsi une solution diluée et bien stabilisée d'asphaltènes dans un milieu dispersant fortement structuré par les résines. Ceci se rencontre dans les bitumes à phase maltène riche en aromatiques. Ces bitumes ont un comportement visqueux (newtonien).
- Structure III "SOL-GEL" : caractérisée par des agrégats de micelles d'asphaltènes baignant dans un milieu dispersant structuré par les résines et intermédiaire entre I et II. Les majorités des bitumes routiers ont cette structure. Ils ont un comportement viscoélastique



**Figure I-3 : Structure « SOL » « GEL »**

## **I.5. Propriétés des bitumes :**

Le bitume a été choisi comme matériau principal dans l'élaboration des routes pour sa souplesse d'emploi, ses propriétés d'adhésivité, de plasticité, d'élasticité, d'insolubilité dans l'eau et d'inertie à de nombreux agents chimiques [11].

### **I.5.1. Réactivité :**

En général, le bitume est inerte chimiquement vis-à-vis de la plupart des composés hydrocarbonés, mais, les composés aromatiques peuvent réagir notamment avec l'oxygène. Les bitumes soufflés ou oxydés sont d'ailleurs préparés grâce à ce type de réaction. Outre ces réactions d'oxydation, des réactions de condensation peuvent avoir lieu à des températures supérieures à 160°C en présence de H<sub>2</sub>S.

### **I.5.2. Adhésivité :**

Le bitume se comporte comme une colle de très bonne qualité qui assure une liaison entre les granulats. Il adhère sur la plupart des roches. Cette adhésivité se manifeste d'une manière active par le collage solide des granulats secs et propres entre eux et d'une manière passive en permettant une résistance aux phénomènes de dés enrobage dus à l'eau et aux attaques chimiques. Seuls les produits chimiques dérivés du pétrole, tel que le kérosène et le gazole, peuvent endommager l'enrobé.

### I.5.3. Cohésion :

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

### I.5.4. Viscoélasticité :

Le bitume n'est ni un fluide newtonien, ni un solide élastique, il a un comportement intermédiaire suivant la température, et la charge appliquée. La viscoélasticité confère des propriétés mécaniques de souplesse et de fermeté au bitume. Mais ce caractère est largement dépendant de la température et de l'origine du bitume. En première approximation, le bitume peut être considéré comme un solide ou un liquide visqueux à haute température ( $> 80^{\circ}\text{C}$ ), un liquide ou un solide viscoélastique de  $0^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$ , et un solide élastique fragile à basse température  $< 0^{\circ}\text{C}$ . Le comportement du bitume suivant la température a été résumé par Olard et coll. [11].

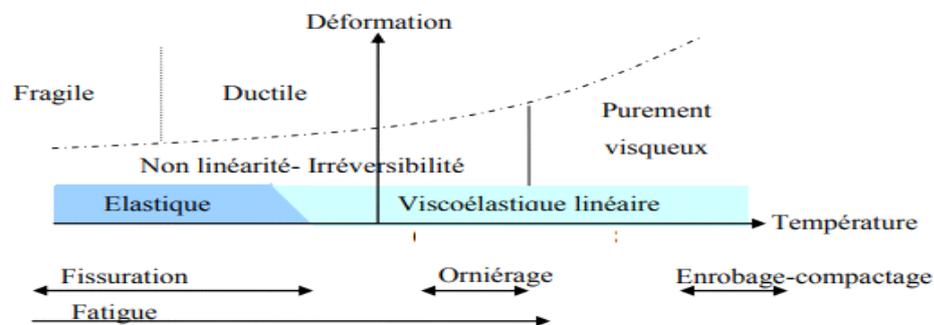


Figure I-4 : Classe de comportement du bitume.

Ainsi, à basse température, pour des temps de charge très courts, le bitume se comporte comme un fluide élastique, la déformation est proportionnelle à la charge appliquée et le fluide retrouve sa position initiale si la charge est annulée rapidement. A  $-20^{\circ}\text{C}$ , le module de cisaillement  $G$  tend vers une valeur fixe de 1 GPa indépendamment des conditions de mesure. Il se trouve en fait dans le domaine vitreux des maltènes [6], le liant est alors très fragile. Pour des températures supérieures à  $60^{\circ}\text{C}$  et une contrainte appliquée lentement, le Bitume se comporte comme un fluide newtonien de viscosité  $\sigma$ , la déformation est continue. Pour des températures intermédiaires, le bitume a un comportement

viscoélastique. La viscoélasticité du bitume peut être mise en évidence en soumettant un échantillon de bitume à une sollicitation périodique et en analysant sa réponse

### **I.6. Différents types de bitume :**

Le bitume utilisé dans les enrobés confère des propriétés viscoélastiques aux revêtements de chaussées. Un bitume ayant les caractéristiques appropriées assure des performances élevées sur le plan de la résistance à l'orniérage, à la fissuration thermique, à la fissuration de fatigue et l'arrachement ; ses caractéristiques contribuent à la réalisation de revêtements sécuritaires, durables et économiques [12].

On rencontre les types suivants de liants à base de bitume :

#### **I.6.1. Les bitumes purs :**

Ils sont obtenus par raffinage de bruts pétroliers et ne comportent aucun ajout. D'après leur mode de fabrication, on peut obtenir des bitumes dont la consistance est variable. Les conditions climatiques et le type de projet déterminent le choix du type approprié. On distingue ainsi cinq principaux types de bitume allant du plus dur aux plus mous identifiés par les classes : 20/30 ; 35/50 ; 50/70 ; 70/100 et 180/220 [12].

#### **I.6.2. Les cut-backs :**

Ce sont des bitumes fluidifiés obtenus par un mélange de bitume pur soit avec des fractions légères de distillation du pétrole telles que le kérosène, soit avec des huiles légères provenant de la distillation de la houille afin de réduire leur viscosité. On utilise les cut-backs pour des enrobés pour couches de scellement et couches d'accrochage. [12]

#### **I.6.3. Les bitume fluxés :**

Ce sont des bitumes purs dont on a diminué la consistance par incorporation de produits provenant de la distillation du pétrole pour au moins cinquante pour cent des ajouts, et de la distillation de goudron de houille [12].

#### **I.6.4. Le bitume composé :**

Mélanges comportant au moins cinquante pour cent de bitume pur. On utilise comme additifs du brai de houille ou du goudron de houille [12].

### **I.6.5. Les bitumes modifiés :**

Ce sont des bitumes composés avec ajout de substances ;le plus souvent macromoléculaires autres que les fines minérales ou additifs d'adhésivité.

### **I.7. Caractéristiques des bitumes :**

Les bitumes sont caractérisés par un certain nombre d'essais normalisés dont les plus importants sont : la densité, la pénétrabilité, et le point de ramollissement.

#### **I.7.1. La pénétrabilité (NF EN 1426) :**

Cet essai détermine l'enfoncement d'une aiguille normalisée de 1 mm de diamètre sur un échantillon de bitume maintenu à 25°C sous une charge de 100 g appliquée pendant 5 secondes. Cet essai est exprimé en dixièmes de millimètre.

A cet effet, nous dirons que plus le bitume est dur et plus la valeur de sa pénétrabilité est faible.

#### **I.7.2. Point de ramollissement bille et anneau (EN 1427) :**

Cet essai consiste à donner une indication de la température à laquelle le bitume acquiert une plasticité donnée.

Les bitumes ne sont pas des corps purs et n'ont pas de point de fusion franc et leur consistance évolue avec la température. C'est pourquoi, pour chaque classe de bitume, un Intervalle de TBA de 8°C est imposé, c'est le repère de changement de consistance des bitumes dans des conditions parfaitement définies.

Le point de ramollissement bille et anneau (souvent noté TBA) est la température à laquelle la poche de bitume, formée pendant la chute de la bille, touche la plaque de référence [13].

Dans cet essai, plus le point de ramollissement est élevé et plus le bitume est dur.

### **I.7.3. La ductilité (NF T66-007) :**

Cet essai consiste à mesurer l'allongement, à l'instant précis de sa rupture d'une éprouvette de forme déterminée, étirée à une vitesse de 50 mm/min, et à une température de 25°C.

La mesure de la ductilité du liant permet de s'assurer de sa non fragilité de ce dernier.

- elle entre également dans le calcul du pourcentage des vides dans les mélanges bitumineux routiers compactés [14].

### **I.8. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons abordé une étude bibliographique sur :

- Les paramètres internes du bitume (origine, composition, structure ...).
- Les différentes classes des bitumes routiers.
- Les principaux essais permettant la caractérisation des bitumes.

*Chapitre II*  
*Les polymères*

## **Chapitre III : les polymères**

### **II.1. Introduction :**

Devant l'accroissement du trafic et des charges, le bitume pur ne permet plus à l'enrobé d'assurer dans tous les cas une résistance suffisante à l'orniérage pour des températures durablement élevées.

Pour atteindre les performances préconisées des bitumes, diverses méthodes ont été mises au point et différents types d'additifs ont été testés. Parmi les additifs qui ont montré leur apport bénéfique sur le comportement des bitumes, on rencontre les polymères, le noir de carbone, le soufre, les acides [15].

### **II.2. Différents types de polymères utilisés dans la modification des**

#### **bitumes :**

Un polymère est une macromolécule constituée de la répétition d'un grand nombre de petite molécule structurale de faible masse moléculaire appelée monomère ou motif [16,17].

Les polymères peuvent être subdivisés en trois catégories : les thermodurcissables, les thermoplastiques et les latex.

#### **II.2.1. Polymères thermodurcissables :**

Les thermodurcissables sont généralement amorphes et ne ramollissent pas durant le chauffage, ils ne sont pas très utilisés dans le pavage des routes à cause de leurs couts élevés et leurs mises en œuvre.

Toutefois, les propriétés qu'ils confèrent au bitume sont remarquables, les produits les plus connus sont basés sur des résines époxy [18], ils sont utilisés en mélange de deux composant dont l'un contient la résine et l'autre un durcissant qui réagit chimiquement pour former une structure forte mélangées avec du bitume en quantité substantielle.

#### **II.2.2. Polymère thermoplastiques :**

Parmi les thermoplastiques utilisables, on peut distinguer les homopolymères, les copolymères.

- **Les homopolymères**

-les polysulfures : ils possèdent des propriétés d'élasticité caoutchoutique intéressantes, sont insensibles à l'eau, résistent aux huiles et essences, mais ont des propriétés mécaniques moins bonnes que celles du caoutchouc naturel.

-les polypropylènes atactiques : ils sont intéressants parce qu'ils sont disponibles à faible coût en tant que sous-produits des polypropylènes isotactiques mais leurs propriétés mécaniques, leur compatibilité avec les bitumes et leur résistance au froid sont très médiocres.

