アスファルトのレオロジー的性質の工業的測定

福田 喜 男*

Industrial Measurements of Rheological Properties of Asphalt

Yoshio FUKUDA

1. 緒 言

アスファルトは重要な工業材料であり、各方面に使用されている。おもな用途は防水工事、舗装工事、保温保冷工事、ルーフィング、ターポリン紙、床材、目地板、塗料、印刷インキ、ブラックテープ、電気絶縁材料、ゴム充テン材などの製造である。工業材料として要求される特性は、用途により異なるのは当然であるが、共通なものに材料力学的な性質がある。

アスファルトは熱可塑性の粘弾性体であり、高温ではニュートン流動を示す液体であるが、室温ではいくぶん弾性を呈する高粘性体になり、低温では固体に近い挙動を示す。したがって使用温度範囲である荷重をかけたときの変形（流動）の時間的変化や破壊強度などを知ることが重要である。アスファルトは通常骨材、充テン材、補強材、配合剤と結合して使用され、それ自身単独に存在するような形態で使われることはまれであるから、それら結合体のレオロジー、あるいは工事または製造工程中のレオロジーも必要である。結合体ではアスファルト中の一部の成分が石粉、紙などに選択的に吸着されたりする現象が加わることがある。このような複雑な系の取扱いは特に実用面で重要であるが、筆者はその能力がない。本文ではアスファルト単独の場合、それもレオロジー的性質の規格試験につき解説したいと思う。

2. アスファルトの製法、組成

アスファルトの種類、製法、組成は、規格試験法を理解する上に必要と考えるので、ごく簡単に触れる。

アスファルトを大別すると、天然アスファルトと石油アスファルトになる。天然アスファルトの成因は石油アスファルトの製造法と本質的な差はないと考えられている。しかし前者は比較的低温で、長い年月かかって徐々に変化したものである。

石油アスファルトは原油中の軽油あるいは潤滑油留分を除いて規定のカタサにしたものと、これを 230～330℃に加熱しながら空気を吹き込んで複雑な化学反応を起させてかたくしたものとがある。軽油あるいは潤滑油留分

鉱 物 質	ア ス フ ァ ル ト			
	カ ー ボ イ ド ン	二 硫 化 炭 素 溶 解		
		カ ー ビ ン	四 塩 化 炭 素 溶 解	
			石 油 エ ー テ ル 溶 解	
			白 土 吸 着	白 土 吸 着 せ ず
		ア ス フ ア ル ト ン	ア ス フ ア ル ト レ ジ ン	油 分
			マ ル テ ン	

図-1 アスファルトの成分分類

を除くには、減圧蒸留とか溶剤抽出が使用される。また原油の代りに熱分解の循環油が利用されることもある。

原油中の重質成分の構造は良く知られていない。炭素、水素のほかにはイオウ、酸素、窒素、ニッケル、バナジウムなどが存在している。溶解度を主としていくつかの成分に分別する方法が多数提案されている。最も広く知られているアスファルトの分別例を図-1に示す。不純物である鉱物質、二硫化炭素に溶けないカーボイド、四塩化炭素に溶けないカービンは、石油アスファルトには少なく、通常1%以下であり、流動性にはあまり影響がない。四塩化炭素に溶解し、石油エーテルで沈殿するアスファルテンと残りのマルテンとが主成分である。マルテンはペトロレンともいわれる。そしてさらに白土に吸着されるレジンとあまり吸着されない油分とに分類される。これらの分析法は絶対的なものではなく、アスファルト中の成分の分布は連続的であることを任意に分割したものである。

分析結果を総合してアスファルトの流動性あるいは化学的性質を定量的に示すことには成功していないが、コロイド構造を考える上には役に立つ。

アスファルトのコロイド構造はつぎのように考えられている。分散相の中心は分子量の大きい芳香族性の強いアスファルテンで、それに次第に分子量の小さいアスファルテンが吸着し、これがコロイド粒子を形成する。レジンアスファルテン粒子の解コウ（膠）剤の役をし、ミセル間液として油分が存在する。合成プラスチックのように、アスファルテンの重合度はそろってはいなく、

* 日本石油株式会社
Nippon Oil Co.

