

Formulation de fluxants pour bitumes à base d'esters méthyliques d'huiles végétales

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 5-6, 392-9, Double 5-6, SEPTEMBRE-OCTOBRE-NOVEMBRE-DÉCEMBRE 2003, UTILISATIONS ET APPLICATIONS DES MATIÈRES PREMIÈRES RENOUVELABLES

Auteur(s) : Carine ALFOS, Karine DAVID, Jérôme MARCILLOUX , Institut des Corps Gras, ITERG, Rue Monge, 33600 Pessac, France <c.alfositerg.com> APPIA, Rue du Dauphiné, 69960 Corbas, France <Jmarcillouxappia.fr> .

Author(s) : Carine ALFOS, Karine DAVID, Jérôme MARCILLOUX

Résumé : Les fluxants pétroliers servent à améliorer la viscosité du bitume lors de son répandage, et par voie de conséquence le mouillage des granulats. Leur évaporation entraîne la montée en cohésion du revêtement. Malheureusement, ces produits d'origine fossile, outre les problèmes qu'ils posent en termes de COV, ne sont pas sans effet sur les conditions de travail des personnels de chantier et l'environnement (air, eau). De plus leur utilisation s'effectue à 160 °C -- au-dessus du point éclair -- et n'est pas sans présenter un risque d'explosion (les sites industriels de fabrication et de stockage de ces produits nécessitent une autorisation de type installations classées). Le recours à des esters méthyliques d'huiles végétales (EMVH), comme fluidifiant permet de remédier à ces inconvénients, mais, sans optimisation (ajout d'additifs), la montée en consistance du liant s'effectue plus lentement selon la réaction de siccation liée à la présence de doubles liaisons sur les chaînes grasses des esters. L'influence des caractéristiques chimiques des esters (composition en acides gras, teneur en tocophérols notamment) et de l'ajout, en quantité catalytique, d'huiles végétales siccatives sur la siccativité finale des liants EMVH, ont été étudiés. Différents esters méthyliques ont été testés (esters méthyliques de colza, de tournesol et de lin). Les analyses réalisées avant et après traitement thermique (1 h à 160 °C pour tenir compte des conditions réelles d'utilisation) font apparaître des corrélations entre, teneur en tocophérols, richesse en doubles liaisons conjuguées et performances au séchage. Une modification de la formule sur base esters a été optimisée par incorporation d'huiles végétales siccatives. Il s'avère que ces huiles jouent le rôle d'activateur ou d'inhibiteur de séchage, selon la nature de l'ester méthylique employé. Des formulations, en présence de bitume, ont été testées au laboratoire d'application industrielle de la société APPIA afin de déterminer l'influence de la nature du bitume (composés asphalténiques, paraffiniques, résines) sur le séchage final. Ces tests industriels n'ont pas permis de différencier les comportements des liants EMHV observés en l'absence de bitume. Ainsi l'emploi d'huiles végétales siccatives n'affecte pas significativement la remontée de consistance du liant \; les résultats obtenus (évolution de la température de ramollissement, TBA, au cours du temps) sont quasi identiques à ceux obtenus sur la formule de référence (bitume fluxé en présence de liant pétrochimique). Il semble que la siccation du bitume soit telle, en présence d'agents siccatifs, que ce phénomène ne nous permette pas d'observer les tendances mises en évidence avec les seuls liants EMHV. Des chantiers réalisés en 2001 et 2002 en Haute-Savoie, sur des voies à trafic important, ont montré que la remontée en consistance des formulations proposées pouvait convenir. Les liants EMHV pourront donc couvrir la quasi-totalité des applications. Au total, depuis 1999, plus de 15 000 tonnes de liants

anhydres de répandages ont été fabriqués et utilisés avec des résultats similaires à ceux des liants classiques. Ces travaux ont été menés dans le cadre d'un programme Agrice11.1² AGRiculture pour la Chimie et l'Énergie 1 en partenariat avec Diester Industrie et la société Appia.

Summary : The petrochemical solvents lead to the increasing of the binder viscosity during the spreading of the bitumen and in consequence to the moistening of the gravel's. Their evaporation lead to the cohesion rising of the coating. Unfortunately these fossil origin products, beyond the environmental problems they put on side namely the Volatile Organic Compounds, are not without effects on the on site workers working conditions and environment (air, water). Moreover, their use is done at 160°C -- above the flash point -- and also explosion risk exist. The use of Vegetable Oil Methyl Esters (VOME) as binders able to remedy to these inconvenient but, without optimisation (with additives), the binder consistence rising occurs, in this case, more slowly according to the drying reaction, bound to the presence of double bonds on the fatty chains. The influence of the chemical characteristics of VOME (fatty acid composition, tocopherol content especially) and of addition, in catalyst quantity, of drying vegetable oils, on the final VOME drying have been studied. Different VOME have been tested (rapseed, sunflower and linseed oils). The analysis realised before and after thermal treatment (160°C during 1 h, because VOME are added at 160°C in the bitumen) show correlation between tocopherol content, conjugated double bonds content and drying performances. A modification of the formula based on VOME has been optimised, adding drying vegetable oils in the mixture. It appears that these oils play an activator or an inhibitor role on the drying, depending of the nature of the VOME used. Some

Mots-clés : esters méthyliques, bitume, séchage, biosolvants, huiles végétales

ARTICLE

Auteur(s) : Carine ALFOS, Karine DAVID, Jérôme MARCILLOUX

Institut des Corps Gras, ITERG, Rue Monge, 33600 Pessac, France

<c.alfos@iterg.com>

APPIA, Rue du Dauphiné, 69960 Corbas, France <Jmarcilloux@appia.fr>

Introduction

D'usage courant dans le secteur des revêtements routiers [1], les fluxants (ou fluidifiants, ou liants) ont pour fonction d'améliorer la rhéologie des liants bitumineux dans un certain nombre d'applications : liants de répandage, d'enrobage, de recyclage, pouvant être sous forme anhydre ou émulsionnée. Leur principale fonction est de ramollir le bitume pendant son stockage, sa mise en œuvre, puis après évaporation, d'assurer la montée en consistance du produit final. À l'heure actuelle, la majorité des fluxants utilisés sont issus de la chimie de la houille (origine carbochimique) ou de la distillation du pétrole (origine pétrochimique). Leur fraction volatile contribue, notamment en milieu urbain, à l'augmentation des Composés Organiques Volatils (COV) dans l'atmosphère dont les effets sur la formation de la coche d'ozone sont clairement identifiés. Par ailleurs, les formulations de liants de répandage anhydres posent des problèmes de sécurité relatives aux conditions de travail des équipes de chantiers. En effet, ces produits fabriqués, stockés et utilisés à

160 °C, ont pour la plupart des points éclair compris entre 80 et 100 °C ce qui constitue un risque d'explosion réel. Par ailleurs, les vapeurs dégagées lors de l'application (*cf. photo 1*) nuisent aux conditions de travail et à la visibilité sur les chantiers pouvant générer un risque d'accidents de la route.