- **Les copolymères**

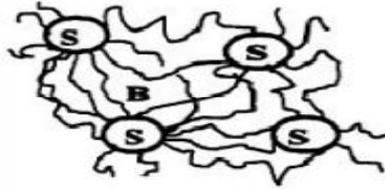
C'est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères formé au moins de deux motifs répétitifs. Comme les copolymères séquencés (ou à bloc) à base de styrène tels que le butadiène styrène (SBS), le styrène isoprène (SIS) et les copolymères polyesters (CPE).

### **Les copolymères SBS :**

Ce sont des caoutchoucs thermoplastiques ayant un caractère SBR (styrène - butadiène rubber en anglais) au détriment du caractère thermoplastique 50 à + 80 °C diène et du styrène [19]. Sont les plus compatibles avec les bitumes et les plus répandus, sa première utilisation a été en France (1972) pour la modification des bitumes [20].

Les bitumes modifiés par addition de SBS ont les propriétés suivantes [21].

- ✓ Diminue la susceptibilité thermique.
- ✓ Augmente la cohésion.
- ✓ Améliore le comportement rhéologique.
- ✓ Les SBS sont incompatibles avec le liant.



**Figure II.1** : Structure du copolymère SBS

### **II.2.3. Les élastomères :**

Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le poly isoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de vitrification est en-dessous de la température ambiante de sorte qu'ils restent souples.

### **II.3. Les bitumes / polymères :**

Un des phénomènes de dégradation de surface des revêtements visible dans des points singuliers du réseau routiers est l'arrachement de granulats à la surface des revêtements après ou plusieurs passages de véhicules lourd

Les liants bitumineux tels que produits dans des raffineries ne possèdent pas les performances requises pour être utilisés dans la construction des routes qui sont plus en plus soumises à de fortes charges des camions, à un trafic intense et à des conditions climatiques très rigoureuse.

Un liant bitumineux modifié est un mélange de bitume et d'un polymère produit en usine, dans lequel le polymère change les propriétés viscoélastiques du bitume, en modifiant sa structure chimique et les propriétés physiques et chimiques.

#### **II.3.1. Objectif de la modification :**

Le bitume pur, lorsque son grade est bien choisi pour le produit bitumineux concerné (enrobé ou enduit) et dans une application donnée répond dans une grande majorité de cas à l'objectif qui est de garantir des propriétés d'adhésion et des propriétés mécaniques satisfaisantes dans les conditions de trafic et de climat auxquelles on a affaire [15].

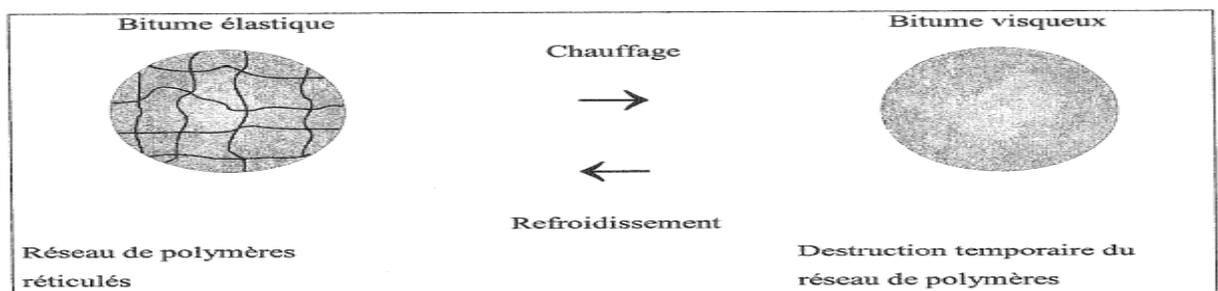
#### **II.3.2. Structure des bitumes modifiés par polymère :**

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

- 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

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 ou 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 [22].



**Figure II.2 :** Modèle du mélange de bitume et de polymères à chaud et à froid

### II.3.3. Compatibilité des mélanges bitume/ polymère :

Les polymères ont différents degrés de compatibilités avec les bitumes, de très compatible à incompatibles. Les mélanges compatibles fusionnent parfaitement et forment une phase Homogène, les mélanges moins compatibles nécessitent un traitement mécanique à haute Température ou encore chimique, et enfin les mélanges incompatibles donnent des phases Séparées sans cohésion ni ductilité. La compatibilité bitume-polymère dépend des facteurs suivants :

- La concentration et la taille des asphaltènes du bitume.
- La concentration et la taille des molécules du polymère.

- La quantité d'huiles aromatiques du bitume.
- La différence des densités et masses moléculaires.

### **II.3.4. Propriétés du mélange :**

En général, la modification des propriétés des bitumes par l'addition de polymère renforce la consistance à chaud et/ou améliore la souplesse à froid, et expliquée par l'absorption d'huiles malténiques ce qui donne le gonflement du polymère occupant un volume 5 à 10 fois supérieure à celui du volume de départ du polymère [23].

Si le polymère n'est pas soluble au sens moléculaire il est au moins gonflable par la fraction huileuse légère du bitume, constitué deux phase [1] :

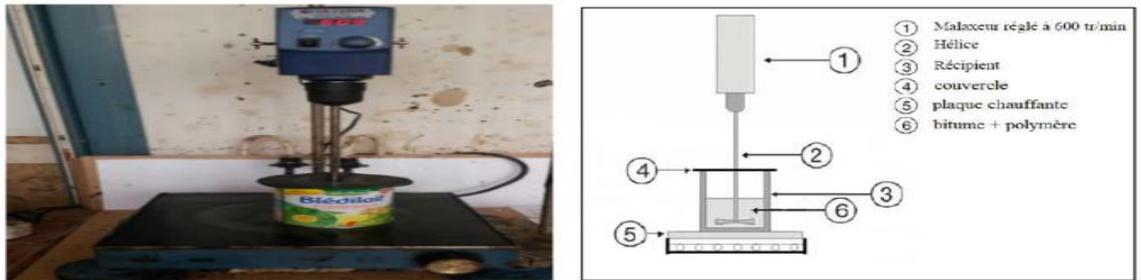
- Une phase de polymère gonflé
- Une phase de bitume regroupe en fait les constituants du liant n'intervenant pas dans la solvation et donc plus riche en résines et en asphaltènes que le bitume de base

Ceci se traduit par une augmentation de la viscosité de la phase bitumineuse. Le liant devient plus élastique et plus résistant à l'écoulement [1].

### **II.3.5. Fabrication du mélange bitume / polymère :**

Différentes procédures ont été développées pour produire les bitume- polymères, les principaux facteurs influençant le taux de dispersion des polymères dans la matrice bitumineuse, la température, et le cisaillement appliqué aux mélanges [24].

- Température de mélange : comprise entre 150°C et 200°C ou plus
- La vitesse de malaxage : 600 tr/min
- La durée optimale de mélange : varie de quelques minutes à quelques heures quand les propriétés désirées du bitume-poly
- 
- 
- mère, telles que le point de ramollissement, la pénétration et la viscosité devient constantes [24].



**FigureII.3 :** Appareillage de modification

#### **II.4. Caractérisation des liants modifiés par polymère :**

La caractérisation des bitumes polymère s’effectue avec les même principaux outils que pour les bitumes purs (spécification des bitumes routiers EN 14023), soit :

- Mesure de la pénétrabilité.
- Détermination du point de ramollissement.
- Essai de la ductilité.

#### **II.5. Conclusion :**

Nous avons donné dans cette étude bibliographique, quelques résultats de la littérature sur le liant modifié par polymère.

Nous nous sommes donc limités dans cette synthèse à des résultats utilisables pour :

- La connaissance du bitume et des agents modifiés.

*Chapitre III*  
*Tensioactif cationique*

## Chapitre III : tensioactif cationique

### III.1. Définition

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés d'origine naturel ou synthétique qui diminues la tension superficielle de l'eau (en solution), ils ont la propriété de s'adsorber à l'interface [25].

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarité différente.

- **Une partie apolaire**, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile) [26].
- **Une partie polaire**, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau) [26].

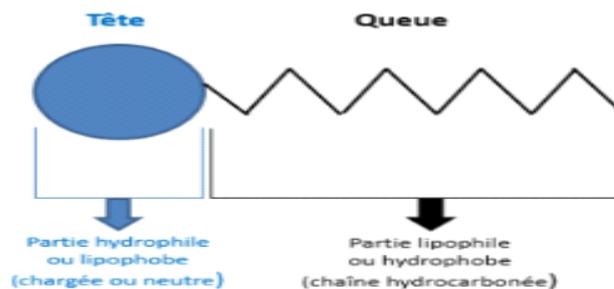


Figure III.1 : Structure de compose amphiphile

### III.2. Propriétés des tensioactifs cationiques :

Ils libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse. Se sont souvent des produits azotés (un atome d'azote chargé positivement) comme des sels d'ammonium quaternaire, ils ont des propriétés bactériostatiques et émulsionnantes [27].

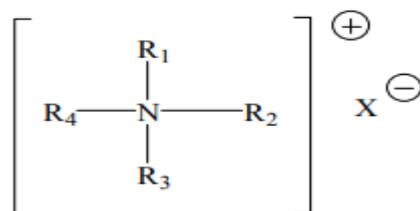
- Leur charge positive permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement comme le sont la plupart substrats
- Naturel à pH neutre. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants pour produits de rinçage du linge, la charge positive leur confère à la surface sur laquelle ils s'adsorbant, de bons dispersants de particule solides. On les utilise comme émulsifiants dispersants de bitume, de peintures, d'encre etc.

- Aussi on les utilise dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants-antiseptiques pour produits domestiques et dans des produits pour rinçage.

### III.3. Les différents types de tensioactifs cationiques

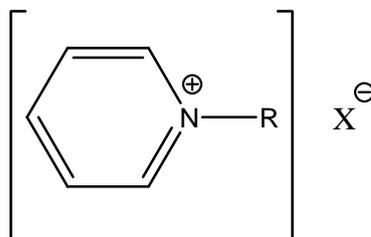
Il existe plusieurs types on site par exemple :

Les sels d'ammoniums quaternaires [25].



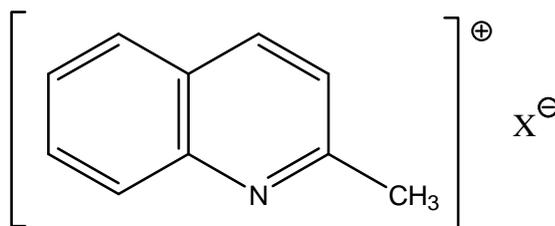
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  : hydrogène, chaîne d'alkyle ou chaîne d'alkyl grasse

Les sels d'alkylspyrindinium :

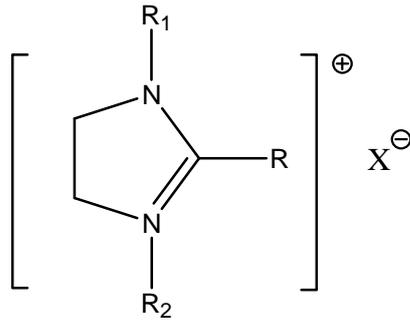


R : chaîne grasse.

