[Regular Paper]

Mechanism of Asphalt Binder Aging by Ultraviolet Irradiation and Aging Resistance by Adding Carbon Black

Katsuyuki YAMAGUCHI^{†1)*}, Iwao SASAKI^{†2)}, and Seishi MEIARASHI^{†2)}^{†1)} Chita Research Institute, Tokai Carbon Co., Ltd., 5-1 Taketoyo, Chita-Dist., Aichi 470-2341, JAPAN^{†2)} Materials and Geotechnical Engineering Research Gr., Public Works Research Institute, Independent Administrative Institute, 1-6 Minamihara, Tsukuba, Ibaraki 305-8516, JAPAN

(Received November 27, 2003)

The components of asphalt binders were separately irradiated with ultraviolet (UV) rays to examine the aging mechanism. The results confirmed that saturates are converted to resins and asphaltenes, resulting in oxygen-containing functional groups, *i.e.* carbonyl group. The observation also suggested that aromatics are converted to resins and asphaltenes by a different mechanism from saturates.

Carbon black, which is extensively used as a weatherproofing filler in the field of plastics, prevented UV conversion of saturates to form carbonyl groups. Furthermore, addition of carbon black to asphalt binder reduced the rise in Fraass brittle point caused by UV irradiation because carbon black suppressed the associated chemical deterioration of asphalt binders. Carbon black also increased the failure strain and stress due to the reinforcing effects. Carbon black was effective for both alleviation of chemical deterioration by UV irradiation and improvement of mechanical properties such as anti-cracking. Therefore, addition of carbon black will improve the durability of asphalt materials and asphalt pavements.

Keywords

Asphalt binder, Ultraviolet irradiation, Aging, Carbon black, Carbonyl group

1. 緒 言

アスファルトバインダーは安価に供用性の高い路面が構築できるため舗装用材料として広く用いられているが、欠点も多い。なかでも、貯蔵、混合から舗装施工時までの加熱操作や供用期間中に空気（酸素）、紫外線等にさらされることにより次第に粘性を失い、ひび割れしやすい性状へと変化（劣化）していくことはよく知られている。ところが、現行の舗装用石油アスファルトの品質規格¹⁾は、製品としての初期性能を規定したものが主体であり、劣化後の性能に注目した評価項目は、舗装施工時までの熱劣化を再現するための薄膜加熱試験²⁾（Thin film oven test, 以下、TFO 試験と略称）のみである。舗装の耐久性向上によるライフサイクルコストの削減要求が高まるなか、最近では道路舗装工事の発注方式も従来の材工仕様発注から性能規定発注へと変わりつつあり、ますます供用中あるいは供用後のバインダー性能に目を向けることが必要となってきた。

供用時のバインダー性能を短時間で評価する必要性から、その劣化状態を室内で再現する促進劣化試験法の開発も盛んに進められている。たとえば、Bishara ら³⁾はマイクロ波を用いた

手法を提案している。また、石川ら⁴⁾は TFO 試験を拡張した高温長時間耐久性試験により、屋外暴露により発生するき裂形態をある程度推定できるとしている。なかでも米国 SHRP（Strategic highway research program）で開発された加圧劣化試験^{5),6)}（Pressure aging vessel test, 以下、PAV 試験と略称）は、舗装体として供用後 5～10 年の酸化劣化を再現するものとして、石油および道路舗装業界で認知されてきている。

アスファルトバインダーの劣化に関しては、これら熱や酸素とあわせて、紫外線の影響を指摘する報告^{7)~11)}も数多くなされている。先に筆者らは、紫外線に起因する材料劣化を定量的に評価する試みとして、薄膜供試体を用いた紫外線劣化試験（Ultraviolet irradiation aging test, 以下、UV 試験と略称）を提案した。そして、100 μm 厚の供試体の場合、48 時間の紫外線照射（照射強度 78 W/m²（波長範囲 300～400 nm））による劣化状態が、これと紫外線積算照射量の等しい 1～2 ヶ月間の屋外暴露による劣化状態とほぼ同等であることを確認した。また、その劣化現象として、PAV 試験よりも構成成分の比率変化（芳香族成分の減少、レジジン成分とアスファルテン成分の増加、ならびに TFO 試験や PAV 試験では変化の小さい飽和成分の減少）が大きいこと、フーリエ変換式赤外分光光度計分析（Fourier transform infrared spectroscopy, 以下、FT-IR 分析と略称）では、酸素含有官能基（カルボニル基）が生成（Fig. 1, 引用文献 12）より抜粋）することを報告¹²⁾した。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: kyamaguc@tokaicarbon.co.jp

