添加剤類による舗装用アスファルトの 耐劣化性の向上について*

菊 地 栄 一**, 今 泉 雄 二***

Improvement of the Anti-Weathering Property of Road Asphalt by Additives*

by Eiichi Kikuchi** and Yuji Imaizumi***

Summary : This paper describes the investigations on the improvement of the anti-weathering property of road asphalt by additives and the effect of sulfur compounds in asphalt. The following conclusions were reached based on the investigations.

(1) It was found that the addition of Ca-sulfonates and extract oils to asphalt is rather effective in improving the anti-weathering property. It is considered that Ca-sulfonates are useful, to some extent, as additives for road asphalt as their chemical structure seems to impart mild anti-stripping property.

(2) Paying attention to sulfur content in asphalt, it is suspected that most of the asphalts showing excellent anti-weathering properties have high sulfur content. It is considered that there are natural inhibitors in the sulfur-rich asphalts in some cases, which impart good anti-weathering properties.

1 緒 言

舗装用アスファルトは骨材との加熱混合時非常に薄い膜 (10 μ 前後) となるので、空気によって酸化されてかなり硬くなり、かつ施工後も酸化により時間の経過とともにさらに硬くなっていく。なお、その耐劣化性はアスファルトの種類によって異なることが認められている。

さて、舗装用アスファルトの耐劣化性については、筆者らがさきに、「アスファルテンが少なく、芳香族成分の多いアスファルトは耐劣化性がよい」ことを発表した^{1)~3)}。しかし、添加剤類による舗装用アスファルトの耐劣化性の向上研究については、これまであまり発表されていない。

Wurstner⁴⁾は薄膜加熱試験を用いて研究の結果、Carboxy acid amine salt はガルフコースト・アスファルトには有効であったが、他のアスファルトには無効であったこと、およびポリクロプレンは価格の割に効果が小さかったと述べている。なお、Roediger⁵⁾は約 150 種の石油、ゴム、食品系酸化防止剤について研究してみたが、有効なものは見いだされなかったと述べている。

阪上ら^{6), 7)}はウェザー・オ・メーターを用いて研究の結果、フェノチアジン、フェニル- α -ナフチルアミン、ジエチルパラミンは粘度増加を若干抑制する効果があったこと、およびフェノチアジン添加アスファルトは 320 時間紫外線照射後もクラックがほとんど認められず、安定な状態を保っていたと述べている。

邑上ら⁷⁾は微薄膜寿命試験を用いて研究の結果、ある種のいおう-亜鉛化合物は若干の効果を示したと述べている。

内外の研究は以上のとおりであり、現在のところ舗装用アスファルトの耐劣化性の向上に特に有効な添加剤はまだ見いだされていないように思われる。

筆者らは各種加熱試験により、潤滑油系酸化防止剤、清浄分散剤およびエキストラクト油について研究した結果、ある種の清浄分散剤およびエキストラクト油が若干の効果を示すことを認めた。

なお、現在わが国に多量輸入されている中東原油からつくられたアスファルト中にはかなりのいおう分が含まれている。

たとえば、中東アスファルト (クウェート系) のいおう分は約 5.3 wt% である。このいおう分は炭素、水素原子などと結合して複雑な化学構造の天然いおう化合物をつくっており、クロマト組成分析結果では、芳香族成分、レジジン分、アスファルテンに多量存在していることがみとめられる。

このいおう化合物は分子量が大きいので、アスファルト中にかなり多く含有されていることになる (たとえば、いおう分 5.4%, 分子量 785 のアスファルトでは、 $5.4 \div \frac{32}{785} \approx 1.3$ と、アスファルト 1 分子当たり平均 1.3 個のいおう原子を含んでいる計算になる。またいおう化合物 1 分子中のいおう原子数が 4 個であると仮定すると、アスファルト中のいおう化合物含有率は約 $33\% \left(\frac{1.3}{4} \approx \frac{1}{3} \right)$ となる。

したがって、いおう化合物がアスファルトの諸性状に与える影響は無視できないものとみられる。なお、潤滑油については、油中に天然酸化防止剤 (Natural Inhibitor) が含まれている場合が認められ、これがいおう化合物と関連があることが通説となっている。

よって、筆者らはアスファルト中のいおう化合物が耐劣化性に与える影響についても種々考察してみた。

2 実験方法

南方ナフテン系 80~100 ストレートアスファルトに各種酸化

* 昭和 45 年 3 月 30 日受理

** 昭和石油株式会社中央技術研究所 (神奈川県愛甲郡愛川町中津字桜台 4052-2) Central Technical Research Laboratory, Showa Oil Co., Ltd. (4052-2, Sakuradai Nakatsu, Aikawa-machi, Aiko-gun, Kanagawa).