表-1 石油アスファルト規格 (昭和 31 年 7 月 17 日)

規 格	種 類	針 入 度			軟 火 点 (°C)	伸 度 (cm)				蒸 発 量 (%)	蒸発後の針入度 (原針入度に対して) (%)	四塩化炭素可溶分 (%)	引 火 点 (°C)
		0°C 200 g 60sec	25°C 100 g 5 sec	46°C 50 g 5sec		5°C	10°C	15°C	25°C				
JIS K 2207—1956	ストレートアスファルト	0—10	$\geq 0, \leq 10$		45.0以上					0.5以下	70以上	99.5以上	230以上
		10—20	$>10, \leq 20$		"				5以上	"	"	"	"
		20—40	$>20, \leq 40$		"				50 "	"	"	"	"
		40—60	$>40, \leq 60$		40.0以上			50以上	100 "	"	"	"	"
		60—80	$>60, \leq 80$		"			100 "	"	"	"	"	"
		80—100	$>80, \leq 100$		"			"	"	"	"	"	"
		100—120	$>100, \leq 120$		35.0以上			"	"	"	"	"	210以上
		120—150	$>120, \leq 150$		"	100以上		"	"	"	"	"	"
		150—200	$>150, \leq 200$		"	"		"	"	"	"	"	"
		200—300	$<200, \leq 300$		30.0以上	"		"	"	"	"	"	200以上
	ブローンアスファルト	0—5	$\geq 0, \leq 5$		130.0 "				0 以上	0.5以下	60以上	99.0以上	200以上
		5—10	$> 5, \leq 10$	25以下	110.0 "				"	"	"	"	"
		10—20	7 "	$>10, \leq 20$	45 "				1 以上	"	"	"	"
		20—30	10 "	$>20, \leq 30$	70 "				2 "	"	"	"	"
		30—40	14 "	$>30, \leq 40$	95 "				3 "	"	"	"	"

アスファルテンとレジンとの境界は明確でない。レジン は溶剤型可塑剤で、油分は非溶剤型可塑剤に近い働きをしている。したがってレジンが多いと強度は低下し、伸度は大きくなる。破壊時の強度はマルテンの存在により流動緩和時間が短くなり低下する。低温でマルテンが凍結するとガラス状態になり、砕けやすくなることが説明できる。

3. アスファルトの規格について

アスファルトの JIS 規格を 表-1 に示した。ストレートアスファルトとブローンアスファルトの 2 種に大別され、さらに針入度 (カタサ) により、ストレートアスファルトは 10 種、ブローンアスファルトは 5 等級に分けられる。そのほかブローンアスファルトには特殊の銘柄がある。同一針入度範囲で、伸度の低下を問題にしないで軟化点を特に高くしたもの (たとえば電気絶縁材料用) とか、軟化点も高くかつ伸度もかなり大きいもの (たとえばターポリン紙用) などである。規格には軟化点の下限だけが規定されている。一般に軟化点を高くすると伸度が低下するから、間接的に軟化点の制限は存する。しかし伸度で軟化点の制限を付けるより軟化点の上限を規定する方が使用するに当って良いと思う。

4. 規格試験法の解説

4.1 針入度試験法

針入度は 図-2 示すように、規定の針を試料面に貫入

させ、針の入った長さを 1/10 mm 単位で示すものである。アスファルトの硬さを広い範囲にわたって、簡単な操作で測定できる。この方法が提案されたのは 1889 年³⁾で、その後 Dow^{4), 5)}, Richardson³¹⁾, Forrest⁹⁾ により改良され、1925 年に ASTM D-5 として採用され、試験法としての歴史は長く、研究も多い。

測定条件はつぎのとおりである。

荷 重	貫 入 時 間	測 定 温 度
100 g	5 sec	77°F (25°C)
200 g	60 sec	32°F (0°C)
50 g	5 sec	115°F (46°C)

一番多く測定されるのは 100 g, 5 sec, @ 25°C である。

測定上の注意はかなりある。針は規定の寸法のものを選んで使用しなければならない。取り扱いが悪いと先端が曲ることがある。Reeve²⁹⁾の研究によると、容器は直径

図-2 針入度試験

5 cm 以上であればよい。Hubbard と Pritchard¹³⁾ は試料調製法その他について検討している。試料温度は 0.1°C、貫入時間は 0.2 sec、荷重は 1% の精度があればよい。試料の調製法が特に重要で

ある。

試料を過熱しないようにして軟化点以上 75~100°C に加熱して、水分および気泡 (泡) を除き、つぎに 24°C 以上の空气中で 1.5~2 hr 放冷し、つぎに試験温度の水浴中で 1~1.5 hr 保ったあとで測定する。

測定の再現性は (針入度の平均値 / 50) ± 2 である。したがって針入度 10 以下では精度が悪い。また針入度 20 以下の測定では、最初に針をセットする位置に注意し、針先がアスファルト面に正しく接するようにする。