さらに、樹脂等の分野では耐候性改善用の充填材^{13),14)}として知られるカーボンブラック¹⁵⁾を添加することにより、上記の化学的性状変化(組成の変化やカルボニル基の生成(**Fig. 1**))が抑えられたことから、カーボンブラックがアスファルトバインダーに対しても紫外線劣化抑制機能を発揮する可能性を見出した¹²⁾。

本研究では、アスファルトバインダー中の個々の構成成分

Fig. 1 Carbonyl Group Absorbance Ratio of StAs Binder with and without Carbon Black

(飽和成分、芳香族成分、レジン成分およびアスファルテン成分)、とくに飽和成分に着目して紫外線劣化挙動を調べることで、アスファルト材料の劣化反応機構の解明を試みた。また、カーボンブラック添加による紫外線劣化抑制効果の発現要因、ならびに破壊性状への影響についても報告する。

2. 実 験

2.1. 試験材料

実験に用いたストレートアスファルトおよびカーボンブラック(東海カーボン(株)製, #7350F)の基本的性状を、それぞれ**Tables 1, 2**に示す。本文ではストレートアスファルトと、これにカーボンブラックを10 pha (parts per hundred asphalt, 外割重量%)添加したバインダー試料を、それぞれ“StAs”, “CB10pha”と表記する。

2.2. 試料作製手順

カーボンブラック添加バインダーならびに各種促進劣化試料の作製手順は**Fig. 2**に従って行った。

まず、ベースアスファルトバインダー StAs と、あらかじめ150℃で24時間乾燥処理したカーボンブラックをモルタルミキサータイプの万能混合かくはん機((株)ダルトン製, 2XDMV-Qr型)に同時投入し、60℃で45分間混練りして未劣化(Original sample, 以下, ORGと略称)試料を作製した。次

Table 1 Base Asphalt Binder Properties

Test item		StAs	Test specification
Penetration at 25℃	[1/10 mm]	90	JIS-K 2207 6.3
Softening point	[℃]	46.0	JIS-K 2207 6.4 R&B
Viscosity at 135℃	[mPa·s]	365	JIS-K 2207 6.14 Cannon-Fenske
Density at 15℃	[g/cm ³]	1.033	JIS-K 2207 6.12 Hubbard bottle
Flash point	[℃]	348	JIS-K 2265 COC

Table 2 Carbon Black Properties (Tokai Carbon Co., Ltd. #7350F)

Test item		CB	Test specification
Surface area by N ₂ adsorption	[m ² /g]	80	JIS-K 6221 BET
DBP absorption ^{a)}	[cm ³ /100 g]	100	JIS-K 6221
24M4DBP absorption ^{b)}	[cm ³ /100 g]	84	JIS-K 6221
Aggregate size D _{st} (ΔD ₅₀) ^{c)}	[nm (nm)]	90 (74)	ASTM D 3849 DCF

a) Measurement of void volume of bulk carbon black using dibutylphthalate as absorbate.

b) DBP absorption after four compressions of 24 MPa.

c) Equivalent Stokes' diameter measured by disc centrifuge (DCF).

Fig. 2 Test Procedures for Sample Preparation

いで室内促進劣化試験として、TFO 試験、さらに PAV 試験を行った。また、TFO 試験後のバインダーを、後述する手法 (2.3.3. 項) により薄膜に成形し、UV 試験を行った。

2.3. 促進劣化試験

2.3.1. 薄膜加熱試験 (TFO 試験)

ORG 試料を内径 140 mmφ の専用皿に 50 ± 0.5 g ひょう量し、空气中、163℃ で 5 時間の処理を行った。

2.3.2. 加圧劣化試験 (PAV 試験)

TFO 試験後の供試体を用いて、 2.05 ± 0.1 MPa の加圧空气中、100℃ で 20 時間の処理を行った。

2.3.3. 紫外線劣化試験 (UV 試験)