*** 昭和石油株式会社製品技術部

防止剤を添加し、薄膜加熱試験を行ない、劣化前後のアスファルトの諸性状を測定し比較検討した。また、中東系 80~100 ストレートアスファルトに各種清淨分散剤の他を添加し、各種加熱試験（薄膜加熱試験、ピーカーおよび針入度容器加熱試験）ならびに微薄膜寿命試験を行ない、劣化前後のアスファルトの諸性状を測定し、検討を行なった。なお、エキストラクト油の効果を調べるために、中東系 80~100 およびエキストラクト系 80~100 ストレートアスファルトを試作し、薄膜加熱試験を行なった。各種試験法の概要を次に示す。

薄膜加熱試験法 (Thin Film Oven Test, ASTM 1754-63 T) は試料アスファルト 50 cc を平底アルミニウム皿 (内径 5.5 in, 深さ 3/8 in, アスファルトの厚さ約 3.2 mm) にとり、精ひょうし、 $163 \pm 1^\circ\text{C}$ で 5 時間空気恒温そう中で加熱劣化させる方法である。劣化前後のアスファルトの針入度比百分率 (%) を算出し、この値の大きいものが耐劣化性が良いと判定する。

$$\text{針入度比百分率 (\%)} = \frac{\text{劣化アスファルトの針入度 (25}^\circ\text{C)}}{\text{原アスファルトの針入度 (25}^\circ\text{C)}} \times 100 (\%)$$

ピーカーおよび針入度容器加熱試験法は各種アスファルト 50 g ずつをそれぞれ 100 cc ガラス製ピーカーまたは針入度測定用容器にとり、 163°C で 48 時間空気恒温そう中で加熱劣化させる方法である。なお、上記同様針入度比百分率 (%) を算出し、耐劣化性を判定する。

微薄膜寿命試験法 (Micro Film Durability Test) は 2 枚のガラス板 ($4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 0.6\text{ mm}$) の間にアスファルトを 10 μ の均一の厚さにはさみ、精ひょうしてアスファルトの膜厚を算出後、赤外ランプで加熱してガラス板をずらして 2 枚に分離し、片面上のアスファルトを 5 μ の均一の厚さにし、空気恒温そう内に水平に並べて、 107°C で 2 時間劣化させる方法である。劣化前後のアスファルトの粘度比 A.I. (Aging Index) を算出し、この値の小さいものが耐劣化性が良いと判定する (粘度はスライディングプレート・マイクロビスコメーターで測定する)。

$$\text{A.I.} = \frac{\text{劣化アスファルトの粘度 (25}^\circ\text{C)}}{\text{原アスファルトの粘度 (25}^\circ\text{C)}}$$

3 実験結果および考察

3.1 添加剤およびエキストラクト油によるアスファルトの耐劣化性の向上について

3.1.1 酸化防止剤

酸化防止剤添加アスファルトの薄膜加熱試験結果を Table 1 に示す。この表より明かなように、1 wt% (外割り) の添加率では 5 種の酸化防止剤はほとんど原アスファルトの耐劣化性を向上させていない。

潤滑油の場合、よく精製されたパラフィニックな高級潤滑油基油に対しては合成酸化防止剤の効果は大きい、芳香族成分の多い並級潤滑油基油に対しては効果がかなり小さいことが知られている。原アスファルトの芳香族、レジンをおよびアスファルトの 3 成分の合計は並級潤滑油に比べて非常に多い。どういうメカニズムによるのかはわからないが、これらの 3 成分、特にレジンを、アスファルト等が酸化防止剤の能力を阻止しているものと推察している。