L'utilisation actuelle de ces fluxants notamment, dans les liants de répardage, se justifie essentiellement par des raisons techniques puisqu'ils répondent à la fonctionnalité des COV. Ainsi, un nouveau fluxant doit être un bon solvant du bitume (diminuer suffisamment sa viscosité) pour faciliter sa mise en œuvre (répardage), assurer un bon mouillage (enrobage) des constituants minéraux et permettre une remontée de consistance (augmentation de la viscosité) dans des délais relativement brefs. Le service de Recherche et Développement de la société APPIA s'est, depuis 1996, intéressé à la mise au point de telles solutions. Rapidement, il s'est avéré que les esters méthyliques d'huiles végétales, matières premières renouvelables, facilement disponibles et à des prix intéressants présentaient beaucoup d'intérêt. Il ne génèrent aucun effet environnemental défavorable (pas d'évaporation de COV), sont de bons solvants du bitume, produisent peu de fumées (leur température de combustion est élevée), contrairement aux COV classiques. Mais leur emploi serait conditionné à la maîtrise d'une réaction chimique simple conduisant à une augmentation rapide de la viscosité du mélange bitume/biofluxant, similaire à celle obtenue par évaporation avec le mélange bitume/fluxant pétrochimique. Cette réaction dite de « siccation », est liée à la propriété des chaînes grasses insaturées présentes en quantité plus ou moins importante dans les huiles végétales, de réagir en formant des polymères en présence d'oxygène. La famille des huiles végétales « siccatives », riches en acides gras polyinsaturés a donc été retenue. Leur utilisation dans les émulsions de bitume ou dans les liants anhydres pour enrobés stockables (utilisés pour des réparations ponctuelles) n'a pas posé de difficulté particulière. Par contre la durée de remontée en consistance observée dans le cas des liants anhydres de répardage pour chaussées à fort trafic s'avérait trop faible. À titre d'illustration, la *figure 1* montre la différence d'évolution entre un bitume fluxé classique et bitume « biofluxé » à base d'esters méthyliques de tournesol (EMT) ; la *photo 2* compare la réalisation de chantiers utilisant ces deux types de liants. Les différences de comportement apparaissent très nettement tant en matière de rejets atmosphériques qu'en vitesse de maturation du bitume. Le but de l'étude menée par l'ITERG et la société APPIA a concerné l'accélération de la montée en consistance de certains liants à base d'esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) afin d'étendre l'usage de telles formulations à des revêtements de chaussée à forte circulation (routes nationales et autoroutes). L'analyse physico-chimique d'EMHV de différentes origines a été réalisée par l'Iterg. Formulés sous forme de liants (liants-EMHV), hors « formulation bitume », ils ont ensuite été testés en présence de divers siccatifs pour apprécier l'influence de leurs caractéristiques propres sur le temps de séchage. Par EMHV formulés sous forme de liants on entend des EMHV modifiés chimiquement de manière à accroître leur viscosité et améliorer ainsi leurs performances au séchage. Les informations ainsi obtenues permettent un contrôle de la qualité et de la fonctionnalité des EMHV utilisés. L'étape suivante a consisté à transposer, à l'échelle du laboratoire d'application industriel, l'emploi de liant-EMHV en formulation de bitumes fluxés. Les tests réalisés sur ces bitumes fluxés ont permis de comparer leurs performances à celles mises en évidence en formulation de liant seul et de préciser l'influence de la nature du bitume (composés paraffines, résines, maltènes, asphaltènes) sur le séchage final. Enfin, l'incorporation d'huiles végétales siccatives (huile de lin, huile de lin isomérisée, huile de tung, standolies de lin) à la formule à base de liant-EMHV a été étudiée pour améliorer la reprise en consistance du liant.

Bases physico-chimiques de la siccativité

Rôle et intérêt des siccatifs

En l'absence d'évaporation de solvant, l'augmentation de la consistance du liant après répandage fait appel à des réactions chimiques en présence de l'oxygène de l'air. La siccativité ou la polymérisation, réticulation des chaînes grasses, résultat d'une propagation de la formation de ponts peroxyde, en présence de l'oxygène de l'air, est catalysée par l'action de sels métalliques. Les métaux siccatifs généralement utilisés sont de trois types : les agents primaires (cobalt et manganèse) qui provoquent un séchage en surface, les agents secondaires (zirconium, zinc) qui sont des activateurs favorisant le séchage à cœur en association avec un siccatif primaire et les synergistes (calcium), agents mouillants et stabilisants qui empêchent l'adsorption des siccatifs par les pigments et les charges. Les acides organiques employés comme « véhicule » du métal siccatif doivent remplir deux conditions essentielles : être facilement solubles dans l'ester siccatif et former un composé stable avec le métal. Les naphthénates et les octoates sont les siccatifs les plus couramment utilisés [2, 3]. La vitesse de séchage n'est pas directement proportionnelle à la quantité de siccatif introduite. Il y a pour chaque produit et pour chaque métal, une dose optimale à déterminer en dessous de laquelle le temps de séchage est augmenté et au-dessus de laquelle il peut être bloqué. Généralement, l'emploi d'un complexe siccatif comprenant plusieurs métaux est avantageux.