紫外線による劣化は、先に著者らの考案したプレス成形による薄膜供試体を用いた UV 試験¹²⁾ を適用した。これは、アスファルトバインダーをフッ素樹脂 (PTFE) シートではさんでプレスすることにより薄膜に成形し、直接紫外線照射を行うものである。この方法では、紫外線積算照射量を指標として、屋外暴露における劣化状態を再現できることが確認されている¹²⁾。

本研究では、TFO 試験後のバインダー 1.5 g を 60℃ で 135 mmφ に伸展し、100 μm 厚の薄膜供試体を作製した。また、試料の変形を避けるため、紫外線照射装置には供試体を水平に設置できるアトラス社製サンテスタ XF180CPS を用いた。劣化条件としては、キセノンランプ照射強度を 78 W/m^2 (波長範囲 300~400 nm) とした。また、ブラックスタンダード温度は夏場の舗装体表面温度に相当する 60℃ とした。

2.4. 試験項目

2.4.1. フーリエ変換式赤外分光光度計分析 (FT-IR 分析)

劣化に伴うアスファルトバインダーの化学的性状変化の評価は、FT-IR 分析により、酸化劣化の指標となる酸素含有官能基 (カルボニル基) の挙動¹⁶⁾ を調査した。分析装置にパーキンエルマー社製の Spectrum One を用い、0.03 g/ml クロロホルム試料溶液について、KBr 液体用セル、0.1 mm スペーサーの条件で測定を行った。評価には、 1600 cm^{-1} 付近の内部参照吸光度に対し、 1700 cm^{-1} 付近に現れるカルボニル基伸縮振動に起因する吸光度の比 $R_{C=O}$ (Eq. (1)) を用いた。なお、スペクトルのバックグラウンドは $1825 \text{ cm}^{-1} \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ とした。

$$R_{C=O} = \frac{\log(I_{01}/I_1)}{\log(I_{02}/I_2)} \quad (1)$$

I_1 , I_2 : それぞれ波数 1700 cm^{-1} 付近と 1600 cm^{-1} 付近のピークスペクトルの透過率 (Transmissivity%)

I_{01} , I_{02} : それぞれ上記波数に対応するバックグラウンドの透過率

2.4.2. 組成分析試験^{17),18)}

バインダー構成成分の分離には、石油学会規格 JPI-5S-22 に準拠したカラムクロマトグラフィーによる組成分析試験方法²⁾ を適用した。

また、確認実験として一部の試料で、薄層クロマトグラフィーによる組成分析を行った。測定は、0.015 g/ml ジクロロメタン試料溶液について、有機溶剤 (ヘキサン, トルエン, ジクロロメタン: メタノール = 95:5) で順次棒状薄層に分離展開後、分析装置にはヤトロン社製のイアトロスキャン TH-10 を用いて行った。

Fig. 3 Carbonyl Group Absorbance Ratio of Components Separated from StAs Binder

2.4.3. 低温物性試験

紫外線劣化に伴う低温域における物理的性状の評価としては、森吉らにより開発された曲げ試験^{19)~21)} と石油学会規格 JPI-5S-43 に準拠したフラックス脆化点 (Fraass brittle point, 以下, FBP と略称) 試験²⁾ を行った。前者は、専用の銅薄板 (長さ 20 mm × 幅 41 mm × 厚さ 0.10 mm) に 0.5 mm 厚のバインダーを伸展後、所定の温度で銅薄板ごと曲げ試験を行うもので、破壊時の荷重とひずみが測定できるように FBP 試験を拡張した試験方法である。本研究では、TFO 試験後のバインダーを伸展した銅薄板に直接紫外線照射を 72 時間行うことで供試体を準備した。

3. 結 果

3.1. カルボニル基の挙動にみる StAs バインダーの紫外線劣化

3.1.1. バインダーを構成する 4 成分毎のカルボニル基

先に筆者らは、劣化に伴うアスファルトバインダーの化学的性状変化を調べるために FT-IR 分析を行い、100 μm 厚の薄膜供試体に紫外線 (照射強度 78 W/m^2 (波長範囲 300~400 nm)) を照射することにより、酸化の進行を意味するカルボニル基の生成を確認している (Fig. 1)¹²⁾。そこで本研究では、このカルボニル基の由来を調べるために、まずはアスファルトバインダーの構成成分毎に FT-IR 分析を行った。各種劣化段階の StAs バインダーから分離した 4 成分 (飽和成分, 芳香族成分, レジン成分およびアスファルテン成分) 毎のカルボニル基吸光度比 $R_{C=O}$ を Fig. 3 に示す。なお、FT-IR 分析の全体の流れを、付図 Fig. A-1 に示す。本項 3.1.1. の実験は Fig. A-1 中の *2) に対応する。