Table 1 Effect of Additives upon Age-hardening Thin Film Oven Test ($163^\circ\text{C} \times 5\text{ hr}$)

Additive No.	Orig. Asph.	A	B	C	D	E
Asphalt	South-Asia Naphthenic Asphalt					
Additives (wt%)	0	1	1	1	1	1
Penetration (25°C)	85	101	92	88	91	89
Ductility (5 cm/m) (5°C)	6.5	8	6	6	6	5.5
Softening Point R & B ($^\circ\text{C}$)	46.5	43.5	45	45	45	44.5
Thin Film Oven Test (Residues)						
Penetration (25°C)	44	53	51	47	51	45
Ductility (5 cm/m) (5°C)	0.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Softening Point R & B ($^\circ\text{C}$)	52	51.5	51.5	51.5	51.5	52.5
Ratio of Penetration (%)	52	52	55	53	56	51

Remarks;

1) Compositions of original asphalt (wt%)
Saturate 30.9, Aromatic 43.2, Resin 15.6, Asphaltene 10.3

2) Additives

O : no additives A : Amine-type additive
B : Zn-Dithiophosphate C : P-S-type additive
D : Alkyl selenide E : Phenothiazine

3) Ratio of penetration (%)

$$= \left(\frac{\text{Penetration (resid. asph.)}}{\text{Penetration (additive asph.)}} \right) \times 100 (\%)$$

3.1.2 清淨分散剤その他

清淨分散剤その他の添加剤を添加したアスファルトの実験結果を Table 2~5 および Fig. 1 に示す。Table 6 に Table

Table 2 Effect of Additives upon Age-hardening, 100 cc Beaker Heating Test ($50\text{ g} \times 163^\circ\text{C} \times 48\text{ hr}$)

Exp. No.	Add. No.	Types of Additives	Add. (wt%)	Ratio of Penetration (%)	Penetration (resid.)	Penetration (add. asph.)
1	A'	Ba-Sulfonate	2	71	62/88	
	B'	Ca-Sulfonate	2	62	53/86	
	C'	Ba-Phosphonate	2	51	47/93	
	D'	Over based-Ca-Sulfonate	2	64	56/88	
	E'	Ashless Detergent	2	46	43/94	
	F'	Ca-Sulfonate	2	68	63/93	
	G'	Over based-Ca-Sulfonate	2	63	55/88	
	H'	Ca-Phenate	2	63	55/87	
	I'	Ba-Phosphonate	2	46	45/99	
	J'	Zn-Dithiophosphate	2	48	42/87	
	K'	Amine Type Add.	2	41	41/99	
	L'	β -Naphthylamine	0.2	45	39/88	
	M'	Hindered Phenol Type Add.	0.2	45	39/86	
	N'	Pyridine	0.2	48	40/87	
	O'	Coal-tar	5	28	39/138	
2	P'	2,3,5-tris (dimethyl amino-methyl) phenol	2	28	30/108	
	—	Original Asphalt	—	52	45/87	
	—	Original Asphalt	—	51	44/86	
2	—	Ca-Sulfonate	2	65.5	59/90	

Remarks;

Original asphalt (Middle East 80~100 asphalt)

Penetration 86, Softening point R & B ($^\circ\text{C}$) 47.5,
Ductility (15°C) 100+, Specific gravity ($25/25^\circ\text{C}$) 1.024,
Fraass B.P. ($^\circ\text{C}$) -7, Penetration index -0.5,

Viscosity; $\begin{cases} 25^\circ\text{C}, 1.4 \times 10^4 \text{ cSt} \\ 150^\circ\text{C}, 313 \text{ cSt} \\ 180^\circ\text{C}, 72.8 \text{ cSt} \end{cases}$

Table 3 Effect of Additives upon Age-hardening Thin Film Oven Test (50 cc×163°C×5 hr)