Autres voies permettant d'améliorer la siccativité

Parallèlement au choix de la nature et de la quantité du ou des agents siccatifs mis en œuvre, une voie possible d'amélioration de la siccativité du liant consiste à tirer parti de la composition des EMHV : profil en acides gras (un EMHV riche en C18 : 3 se polymériserait mieux à priori qu'un EMHV riche en C18 : 2), teneur en tocophérols (le pouvoir antioxydant des tocophérols pourrait, en piégeant l'oxygène de l'air, retarder la polymérisation oxydative des chaînes grasses, influençant ainsi négativement le séchage recherché), teneur en diènes et triènes conjugués (l'état d'isomérisation préalable des EMHV pourrait permettre d'accélérer le phénomène d'auto polymérisation oxydative par la réaction de Diels Alder et notamment d'amorcer ce processus lors de leur formulation à 160 °C avec le bitume). Une autre voie également possible consiste à mélanger les esters avec des huiles végétales siccatives.

Éléments du cahier des charges industriel

Le cahier des charges défini par le partenaire industriel est le suivant :

- La viscosité du liant obtenu doit être de 30 à 50 poises à 50 °C pour permettre une bonne mise en œuvre du bitume fluxé. Cette condition limite l'option d'un mélange avec des huiles végétales siccatives à des ajouts de faibles quantités.
- Les formules de liants mises au point sans bitume doivent être conformes à celles formulées chez l'industriel en termes de quantités de matières premières mises en jeu.

Caractéristiques physico chimiques des EMHV

L'objectif principal est de définir un cahier des charges pertinent des matières premières entrant dans la composition d'un liant pour bitume, répondant aux spécifications de siccativité recherchées.

Pour ce faire, une étude de corrélations éventuelles entre les caractéristiques physico-chimiques des EMHV et des huiles végétales siccatives et l'aptitude au séchage du liant formulé a été entreprise.

Matériel et méthodes

- composition en acides gras des esters méthyliques : norme ISO 5508-5509 ;
- détermination de la teneur en diènes et triènes conjugués des esters méthyliques : norme NF ISO 3656 ;
- détermination de la teneur en tocophérols : norme IUPAC 2-432 ;
- détermination de la viscosité cinématique : méthode ITERG. *Les viscosités sont déterminées à l'aide d'un rhéomètre CSL 100 Carri-Med.*

Résultats

Les caractéristiques physico-chimiques des EMHV sont données dans le *tableau 1*.

Tableau 1. *Caractéristiques physico chimiques des esters méthyliques d'huile végétale.*

Caractéristiques	EMC E828	EMC E955	EMT E828	EMT E525	EMT E955	EML E932
Indice iode (gl2/100g)	114	113	126	130	126	184
Acidité oléique (%)	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	–
Teneur en eau (ppm)	302	148	358	1352	302	–
Teneur en méthanol (ppm)	630	180	51	83	106	–
Teneur en esters (%)	96,9	98,9	98,8	98,7	99,2	–
E1 ¹ 270 nm	0,5	2,5	1,5	2,2	0,5	5,3
E1 ¹ 232 nm	4,6	7,1	11,7	54,1	3,5	21,9
Teneur en tocophérols (ppm)	503	379	< 2	< 2	164	50
Viscosité à 15 °C (cPo)	8,1	7,7	7,4	7,5	7,2	6,9

Certaines caractéristiques ont été déterminées après un traitement thermique à 160 °C pendant 1 heure correspondant aux conditions réelles auxquelles le liant-EMHV est ajouté au bitume (*tableau 2*).

Tableau 2. Caractéristiques physico chimiques des esters méthyliques d'huile végétale chauffés (160 °C/1 h).

Caractéristiques	EMC E828	EMC E955	EMT E828	EMT E525	EMT E955	EML E932
Indice iode (gI2/100 g) NC	114	113	126	130	126	184
Indice iode (gI2/100 g) C	107	108	121	121	120	175
Acidité oléique (%) NC	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	–
Acidité oléique (%) C	0,4	0,2	0,3	0,7	0,4	
E1 ¹ 270 nm NC	0,5	2,5	1,5	2,2	0,5	5,3
E1 ¹ 270 nm C	4,1	3,5	7,1	16,0	6,6	12,0
E1 ¹ 232 nm NC	4,6	7,1	11,7	54,1	3,5	21,9
E1 ¹ 232 nm C	13,1	17,4	32,6	37,6	34,6	31,5
Viscosité à 15 °C (cPo) NC	8,1	7,7	7,4	7,5	7,2	6,9
Viscosité à 15 °C (cPo) C	8,5	8,1	8,2	9,3	8,6	7,9

NC : non chauffés ; C : chauffés

L'ester méthylique de tournesol (EMT E525) présente initialement la teneur en diènes conjugués la plus élevée (E_1^1 232 nm = 54). Après chauffage à 160 °C pendant 1 heure, la quantité de diènes conjugués de cet ester diminue atteignant un niveau similaire (proche de 35) à celui des deux autres esters méthyliques de tournesol (EMT E828 & EMT E955). Cette diminution indique que dans le cas de EMT 525 il y a bien eu polymérisation des diènes conjugués alors que pour les deux autres esters, l'isomérisation s'est poursuivie et est antérieure à la réaction de polymérisation. Ce résultat est corrélé à l'augmentation nette de viscosité de cet ester EMT E525 qui présente la viscosité la plus élevée après traitement thermique (9,3 cPo). Dans tous les cas, les indices d'iode des EMHV diminuent de façon significative (de 5 à 11 points selon l'ester) après traitement thermique à 160 °C. Cette observation est liée à une augmentation parallèle et significative de la viscosité ce qui se traduit par une polymérisation partielle des chaînes grasses insaturées des EMHV. Les deux esters méthyliques EMT E525 & EMT E828 présentent des teneurs en tocophérols quasi nulles comparativement à l'EMT E955 et aux esters méthyliques de colza, EMC E828 & EMC E955. L'ester méthylique de lin EML E932 présente quant à lui une teneur relativement faible en tocophérols (50 ppm). L'ester méthylique de colza EMC E828 présente la teneur en tocophérols la plus élevée (503 ppm) et les teneurs en diènes et triènes conjugués parmi les plus basses après traitement thermique ; cependant sa viscosité après traitement thermique est parmi les plus élevées derrière l'EMT E525. Par ailleurs, la teneur en esters est la plus basse (96,9 %) correspondant probablement à une teneur résiduelle en glycérides partiels plus élevée.