成分間で比較すると、レジン成分 ≧ アスファルテン成分 > 芳香族成分 > 飽和成分の順に $R_{C=O}$ の絶対値が大きく、アスファルトバインダー全体のカルボニル基 (酸化劣化生成物) もこの順序で各成分に多く含まれると言える。また、バインダー中のレジン成分とアスファルテン成分は、TFO 試験, PAV 試験および UV 試験のいずれによっても $R_{C=O}$ が増加した。これに対し、各種劣化段階のバインダーから分離された飽和成分の $R_{C=O}$ にはほとんど変化がなく、また芳香族成分では UV 試験後のバインダーから分離された試料で $R_{C=O}$ の減少が見られた。

Fig. 4 Carbonyl Group Transmissivity Changes of Components after UV Irradiation for 24 h

3.1.2. 各成分における紫外線照射前後のカルボニル基の変化

アスファルトバインダーを構成する4成分のなかでは、レジン成分とアスファルテン成分のカルボニル基吸光度比 $R_{C=O}$ が大きいこと (Fig. 3) が確認された。では、どの成分が紫外線照射により優先的に変質 (カルボニル基を生成) するのであろうか。

この検証のため、TFO試験後のバインダーから分離した構成成分のうち、薄膜に成形できなかったアスファルテン成分を除く3成分 (飽和成分、芳香族成分およびレジン成分) について、個々に24時間の紫外線照射を行った (Fig. A-1, *3) に対応)。ただし、ここでの薄膜試料は200 μm 厚とし、また成形作業が困難な飽和成分については、PTFEシート上に均一に塗布することにより供試体を準備した。構成成分間の相互作用についても考慮すべきところであるが、本研究では紫外線劣化機構の解明への足掛かりとして、まずは個々の成分の劣化挙動を把握することに努めた。

構成成分毎に紫外線照射前後のFT-IR透過スペクトルを Fig. 4a)~c) に示す。

紫外線照射により3成分の全てにおいて、カルボニル基に帰属するピークの変化が見られたが、その変化率は飽和成分が最も顕著で、次いで芳香族成分、レジン成分の順序であった。飽和成分は、紫外線照射前後で $R_{C=O}$ が約10倍 (0.109 $\rightarrow$ 1.087) に増大した。また飽和成分は、外観上も紫外線劣化により乳白色から薄茶色への変色が見られた。

3.2. カーボンブラック添加による紫外線劣化抑制効果

ここでは、樹脂等の分野で耐候性改善用の充填材として知ら

れるカーボンブラックを取り上げ、これをアスファルトバインダーに添加した場合の劣化抑制効果の発現要因について調査を行った。これまでの知見として、カーボンブラックをアスファルトバインダーに添加することにより、紫外線劣化に伴う化学的性状変化、すなわち組成の変化やカルボニル基の生成 (Fig. 1) が抑えられることを確認している¹²⁾。一方、既述の通り、バインダーを構成する個々の成分に紫外線を照射した結果、飽和成分が最もカルボニル基吸光度比 $R_{C=O}$ の増大を示した (Fig. 4a)。これらの現象から、「カーボンブラック添加バインダーの紫外線劣化抑制効果はカーボンブラックが飽和成分の紫外線劣化抑制に機能することで発現する」との仮説を立て、この検証を行った。

TFO試験後のStAsバインダーから分離した飽和成分にカーボンブラックを外割2 wt% 添加し、3.1.2. 項と同様に24時間の紫外線照射を行った (Fig. A-1, *4) に対応)。紫外線照射前後のFT-IR透過スペクトルを Fig. 4d) に示す。

カーボンブラックを添加した場合にもカルボニル基 (吸光度比 $R_{C=O}=0.820$) の生成は認められた。しかしながら、先の仮説通り、カーボンブラック未添加の飽和成分 (Fig. 4a) と比べるとその生成は明らかに抑えられており、飽和成分の紫外線劣化抑制に機能していることが確かめられた。