Exp. No.	Add. No.	Types of Add. (wt%)	Penet. (Add. Asph.)	Penet. (Resid.)	Ratio of Penet. (%)	Evaporation Loss (wt%)	Viscosity (Add. Asph.) (25°C) ×10 ⁶ poises (5×10 ⁻² sec ⁻¹)	Viscosity (Resid.) (25°C) ×10 ⁶ poises (5×10 ⁻² sec ⁻¹)	Vis. (Resid.) Vis. (Add. Asph.)
3	F'	Ca-Sulfonate 2 (%)	90	58 (58, 58)	64.4	mean 0.29 (0.34, 0.32, 0.25, 0.25)	mean 1.05 (1.09, 1.07, 1.06) (1.11, 0.98, 1.09)	mean 4.8 (4.5, 4.5, 4.9, 5.3)	4.6
4	—	Orig.-Asph.	86	41	48	mean 0.28 (0.26, 0.27, 0.30, 0.29)	mean 1.33 (1.42, 1.37, 1.40) (1.28, 1.28, 1.27) (1.40, 1.28, 1.31)	mean 10.5 (10.0, 11.0)	7.9

Remark; Original asphalt (Middle east 80~100 asphalt)

Table 4 Effect of Additives upon Age-hardening, Microfilm Durability Test (5 μ×107°C×2 hr)

Exp. No.	Add. No.	Types of Add. (wt%)	Viscosity (Add. Asph.) (25°C) ×10 ⁶ poises (5×10 ⁻² sec ⁻¹)	Viscosity (Resid.) (25°C) ×10 ⁶ poises (5×10 ⁻² sec ⁻¹)	Aging-Index
5	F'	Ca-Sulfonate 2 (%)	mean 1.05 (1.09, 1.07, 1.06) (1.11, 0.98, 1.00)	mean 4.59 (4.55, 4.2, 4.35) (4.2, 5.2, 5.17) (4.55, 5.0, 4.25) 4.45	4.37
6	F'(C)	Ca-Sulfonate (concentrated) 1 (%)	mean 1.35 (1.42, 1.38) (1.28, 1.30)	mean 5.54 (5.1, 5.2, 5.8) (5.8, 5.2, 6.4) (5.3, 5.5)	4.10
7	—	Original Asph.	mean 1.33 (1.42, 1.37, 1.40) (1.28, 1.28, 1.27) (1.40, 1.28, 1.31)	mean 6.23 (6.1, 6.55, 6.22) (5.9, 6.4, 6.2) (6.12, 6.2, 6.2) (6.1, 6.3, 6.5)	4.69

Remarks; F'(C) is the residue from vacuum distillation of the additive F'.

Yield of the resid. 51.3 wt%

Condition of vac. dist.; 28 mmHg×~207°C (vapor phase)

Table 5 Effect of Additives upon Age-hardening, Penetration Cup Heating Test (50 g×163°C×48 hr)

Exp. No.	Add. No.	Types of Add. (wt%)	Penetration (Add. Asph.)	Penetration (Resid. Asph.)	Ratio of Penetration (%)
8	—	Original Asphalt	83	mean 43 (43, 43)	52
	F'	Ca-Sulfonate 2 (%)	91	mean 53 (53, 53) (53, 54)	58
	F'(C)	Ca-Sulfonate 1 (%)	80	mean 49 (49, 49)	61
9	—	Original Asphalt	81 (81, 81)	mean 41 (42, 40)	50.5
	F'	Ca-Sulfonate 2 (%)	91 (91, 91)	52	57
	F'(C)	Ca-Sulfonate 1 (%)	80 (80, 80)	48	60

2~5 の結果を耐劣化性向上率を中心にしてまとめた。

耐劣化性向上率 (%)

$$= \frac{(\text{添加剤入りアスファルトの針入度比百分率}(\%) - (\text{原アスファルトの針入度比百分率}(\%)))}{\text{原アスファルトの針入度比百分率}(\%)} \times 100 (\%)$$

さて, Table 2, 6 および Fig. 1 で明らかなように, ビーカー加熱試験条件下 (136°C×48 hr) では, カルシウムまたはバリウム・スルフォネート (A', B', D', F', G') はアスファルトの耐劣化性の向上に有効であり, 酸化防止剤を含めたその他の添加剤は無効または有害であることが認められた (カルシウム・フェネートに有効なものが一つ認められた)。

Table 3 の薄膜加熱試験条件下 (163°C×5 hr×3.2 mm) に

Table 6 Percentage of Increasing with the Antiweathering Properties (%)