Nous avons classé les EMHV en fonction de leurs caractéristiques physico chimiques et avons fait des hypothèses quant à leur aptitude au séchage. En les classant par ordre décroissant d'insaturation des chaînes grasses, on les classe également par ordre décroissant quant à leurs performances au séchage :

EML > EMT > EMC

En les classant par ordre décroissant de teneur en tocophérols, on les classe par ordre croissant quant à leur aptitude au séchage :

EMC E828 > EMC E955 > EMT E955 > EML E932 > EMT E828 = EMT E525

En les classant par ordre décroissant de teneur en diènes conjugués on les classe également par ordre décroissant quant à leurs performances au séchage :

EMT E525 > EML E932 > EMT E828 > EMC E828 ≈ EMC E955 ≈ EMT E955

En classant les EMHV chauffés, par ordre décroissant d'insaturation des chaînes grasses, on les classe également par ordre décroissant quant à leurs performances au séchage :

EML > EMT > EMC

Le classement est conservé comparativement aux EMHV non chauffés. En classant les EMHV chauffés par ordre décroissant de teneur en diènes conjugués, on les classe également par ordre décroissant quant à leurs performances au séchage :

EMT E525 > EMT E828 ≈ EML E932 > EMT E955 > EMC E955 > EMC E828

Le classement n'est pas conservé comparativement aux EMHV non chauffés ; par contre le classement est identique à celui effectué par ordre décroissant de teneur en tocophérols. Ainsi l'hypothèse d'une siccativité inversement proportionnelle à la teneur en tocophérols est confirmée. Il s'agit maintenant de voir s'il y a ou non des corrélations avec les résultats expérimentaux.

Essais de séchage des EMHV en l'état et formulés sous forme de liants Matériel et méthode

L'appareil de mesure de séchage est un banc Beck Koller à 6 aiguilles, permettant des durées de séchage de 6, 12 et 24 heures. Le liant à tester est déposé sur une plaque de verre à l'aide d'une réglette de tirage ; l'épaisseur du film est de 38 µm. L'appareil est maintenu à température constante (20-21 °C) dans une salle climatisée. Une aiguille traînante coulisse à une vitesse définie sur le film de liant et la trace laissée par l'aiguille se transforme dans le temps avec l'état de sécheresse du film. Les modifications de cet état sont enregistrées en fonction de la vitesse de déroulement. Une pression exercée au doigt permet de vérifier si le film est mou, poisseux, collant, élastomère ou dur.

Le résultat de l'essai peut être évalué de deux manières :

- 1) à partir de la trace laissée par l'aiguille
 - aucune trace : le liant coule
 - un trait : le liant ne coule plus
 - traits sur la surface : début de durcissement
 - trait interrompu : début de non-collage

2) et au toucher par pression du doigt L : léger en surface – D : Dur – E : élastomère – C : collant – LC : légèrement collant – TC : très collant – P : poisseux

Siccatifs testés

Mélanges commerciaux d'agents siccatifs :

- siccatif 1600 de Coates Lorilleux,
- siccatif 69 de Borchers,

et les siccatifs de Borchers, composés d'octoates en solution dans un mélange d'esters d'acides gras en C3-C24 & d'acides gras ramifiés en C6-C19 :

- l'Octa-Soligen VP97102-Mn 8 (Mn à 8 %) (siccatif primaire) ;
- l'Octa-Soligen VP9604-Co 6 (Co à 6 %) (siccatif primaire) ;
- l'Octa-Soligen VP9616-Zr 12 (Zr à 12 %) (siccatif secondaire) ;
- l'Octa-Soligen VP9617-Ca 4 (Ca à 4 %) (synergiste) ;
- l'octa-Soligen VP97110-69 (mélange de 6 % de Co & 9 % de Zr) (association de siccatif primaire et secondaire).

Dans le *tableau 3* sont données les compositions en métal des différents mélanges de siccatifs utilisés, commercial (1600 & 69) ou formulés à l'Iterg (M₂).

Tableau 3. Teneur en métaux des complexe siccatifs comparativement au Cobalt (%).

	Teneur en Co (%)	Teneur en Mn (%)	Teneur en Co + Mn (%)	Teneur en Zr (%)	Teneur en Ca (%)
0,6 % 1600	0,02	0,02	0,04	0,04	
1 % M ₂	0,01	0,05	0,06	0,03	0,02
1 % 69	0,06		0,06	0,09	
2,2 % Co(6)	0,26				

Résultats

Classement des EMHV en l'état

Les différents EMHV (3 tournesol, 2 colza et 1 lin additivés en présence d'agents siccatifs) sont classés selon leur aptitude au séchage évaluée sur banc Bek Koller. Aucun séchage n'a pu être observé en 24 h, ce résultat est lié à la faible viscosité (7 à 8 cPo à 15 °C) des matières premières. L'étude s'est en conséquence orientée vers des formules de liants-EMHV modifiés pour accélérer le phénomène de séchage.

Choix du siccatif le plus efficace en formulation de liant-EMHV

Le *tableau 4* présente les performances au séchage des liants-EMHV en présence de divers agents siccatifs. Quel que soit le type de liant EMHV, le siccatif 69 ajouté à hauteur de 1 % dans la formule est le plus efficace pour accélérer le séchage. Par contre, on remarque que l'emploi du siccatif utilisé dans les formules actuelles (octoate de Cobalt (VI) à 2,2 %) dans le liant EMT E525 conduit à de moins bonnes performances relativement aux autres siccatifs.

Tableau 4. Classement des siccatifs sur des liants EMHV.