Les sels d'alkylquinoïnium :



Les sels d'alkylimidazoliums :

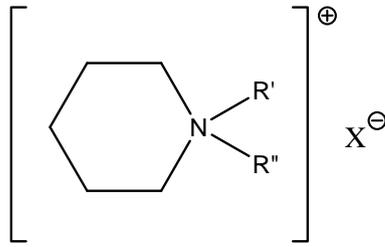


$R_1, R_2$  :  $\text{CH}_3$ , chaîne d'alkyle

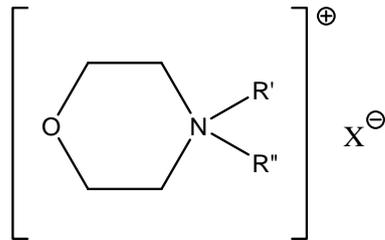
$R$  : Chaîne grasse

$X^\ominus$  : le contre-ion

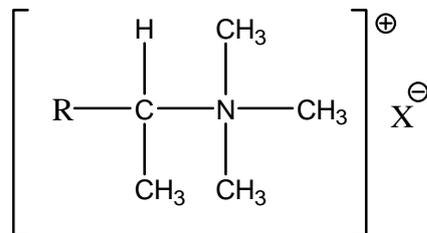
Dérivés des pipéridinuims :



Dérivés du morpholinuim :



Les agents de surface cationique dérivés du pétrole :



Parmi ces surfactants cationiques, le tensioactif qui peut être synthétisé à partir d'acide gras, avec le minimum d'étapes réactionnelles est celui dérivant de l'imidazoline.

### III.4. Les bitumes-tensioactifs cationiques

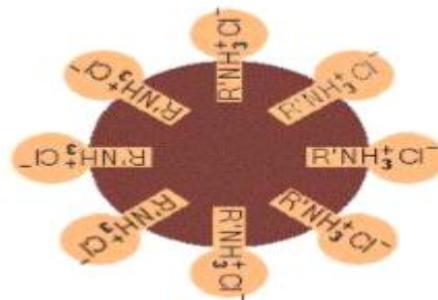
Selon l'application routière, les bitumes utilisés sont purs ou modifiés par exemple en ajoutant un polymère de type styrène-butadiène-styrène (SBS) ou éthylvinyl acétate (EVA) afin d'obtenir un liant très consistant. Il est généralement possible d'introduire dans le bitume un fluidifiant ou un fluxant afin d'abaisser la viscosité et d'améliorer l'adhésion avec le granulat [28].

#### **L'eau :**

L'eau employée dans les émulsions est généralement de l'eau du réseau public. En revanche, il est nécessaire de contrôler la teneur en ions. En effet à forte concentration ceux-ci peuvent favoriser la coalescence des gouttes de bitume. De plus, les ions magnésium et calcium sont susceptibles de réagir avec certains émulsifiants pour former des composés n'ayant plus de Propriétés tensioactives [29] pour éviter ces inconvénients, une limite maximale en concentration de ces ions dans l'eau a été fixée. Elle est de 150 mg/l pour les ions magnésium et de 200 mg/l pour les ions calcium [30].

Les agents chimiques :

Les émulsifiants utilisés dans les émulsions de bitume sont des tensioactifs.



**Figure III.2:** Tensioactif cationique à la surface d'une gouttelette de bitume (émulsion H/E) [28]

Cinq principales propriétés physico-chimiques sont particulièrement observées avec les émulsions de bitume : la viscosité, la stabilité au stockage, la tension interfaciale, la vitesse de rupture et d'adhésivité.

#### **III.4.1. Objectif de la modification :**

L'application de ces composés comme dope d'adhésivité a suscité l'étude de certaines caractéristiques du bitume et de l'agrégat utilisés telles que (la pénétrabilité, la ductilité et le point de ramollissement pour le bitume, l'analyse granulométrique pour le granulat).

Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de ces molécules dans le bitume peuvent change l'équilibre de l'interface entre le bitume, les granulats et l'eau. Ce qui donne : [31]

- Bonne adhésivité aux granulats grâce aux groupes réactifs
- Stabilité thermique à la température d'entreposage du bitume
- Odeur, corrosivité et toxicité minimales
- Cout bas

### **III.5 Phénomène d'adhésion :**

L'adhésion entre le liant et les gravillons garantit la qualité de l'enduit superficiel. Il est important d'obtenir cette liaison dès le début, au moment de l'application, notamment à basse température lorsque les gravillons, humides ou secs et poussiéreux, posent d'importants problèmes d'adhésivité. Connaître l'adhésivité permet de limiter les risques en sélectionnant le type de liant et de granulat, surtout lorsque les travaux ont lieu en début et en fin de saison. [32]

#### **III.5.1 Définition :**

L'adhésion est une interaction chimique entre les groupes fonctionnels de bitume et les granulats, ce phénomène est toujours associé avec l'absorption des fractions des bitumes (composants lourds) [30].L'adhésion est en fait l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui produisent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux dans le but de créer une résistance.

#### **III.5.2. Domaine d'application :**

La présente Norme européenne (EN12272-3)2003 définit une méthode de détermination de l'adhésivité liant-granulats et de l'influence des dopes d'adhésivité ou des dopes d'interface sur les caractéristiques de cette adhésivité. Cette méthode constitue une aide au choix d'une combinaison liant-granulat, en vue de la formulation d'un enduit superficiel. Cette méthode

n'est pas destinée à être utilisée, dans le cadre d'un chantier, comme moyen de contrôle de la qualité [32].

La présente Norme européenne définit les méthodes pour déterminer :

- ✓ L'adhésivité globale du liant à la surface du granulat.
- ✓ L'adhésivité active du liant sur les gravillons.
- ✓ L'amélioration de l'adhésivité globale et de l'adhésivité active par l'ajout d'un dope d'adhésivité soit intégrée dans la masse du liant soit à l'interface liant-gravillons.
- ✓ La température de mouillabilité du granulat par le liant.
- ✓ La variation d'adhésivité en dessous de la température limite de fragilité.

Cette méthode d'essai convient pour :

- Tous les liants hydrocarbonés utilisés pour les enduits superficiels (ex : les bitumes fluxés ou fluidifiés, à base de bitumes purs ou modifiés aux polymères, ou les émulsions de bitumes purs ou modifiés aux polymères).
- Tous les types de granulats utilisés pour les enduits superficiels. Mécanique à la séparation [33].

### **III.5.3. Type de granulat utilisé :**

Le type de granulat influence également l'adhésion en raison des différences d'affinité avec le bitume. Le potentiel de désonrobage est supérieur pour Certains granulats. Le désonrobage est moins commun avec le calcaire et les laitiers de haut fourneau. Les granulats qui ont un contenu élevé en silice (électronégatif) sont généralement plus susceptibles à ceux qui ont un contenu élevé en carbonate (électropositif) l'énergie libre des interactions électrostatiques en présence d'eau et ont constaté l'existence d'une corrélation entre ce terme et le potentiel de Désonrobage, malgré sa faible contribution à l'énergie totale d'adhésion. L'affinité Obitume-granulat est cependant spécifique à chaque combinaison [34].

Matériau	Emulsion cationique	Emulsion anionique
<b>Matériau électro-positif</b> (calcaire, basalte) 	réaction de neutralisation ↓ <b>RUPTURE</b> formation de carbonate d'amine insoluble ↓ <b>ADHESIVITE</b>	attraction ↓ <b>RUPTURE</b> formation de savon de calcium insoluble ↓ <b>ADHESIVITE</b>
<b>Matériau électro-négatif</b> (silex, quartzite, granit) 	attraction ↓ <b>RUPTURE</b> formation de silicate d'amine insoluble ↓ <b>ADHESIVITE</b>	pas de réaction de neutralisation  pas de réaction

**Figure III.3** : Réactions à l'interface émulsion-minéral selon la nature du granulat et la nature de l'émulsifiant [35].

Le schéma présenté en Figure III.3 regroupe tous les mécanismes d'adhésivité pour des roches calcaires et siliceuses. Pour une émulsion anionique, aucune réaction n'est possible pour des matériaux siliceux, d'où l'utilisation quasi exclusive des émulsions cationiques en milieu routier, les granulats siliceux étant privilégiés dans les enrobés routiers du fait de leur résistance à l'usure.

### **III.6. Conclusion**

Ce dernier chapitre nous a permis de mettre en évidence :

- La définition de tensioactif cationique
- Les différents types de tensioactifs
- Le phénomène d'adhésivité.

*Partie 2:*  
*Synthèse*  
*bibliographique*

## **1. Introduction**

La modification du bitume par des polymères (plastomères ou élastomères) améliore certaines propriétés des enrobés notamment :

- Le polymère renforce la consistance à chaud ce qui donne une diminution du fluage.
- Améliore la souplesse à froid et diminue la fragilité aux basses températures.
- Augmentation de la viscosité de la phase bitumineuse à cause de gonflement du polymère par absorption d'huile malténique, le liant devient plus élastique et plus résistant

Aussi l'ajout de polymère améliore également une certaine adhésivité entre le bitume et les agrégats pour diminuer le risque de désonrobage. Pour améliorer encore mieux cette propriété (adhésivité) nous avons pensé synthétiser des tensioactifs cationiques de type imidazolium à partir d'un acide gras et les caractériser par des techniques spectroscopiques usuelles.

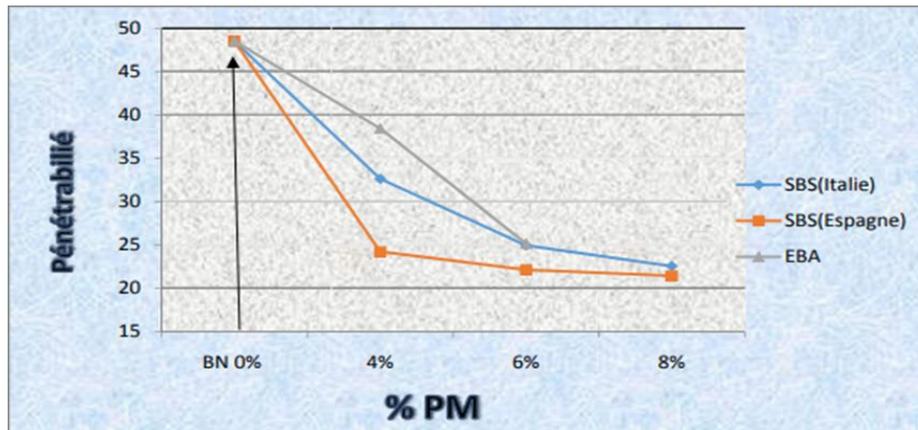
Ensuite, nous incorporons ces molécules particulièrement aux (bitume pur, bitume/polymère), ceci nous amène à faire une étude comparative quant au pourcentage d'adhésion dans le domaine routier entre tous ces matériaux.