3.3. カーボンブラック添加有無バインダーの破壊性状比較

アスファルトバインダーにカーボンブラックを添加することにより、紫外線劣化抑制効果、すなわち化学的性状変化を抑える効果が認められたため、さらに物理的性状試験として低温域における破壊挙動の調査を行った。

Fig. 5 Carbon Black Effects on the Fraass Brittle Point

まず、紫外線の影響を調べたFBP試験の結果をFig. 5に示す。TFO試験後のバインダーに72時間の紫外線を照射したことにより、StAsバインダーのFBP温度は7℃上昇（-10℃→-3℃）した。これに対し、カーボンブラックを添加したCB10phaバインダーのFBP温度は4℃（-11℃→-7℃）の上昇に止まっており、結果として紫外線照射前（TFO試験後）の時点ではカーボンブラック添加有無バインダーのFBP温度差が1℃程度であったものが、紫外線照射後には4℃まで拡大した。

次に、森吉式曲げ試験の結果として、試験温度と破壊時のひずみ（ ϵ_F ）、ならびに応力（ σ_F ）の関係をそれぞれFig. 6a), b)に示す。プロットされた各マーカーは同一条件下での供試体4個の平均値を、また上下方向の太線は最大値と最小値の範囲を示す。

破壊試験のためデータのバラツキはやや大きいですが、カーボンブラックを添加したCB10phaバインダーの破壊時のひずみ（Fig. 6a）は、StAsバインダーのそれより1.5～2倍ほど大きい。また、それぞれのFBP温度におけるStAsバインダーおよびCB10phaバインダーの破壊時のひずみは、いずれも $10,000 \times 10^{-6}$ (mm/mm)前後であり、森吉ら²²⁾の報告と概ね一致している。破壊応力（Fig. 6b）は、カーボンブラック添加の有無による差異が破壊時のひずみほど顕著ではなく、ガラス転移点も-10℃でほぼ同じであった。しかしながら、-10℃以下の温度域ではCB10phaバインダーの方が、StAsバインダーよりも破壊応力の低下が小さい傾向が見られた。

4. 考 察

4.1. アスファルトバインダーの紫外線劣化機構

まず、化学的性状の観点から、アスファルトバインダーの紫外線劣化機構について考察を試みる。バインダーを構成する個々の成分に着目すると、アスファルトバインダー中のカルボニル基（酸化劣化生成物）はレジン成分やアスファルテン成分に多く含まれることが分かった（Fig. 3）。しかしながら、バインダーから分離したレジン成分に紫外線を照射してもカルボニル基吸光度比 $R_{C=O}$ はあまり変化せず（Fig. 4c），すなわちレジン成分は酸化がさらに進むということはない。これに対し、平均分子量の小さい飽和成分に紫外線を照射すると $R_{C=O}$ の顕著な増加が見られ、酸化が進行した（Fig. 4a）。Huangら¹¹⁾は、

a) Failure Strain ϵ_F b) Failure Stress σ_F

Fig. 6 Carbon Black Effects on the Moriyoishi Bending Test Properties after UV Irradiation for 72 h

GPC（Gel permeation chromatography）を用いて構成成分毎に紫外線の影響を調査し、飽和成分が最も高分子量化したことを報告しているが、本研究の結果はこれと一致する挙動と言える。

一方、先に筆者らは、紫外線劣化によりアスファルトバインダー中の飽和成分の構成比率が減少することを確認¹²⁾している。そして、本研究において紫外線照射前後のバインダーから分離された飽和成分の $R_{C=O}$ には大きな違いが見られなかった（Fig. 3）。したがって、これらの結果は、飽和成分が紫外線にさらされることでカルボニル基を生成して酸化することにより、本研究で適用した石油学会規格JPI-5S-22法による分離操作では飽和成分に属さない他の成分へと変質したことを意味する。では、カルボニル基を生成した飽和成分はどの成分へと変質するのであろうか。