Liant à base d'esters méthyliques	Siccatifs – Observations sur banc Beck Koller (24 h)
EMT [1]	E525 1 % 69 : trait début mais + appuyé de 15 h à 22 h puis durcissement 1 % M2 : très poisseux, collant, pas de trait 0,6 % 1600 : très poisseux, collant, pas de trait 2,2 % Co (6) : pas de trait, poisseux, non collant
EMT [2]	E955 1 % 69 : trait de 22 h à 24 h – très élastomère 1 % M2 : pas de trait, collant 0,6 % 1600 : trait léger en surface de 9 h à 24 h, poisseux
EMC [3]	E828 1 % 69 : trait de 14 h à 24 h – légèrement collant 1 % M2 : pas de trait, collant 0,6 % 1600 : pas de trait, poisseux
EMC [4]	E955 1 % 69 : trait de 13 h à 24 h – élastomère 1 % M2 : pas de trait, collant 0,6 % 1600 : pas de trait, poisseux
EML [5]	E932 1 % 69 : trait de 8 h à 24 h – élastomère 1 % M2 : trait de 12 h à 24 h – élastomère 0,6 % 1600 : trait de 7 h à 24 h – élastomère

EMT : esters méthyliques de tournesol – EMC : esters méthyliques de colza – EML : esters méthyliques de lin.

Classement des liants EMHV avec le siccatif sélectionné

L'étude s'est poursuivie avec le siccatif le plus performant (69) pour comparer entre elles les formules de liants EMHV. Les résultats sont donnés *figure 2*. Si l'on prend en compte à la fois le temps à partir duquel l'aiguille laisse une trace sur le film et son appréciation au toucher, on classe les esters comme suit par siccativité décroissante :

EML E932 > EMC E955 > EMC E828 > EMT E525 > EMT E955

Cependant le liant à base d'EMT E525 présente un séchage dès le début (légère empreinte en surface de 0 à 15 h). De plus c'est la seule formule à présenter un durcissement définitif à 22 h alors que pour les autres esters, après 24 h d'essai, le film de liant se présente encore sous la forme d'un élastomère très collant.

L'EMT E955 quant à lui commence à sécher relativement tardivement (22 h) mais le film obtenu est significativement plus polymérisé comparativement aux autres (appréciation au toucher).

Aussi, il nous semble plus judicieux de proposer le classement suivant par siccativité décroissante, qui est identique à celui établi par ordre décroissant des teneurs en diènes & triènes conjugués, après chauffage.

EMT E525 > EML E932 > EMT E955 > EMC E955 > EMC E828

Effet de l'ajout d'une huile végétale siccatrice sur les performances des liants – EMHV

Le *tableau 5* décrit l'aptitude au séchage de chacun des liants EMHV formulés en présence du siccatif 69 et d'huiles végétales siccatives (huile de tung, huile de lin isomérisée, standolies de lin de viscosité 6P, huile de lin) :

- Il apparaît que pour certains esters méthyliques, l'ajout en faible quantité (1 %) d'huile siccatrice n'améliore pas le séchage (cas du liant EMC E955) voire le ralentisse (cas du liant EMT E525). On peut émettre l'hypothèse suivante : l'EMT E525 présente, après traitement thermique, un degré de polymérisation avancé et une insaturation élevée (conjuguées ou non), et de ce fait contient déjà un dérivé siccatif de type dimères d'esters méthyliques. L'ajout d'une huile siccatrice polyinsaturée a tendance à faire diminuer la viscosité du liant et retarder le séchage ; l'ajout d'une huile partiellement pré polymérisée, de type standolie de lin, a tendance à faire augmenter la viscosité et à diminuer également le temps de séchage.
- Dans le cas de EML E932, l'ajout de 1 % de standolies de lin 6P permet d'améliorer significativement le séchage en jouant le rôle de « prépolymère » sur un produit présentant initialement une viscosité faible due à une forte insaturation.
- Dans le cas de EMC E828, l'ajout de 1 % d'huile de tung ou d'huile de lin permet d'améliorer le temps de séchage. L'ester de départ présente ici un degré d'insaturation faible et une viscosité élevée probablement du fait de la présence de glycérides partiels résiduels non estérifiés (teneur en ester faible de 96,9 %). Dans ce cas, l'ajout d'une huile polyinsaturée accélère les phénomènes d'oxydation, de polymérisation et donc de séchage.

Tableau 5. Influence de l'addition de 1 % d'huiles végétales siccatives sur le séchage des liants EMHV.

Nature de l'Ester Méthyllique	+ 1 % 69	+ 1 % 69	+ 1 % 69	+ 1 % 69	+ 1 % 69
		& 1 % huile de tung	& 1 % huile de lin isomérisée	& 1 % standolies de lin 6P	& 1 % huile de lin
EMT E525	Trait de 0 à 15 h (L) Trait de 15 h à 22 h (D)	Trait de 0 à 14 h 30 (L) Trait de 14 h 30 à 24 h (TC)	Pas de trait (P-C)	Trait de 2 h à 18 h 30 (L)	Pas de trait (L, P)
EMT E955	Trait de 22 h à 24 h (TE)	Trait de 0 à 12 h (L) Trait de 12 h à 24 h (E)	Trait de 0 à 19 h (L) Trait de 19 h à 24 h (E)	Trait de 0 à 19 h (L) Trait de 19 h à 24 h (E)	Pas de trait (L, P)
EMC E828	Trait de 14 h à 24 h (LC)	Trait de 11 h à 24 h (E)	Trait de 15 h à 24 h (E)	Trait de 14 h à 24 h (E)	Trait de 13 h à 24 h (E)
EMC E955	Trait de 13 h à 24 h (E)	Trait de 16 h à 18 h (L) Trait de 18 h à 24 h (E)	Trait de 13 h 30 à 24 h (E)	Trait de 13 h 30 à 24 h (E)	Trait de 13 h à 24 h (E)
EML E932	Trait de 8 h à 24 h (E)	Trait de 8 h à 24 h (E)	Trait de 7 h à 24 h (E)	Trait de 6 h à 24 h (E)	Trait de 12 h 30 à 24 h (E)

La *figure 3* montre l'aptitude au séchage des liants EMHV en présence d'huile de tung. En tenant compte du temps de début de séchage (trait prononcé de l'aiguille sur le film de liant) ainsi que de l'état du film au toucher au bout de 24 h, les EMHV se classent de la façon suivante par ordre décroissant de siccativité du liant formulé :

EMC E828 > EML E932 > EMT E955 > EMT E525 > EMC E955

Influence de l'isomérisation préalable des EMHV

L'isomérisation préalable des EMHV pourrait permettre d'accélérer le phénomène d'auto polymérisation oxydative par la réaction de Diels Alder. Ce processus d'isomérisation pourrait être amorcé lors de la formulation des liants EMHV avec le bitume à 160 °C.