## **2. comportement rhéologique de bitume modifié par polymère**

❖ AIS.A et YOUSFI.M en (2017) [36]

- L'objectif est d'étudier les performances physico-mécaniques de bitume modifié par styrène-butadiène-styrène(SBS) en provenance d'Espagne et d'Italie et poly (Ethylène-Co-butadiène-acrylate) (EBA).
- La modification de bitume se fait par l'incorporation de polymère à différents pourcentages (4%, 6%, 8%) et de voir quel est le polymère le plus compatible avec le bitume
- Les essais qui sont adoptés : la pénétrabilité, température de ramollissement, le retour élastique

1) La pénétrabilité :



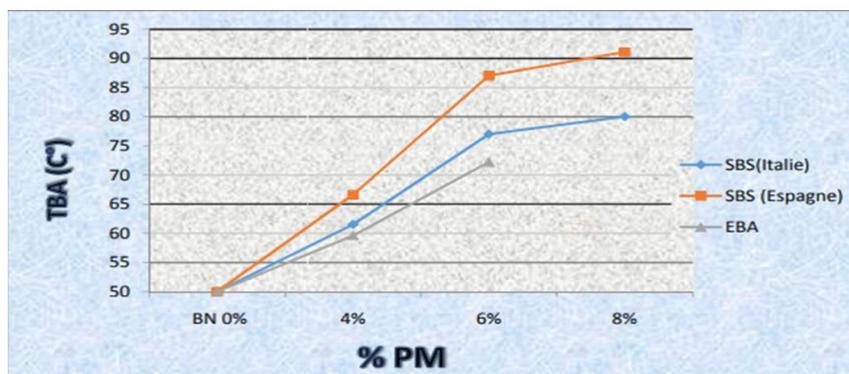
**Figure.1:** variation de pénétrabilité en fonction des pourcentages

De polymères

Les résultats montrent que :

- La pénétrabilité du bitume non modifié a une valeur de 48.5/10mm qui correspond à la classe de bitume 40/50.
- La pénétrabilité du bitume modifié diminuée à différents niveaux selon le type de polymères.
- A 4% avec le SBS (Espagne), la pénétrabilité a baissé jusqu'à 24.2/10mm par rapport aux autres polymères.
- A 6% la pénétrabilité a continué sa baisse relativement pour les trois polymères.
- A 8% reste plus au moins stable par rapport à celui de 6%.

2) Température de ramollissement :

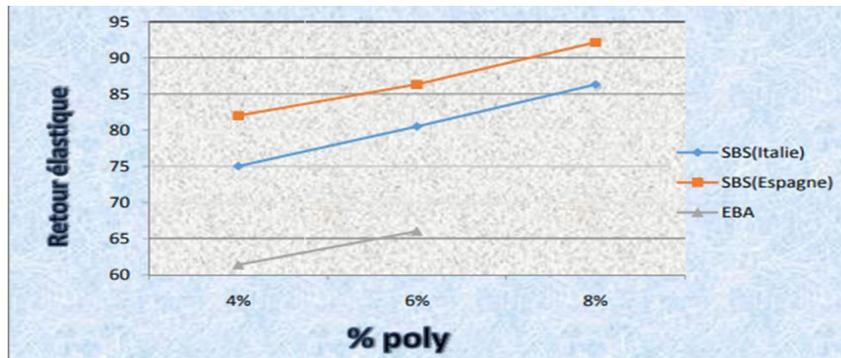


**Figure.2 :** variation de la TBA en fonction des pourcentages des polymères

Les résultats obtenus montrent :

- Le point de ramollissement des bitumes modifié augmente en fonction du taux de polymères ajouté.
- Le SBS (Espagne) s'est montré le plus efficace.

### 3) Le retour élastique :



**Figure.3** : variation de retour élastique en fonction des polymères

L'analyse de ces résultats permet de conclure que :

- A 4% le SBS (Espagne) donne le meilleur retour élastique 82% au bitume, soit 34% de plus que le plastomère EBA qui présente moins d'efficacité.
- L'élastomère SBS donne 34% DE plus du retour élastique que le plastomère EBA.
- Ce paramètre assure à l'enrobé une bonne résistance à la fissuration par retrait thermique et surtout par la fatigue.
- Une meilleure résistance de l'enrobe à l'orniérage

### Conclusion :

L'analyse de résultats de caractérisation physico-mécanique des bitumes modifiés aux polymères a montré que :

- Les élastomères SBS (styrène-butadiène-styrène) sont plus compatibles avec les bitumes par rapport aux plastomères EBA (Polyéthylènes-Co-Butyle-Acrylate).
- Un intervalle de [4 à 6] % du polymère, auquel le BMP donne une meilleure performance en pénétrabilité et point de ramollissement.

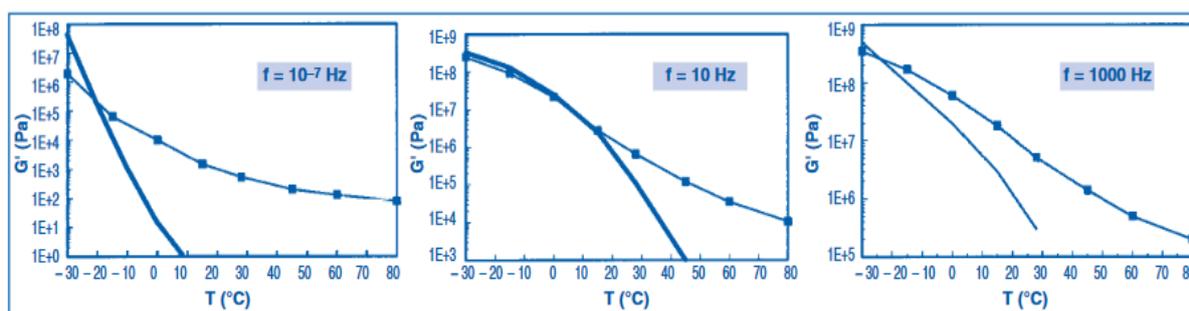
❖ Jean--Pascal Planche Pascal Planche —Total France Total France. (1999) [37]

L'étude décrite dans cet article porte sur la modification rhéologique du bitume par polymère et les différents polymères utilisés pour cette modification.

Ce que nous intéresse dans cette article c'est la modification des Propriétés rhéologiques par polymères BS (styrène-butadiène-styrène).

La modification du bitume par des élastomères induit des différences de comportement rhéologique. Par rapport au bitume pur, le bitume modifié SBS présente à basse température, des modules plus faibles et donc une meilleure flexibilité (Figure.4). La situation s'inversant à haute température, le bitume modifié offre également une tenue à la chaleur améliorée. Pour un bitume donné, cette modification du comportement rhéologique dépend de la nature et de la teneur en polymère, ce que l'examen de la courbe de phase met bien en évidence (Figure.5) :

- L'angle de phase du bitume pur 70/100 augmente de façon monotone,
- L'addition de 3 % de SBS montre déjà une réduction nette de l'angle de phase
- Avec 5 % de SBS, on observe l'existence d'un plateau de l'angle de phase,
- Pour 7 % de SBS, la courbe de variation de l'angle de phase présente un maximum.

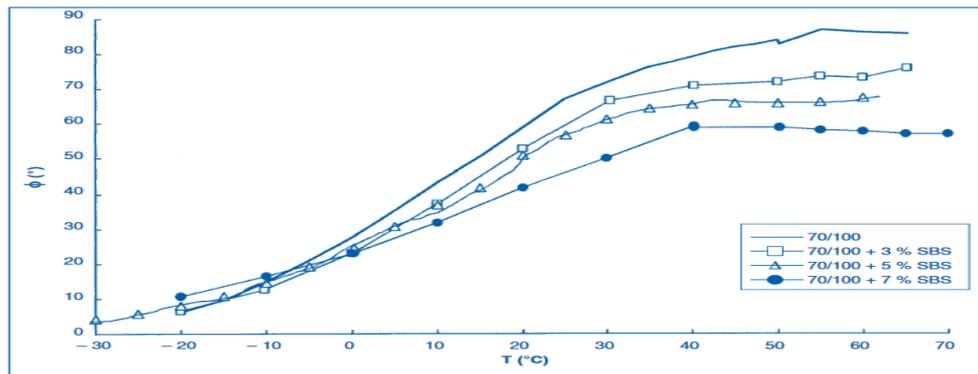


**Figure.4** Influence de la modification du bitume sur la composante élastique du module

Complexe du liant : (—) Bitume pur et (■) bitume+SBS

Par rapport aux critères choisis par le SHRP, la modification des bitumes par des élastomères conduit en général à des résultats plus favorables que ceux obtenus avec le bitume de base.

Ainsi, les températures de rigidité limite à chaud (TRC) et à froid (TRF) sont améliorées significativement, surtout à chaud. Le module de cisaillement vers 60 °C est typiquement plus de 100 fois supérieure à celui du bitume de base avec une teneur pondérale de 6 % en élastomère. L'angle de phase est quant à lui nettement plus faible dans ce même domaine de température pour les bitumes élastomères que pour les bitumes originels, montrant un caractère élastique plus marqué.



**Figure.5.** Influence de la teneur en polymère sur l'angle de phase d'un bitume / SBS

❖ HADRZYNSKI.F, SUCH.C, (1998) [38]

L'étude décrite dans cet article porte sur l'étude d'un bitume 70/100 modifié par un copolymère Styrène-Butadiène-Styrène (SBS) aux teneurs comprises entre 2 et 10%.

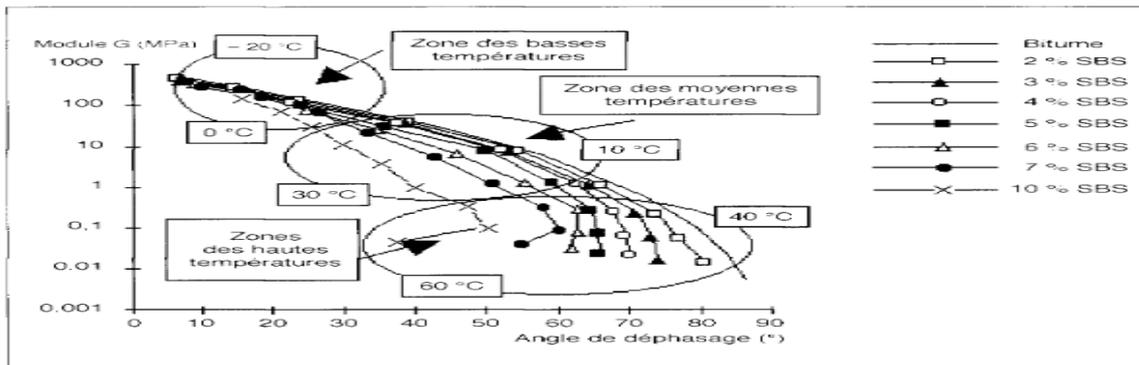
Le polymère devrait donc modifier de façon importante la rhéologie du bitume aussi bien à haute qu'à basse température ; il devrait :

- Augmenter la résistance au fluage (comportement plus élastique et module plus élevé à haute température)
- Diminuer la fragilité du bitume (diminution du module aux basses températures).