Woog⁴¹⁾, Hubbard と Pritchard¹³⁾ は前処理の影響を調べた。ロウ分の少ないアスファルトでも、試験温度 25°C に長時間放置しておく、10% 前後の針入度の低下がみられた。しかしこの試料を正規の方法で針入度を再測定すると、もとの値にほとんど等しくなる。また 25°C で測定する前に、氷水中に 30 min つけて過冷却しても、硬化現象はみられなかった。しかし一般に過冷却を避け、また空冷時には空気が循環する場所に置き、水浴中で測定温度に保つときは浴のカキマゼを良くするのが重要である。

Siegmann²⁵⁾ はロウ分の多いときの実験をしている。アメリカ産のアスファルトに 0~5% までロウを添加した場合、針入度の測定値に及ぼす前処理の影響を検討している。ロウ分が多いと過冷却は非常に影響があり、15°C でも針入度 76 (ロウ分 3%) のものが 42, 針入度 163 (ロウ分 5%) のものが 121 となった。表-2 のデータによると、正規の方法との差は、ロウ含量により変化し、3% のときが最大である。ロウ分含量が多いときは、結晶速度が速く、正規の方法でも、大部分結晶化していると説明している。

表-2 ロウを添加したアスファルトに対する前処理の針入度に及ぼす影響

前 処 理			ロウ (%) (融点 56°C)			
空气中	@ 0°C	@ 25°C	0	1	3	5
1 hr	—	1 hr	99	107	106	85
1 hr	0.5 hr	1 hr	98	90	81	72
差 (%)			1	16	23	15

この現象を逆に使うと、ロウ分の定性的検討が可能になる。レオロジーに影響するロウ分と、各種の方法で分析されるロウ分とは一致しない場合が多いから、ロウ分

図-3 針入度試験用針

何%以上のものは使用に適さないと考えることは危険である。しかしロウ分の影響がレオロジー的に検出される場合は使用法を考えた方が賢明である。

4.2 針入度の理論的検討

針入度の示す理論的内容について、1933 年ころから約 10 年間盛んに検討された。その結果を要約すると、ニュートン流体 (ピッチ類) では粘度と関係づけられるが、弾性を有する大部分のアスファルトでは、流動性を研究する手段としてのレオメーターには不適格である。しかし装置、特に操作が簡単であり、短時間に測定できるので、アスファルトをレオロジー的に分類する場合には有効である。

ニュートン流体に対して、Saal^{34), 33), 31)} は針入度 P (@ 25°C, 100 g, 5") と粘度 η (poise) との関係をつぎのように示し、また理論式との関連を検討した。

$$\eta = 1.58 \times 10^{10} / P^{2.16}$$

この式は図-3 に示すような針の先端の形状の影響を無視しているため、Thelen³⁸⁾, Rhodes と Volkmann³⁰⁾ が修正した。その後 Pendleton²⁴⁾ はそれまでの研究をまとめ、針入度の広い範囲にわたって粘度と関係づけた。

(a) アスファルトの弾性効果は無視できる。

(b) 針の貫入に伴うアスファルトの置換は無視できる。

(c) 針の面ではスリップはない。

すなわち針入度測定の針と同じ直径の中空円筒を考え、円筒の壁の厚さは無限小で、かつ内壁と試料との間には抵抗がない状態で貫入するとした。そして針の先端部 54 dmm の部分に対しては、前記円筒の相当長で修正した。

修正量は dmm 単位でつぎのように算出した。

$$K' = P(0.849 - 0.0078 P) - 0.0562$$

100 g, 5sec のときの粘度を poise 単位で求めた。

$$\eta = 100 \times 5 \times 10^7 / P(P - K')$$

したがって

$$\eta = 6.25 \times 10^9 / 0.00788 P^3 + 0.151 P^2 + 0.0562 P$$

Fair と Volkmann⁸⁾ がピッチについて実測したデータと比較すると、針入度 20 までは同型で一致し、針入度 10 まではいくぶん高い値を示すが使用できることがわかった。Saal と Koens³⁴⁾ の式は針入度 54 まで使用できた。それから Rhodes と Volkmann³⁰⁾ の式は、先端の補正が過大であることがわかった。

Pendleton の式を Neppe²¹⁾ が計算した値を表-3 に示した。この式を針入度を横軸にとり、粘度を縦軸にとって両対数紙にプロットすると、針入度 54 以上では下向きのわずかに曲った線になり、それ以下では逆に上向きの曲線になる。このことは針入度の広い範囲で比較をする場合に直線性が少なくなる。そのため Neppe は直

線に修正した真の針入度 (true penetration) の考え方を提案している。しかしまだ一般的に使用されるに至っていない。

表-3 ASTM 針入度と粘度

針入度 100 g, 5 sec	粘度 (poise)
1000	6.40×10^3
800	1.01×10^4
600	1.80×10^4
400	4.15×10^4
300	7.51×10^4
200	1.76×10^5
150	3.38×10^5
100	8.13×10^5
80	1.37×10^6
60	2.82×10^6
40	8.36×10^6
30	1.784×10^7
20	5.017×10^7
10	2.658×10^8
1	2.905×10^{10}