この確認のため、紫外線照射前後の飽和成分について薄層クロマトグラフィーによる組成分析を行った。結果はFig. 7に示すように、紫外線劣化によるレジン成分の増加とアスファルテン成分の新たな生成が見られ、芳香族成分は検出されなかった。カラムクロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーとでは、成分分離の操作および溶媒が異なるため、互いに各構成成分を同一のものとして比較することはできない。しかしながら定性的な知見として、熱劣化（TFO試験）や酸化劣化（PAV試験）に対しては比較的安定とされる飽和成分^{23),24)}が、紫外線には反応して、レジン成分と、さらに重合が進んだアスファ

Fig. 7 Deterioration of Saturates after UV Irradiation for 24 h Shown by Thin Layer Chromatography

Fig. 8 Aging Mechanism of Asphalt Binders

ルテン成分へと変質することが分かった。

芳香族成分に紫外線を照射した場合にもカルボニル基吸光度比 $R_{C=O}$ は増加したが、飽和成分に比べるとその変化はわずかであった (Fig. 4b)。しかしながら、劣化の進行に伴い飽和成分の変化以上に芳香族成分の構成比率が減少^{12),23)} することはよく知られており、このことから芳香族成分においてはカルボニル基の生成以外に、縮環や配向などといった変化を伴う劣化機構が存在、関与するものと考えられる。飽和成分に紫外線を照射しても芳香族成分を生成しないこと (Fig. 7) は、芳香族成分もまた独立してレジン成分やアスファルテン成分へ変質することを示唆する現象と言える。紫外線照射後のバインダーから分離した芳香族成分の $R_{C=O}$ が、紫外線照射前 (TFO 試験後) のバインダーから分離した芳香族成分のそれよりも小さかったこと (Fig. 3) を考え合わせると、紫外線照射による芳香族成分のわずかな $R_{C=O}$ の増加は、むしろカラムクロマトグラフィーでは分離しきれなかった芳香族成分試料中の飽和成分の挙動ととらえるのが妥当と考えられる。

以上をまとめると、アスファルトバインダーの劣化機構は、概ね Fig. 8 のように表現できると考えられる。つまり、紫外線劣化による飽和成分からレジン成分やアスファルテン成分への変質と、熱劣化、酸化劣化および紫外線劣化による芳香族成分からレジン成分やアスファルテン成分への変質は、異なる反応機構で並行して進行するものと考えられる。

アスファルトバインダーの劣化機構を明らかにすることは、アスファルト舗装の再生利用に関する技術向上を図る上でも重要である。供用中に芳香族成分の構成比率が減少することから、劣化アスファルトの再生添加剤としては芳香族系のオイル

に注目されることが多い。しかしながら、劣化アスファルトの配合限界や再生回数にも影響を及ぼすことが考えられるため、紫外線にさらされることで変質、消耗していく飽和成分についても再生添加剤としての検討が必要と考えられる。本研究では、アスファルトバインダーの劣化機構解明への足掛かりをつかむため、まずは個々の成分の紫外線劣化挙動を調査したが、今後は構成成分間の相互作用についても調査が必要である。

4.2. カーボンブラックの添加効果

紫外線の影響により、アスファルトバインダーは上記のように変質することが確認された。森吉ら²²⁾ は、種々の促進劣化試験のなかでも、薄膜試料に紫外線を照射したものの曲げ強度が最も低下したことを報告している。本研究においても、紫外線 (照射強度 78 W/m^2 (波長範囲 $300 \sim 400 \text{ nm}$), 72 時間) を照射することにより StAs バインダーの FBP 温度が 7°C も上昇しており (Fig. 5), 紫外線照射によるバインダーの化学的な性状変化が、物理的な性状 (低温域における破壊性状) の低下を招いたものと言える。

これに対し、StAs バインダーにカーボンブラックを添加することにより、紫外線により変化しやすい飽和成分の変質 (カルボニル基の生成) を抑え、レジン成分とアスファルテン成分の生成を抑制する効果が見られた (Fig. 4d)。一般に樹脂の分野では、耐候性改善のためのカーボンブラック添加量は $2 \sim 3\%$ が適当^{13),15)} とされている。今回の実験では、これに相当する以上の十分なカーボンブラックが添加されており、アスファルトバインダーに対しても化学的な性状変化の抑制に遮光効果や紫外線吸収効果¹⁴⁾ が機能したことが考えられる。このように、カーボンブラック添加によりバインダーの紫外線劣化が抑えられた結果、CB10pha バインダーでは紫外線劣化による FBP 温度の上昇が抑えられ (Fig. 5), また森吉式曲げ試験では、CB10pha バインダーの破壊時のひずみが StAs バインダーのそれよりも $1.5 \sim 2$ 倍ほど大きくなった (Fig. 6a) のものと考えられる。紫外線照射前 (TFO 試験後) の段階で、CB10pha バインダーの FBP 温度が StAs バインダーよりも低いことから、これら破壊性状においてはカーボンブラック 10 pha 添加による補強効果²⁵⁾ も作用したことが考えられる。