Confirmons ces modifications par l'étude des mélanges bitumes polymères.

➤ **Caractérisation des mélanges (bitume et polymère (SBS)) :**

- Les mélanges de bitume modifié par 2 à 10 % de SBS sont fabriqués dans les mêmes conditions, en particulier à la même température de 195 °C, pendant le même temps (4h) et à la même vitesse d'agitation de 900 tours par minute.



**Figure.6** : comparaison des espaces de black du bitume 70/100 et des liants

À 2%,3%,4%,5%,6%,7%,10% de SBS

- Les espaces de Black du bitume pur et de ses mélanges sont représentés sur la (figure 6). Les domaines délimités des basses, moyennes et hautes températures représentent les domaines de température dans lesquels des comportements particuliers sont observés comme la fissuration de retrait thermique, la rupture par fatigue mécanique et l'orniérage. On constate que les courbes des liants SBS diffèrent de la courbe du bitume, sur tout le domaine expérimental de fréquence et de température. Même aux plus faibles pourcentages de polymère ajouté, le SBS modifie le comportement du bitume 70/100 dans les trois domaines des basses, moyennes et hautes températures.

➤ **Aux basses températures (entre -20 et 0 °C) :**

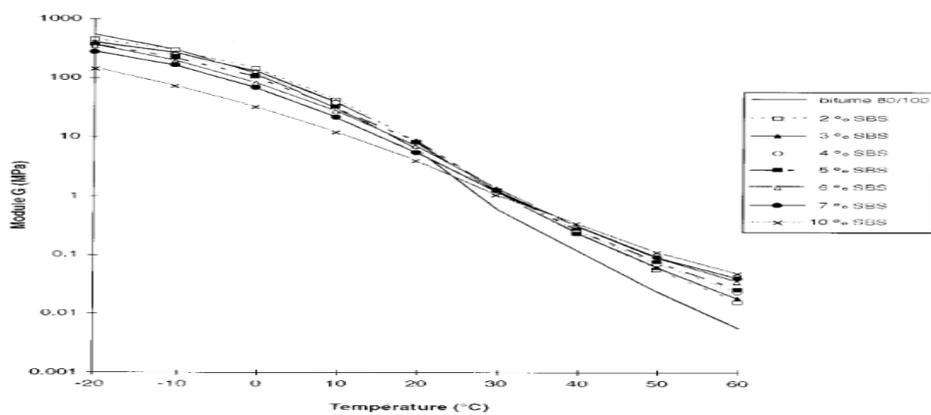
Les liants ont un comportement proche du solide élastique, avec un module élevé voisin de la valeur limite de 1 000 MPa et un angle de déphasage faible (quelques degrés). Toutefois, on note que les courbes dans l'espace de Black associées aux liants modifiés sont toutes en dessous de celle du bitume 70/100, d'autant plus bas que la teneur en polymère augmente. Pour ces basses températures, les angles de déphasage varient peu entre les différents produits, les modules des liants modifiés resteront toujours légèrement inférieurs à celui du bitume, ainsi, à - 20 °C, on note une diminution de module de 15 à 73 % selon la concentration en polymère.

Par conséquent, on peut espérer une modification des propriétés rattachées aux caractéristiques à froid du liant : fragilité, résistances à la fissuration et à la fatigue thermique.

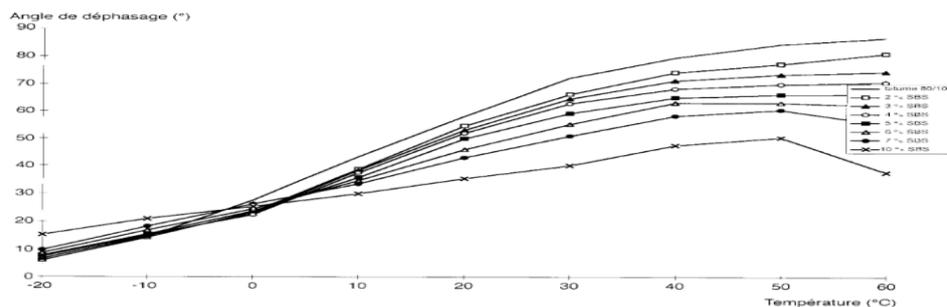
➤ **Aux températures moyennes (entre 10 et 30 °C) :**

Dans cette plage de température, les variations de module des liants SBS avec l'angle de déphasage sont moins importantes que pour le bitume pur (fig.7). Pour un module donné, l'angle de déphasage est d'autant plus faible que la teneur en polymère est élevée.

Par conséquent, les liants SBS sont d'autant moins sensibles aux variations de température et de fréquence que la teneur en polymère est élevée. Le caractère visqueux du liant est d'autant moins accentué aux variations de température que la teneur en polymère est importante (fig.8).



**Figure.7 :** comparaison des isochrones à 7.8Hz des modules du bitume 70/100 et des Mélanges à 2%,3%,4%,5%,6%,7%,10% de SBS



**Figure.8 :** Comparaison des isochrones à 7,8 Hz de l'angle de déphasage du bitume 70/100 et des liants à 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 % et 10 % de SBS.

➤ **Aux températures élevées (entre 40 et 60 °C) :**

Dans ce cas, on voit là encore (fig. 8) que tous les liants SBS ont des angles de phase inférieurs à ceux du bitume 70/100, d'autant plus bas que le pourcentage de polymère augmente. Par contre, les modules pour une température donnée sont toujours supérieurs à

celui du bitume de base. Pour une température donnée, l'augmentation de la teneur en polymère s'accompagne d'une réduction de la valeur de l'angle de déphasage (fig.8) et d'une augmentation corrélative de module (fig.7). Ceci est caractéristique d'un comportement plus élastique. Par ailleurs, on peut remarquer qu'à partir de 5 % (fig.6) les courbes changent d'allure, avec l'apparition d'un maximum d'angle de déphasage. Ce point 5% semble être une composition singulière pour ce polymère SBS mélangé avec ce bitume 70/100.

### **Conclusion :**

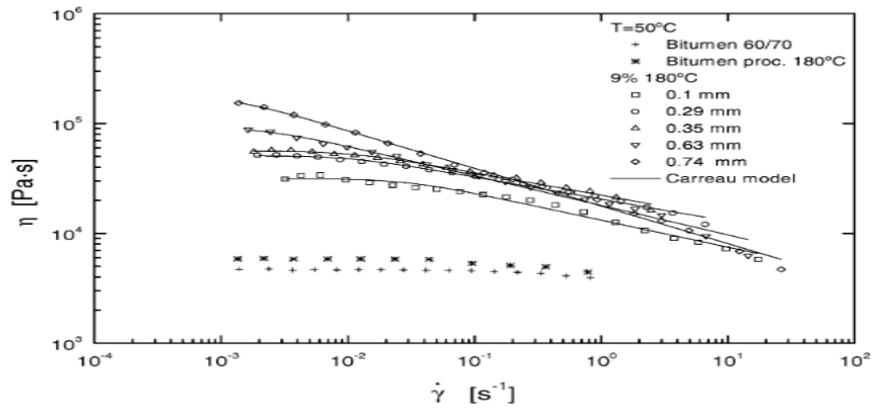
On ne retiendra que l'ajout de polymère SBS dans le bitume 70/100 :

- Diminue le module aux basses températures.
- Diminue globalement les susceptibilités thermique et cinétique.
- Diminue l'angle de déphasage et augmente le module aux hautes températures
- Change le comportement rhéologique à partir d'une teneur singulière (5 % pour le bitume et le polymère choisis pour cette étude).

❖ F.J. Navarro, P. Partal, F. Martínez-Boza, C. Valencia, C. Gallegos (2002) [39]

Le fluide sur les particules au début de l'écoulement est si grand que les interactions particule-particule seront négligeables. Par conséquent, aucune « structure » à longue distance ne peut se former en raison des forces entre les particules et elles agissent comme des particules en suspension véritablement inertes. Un fait confirmé par les propriétés visqueuses prédominantes des bitumes modifiés étudiés à haute température. En plus de cela, il faut s'attendre à ce que la présence des particules augmente la résistance à l'écoulement du matériau, puisque l'adhérence du fluide à l'interface particule-liquide doit augmenter la dissipation visqueuse dans le liquide.

- Une augmentation remarquable de la viscosité avec l'addition de caoutchouc est montrée.
- Constate une modification de la réponse rhéologique, d'un comportement newtonien dans une large gamme de taux de cisaillement (bitume 60/70 et bitume 180) à un comportement de fluidification par cisaillement (bitumes modifiés par polymère SBS).
- Les courbes d'écoulement montrent une tendance à une viscosité constante à de faibles vitesses de lecture,  $\eta_0$ , suivie d'une diminution de la loi de puissance de la viscosité.



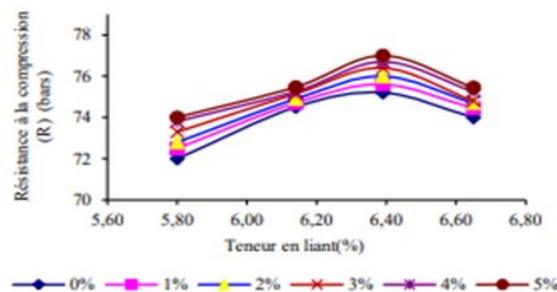
**Figure.9.** Influence de la granulométrie sur le comportement à l'écoulement  
Des bitumes

❖ MEZIANI.F ; KAHIL.A ; GABLS ; (2013) [40]

La présente étude a pour objectif d'améliorer la stabilité thermique et les caractéristiques mécaniques des revêtements routiers, par ajout de granulats de caoutchouc, obtenus par broyage mécanique de pneus usés.