弾性を持つアスファルトでは、針入度の理論的解析は困難である。最大の欠点は変形が局部的であることである。層流変形であっても、変形を応力および時間の簡単な関数で示すことがむずかしいのであるから、レオメーターとしては非常に不完全である。しかしアスファルトの分類の手段として役立つことができる。

図-4 貫入時間と針入度との関係

Saal と Labout³⁵⁾ は実験的に針入度と時間の関係を次式で示した。

$$\log P = B \log t + C$$

P は針入度、 t は時間 (sec)、 B はアスファルトのタイプを示す定数である。もちろん荷重によっても変化するものである。一定荷重のときの B に注目して、アスファルトの弾性の目安にすることができる。純粘性流動のものは $B=0.5$ で、弾性のあるものは $B<0.5$ である。模型的に時間と針入度との関係を示したのが 図-4 であるが、時間 t たたとえば 5 sec のとき 同じ針入度のものでも、弾性のあるものは、純粘性のものに比して、観測時間の短いときは大きく、長いときは小さくなる。

弾性の有無を定性的に針入度計によって調べる別の方法として、連続針入度と断続針入度とを比較することが研究されたことがある。Saal と Labout³⁵⁾, Thelen³⁶⁾, Rhodes と Volkman³⁰⁾, Traxler と Mofatt⁴⁰⁾ らの研究および批判がある。ニュートン流体に近いものでは二つの針入度は同じであるが、弾性のあるものは断続法の方が大きい値を示す。工業的な簡便法として使える場合もあるが、現在ではほとんど使われていない。

4.2 軟化点の測定方法と軟化点の粘度

アスファルトには融点は存在しないが、温度を上げると徐々に半固体より液体に変化する。この温度は実用上役に立つので軟化点として測定されている。Krämer と Sarnow 法¹⁵⁾、と環球法 (the ring-and-ball softening-point) とがあるが、後者の方が広く使用されている。環球法は ASTM の暫定法として 1916 年に採用されたが、その後数回改訂されている。

黄銅製の環に試料を注入固化させ、その上に重量 3.5 g の鋼球を置き、水浴に置いて、5°C/min の速度で加熱する。そして鋼球が 25 mm 落下したときの温度を読む。図-5 にその概略を示した。軟化点が 80°C 以上のときはグリセリン浴を使用する。繰返し測定の場合の再現性は 1°C である。IP 法では測定中浴を機械的にかきまぜているが、再現性は ASTM 法と同程度で、かつ平均 1.6°C 低く求められる。

軟化点は試料の粘度がある範囲になる温度である。したがって試料の粘度が一番大きな因子になるが、測定法の性質上、試料の界面張力、比重、比熱、熱伝導率、弾

図-5 軟化点試験

性などが影響する。そしてこれらはすべて温度の関数である。測定上注意すべき点は試料の調製法と加熱速度とである。針入度測定の場合と同様に規定どおりの方法を守らねばならない。アスファルトの過熱を避けて、気ホウが残らぬように加熱溶解し環に注入する。環を軟化点 80°C 以下のときは 20min、それより上のときは 40 min 空气中で放冷してから測定する。またアスファルトの熱伝導率は悪く、測定は外部から加熱しながら行なっているので、加熱速度が影響するのは当然である。このことからわかると思うが、浴の粘度および比熱が影響し、グリセリン浴の方が 3°C ぐらい高く求められる。80°C を境界にして軟化点が連続でないことは注意しな

ければならない。

軟化点はケーブルジョイント、蓄電池箱、屋根材、ケーブルの外部保護、鋼管のサビ止め、保冷工事用などでは最高使用温度を推定するのに役に立つ。しかし非常に薄い膜で使われるとき、たとえばマカダム舗装などは高温の強度と軟化点とはあまり関係がない。

軟化点の見掛けの粘度は一定でなく、アスファルトの種類によって異なることは当然である。Saal³¹⁾, Traxler³²⁾, Fuidge と Deaman¹⁰⁾, Neppe²¹⁾ らが測定しているが、ニュートン流動のものは低くて 5,000 poise, 非常にゲル化しているものは 39,000 poise 程度である。

4.3 伸度測定法

伸度試験も歴史が古い。1903 年 Dow⁶⁾ により提案され、1921 年 ASTM に暫定法として収録されたが、本採用は 1935 年である。採用までに長期間を要したのは、意見の不一致が多かったことによる。現在でも異論の多い試験法であるが、各国とも規格に収めている。