Exp. No.	Add. No.	Add. (wt%)	Condition of exp.	Ratio of Pen. (Add. Asph.) Ratio of Pen. (Orig. Asph.) (%)	Percentage of Increasing with the Anti-weathering Properties (%)
1	A'	2	Beaker Heating Test (50 g×163°C×48 hr)	71/52=1.37	37
	B'	2		62/52=1.19	19
	D'	2		64/52=1.23	23
	F'	2		68/52=1.31	31
	G'	2		63/52=1.21	21
2	F'	2	Beaker Heating Test (50 g×163°C×48 hr)	65.5/51=1.28	28
3, 4	F'	2	Thin Film Oven Test (163°C×5 hr)	64.4/48=1.34	34
8	F'	2	Penetration Cup Heating Test (163°C×48 hr)	58/52=1.12	12
	F'(C)	1		61/52=1.17	17
9	F'	2	Penetration Cup Heating Test (163°C×48 hr)	57/50.5=1.13	13
	F'(C)	1		60/50.5=1.19	19

Remark;

Percentage of increasing with the Antiweathering properties (%)

$$= \frac{\text{Ratio of Penet. (\%)} (\text{Add. Asph.}) - \text{Ratio of Penet. (\%)} (\text{Orig. Asph.})}{\text{Ratio of Penet. (\%)} (\text{Orig. Asph.})} \times 100 (\%)$$

においても同様にその効果が認められた。ただし, Table 4 にみられるように, 微薄膜寿命試験 (107°C×2 hr×5 μ) では高温 (163°C) で有効であった添加剤 F' および F'(C) の効果があまり表われなかった。

Table 5 の Exp. No. 8, 9 はそれぞれこれまでの各種加熱試験結果を確かめるために, 特に針入度容器を用い, 同時加熱比較試験を行なったものである。

Table 6 にみられるように, 添加剤の耐劣化性向上率はこれまでの値より低下している。これは実験誤差によるものと考えられる。しかし, これらの値を針入度の測定誤差を考慮に入れて調べてみると, 添加剤 F' および F'(C) がやはり有効であることが認められる。なお, この向上率は原アスファルトの針入度比百分率 (%) が低いほど (劣化が激しくなるほど) より大きく現れる傾向にある。

さて, 舗装用アスファルトの耐劣化性を判定する尺度として, 針入度 (25°C), 粘度 (25°C) などととりあげたが, これらの性状はアスファルト中の各成分の性状, 含有率 (wt%) に関連することは申すまでもないが, 見方を変えれば, 25°C におけるアスファルトの構造の強さの程度を測定しているとも考

Fig. 1 Effect of Additives upon Age-hardening

えられる。

以上の各種の高温加熱試験 (163°C) ではアスファルトの酸化, 熱重合, 蒸発などによる劣化は避けられないが, 劣化アスファルトの構造が強固なものにならないように, カルシウム・スルフォネート類である程度抑制されているのではないかと推察される。

換言すれば, 酸化その他のためにアスファルテンが増加しても, アスファルテン同志の結合を弱め, ゲル構造になろうとするのをできるだけカルシウム・スルフォネート類が抑制するような働きを表わしているためではないかと推察される。なお, カルシウム・スルフォネート類はその化学構造からみて, 緩和ではなく離防止剤としてかなり役立つものと推察される。

薄膜寿命試験 (107°C×2 hr×5 μ) ではカルシウム・スルフォネート類の効果があまり現れないのは, 高温 (163°C) での加熱試験と酸化機構が異なるためと考えられる。

上述のほか, Table 2, 4~6 中にみられるように, 針入度比百分率 (%) に対して, コールタールの添加がよくないこと, 添加剤 F'(C) (脚注 1) のほうが F' より良いことは揮発成分の影響とみられ, したがって揮発成分を含め引火点の高いアスファルトが望ましい。

3.1.3 エキストラクト油 (脚注 2)

中東系およびエキストラクト系 80~100 ストレートアスファルトの薄膜加熱試験結果を Table 7 に示す。なお, 組成と針入度比百分率 (%) および C 値との関係を Fig. 2 に示す。