➤ L'expérimental :

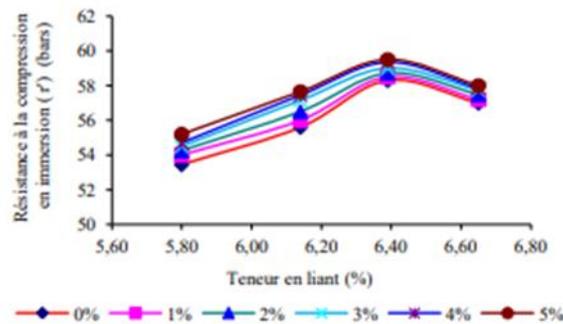
L'essai Duriez selon la norme (NF 98-251-1) d'écrit une méthode ayant pour but de déterminer pour une température et un compactage donné, la tenue à l'eau d'un mélange hydrocarboné à chaud, à partir du rapport des résistances en compression avec et sans immersion des éprouvettes, et leur pourcentage de vide



**Figure .10 :** Evolution de la résistance à la compression à l'air à 18°C en fonction de  
la Teneur en liant

D'après la figure.10 :

- La compression diminue à une teneur en liant de 6.65% et atteint la valeur de 74.20 bars à l'état naturel (sans ajout).
- L'ajoute de différents pourcentages de caoutchouc améliore la résistance à la compression du matériau à 18°C passe de la valeur 74.50 bar à 75.50 bar pour les ajouts de 1% à 5% de granulats de caoutchouc.



**Figure.11** : Évolution de la résistance à la compression en immersion à 18°C en fonction de la teneur en liant

D'après la figure.11 :

- La valeur de résistance à la compression à une teneur en liant de 5.80% est de 53.50 bar à 18°C, en immersion, sans ajout, elle passe de la valeur 53.80 bar avec 1% d'ajoute de granulats de caoutchouc à la valeur optimale de 55 bar à 5% d'ajout.
- L'ajoute de 5% de granulats de caoutchouc améliore cette résistance jusqu'à atteindre une valeur de 58 bar.

### Conclusion

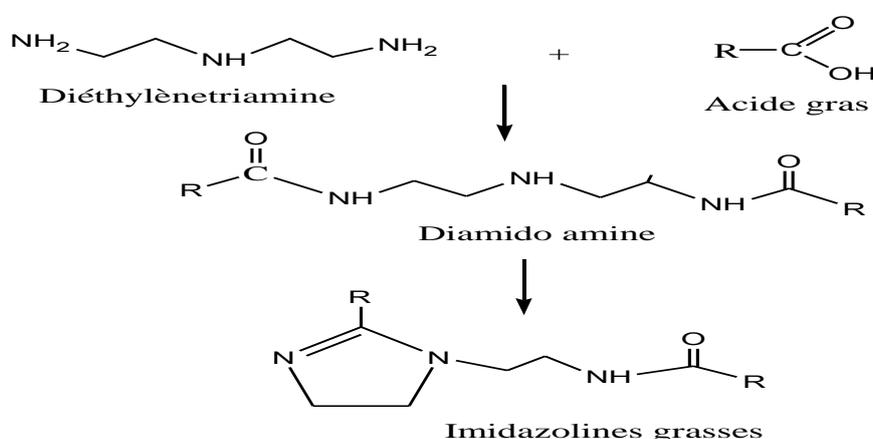
La résistance mécanique du matériau étudié varie en fonction de la teneur en liant et des pourcentages d'ajout des granulats de caoutchouc.

Les granulats de caoutchouc influent positivement sur la résistance de l'enrobé bitumineux.

### 3. synthèse de tensioactif cationique de type imidazoline

❖ DIVYA BAJPAI. V.K. TYAGI (2008) [41]

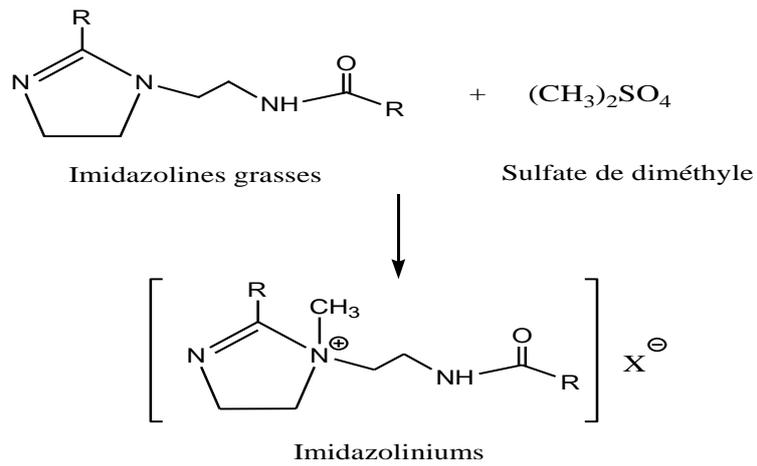
Cet article décrit une méthode efficace pour la synthèse de dialkyldiamido imidazoline à longue chaîne par la réaction de la diéthylènetriamine et de plusieurs acides gras sous irradiation micro-ondes sans solvant en utilisant de l'oxyde de calcium comme support Cette synthèse a nécessité beaucoup moins de temps par rapport à la condensation thermique conventionnelle et est réalisée dans un récipient ouvert et les produits obtenus par ce procédé se sont avérés être de bons rendements et d'une grande pureté.



**Figure.12** : Synthèse d'imidazoline grasses

Les produits chimiques utilisés pour produire des sels d'imidazolinium cationique sont :

Produits de base	Solvant	Agent quaterne.	Acides Gras
[2- (octadécanoylamino) éthyl] -2- imidazoline	Isopropanol	sulfate de diméthyle	Acide stéarique
1- [2- (hexadécanoylamino) éthyl] -2- imidazoline			L'acide palmitique
1 - [2- (tétradécanoylamino) éthyl] -2- imidazoline			L'acide myristique
1- [2- (dodécanoylamino) éthyl] -2- imidazoline			L'acide laurique



**Figure.13** : Quaternisation des imidazolines grasses

• Les techniques instrumentales utilisées pour vérifier la formation d'imidazoline et sa quaternisation ultérieure sont :

- ✓ Le spectromètre FT-IR
- ✓ Spectroscopie RMN 1H

Préparation de sels d'imidazolium quaternaires :

**Tableau.1** : Préparation de sels d'imidazolium quaternaires

Type d'imidazoline	Poids d'imidazoline (g)	Sulfate De diméthyle (g)	Iso-propanol (g)	Temps( h)	Température °C	Rendement (%)
2-heptadécyl-1-[2(octadécanoylamino) éthyl] -2-imidazoline	3.6	1.5	120	4	80	80.9
2-pentadécyl-1[2-(hexadécanoyl-amino) éthyl] -2-imidazoline	3.4	1.5	120	4	80	81.2
2-prop décyl-1-[2-(tétradécanoyla-mino) éthyl] -2-imidazoline	3.1	1.5	120	4	80	81.4
2-méth décyl1 [2(dodécanoyl -amino) éthyl] -2-imidazoline	2.7	1.5	120	4	80	82.2

Détermination des propriétés tensioactives des sels d'imidazolium quaternaires synthétisés :

Solutions aqueuses à 1% de tensioactifs imidazolium synthétisés à base d'acides gras saturés en C<sub>12</sub> – C<sub>18</sub>.

**Tableau.2** : propriétés tensioactives des sels d'imidazolium quaternaires synthétisés :

Propriétés	S	P	M	L
Tension superficielle dyne / cm <sup>2</sup> à 28 ° C	35	31.4	24.1	29.2
Puissance de Dispersion (vol.mL)	0.22	0.24	0.26	0.27
Stabilité de L'émulsion (h)	3.45	30.20	3.00	2.50

S : Acide stéarique / P : L'acide palmitique / m : L'acide myristique / L : L'acide laurique

- L'effet du temps sur la synthèse des imidazolines à puissance et rapport molaire constants :

**Tableau.3** : Effet de température sur la synthèse des imidazolines

Type d'imidazoline	Acide gras	Temps (min)	Rendement %
1	L'acide stéarique	7	56.8
		8	91.7
		9	90.2
2	L'acide palmitique	6	41.8
		7	90.8
		8	89.8
3	L'acide myristique	6	40.9
		7	90.2
		8	88.2
4	L'acide laurique	5	40.9
		6	89.8
		7	86.4

- Analyse spectrale

L'imidazoline et l'imidazoline quaternaire ont été caractérisées par FT-IR et RMN 1H.

L'interprétation a été confirmée par résonance magnétique nucléaire (RMN). L'analyse instrumentale de l'imidazoline et de l'imidazoline quaternaire a confirmé la structure chimique proposée de l'imidazoline et de l'imidazoline quaternaire.

La formation d'imidazoline a été confirmée par les résultats FT-IR indiquant CH<sub>3</sub>, CH- str. À 2951,35 cm<sup>-1</sup> ; (CH<sub>2</sub>) n squelettique à 719,51 cm<sup>-1</sup> ; NH<sub>2</sub>, N – H s'étirant à 3427 cm<sup>-1</sup> ; Déformation N – H à 1458,32 cm<sup>-1</sup> ; étirement du C – N à 1238,41 cm<sup>-1</sup> (groupe amide) ; étirage C = O (groupe amide) à 1655,07 cm<sup>-1</sup> ; –S = O– étirement à 1091 cm<sup>-1</sup>.

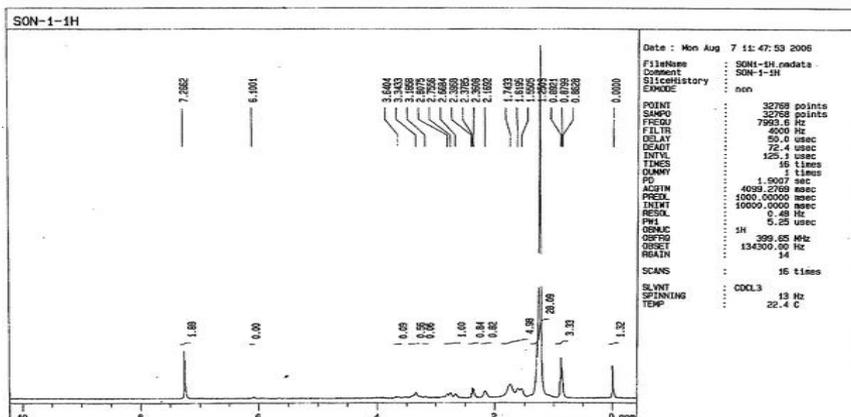


Figure.14 : Spectre RMN 1H de la dialkylamido imidazoline à base d'acide stéarique