Le procédé d'isomérisation des EMHV mis en œuvre consiste à les chauffer à 200 °C en présence de 0,1 % de catalyseur (Ruthénium) pendant 2 heures sous vive agitation et à pression atmosphérique ; le catalyseur est ensuite éliminé par filtration à chaud. Les teneurs en diènes et triènes conjugués sont reportées dans le *tableau 6*.

Tableau 6. Teneur en diènes et triènes conjugués des EMHV isomérisés.

	Diènes Extinction spécifique à 232 nm	Triènes Extinction spécifique à 270 nm
EMT 525 Isomérisé	155	13
EMC E482 Isomérisé	185	36
EML E932 Isomérisé	140	59

Afin de rendre compte de l'influence d'une isomérisation préalable des EMHV sur leur aptitude au séchage une fois formulés, des essais de séchage sur différentes formulations ont été réalisés et sont présentés dans les *tableaux 7 à 9*.

Tableau 7. Performances de différentes formules de liants EMT E525, au séchage.

	Empreinte laissée par l'aiguille : temps de séchage
EMT + 1 % 69	0 à 15 h léger et 15 h à 22 h durcissement
EMT Isomérisé + 1 % 69	8 h à 16 h trait très net verre et 16 h durcissement
EMT + 1 % 69 + 1 % tung	8 h 30 à 13 h 30 faible collant – 13 h 30 à 16 h dur et 16 h à 24 h hors poisse
EMT Isomérisé + 1 % 69 + 1 % tung	0 à 16 h faible et 16 h à 24 h trait net collant
EMT Isomérisé + 1 % 69 + 1 % standolie 6P	8 h à 18 h trait net verre et 18 h durcissement

Tableau 8. Performances de différentes formules de liants EMC E428, au séchage.

	Empreinte laissée par l'aiguille : temps de séchage
EMC + 1 % 69	13 h à 24 h

EMC Isomérisé + 1 % 69	8 h à 9 h 30 trait net verre et 9 h 30 durcissement hors poisse
EMC Isomérisé + 1 % 69 + 1 % tung	7 h 30 à 8 h trait net verre et 8 h durcissement
EMC Isomérisé + 1 % 69 + 1 % standolie 6P	11 h à 14 h trait net verre – 14 h à 16 h début durcissement et 18 h durcissement

Tableau 9. Performances de différentes formules de liants EML E932, au séchage.

	Empreinte laissée par l'aiguille : temps de séchage
EML + 1 % 69	8 h à 24 h
EML Isomérisé + 1 % 69	7 h à 15 h trait net verre et 15 h durcissement
EML Isomérisé + 1 % 69 + 1 % standolie 6P	7 h à 22 h trait net verre et 22 h durcissement hors poisse

Pour les liants formulés à base d'esters méthyliques de tournesol E525, l'isomérisation préalable à l'ajout de siccatif (1 % 69) améliore de façon significative le temps de séchage ; un durcissement complet est observé dès 16 h contre 22 h sans isomérisation. L'addition supplémentaire d'huile polyinsaturée et conjuguée, de type huile de tung, conduit à des temps de séchage nettement meilleurs sans isomérisation des esters (durcissement dès 16 h) par rapport à une isomérisation préalable (collant au bout de 24 h). Dans ce cas la faible viscosité semble l'emporter sur la forte insaturation du milieu ralentissant le phénomène au lieu de l'accélérer. Ces résultats sont concordants avec ceux déjà décrits précédemment, à savoir que sur base esters méthyliques de tournesol, seul l'ajout d'agents siccatifs conduit à des performances de séchage intéressantes sans qu'aucun ajout d'huile polyinsaturée ou pré polymérisée ne soit nécessaire. Pour le liant formulé à base d'esters méthyliques de colza, on observe le même phénomène qu'avec la base esters méthyliques de tournesol, à savoir que l'isomérisation préalable à l'addition d'agents siccatifs accélère le phénomène d'auto polymérisation oxydative (durcissement dès 9 h 30 contre 24 h sans isomérisation). Par contre, l'addition supplémentaire d'huile de tung favorise le phénomène, diminuant le temps de séchage (durcissement dès 8 h). Malgré la richesse de cette base EMC en antioxydants naturels (teneur en tocophérols élevée), contrairement aux esters méthyliques de tournesol testés, la forte concentration en doubles liaisons conjuguées l'emporte sur l'effet protecteur, favorise l'auto polymérisation oxydative et accélère le séchage. On retrouve les résultats présentés précédemment, à savoir que sur base esters méthyliques de colza l'addition d'huiles fortement polyinsaturées (conjuguées ou non) accélère le phénomène de siccativité de façon significative. Pour le liant formulé à base d'esters méthyliques d'huile de lin, l'isomérisation préalable à l'addition de siccatifs accélère nettement le séchage. Les temps observés se rapprochent de ceux des esters méthyliques de tournesol.

Transposition au niveau industriel

Le tableau croisé ci-dessous rassemble les résultats obtenus permettant de sélectionner les formulations de liants EMHV les plus aptes au séchage.