伸度の測定は鋳型にアスファルトを注入成型し、25°C において 5 cm/min の速度で延伸し、切断するまでの延伸長を cm の単位で示す。試験片の長さは 7.5 cm で厚さは 1 cm である。中央部の狭い部分は 1 cm 角になっている。伸度が 100 以上のときには、この部分は直径 0.01 cm 程度にまで変形する。

測定温度および延伸速度を変える場合がある。25°C のかわりに 60°F とか 0.4 あるいは 5°C にしたり、5 cm/min のかわりに 1 cm/min にしたりする。JIS 規格は温度だけを変えている。延伸速度をおそくする理由は、低温で破断して伸度として測定できない場合があることによる。

測定の許容誤差は規格では平均値の 10% 以内としている。しかし試料によってはもっとバラッキの大きくなる場合がある。ピッチのあるものは 1°C の温度変化で伸度が 0 から 100 に変化する。ストレートアスファルトでも 20/°C ぐらいの変化はある。しかし浴温は 25±0.5°C に規定されている。浴は測定の性質上かきまぜができず、測定時間は針入度 100 では 20 min を要するため浴温の許容範囲を広くしていると思うが、このために試験法で要求する再現性が得られない場合がある。

伸度の温度係数はアスファルトの種類により異なるから、針入度の同じクラスのものでも、測定温度により、順位が逆転することがある。延伸速度も伸度—温度関係に影響がある²⁷⁾。もちろんアスファルトの種類により異なるが、5°C の温度上昇と延伸速度を 1/5 にするのが同じ効果であるという報文もある。

ストレートアスファルトの JIS 規格では低温伸度が特に規定されている。意図するところは道路舗装などの使用目的に対して適格品を選定することにあると思う。その可否を文献の面から少し検討してみることにする。

4.4 化学的組成と伸度

Holmes と Raphael¹²⁾によると、樹レジンが少ないものは伸度は小さいが針入度の温度変化も少なく、反対に多いときはともに大きい。われわれの研究によると、樹レジンが多くアスファルテンが少なく、油分および樹レジンの芳香族性が高いとき伸度が大きく、さらにアスファルテンの質も影響するようである。またパラフィンロウ含量の多いものは、それに比例して伸度が低い²⁾ことが知られている。したがって伸度の低い原因は成分的には複雑である。

4.5 機械的強度と伸度

Abraham¹⁾, Evans⁷⁾, Kirschbaum¹⁶⁾, Grant と Pullar¹¹⁾ は伸度測定時の応力を測定している。延伸に伴って断面積が変化し、変化の状態もアスファルトのタイプで異なる。弾性のほとんどないものは初期に細くならず、終期には糸を引く。弾性のあるものは延伸距離が短くても早期に細くなる。特に分解アスファルトやロウ分の多いものは早くクビレ (necking) ができる。したがって応力あるいは仕事量を測定することができても、解析は困難である。ストレートアスファルトを使用したアスファルトモルタルにおける Lang と Thomas¹⁷⁾ の実験では、延伸 2 cm で応力は最高になり、その後急激に低下している。かれらは伸度は粘性の関数であるとしたが、硬質のアスファルトでは再現性が低く、粘性とは関係づけられなかった。

4.6 伸度と実用性との関係

Saal と Koens³⁴⁾ は、伸度はアスファルトのニュートン流動よりの隔たりと関係していて、隔たりの大きいものは伸度が小さいといっている。Anderson は弾性の影響を論じている。弾性のある試料は、延伸の初期には弾性変形をし、さらに延伸を続けると粘性流動を示す。弾性因子がその際に中央部をくびれさせるので早く切断する。しかし弾性が非常に弱いときは糸を引くため伸度は大きくなる。針入度が低く、弾性を有するアスファルトが低温でもいくらか伸度を示すが、粘性だけのものは同一の条件ではすぐ破断するのはこの理由である。

伸度はしばしばアスファルトの接着性の目安になると考えられている。厳密に言えば、アスファルト中の凝集力を測っている訳である。道路舗装体は温度の変化で膨張あるいは収縮をする。この場合接着材であるアスファルトは、使用される温度範囲でいつも柔軟性がなければならぬ。内部応力により砕け破壊をしてはならない。したがって低温の気候条件で 사용되는ものは、その温度で伸度が 0 であってはならない。衝撃荷重に関しても同様ながいえる。JIS では低温試験に 10°C を採用している。伸度の温度係数を考慮すれば、この温度は十分低くはない。そしてこの温度で伸度の非常に良いものは、弾性の少ないもので、伸度の温度変化が大きく、より低