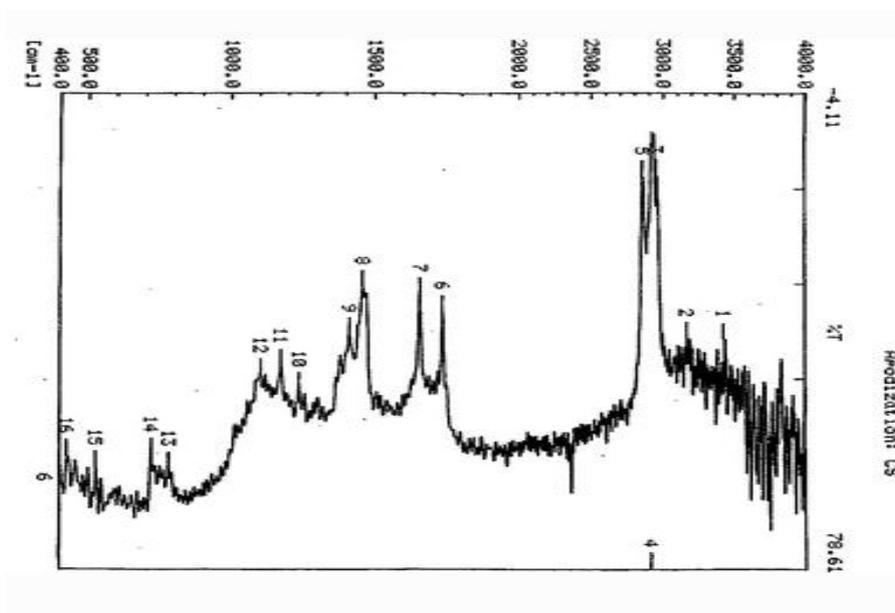
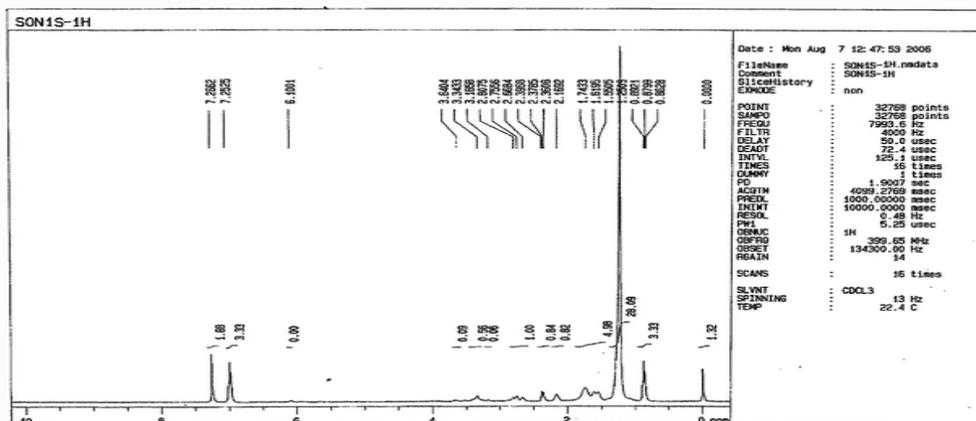
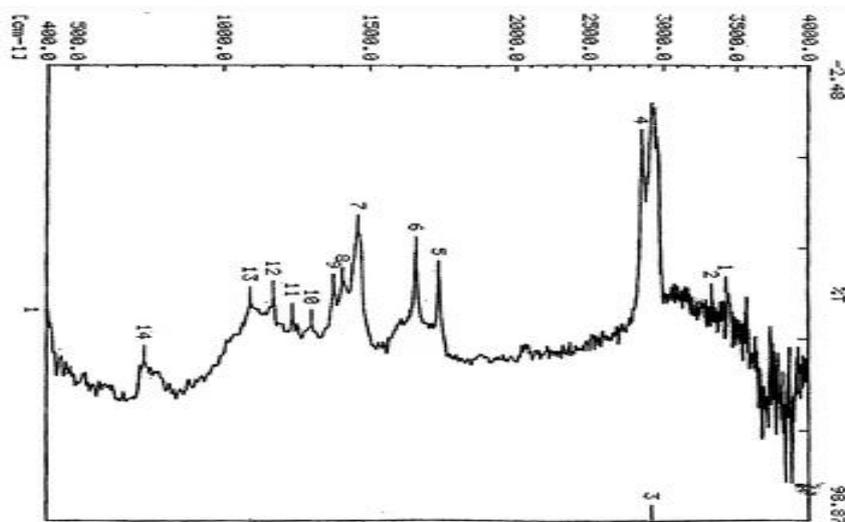


Figure.15 : Un spectre FT-IR de dialkyl amido imidazoline à base d'acide stéarique



**Figure.16** : Un spectre RMN 1H de dialkyl amido imidazoline quaternaire à base d'acide stéarique



**Figure.17** : Un spectre FT-IR de dialkyl amido imidazoline quaternaire à base d'acide stéarique

### Conclusion :

Les résultats expérimentaux ont montré que la synthèse d'imidazoline grasse par irradiation aux micro-ondes donne un meilleur rendement en quelques minutes, ce qui est un temps de

réaction beaucoup plus court par rapport aux méthodes conventionnelles. Les méthodes classiques de synthèse de l'imidazoline impliquent de longs temps de réaction (8 à 10 h) et des rendements comparativement inférieurs (85 à 87%). La synthèse par micro-ondes est une excellente méthodologie pour la synthèse de dialkylamidoéthyl imidazolines à longue chaîne.

### **3. Adhésion et application**

❖ EL FOUL.S, BELAID.A (2009) [42]

La méthode utilisée dans cette étude pour déterminer l'adhésivité c'est la méthode visuelle, qui est utilisé jusqu'à nos jours dans l'industrie routier.

Sachant que la norme de pourcentage d'enrobage doit être supérieure à 75%.

- Les résultats qu'ils ont trouvés sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau.4** : influence des imidazolniums sur l'adhésivité

Les enrobés	% d'enrobage		Conclusion
Sans dope	54%		Faible adhésivité
Iodure-1-methyl-1-(2-hydroxyéthyl)- 2-stearylimidazolinium 1	0.2%	76.55%	Bonne adhésivité
	0.4%	79.9%	Très bonne adhésivité
Iodure-1-methyl-1-(2-hydroxyéthyl)- 2-stearyl imidazolinium 2	0.2%	83.26%	Excellente adhésivité
	0.4%	99.60%	Excellente adhésivité
Bromure-1-éthyl-1-(2-hydroxyéthyl)- -2-stéarylimidazolinium 3	0.2%	55%	Faible adhésivité
	04%	65%	Faible adhésivité
Chloridrate 4	0.2%	63.90%	Faible adhésivité
	0.4%	76.80%	Bonne adhésivité
Iodure-1-methyl-1-(2-hydroxyéthyl)- 2-stearylimidazolinium 5	0.2%	66.50%	Faible adhésivité
	0.4%	84.18%	Très bonne adhésivité

D'autre part les dopes modifient aussi les caractéristiques du bitume pur (pénétrabilité, point de ramollissement et la ductilité).

- Les résultats sont résumés dans le tableau suivant

**Tableau.5** : Caractérisation du bitume modifié.

Les dopes	La pénétrabilité		Point de ramollissement
Imidazolinium 1	0.2%	27mm	56°C
	0.4%	32mm	56°C
Imidazolinium 2	0.2%	24mm	56°C
	0.4%	30mm	55°C
Imidazolinium 3	0.2%	32mm	55°C
	0.4%	36mm	57°C
Chloridrate 4	0.2%	40mm	56°C
	0.4%	42mm	56°C
Imidazolinium 5	0.2%	34mm	56°C
	0.4%	36mm	56°C

## Conclusion

Selon les résultats étudiés de cette étude (synthèse et caractérisation des composés tensioactifs cationiques de type imidazolinium. Application dans le domaine de bitume). On remarque que l'adhésivité entre le bitume et l'agrégat varie pour chaque type de dope, mais le composé qui améliore plus l'adhésivité, est le 2-(Iodure-1-méthyl-1-(2-hydroxyéthyl) -2-stéarylimidazolium.

En plus de l'efficacité portée par le dope sur le mélange, il modifie les caractéristiques du bitume tels que : sa durabilité, résistance, ductilité, viscosité.

### ❖ BALAKHDAR.A 2003[43]

L'objectif de cet article est de montrer l'amélioration de l'adhésivité passive entre certains granulats algériens avec le bitume pur en ajoutant des dopes d'adhésivité cationique (la rédicote N422 et la rédicote N559) à différents pourcentages (0.2% et 0.5%).

Les dopes d'adhésivité cationique (la rédicote N422 et la rédicote N559) sont des composés amines grasses (tensioactifs cationiques).

Les granulats utilisés dans cette étude sont de nature basaltique et andésitique de provenance des carrières suivantes : Carrière de Hamr-El –Ain et Carrière cap Djanet

### Principe d'essai :

Dans cette expérience ils ont été mélangé 100g de granulats avec 6g de bitume à la température 160°C. Les agrégats enrobés sont ensuite placés dans la bouteille de verres rempli d'eau et laisse dans l'étuve à 60°C, pendant 24h, le pourcentage de granulats est ensuite estimé.

Sachant que dans la norme le pourcentage d'enrobage doit supérieur à 75%

- Les résultats de l'essai sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau.6** : les résultats sur les granulats

Type de bitume	Type de granulats	Agent d'adhésivité	% de dope ajouté	Temps de stockage (h)			
				0	2	24	
				% de granulats			
40/50	cap Djanet		Sans	44	44	44	
		N422	0.2	64	97	100	
		N559	0.5	100	100	91	
		N559	0.2	97	100	100	
			0.5	100	100	100	
	Hamr-El – Ain	Sans	Sans	-	40	40	40
		N422	N422	0.2	70	77	90
		N422	N422	0.5	95	100	100
		N559	N559	0.2	95	100	100
		N559	N559	0.5	100	100	100

### Conclusion

Les résultats obtenus sur les granulats de cap Djanet et Hamr-El-Ain ont permis de monter l'efficacité des dopes utilisés au laboratoire.

Nous constatant une amélioration très sensible l'adhésivité passive.

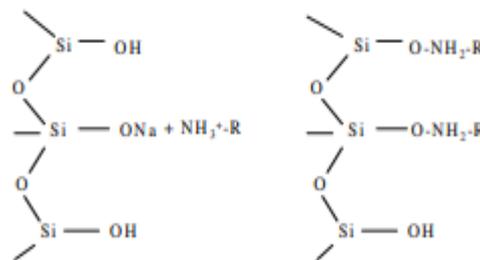
❖ Didier Lesueur (2005) [44]

Cet article souligne l'adhésion liant-granulat, et l'étude a été faite sur l'amélioration d'adhésivité par dopage

Les composés tensioactifs azotés dérivant des acides gras, sont essentiellement des amines et des polyamines, des amidoamines ou des imidazolines dont le groupement azoté peut s'ioniser en ammonium basique pour s'accroche sur les sites silanol acides des granulats siliceux.

Mécanisme du dopage et adsorption des tensioactifs azotés

Lorsqu'un dope dissout dans le bitume est mis au contact d'un matériau minéral, le tensioactif se fixe par adsorption. Dans le cas des dopes azotés sur des granulats siliceux, cela peut même générer des liens chimiques entre les espèces, par réaction entre les groupements amine du dope et les liaisons silanol de la surface.