Nature de EMHV	+ 1 % 69	+ 1 % 69 & 1 % huile de tung	+ 1 % 69 & 1 % huile de isomérisée	+ 1 % 69 & 1 % standolies de lin 6P	+ 1 % 69 & 1 % huile de lin
EMT E525	*x				
EMT E955	*				
EMC E828		*x	x		*
EMC E955	*				
EML E932				*x	x
EMT E525 isomérisé	*				
EMC E482 isomérisé		*			
EML E932 isomérisé	*				

* : meilleure additivation pour un ester formulé donné

x : meilleur ester formulé pour une additivation donnée

L'emploi de ces liants EMHV optimisés, dans des formulations de bitumes fluxés, a été testé à l'échelle du laboratoire d'application industrielle pour valider les performances mises en évidence par l'étude Itegr et déterminer l'influence de l'ajout du bitume et de sa nature (composés paraffines, résines, maltènes, asphaltènes) sur le séchage final du revêtement. Ces tests industriels n'ont pas permis de différencier les comportements des liants EMHV observés en l'absence de bitume. Ainsi l'emploi d'huiles végétales siccatives, n'affecte pas significativement la remontée de consistance du liant (*figure 4*) ; les résultats obtenus (évolution de la température de ramollissement, TBA, au cours du temps) sont quasi identiques à ceux obtenus sur la formule de référence (bitume fluxé en présence de liant pétrochimique). La *figure 5* présente l'évolution de la TBA d'un bitume pur et d'un bitume dans lequel a été incorporé un agent siccatif (en l'absence de tout liant). On observe sur le bitume non additivé que la TBA reste constante et n'évolue pas au cours du temps (20 jours d'essai) contrairement au bitume additivé qui lui présente dès le départ une augmentation très nette de sa TBA jusqu'à atteindre un palier à l'issue des 8 premiers jours d'essai. Ainsi, Il semble que la

siccativation du bitume soit telle en présence d'agents siccatifs, que ce phénomène ne nous permette pas d'observer les tendances mises en évidence avec les seuls liants EMHV. Des chantiers réalisés en 2001 et 2002 en Haute-Savoie, sur des voies à trafic important, ont montré que la remontée en consistance des formulations proposées pouvait convenir. Les liants EMHV pourront donc couvrir la quasi-totalité des applications.

Au total, depuis 1999, plus de 15 000 tonnes de liants anhydres de répandages ont été fabriqués et utilisés avec des résultats similaires à ceux des liants classiques.

RÉFÉRENCES

1. Société Anonyme d'Application des Dérivés de l'Asphalte S.A.A.D.A., « Liants bitumineux, composition et utilisation », EP 0 900 822 A1, 26.08.98. Brevet EP 0 900 822 A1.
2. HELME JP. « Les aspects lipochimiques de l'industrie des revêtements », éditions techniques des industries des corps gras (ETIG), 1976.
3. Travaux contractuels ITERG, Étude des potentialités de l'huile de lin dans le secteur des agents de protection du béton (1998), non publiés.

Illustrations



Photo 1. Réalisation d'un chantier pétrofluxé.

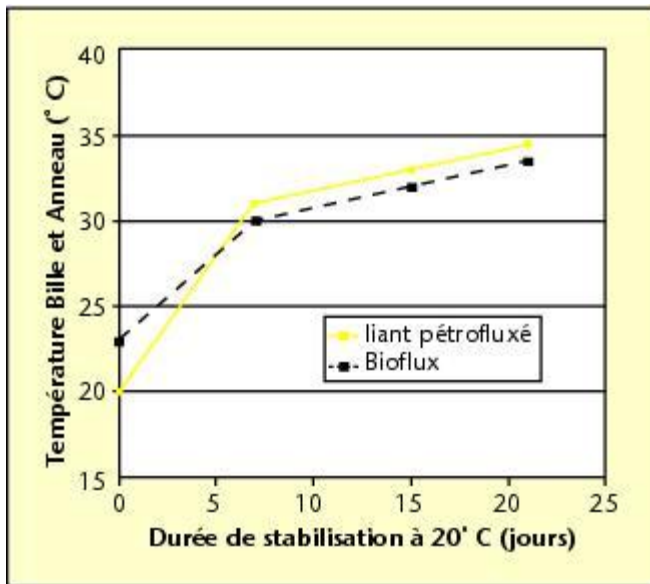


Figure 1. Evolution comparée de la consistance d'un même bitume de base biofluxé et pétrofluxé.



Photo 2. Réalisation d'un chantier biofluxé.

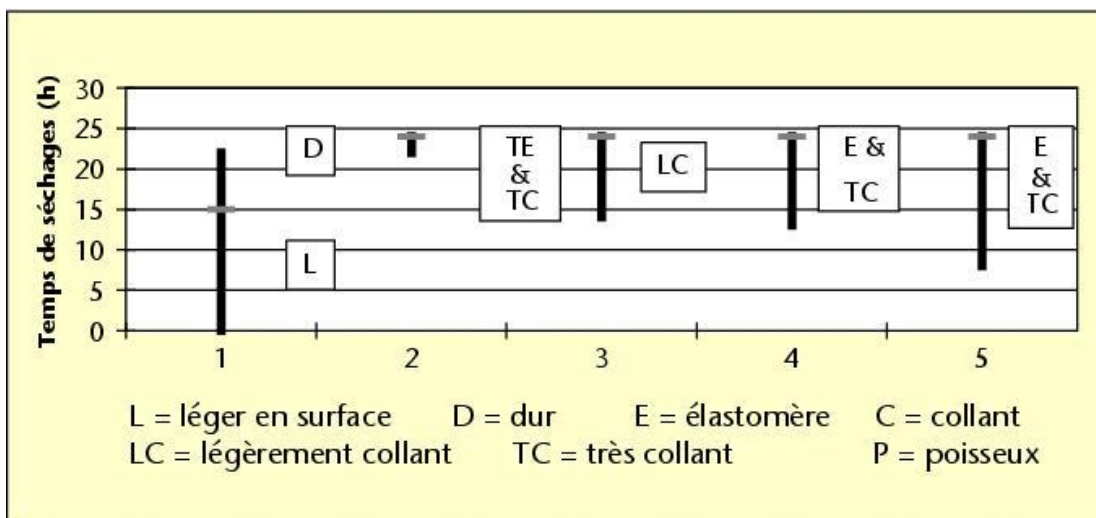


Figure 2. Liants EMHV siccatif 69 (1 %).