温にすればすぐ砕け破壊をするものである。

伸度を重要視している人には、Skidmore³⁶⁾, Nevitt,²³⁾ McKesson²⁰⁾ らがある。しかし欠点としては、針入度のような再現性がないことと、アスファルトの凝集力ならびに粘性が影響することを指摘している。

反対の態度をとっている人も多い。Lewis と Welborn¹⁹⁾ は、伸度よりアスファルトの実用性の判断はそのままではできないとしている。アスファルトは舗装中では薄膜の状態であり、ヒビ割れによる舗装体の破壊はわずかの變形で十分である。伸度試験では cm 単位の粘性破壊を測定している。Lang と Thomas¹⁷⁾, Hveem¹⁴⁾ も実用性と関係づけられないとしている。

Lethersich¹⁸⁾ は伸度でアスファルトのもろさを調べた。参考に衝撃試験と強度試験をしている。強度試験と似た条件でもろいものは伸度が 1 cm 以下である。しかし荷重速度が大きい場合は衝撃試験によらねばならない。荷重速度が小さいときは、荷重速度を変えた強度試験の方が伸度試験よりすぐれている。

以上のいろいろの意見を総合すると、つぎのようになると思う。

- (1) 10°C あるいは 15°C で伸度が JIS 規格に達しなくとも、舗装用に適しないとはいえない。また規格値を大きく越えているものの実用性は必ずしも良いとはいえない。
- (2) 実用性の適否は、使用条件および荷重速度での砕け破壊の有無を調べなければならぬ。しかし荷重条件の解析は困難で、かなりの研究が必要である。
- (3) 伸度はアスファルトの種類を知る試験としては有用である。

5. アスファルトのレオロジー上の分類

Pfeiffer らオランダ Shell Laboratory 関係の人達は、アスファルトを常温付近の流動性により、ゾル型、弾性ゾル型、弾性ゲル型の 3 種に分類している。もちろんこの分類からは不活性な骨材や充填材を添加したアスファルトモルタル、アスファルトコンクリートなどおよびロウ分含量の多いものは除かれている。この分類は常温だけのもので、温度が高くなれば弾性ゲル型も弾性ゾル型になり、軟化点以上ではゾル型にもなる。

ゾル型はほとんどニュートン流動を示すものである。アスファルテンの含量が少ないものか、アスファルテンがよく解コウ（膠）しているものである。コールタールピッチや高度分解石油アスファルトが相当する。

弾性ゾル型はストレートアスファルトと一部のブローンアスファルトを含む。弾性ゲル型の様にミセル間の連続構造が発達せず、固体としての性質は少なく、またミセル間の相互作用があるので液体とも異なるものである。

弾性ゲル型はブローンアスファルトの大部分が含まれ

る。ミセル間に連続構造があり、弾性回復、チキソトロピーなどの現象が明らかにみられる。

5.1 針入度指数

Pfeiffer, Doormaal²⁶⁾ はアスファルトのレオロジーの分類に針入度指数を提案している。それにはつぎの近似を使用している。

(1) 常温付近では針入度の対数と温度との関係は直線で近似できる。

(2) 軟化点の粘度は Saal³³⁾ の粘度-針入度式で示すことができる。平均 12,000 poise であるから、針入度は 800 である。

これらの近似を使って、針入度 P の温度係数 α を次式で示した。 T は軟化点 °C である。

$$\alpha = (\log 800 - \log P) / (T - 25)$$

α を直接示性指数にしないで、針入度指数 (penetration index, P.I.) に換算した。

$$\alpha = (20 - \text{P.I.}) / 50(10 + \text{P.I.})$$

すなわち α が無限大のものを $\text{P.I.} = -10$, α が 0 のものを $\text{P.I.} = 20$ とした。この方法によると、ゾル型は P.I. が -2 以下、弾性ゾル型は $-2 \sim +2$, 弾性ゲル型は 2 以上に相当する。普通の石油アスファルトは -2.5 から $+8$ の範囲である。

針入度指数のまづい点は、軟化点での針入度が、アスファルトの種類により 600~1000 に変化することである。したがって軟化点のかわりに別の温度の針入度の測定値を使えば、針入度指数の値が変化する場合がある。Neppe²²⁾ は同じ軟化点で針入度の異なるもの、あるいは針入度が同じで軟化点の異なる場合の比較には良いが、両方とも大きく異なるものの比較には適当でないと述べている。

この指数は求め方が簡単であるし、応用範囲も広い。蒸留の場合には、分解がなければ、 P.I. がほとんど変化しないし、ブローイングの場合にはある曲線に乗って増加するので、プラント作業のコントロールに便利である。しかし軟化点 80°C を挟んで不連続点ができるから注意を要する。針入度指数と粘性および弾性との関係が測定されているので²⁸⁾,³²⁾,²⁵⁾, 実用の面でもかなり役に立つ。