Table 7 および Fig. 2 より明かなように, アスファルト B は他のアスファルト (A, C, D) に比べてアスファルテンが多く, 芳香族成分およびレジンの合計が少ない。これに反し, エキストラクト・アスファルト C は最もアスファルテンが少なく, 芳香族成分およびレジンの合計が多い。

針入度比百分率 (%) については, エキストラクト・アスファルト C は 65% で特にすぐれており, 次いで D, A, B の順に低下しており, 芳香族性に富むエキストラクト油の添加が耐

脚注 1) 添加剤 F' には軽質油分がかなりはいっている。F'(C) はこれを除去したものである。

脚注 2) 中東系減圧蒸留残油を高級潤滑油基油製造装置にかけたとき副生する芳香族成分に富んだ抽出油である。その性状の一例を次に示す。

比重 (15/4°C) 1.034, 引火点 268°C, 残留炭素 17.4%

Fig. 2 Correlation between the Compositions and C Value and Ratio of Penetration (%)

Table 7 Thin Film Oven Test of Experimental Asphalts (50 cc×163°C×5 hr)

No. of Exp. Asph.	A	B	C	D
Method of Experiment	Vac. Dist. of Middle East Soft. Asph. (A)	Vac. Dist. of Middle East Soft. Asph. (B)	Vac. Dist. of Extract Oil	Middle East Hard Asph. (100 parts) + Extract Oil (25 parts)
Penetration (25°C)	92	84	84	94
Softening Point R & B (°C)	45	46	45	44.5
Ductility (cm) { 5°C	0.5>	8	14	11
(5 cm/min) { 10°C	100+	100+	100+	100+
C Value	0.428	0.450	0.473	0.449
Sulfur (wt%)	5.3	5.4	5.7	5.2
Paraffin Wax SMS (wt%)	1.2	1.7	0.8	1.4
Analysis of Composition (wt%)				
Saturate	12.9	15.5	10.6	13.0
Aromatics	55.6	52.8	57.9	54.7
Resin	21.1	22.5	25.7	26.6
Asphaltene	9.2	11.5	6.9	7.8
Aromatics+Resin	76.7	75.3	83.6	81.3
Penetration (25°C)	49	42	55	52
Softening Point R & B (°C)	51	55	49	50
Ductility (cm) { 5°C	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>
(5 cm/min) { 10°C	11.5	5.5	100+	13
15°C	100+	15	—	100+
20°C	—	100+	—	—
C Value	0.431	0.365	0.471	0.433
Ratio of Penetration (%)	53	50	65.5	55.3

Remark;

$$C \text{ Value} = \frac{d \log \text{Penetration}}{d \log \text{Time (sec)}}$$

劣化性の向上に役立つことが推察された (ただし, エキストラクト油は揮発性の軽質油分を含めよう特に注意する必要がある)。

以上から, エキストラクト油を混合することによりアスファ

ルテンが減少し、芳香族成分とレジン分の合計が増加し、耐劣化性が向上するものと推察される。この点は、既報^{1)~3)}において、筆者らが、アスファルテンが少なく、芳香族成分の多いアスファルトは耐劣化性がすぐれていることを認めたことと一致する。

3.2 いおう化合物の効果

3.2.1 いおう化合物のタイプ

石油中のいおう化合物のタイプ⁸⁾については、ガソリン、灯・軽油等についてはかなりの研究があるが、アスファルトについては見当らない。

軽油留分については Hoog⁹⁾ が種々研究の結果、中東ガスオイル中にはアリファティックサルファイドまたはサイクリックサルファイドタイプ、ベンゾチオフェンタイプおよびジベンゾチオフェンタイプのものが含まれていることを確認している。

Ferber¹⁰⁾ はトランス油中にジサルファイドが含まれていることを確認している。

筆者ら¹¹⁾はクウェート系潤滑油から、アリファティックサルファイドまたはサイクリックサルファイドタイプが主成分と推定されるいおう化合物および活性水素をもつチオフェン誘導体またはベンゾチオフェンタイプが主成分と推定されるいおう化合物を分離した。