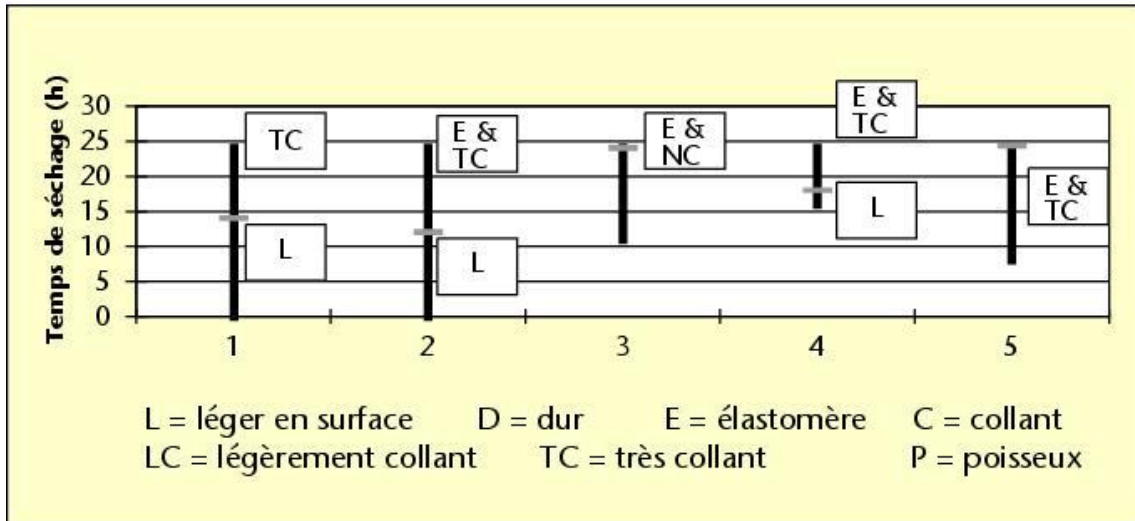


Figure 3. Liants EMHV additivés avec siccatif 69 (1 %) et huile de tung (1 %).

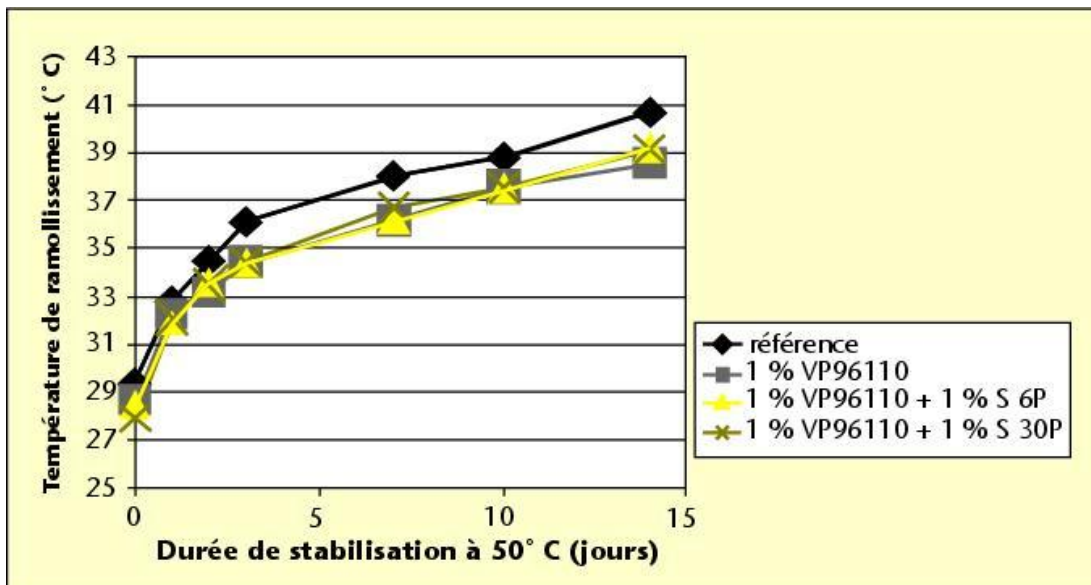


Figure 4. Comparaison des différents systèmes « ITERG ».

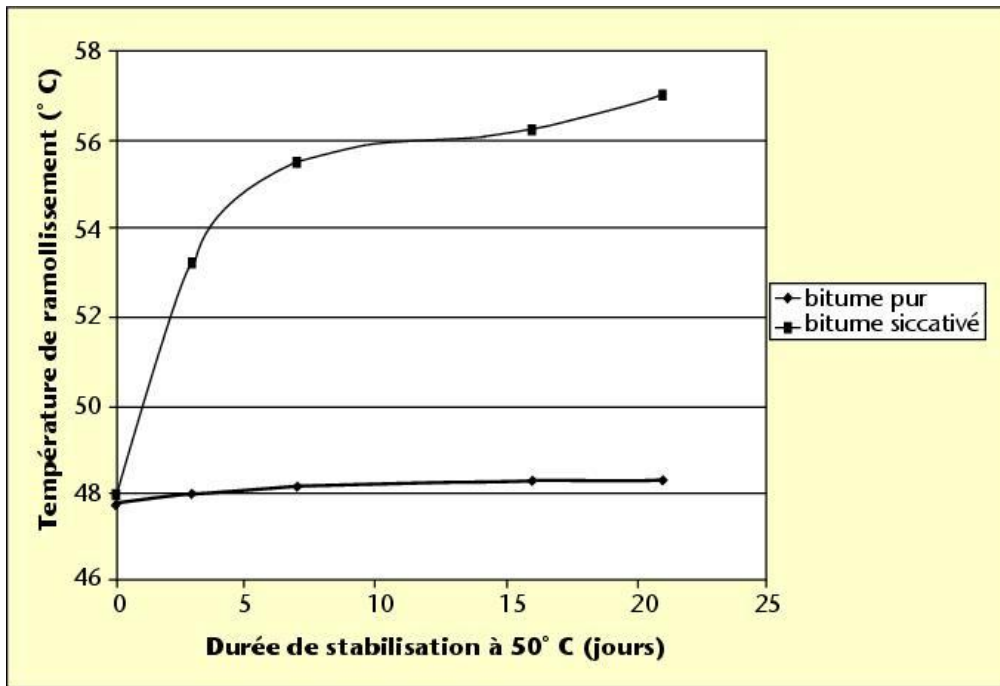


Figure 5. Evolution de la TBA en fonction de la durée de stabilisation à 80 °C pour un bitume pur et un bitume siccativé.