アスファルトの感温性を知るために、異なった温度の針入度の比を求めることがある。それらと針入度指数との関係を 表-4²⁵⁾ に示す。

感温性を比較するには、いろいろな方法がある。荷重を一定にしたときの、針入度に対する温度および貫入時間の影響は近似的に、図-5、すなわち次式で示すことができる。

$$\log P = AT + B \log t + C$$

P は針入度, T は測定温度 °C, t は貫入時間(sec)で, A, B は比例定数, C は定数である。 A は温度係数であり, B は弾性の程度を示すもので、粘性体では 0.5, 粘

表-4 感温性と針入度指数との関係

針入度指数	Pen@115°F, 50 g, 5" Pen@77°F, 100 g, 5"	Pen@115°F, 50 g, 5"—Pen@32°F, 200 g, 60" Pen@77°F, 100 g, 5"
-0.5	5.0	4.7
-0.2	4.5	4.2
0.0	4.2	3.8
+0.2	3.9	3.5
+0.5	3.4	3.0

図-6 針入度-貫入時間に及ぼす温度の影響

弾性体では 0.5 以下になる。

通常貫入時間を一定にして感温性を出す。図の OP と OQ とを比較する。しかし OR と OS を比較するほうが、粘性を比較する意味では理論的である。すなわち針入度のある値に達する貫入時間を比較する方が良い。

回転粘度計による測定結果から、軟化点以下の温度で、変形のときの応力および変形の程度が同じときには、弾性の変形に与える効果はほとんど温度に関係しないで一定であることが知られている。

したがって感温性はつぎのようになる。

$$(\partial \log t / \partial T)_p = -A/B$$

A および B の実測値を 表-5 に示す。

表-5 針入度指数と A および B の関係

針入度指数	A	B	A/B
-2.0	0.055	0.50	0.110
-0.9	0.046	0.43	0.107
+0.1	0.0395	0.37	0.107
+2.3	0.029	0.24	0.121
+4.0	0.023	0.19	0.121

針入度測定のような応力が比較的大きい場合は、粘性流動の温度係数はアスファルトの種類にあまり関係しない。すなわち弾性変形の部分である B より大きく変化する。針入度指数の高いブローンアスファルトは、応力の小さい場合には、軟化点付近では流動はあまりしないが、低温では少し変形するのは弾性効果によっていると説明できる。

6. 結 語

規格試験の問題点は、これまでの解説により明らかであろう。粘弾性体であるアスファルトに対し、不均一なストレスをかけて観測しているので、レオロジー的な解析がほとんどできないこと、測定の温度範囲、ス

トレスの大きさ、観測のタイムスケールが片寄っているなどである。しかし測定法が非常に簡単であるから、使用法を考えればまだまだ役に立つ。針入度-軟化点関係よりの針入度指数および貫入時間を変えた針入度などである。しかし伸度のほうは問題が多い。規格試験からは一部設計に直接関係のあるデータが求められるが³²⁾、問題はアスファルトに補強材、充テン材などを加えた系である。したがって実用に近い条件で試験をして、アスファルトの適不適を最終的に判定しなければならない。本文では触れなかったが、レオロジー的に満足できる方法でストレス-ストレイン関係の測定および解析が行なわれている。この場合は測定に多大の時間と労力を要し、また試料片の調製法、測定条件の選び方に問題が多い。その点実際にアスファルトを使用している方面の協力を得なければならない。製造者側にも、使用者側にとっても、信頼できる規格が得られることは、むだをなくする点で重要である。特に国家的事業として道路の整備を進められている現在においては一層その感が深い。

(昭和 33 年 10 月 4 日受理)

文 献

- 1) H. Abraham, "Asphalt and Allied Substances" (1938)
- 2) R. Ariano, *Le Strade*, **22**, 3 (1940)
- 3) H.C. Bowen, *School of Mines Quarterly*, **10**, 297 (1889)
- 4) A.W. Dow, *Report of the Engineer Dept. of Distr. Columbia for the year ending June 30*, 127 (1898)
- 5) A.W. Dow, *Report of the Inspector of Asphalt & Cement of Distr. Columbia for the year ending June 30*, 158 (1901)
- 6) A.W. Dow, *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, **3**, 345 (1903)
- 7) A. Evans, *J. Inst. Petr. Tech.*, **18**, 957 (1932)
- 8) W.R. Fair, Jr., & E.W. Volkmann, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 240 (1943)
- 9) C.N. Forrest, *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, **9**, 600 (1909)