**Figure .18:** chimisorption d'un dope aminé sur un matériau siliceux

Modes de dopage :

Les principaux modes de dopage sont :

- Emulsion cationique :

L'émulsion cationique est un cas très particulier parmi les liants dopés car l'émulsifiant servant à sa fabrication est aussi un dope d'adhésivité.

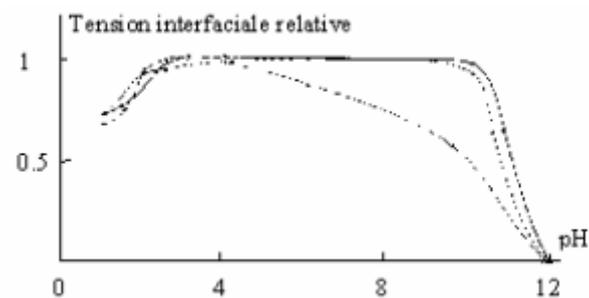
- Dopage d'interface :

Utilisé essentiellement pour les enduits superficiels, il consiste à pulvériser le tensioactif, sous forme de solution très diluée afin d'obtenir une bonne répartition de l'élément actif, Cette technique est efficace et très souple d'emploi, elle permet

d'économiser au maximum le dope mais nécessite une opération supplémentaire et un matériel adapté (réserve et rampe).

- Dopage dans la masse :

Le tensioactif est introduit dans la masse du liant, et son action interviendra au moment du contact liant granulat. Cette méthode est particulièrement commode car elle ne demande aucun matériel supplémentaire et peut s'effectuer en fonction des conditions locales



**Figure .19** : Evolution relative de la tension interfaciale de 3 bitumes en fonction du pH de l'eau

La figure montre :

Les variations relatives des tensions interraciales de 3 liants fluidifiés en fonction du pH de la phase aqueuse, la tension vis à vis de l'eau distillée étant prise pour unité. Les acides et les bases responsables de ces variations de tension peuvent jouer un rôle non négligeable dans tous les phénomènes de surface, donc, en particulier sur l'adhésivité et la mise en émulsion.

## CONCLUSION GENERALE

L'adhérence entre le bitume et les granulats influence fortement la durée de vie des chaussées. Pour améliorer l'adhésivité, l'industrie de la construction routière utilise des additifs (des polymères, des tensioactifs cationiques) pour modifier l'énergie interraciale et améliorer l'affinité des matériaux en présence d'eau. A la lumière des résultats et observations que nous avons trouvés dans ces différents articles, nous pouvons conclure que la modification du bitume par incorporation du polymère SBS et tensioactif cationique améliore la d'adhésivité mais chaque additif (polymère et tensioactif cationique) a ses propriétés. Nous commençons par la modification de polymère SBS. L'ajout de polymère SBS au bitume améliore certaines propriétés des enrobés tels que les propriétés rhéologiques et mécaniques (diminue la fragilité aux basses températures, augmenté la viscosité...) et améliore également l'adhésivité entre les bitumes et les granulats. Par contre l'ajout de tensioactif cationique au bitume favorise l'enrobage des granulats. L'action de ces tensioactifs augmente l'adhésivité et assure une bonne résistance de la chaussé aux agressions tels que : le climat, la circulation... Pour assurer une bonne adhésion entre le bitume et les agrégats et évité totalement le désonrobage des chaussés en présente d'eau, nous avons pensé à mélanger polymère et tensioactif cationique ; malheureusement la situation sanitaire qu'a vécu le pays, ne nous a pas était favorable pour réaliser cette expérience et de confirmer ses résultats, Es que-ce vraiment le mélange polymère tensioactif assuré un bon résultat sur l'adhésivité.

## Références bibliographiques

- [1] A.Dony., «liants bitumes polymères : la fabrication à la mise en œuvre en enrobés : influence de la nature du bitume sur leurs propriétés mécanique, leur micromorphologie et leur stabilité thermique», études et recherches des laboratoires des ponts et chaussées 1991.
- [2] HELIL.H ; KHOUDJA.N, 2017 : « MEMOIRE DE MASTER en Génie Civil » (Etude d'un béton bitumineux à base de sables de dunes).
- [3] Ait Mokhtar, Influence de l'affinité liant hydrocarboné granulat sur les caractéristiques des mélanges hydrocarbonés, thèse de Magister, FGC/USTHB, 1994.
- [4] Bitume info .com.
- [5] Dron, R., Bestougeff, M., Voinovitch, I.A., Contribution à l'étude des états structuraux des bitumes, Rapport de recherche LPC n°75.
- [6] Lesueur, Rhéologie, 2, 1, 2002
- [7] Sauterey, R. ; Irastorza-Barbet, D. ; Depetrini, A. ; Ossola, M.F. Les enrobés bitumineux, tome 1, Ed RGRA, 2001
- [8] Brûlé, B., Rev. Gén. Routes aérod, 758, 7, 21 janvier 1998.
- [9] J.F. Corté, H. Di Benedetto, Matériaux routiers bitumineux 1, description et propriétés des constituants, ed. Lavoisier, 2005.
- [10] KOLBANOVSKAJA A.S., MiliAJLOV V.V., "Les bitumes routiers" Transport, Moscou, 1973.
- [11] Olard, F., Di Benedetto, H., Eckmann, B., Bull. Liaison. Labo. P et Ch., 252-253, 3, septembre 2004
- [12] Dr semcha.A, 2019 «MEMOIRE DE MASTER en Génie Civil» (Formulation et Caractéristique d'un Béton Bitumineux à base des Matériaux d'Adrar).
- [13] européenne, norme française, Produits noirs, Détermination de la densité relative des produits bitumineux, Méthode du pycnomètre, Avril 1957. Indice de classement : T 66-007<

[14] les bitumes routiers de NAFTAL.

[15] Routes roads " les liants modifiés, les liant avec additifs et les bitumes spéciaux" livre N°303, July 1999 page 50

[16] H.Arcostanzo and D.loeuillet, "chimie Pc/Pc".vuibert, (2016), 912F.

[17] G. Odian,"principales of polymerization", 4<sup>th</sup> ed, Johnwiley and sons, inc, (2004), 812P

[18] Porto.M, Caputo. P, Loise. V, Eskandarsefat. S, Teltayev. B, Oliviero Rossi.C., 2019 - bitumen and bitumen modification: A Review on Lastes Advances. Applied sciences.

[19] B. BENOTMANE, I. HEBOUICHE "ETUDE DE CARACTERISATIONS D'UN BITUME MODIFIE PAR DES POLYMERES", thèse de master 2 en génie des matériaux, université de Boumerdes.

[20] MENACER I., (2017) "ETUDE PHYSICO-MECANIQUE D'UN BITUME ALGERIEN (NAFTAL) MODIFIE AU POLYMERE STYRENE-BUTADIENE-STYRENE (SBS)», Thèse de master en génie chimique université de Blida.

[21] G. Wen and al., « Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts ». Polymer Testing, Vol.21, pp.295–302, (2002).

[22] KEBAILI N., 2017- « L' ASPHALTE CAOUTCHOUC VALORISATION DE LA POUURETTE DE CAOUTCHOUC EN DOMAINE ROUTIER », thèse de doctorat en ES SCIENCES, génie civil, université KASDI MERBAH OUARGLA, 135p.

[23] OUARARI L, DJANATI S., 2017- « Etude comparative des procédés de modification du bitume routier algérien 40/50 par des déchets polymérique », mémoire en physico-chimie des matériaux organiques et composites.

[24] Olga solomatnikova, « comportement rhéologique et propriétés cohésives et adhésives des liants bitumineux », thèse (189p), université Laval, avril 1998

[25] EL FOUL S, BELAID A., (2009) -"SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSES TENSIOACTIFS DE TYPES IMIDAZOLINIUM. APPLICATION DANS LE DOMAINE DE BITUME", Thèse pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en chimie industrielle.

[26]Chantal LARPENT, tensioactifs, technique de l'ingénieur, 10juin1995.

[27] Biotechno.fr « tensioactifs »

[28] LEYLLA ZIYANI., 2013, « ETUDE DES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES A L'INTERFACE EMULSION DE BITUME/ SUBSTRAT MINIRALE \_ APPLICATION A LA FORMULATION DE BETONS BITUMINEUX A L'EMULSION (BBE) », thèse de doctorat présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Ecole Centrale de Nantes sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans.

[29] G. L. Baumgardner, Asphalt emulsion manufacturing today and tomorrow, Asphalt Emulsion Technology 2006, 16–25.

[30] J.-F. Corté, H. Di Benedetto, « Matériaux routiers bitumineux », tome 1, Editions Lavoisier, 2004

[31] TONY KUCHARÉK, LES INDUSTRIES Mc Asphalt, "Affinité bitume-granulat, Additifs et techniques d'amélioration", 4 et 5 décembre 2012

[32] Normes européennes, détermination de l'adhésivité liants-granulats par l'essai à la plaque valait, (EN12272-3) janvier 2003.

[33] RAMAMONJISOA Antsa Carine., 2006- « Etude d'un nouveau dope d'adhésivité du bitume par valorisation de l'Huile de Ricins communise L ». Mémoire de MASTER II en CHIMIE intitulé.

[34] professeur carmel jolicoeur. « Étude du mécanisme d'adhésion entre un liant bitumineux et un granulat ». Département de chimie, université de Sherbrooke .2006

[35] KTARI R., 2016 « Mécanismes et modélisations de dégradation et décollement des interfaces de couches de chaussées ». Thèse de doctorat Génie Civil.

[36] AIS.A et YOUSFI.M réalisent un travail sur l'étude des caractérisations d'un bitume modifié par des polymères.En (2017)

[37] PLANCHE PASCAL PLANCHE — TOTAL FRANCE emploi des liantsbitumineux modifiés, des bitumes spéciauxet des bitumes avec additifs en techniques routières. En(1999)

[38] HADRZYNSKI.F, SUCH.C, Modélisation du comportement rhéologique des bitumes polymères\* Le modèle autocohérent. En (1998)

- [39] F.J. NAVARRO, P. PARTAL, F. MARTÍNEZ-BOZA, C. VALENCIA, C. GALLEGOS. Rheological characteristics of ground tire rubber-modified bitumens. En (2002)
- [40] MEZIANI.F ; KAHIL.A ; GABI.S. Amélioration de la résistance mécanique des chaussées souple par ajout de granulats de pneus recyclés.En (2013)
- [41] DIVYA BAJPAI. V.K. TYAGI. Microwave Synthesis of Cationic Fatty Imidazolines and their Characterization.En (2008)
- [42], BELAID.A, EL FOUL.S, Synthèse et caractérisation des composés tensioactifs cationiques de type imidazoline. Application dans le domaine de bitume. En 2009
- [43] BALAKHDAR.A. Etude de l'amélioration de l'adhésivité passive. En 2003
- [44] DIDIER LESUEUR. Liant granulats adhésion. En 2005