アスファルト中のいおう化合物のタイプ分析については文献が見当らないが、軽油および潤滑油の分析結果からみて、中東アスファルト（クウェート系）中には、アリファティックサルファイドまたはサイクリックサルファイドタイプ、ベンゾチオフェンタイプおよびジベンゾチオフェンタイプのものが含有されているものと推察される。

3.2.2 いおう化合物の効果（酸化抑制能について）

潤滑油に対するいおう化合物の酸化抑制能については多数の研究がみられるが、アスファルトについては特に見当らない。

Denison¹²⁾ は潤滑油の酸化を抑制するものは含有天然いおう化合物であるといっている。また、Hibbard¹³⁾ は潤滑油中のいおう分の多いクロマト最終留分が天然酸化防止剤として有効であるといっている。

また、八巻ら¹⁴⁾は潤滑油の酸化安定性はある種の天然いおう化合物のみでなく、芳香族によっても支配されることを述べ、片山ら¹⁵⁾は潤滑油中の多環芳香族成分（天然酸化防止剤）はチオリン酸亜鉛などの合成酸化防止剤と類似の挙動を示すことを述べている。

藤田¹⁶⁾はクウェート系エキストラクト油中のいおう分の多い多環芳香族成分を、また、筆者ら¹¹⁾はクウェート潤滑油より分離したアリファティックサルファイドまたはサイクリックサルファイドタイプが主成分と推定されるいおう化合物を、それぞれ流動パラフィンに添加して試験した結果、共に初期酸化に対してすぐれた酸化抑制能を示すことをみとめた。

また、Berry ら¹⁷⁾ その他の研究者により、潤滑油に対する芳香族炭化水素と天然いおう化合物との相乗酸化抑制効果が述べられている。

これらのいおう分を多く含む天然酸化防止剤はヒドロパーオキシドをよく分解するので、一般にパーオキシドデコンポーザーとして分類されており、比較的に高温、高濃度で有効であ

る。

さて、アスファルト中のいおう化合物の効果（酸化抑制能）について、Nicholson¹⁸⁾ はアスファルトの規格として、いおう分が3%以上あることが必要であると提案している。これに対し、Lewis および Welborn¹⁹⁾ は、Nicholson がいおう分の多いアスファルトの実用性能がすぐれているという根拠を示していないことを指摘している。

また、前述のように、フェノチアジンおよびある種のいおう-亜鉛化合物が若干の粘度増加抑制効果を示したと述べている^{5)~7)}。

さて、筆者らがこれまで研究してきたデータを抜粋してみると、Table 8 および 9 のとおりである（Table 9 中のアスファルト A' および C' は Table 7 より抜粋したものである。他に B', D' があるが、B' は A' と同系統原油、製法に属し、D' は A' 系アスファルトに C' を加えたものであるので、B', D' をいおう分の効果の検討から除外することにした）。

Table 8 および 9 の針入度比百分率といおう分(%)との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 によれば、耐劣化性（針入度比百分率(%)）のすぐれたアスファルトはいおう分の多いアスファルトに起りやすい傾向にある

Fig. 3 Correlation between the Sulfur (wt%) and Ratio of Penetration (%)

Table 8 The Properties of Asphalts

No. of Asphalts	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
Penetration (25°C)	81	85	73	85	76
Sulfur (wt%)	1.6	1.4	1.9	4.1	5.4
Ratio of Penetration (%)	54	54	63	67	68
Analysis of Compositions (wt%)					
Saturate	30.9	23.3	29.4	19.2	26.7
Aromatics	43.2	39.0	39.4	53.5	57.1
Resin	15.6	31.8	27.5	20.5	10.8
Asphaltene	10.3	5.9	3.7	6.8	5.4

Remark:

$$\text{Ratio of penetration (\%)} = \frac{\text{Penetration (Resid.)}}{\text{Penetration (Orig. Asph.)}} \times 100 (\%)$$

Table 9 The Properties of Asphalts

No. of Asphalts	SW	SN	A'	C'
Penetration (25°C)	76	81	92	84
Sulfur (wt%)	5.4	1.5	5.3	5.7
Ratio of Penetration (%)	67	54	53	65.5
Analysis of Compositions (wt%)				
Saturate	11.1	22.7	12.9	10.6
Aromatics	56.1	34.3	55.6	57.9
Resin	22.9	30.0	21.1	25.7
Asphaltene	9.9	13.0	9.2	6.9