- 10) G.H. Fuidge & A.L. Deadman, *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 427 T (1937)
- 11) F.R. Grant & H.B. Pullan, *Assoc. Asph. Pav. Tech., Proc. Tech. Sessions Jan.*, 124 (1936)
- 12) A. Holmes, A.L. Raphael, *Proc. Assoc. Asph. Pav. Tech.*, **8**, 105 (1937)
- 13) P. Hubbard, F.P. Pritchard, *J. Agr. Research*, **5**, 805 (1916)
- 14) F.N. Hveem, *Proc. Assoc. Asph. Pav. Tech.*, **15**, 111 (1943)
- 15) G. Krämer, & C. Sarnow, *Chem. Ind.*, (Berlin) **26**, 55 (1903)
- 16) L. Kirschbraun, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 976 (1914)
- 17) F.C. Lang, T.W. Thomas, *Univ. Minnesota Eng. Expt. Station*, Bull. No. 15 (1939)
- 18) W. Lethersich, *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 190 T (1946)
- 19) R.H. Lewis, J.Y. Welborn, *Public Roads*, **21**, 1 (1940)
- 20) C.L. McKesson, *Proc. Montana Nat. Bit. Conf.*, 293 (1938)
- 21) S.L. Neppe, *J. Inst. Petr.*, **38**, 109 (1952)
- 22) S.L. Neppe, *J. Inst. Petr.*, **38**, 257 (1952)
- 23) H.G. Neritt, *Petroleum Engr.*, **5** (2), 28 (1933)
- 24) W.W. Pendleton, *J. Appl. Physics*, **14**, 170 (1943)
- 25) J. Ph. Pfeiffer, *The Properties of Asphaltic Bitumen* (1950)
- 26) J. Ph. Pfeiffer, P.M. van Doormaal, *J. Inst. Petr. Tech.*, **22**, 414 (1936)
- 27) J. Ph. Pfeiffer, R.N.J. Saal, *IIme Congrès Mondial du Petrole Paris*, June 1937, 11, 665
- 28) C. van der Poel, *J. Appl. Chem.*, **4**, 221 (1954)
- 29) C.S. Reeve, *Proc. Inst. Assoc. Testing Materials, 6th Congress*, XXV (1922)
- 30) E.O. Rhodes, & E.W. Volkman, *J. Appl. Phys.*, **8**, 492 (1937)
- 31) Cl. Richardson, C.E. Forrest, *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, **7**, 626 (1907)
- 32) R.N.J. Saal, *World Petr. Congr., Rome* (1955)
- 33) R.N.J. Saal, P.W. Baas, W. Heukelom, *J. Chim. Phys.*, **43**, 235 (1946)
- 34) R.W.J. Saal, G. Koens, *J. Inst. Petr. Tech.*, **19**, 176 (1933)
- 35) R.N.J. Saal, J.W.A. Labout, *Physics*, **7**, 408 (1936)
- 36) H.W. Skidmore, *Trans. Amer. Soc. C.E.*, **101**, 1135 (1936)
- 37) H.W. Skidmore, *Proc. Assoc. Asph. Pav. Tech.*, **12**, 69 (1940)
- 38) E. Thelen, *J. Appl. Phys.*, **8**, 135 (1937)
- 39) R.N. Traxler, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 322 (1938)
- 40) R.N. Traxler, L.R. Moffatt, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 188 (1938)
- 41) P. Woog, J. Givandon, L. Daulin, *Par IIme Congres Mond. Petrole*, **2** (2), 655 (1937)

塗 料 の レ オ ロ ジ ー

後 藤 田 正 夫*

Rheology of Paints and Varnishes

Masao GOTŌDA

塗料はいわゆる最終製品ではなく、塗装操作によって被対象物に塗布され塗膜を形成して始めてその意義を持つものである。したがって塗料に要求される性能性状の一つとして流動性 (rheological properties) はこの塗装技術に関与するものとして重要な意義を有するものである。また一口に塗料といってもこの組成成分などからいって種々の種類があり、これにしたがって要求される流動性状も異なることになる。

1. 塗料の流動性^{1), 2)}

塗料で最も多く使用されているものはいわゆる油性ペイント、エナメル、合成樹脂エナメル、ラテックスペイントなどいずれもビヒクルに顔料を分類せしめたものであり、前者は多くは乾油性、樹脂などに溶剤 (ラテックスでは水) を加えたものであって、いわゆる分散系コロイドである。したがってコロイド化学で周知のとおり正則液体としての流動性を示さず異常粘性流動を行ないせん断速度依存性を有するものが多い。そして顔料を含まぬボイル油、ワニス、油ワニス、クリアラッカーなどでは多くはニュートン流動性を示すものが多い。しかしラッカー、合成樹脂系のもものでは溶剤濃度にもよるがいわ

* 鉄道技術研究所 (港区芝海岸通り1の1)