天野ら^{21),26)} は、寒冷地におけるアスファルト舗装の横断き裂現象が、アスファルトバインダー単体の破壊ひずみに依存することを指摘している。本研究によればカーボンブラックの劣化抑制効果ならびに補強効果により、このき裂の発生を抑えることも期待される。排水性舗装のような表層内部にまで光の影響が及ぶ開粒度混合物であれば、紫外線の影響は一層大きく、軽視できない劣化因子と考えられる。したがって、高粘度バインダーにおいてはカーボンブラック添加による紫外線劣化抑制効果もより発揮されるものと思われる。

本研究ではストレートアスファルトを対象に調査を進めてきたが、各種改質アスファルトバインダーにおける効果の確認も必要である。また、カーボンブラック性状 (形状、表面性状等) の影響ならびに添加量の適正化についても詳細な調査が必要である。

5. 結 言

5.1. アスファルトバインダーの紫外線劣化

アスファルトバインダーの紫外線劣化機構を探索するために、バインダー中の個々の構成成分について紫外線劣化挙動を調査した。その結果、平均分子量の小さい飽和成分が、酸化劣化の指標となるカルボニル基を生成してレジン成分とアスファルテン成分へと変質することが分かった。

また芳香族成分は、劣化の進行に伴い飽和成分の変化以上に構成比率を減少することが知られているが、紫外線を照射しても飽和成分ほどカルボニル基を生成しなかった。一方、飽和成分から芳香族成分への変質は認められなかった。これらは、芳香族成分が飽和成分とは異なる紫外線劣化機構で独立してレジン成分やアスファルテン成分へと変質することを示唆する現象と言える。

5.2. カーボンブラック効果

アスファルトバインダーにカーボンブラックを添加することにより、紫外線により変化しやすい飽和成分の変質（カルボニル基の生成）を抑え、レジン成分とアスファルテン成分の生成を抑制する効果が認められた。カーボンブラック添加によりバインダーの紫外線劣化（化学的な性状変化）が抑えられた結果、低温域における破壊性状試験では紫外線劣化によるFBP温度の上昇が抑えられた。また、破壊時のひずみと応力を大きくする補強効果も認められた。アスファルトバインダーへのカーボンブラックの添加は、紫外線による劣化を抑えるだけに止まらず、寒冷地におけるアスファルト舗装の横断ひび割れを抑えるといった機械的性状を改善する効果も期待され、アスファルト舗装の耐久性を向上させる一つの有効な策と考えられる。

References

- 1) Japanese Standards Association, "JIS K 2207 Petroleum asphalts," (1996).
(財)日本規格協会, "JIS K 2207 石油アスファルト," (1996).
- 2) Japan Road Association, "Manual for Test Method of Pavement," Maruzen Co., Ltd., Tokyo (1988).
(社)日本道路協会, "舗装試験法便覧," 丸善, 東京 (1988).
- 3) Bishara, S. W., Robertson, R. E., Shenoy, A., Mahoney, D., 82nd Annual Meeting of Transportation Research Board, (2003).
- 4) Ishikawa, H., Gendou, T., Hasegawa, H., Takano, S., Moriyoshi, A., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (2), 120 (2001).
- 5) Japan Road Association, "Manual for Test Method of Pavement (Separate Volume)," Maruzen Co., Ltd., Tokyo (1996).
(社)日本道路協会, "舗装試験法便覧別冊 (暫定試験方法)," 丸善, 東京 (1996).
- 6) Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-379, (1994).
- 7) Meiarashi, S., Sasaki, I., Osaka, S., *Nihon Doro Kaigi Ronbunshu*, **23**, 482 (1999).
- 8) Takemura, K., *Monthly Report of the Civil Engineering Research Institute*, 114 (1962).
- 9) Takemura, K., *Monthly Report of the Civil Engineering Research Institute*, 119 (1963).
- 10) Sakanoue, S., Kobayashi, H., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **8**, (10), 44 (1965).
- 11) Huang, J., Bertholf, D., *Petroleum Science and Technology*, **15**, (1), 37 (1997).
- 12) Yamaguchi, K., Sasaki, I., Meiarashi, S., *8th Journal of Pavement Engineering*, JSCE, 251 (2003).

付 録

*1), *2), *3), and *4) correspond to Fig. 1, heading items 3.1.1. (Fig. 3), 3.1.2. (Fig. 4a)~c), and 3.2. (Fig. 4d)), respectively.

Fig. A-1 Schematic of the FT-IR Analysis Flow

- 13) Sato, K., *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **54**, (8), 490 (1981).
- 14) Ibonai, K., *Japan Plastics*, **16**, (10), 35 (1965).
- 15) Carbon Black Association, "Handbook of Carbon Black, 3rd edition," Tokyo (1995).
カーボンブラック協会, "カーボンブラック便覧 第三版," 東京 (1995).
- 16) Tanaka, K., Suzuki, I., Kajitani, I., Institute of Civil Engineering of Tokyo Metropolitan Government, Annual Report, 177 (1991).
- 17) Taniguchi, T., Ito, T., *Asphalt*, **33**, (164), 55 (1990).
- 18) Matsubara, M., *Asphalt*, **22**, (120), 58 (1979).
- 19) Moriyoshi, A., Kawamura, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **36**, (2), 139 (1993).
- 20) Moriyoshi, A., Kawamura, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **35**, (4), 353 (1992).
- 21) Amano, T., Moriyoshi, A., Tokumitsu, K., Proc. of the 6th Workshop on Paving in Cold Areas-Canada/Japan, **1**, 237 (1996).
- 22) Moriyoshi, A., Tsuchida, S., Takemoto, H., Yamamoto, T., *Doro Kensetsu*, **14**, (11), 44 (2002).
- 23) Taniguchi, T., Ito, T., *Asphalt*, **33**, (164), 67 (1990).
- 24) Rostler, F. S., Rostler, K. S., *Proc. of the Association of Asphalt Paving Technologists*, **50**, 582 (1981).
- 25) Yamaguchi, K., Sasaki, I., Meiarashi, S., *Nihon Doro Kaigi Ronbunshu*, **25**, CD-ROM (09214), (2003).
- 26) Amano, T., Takahashi, M., Kasahara, A., Moriyoshi, A., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (2), 98 (1998).

.....

要 旨

アスファルトバインダーの紫外線による劣化機構とカーボンブラック添加によるその抑制効果

山口 勝之^{†1)*}, 佐々木 巖^{†2)}, 明嵐 政司^{†2)}

^{†1)} 東海カーボン(株)知多研究所, 470-2341 愛知県知多郡武豊町五号地 1 番

^{†2)} (独)土木研究所 材料地盤研究グループ新材料チーム, 305-8516 茨城県つくば市南原 1 番地 6

アスファルトバインダーの紫外線による劣化機構を探るために、バインダー中の個々の構成成分について紫外線劣化挙動を調査した。その結果、飽和成分が酸素含有官能基（カルボニル基）を生成してレジン成分とアスファルテン成分へと変質することが分かった。また、芳香族成分についても、飽和成分とは異なる劣化機構によりレジン成分やアスファルテン成分へと変質することを示唆する現象が見られた。

一方、樹脂等の分野で耐候性改善用の充填材として知られるカーボンブラックを添加することにより、紫外線劣化による飽

和成分のカルボニル基生成を抑えられることが分かった。カーボンブラック添加によりバインダーの紫外線劣化（化学的な性状変化）が抑えられた結果、低温域における破壊性状試験では紫外線劣化によるフラース脆化点温度の向上が抑えられた。また、破壊時のひずみと応力を大きくする補強効果も認められた。アスファルトバインダーへのカーボンブラックの添加は、紫外線による劣化を抑えるだけに止まらず、ひび割れの発生を抑えるといった機械的性状を改善する効果も期待され、アスファルト舗装の耐久性を向上する一つの有効な策と考えられる。

.....