ことがみられる。

したがって、既報^{1)~3)}ではアスファルテンが少なく、芳香族成分の多いアスファルトは耐劣化性がすぐれていることを述べたが、他方、いおう分 (wt%) に注目してみると、上述の実験範囲では、耐劣化性がすぐれているアスファルトは主としていおう分の多いアスファルトに起りやすい傾向にあると推察される。

前述 3.1.1 においては、アスファルトの耐劣化性の向上に役立つ合成酸化防止剤は見いだされなかったが、添加量が 1 wt% と少量である。

いおう分の多いアスファルト中には天然酸化防止剤として有効ないおう化合物が相当量含まれている場合が考えられ、これがアスファルトの耐劣化性に若干良い影響を与えるものと推察される。

4 結 論

添加剤類による舗装用アスファルトの耐劣化性の向上およびアスファルト中のいおう化合物の効果について種々研究の結果、次のような結論が得られた。

(1) 本実験の範囲では有効な合成酸化防止剤は見いだされなかった。

(2) カルシウムまたはバリウム・スルフォネートが高温時の耐劣化性の向上に若干有効であることが認められた。これはアスファルト中のアスファルテンが酸化その他の原因により増加しても、清浄分散剤がアスファルテン同志の結合を弱め、ゲル構造になろうとするのを抑制するような働きを表わしているためではないかと推察される。なお、カルシウム・スルフォネート類はその化学構造からみて、緩和な離防止剤としてかなり役立つものと推察される。

(3) アスファルトにエキストラクト油を混合することにより、アスファルテン (wt%) が減少し、芳香族成分とレジジン分との合計 (wt%) が増加し、耐劣化性が若干向上することが認められた。

(4) 添加剤中の揮発成分はアスファルトの耐劣化性に悪影響を与えることが認められた。したがって揮発成分を含め引

火点の高いアスファルトが望ましい。

(5) 既報のように、アスファルテンが少なく、芳香族成分の多いアスファルトは耐劣化性がすぐれているといえるが、他方、アスファルト中のいおう分に注目してみると、これまでの実験範囲では、耐劣化性のすぐれているアスファルトは主としていおう分の多いアスファルトに起りやすい傾向にあると推察される。なお、いおう分の多いアスファルト中には天然酸化防止剤として有効ないおう化合物が相当量含まれている場合が考えられ、これがアスファルトの耐劣化性に若干良い影響を与えることが推察される。

本研究に対し種々懇切な御指導を賜った東京工業大学教授 桜井俊男博士、昭和石油株式会社製品技術部長若菜章氏および研究所長広川隆一氏に厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 菊地栄一, 藤田 稔, 佐藤精祐, 今泉雄二, 石油誌, 4, (11), 850 (1961).
- 2) 石井直治郎, 菊地栄一, 第4回日本道路会議論文集, No. 74, 226 (1957).
- 3) 菊地栄一, 藤田 稔, 昭石技報, 2, (1), 15 (1958).
- 4) Wurster, R.G. et al., *Ass. Asph. Pav. Tech.*, 29, 253 (1960).
- 5) 阪上信次, 小林治二, 第6回日本道路会議論文集, No. 86, 220 (1961).
- 6) 阪上信次, 小林治二, 横堀 久, 第7回日本道路会議論文集, No. 113, 373 (1963).
- 7) 邑上親由, 末松 昌, アスファルト, 61, 8 (1968).
- 8) 菊地栄一, 燃料誌, 37, (370), 92 (1958).
- 9) Hoog, H. et al., 3rd World Petrol. Cong. IV, 282 (1951).
- 10) Ferber, Z., *Angew. Chem.*, 41, 680 (1928); cf. *Chem. Abst.*, 22, 4237 (1928).
- 11) 菊地栄一, 角 京子, 油化学, 6, 273 (1957).
- 12) Denison, G.H., *Ind. Eng. Chem.*, 36, 477 (1944).
- 13) Hibbard, R.R., *ibid.*, 41, 197 (1949).
- 14) 八巻直臣, 松本 滋, 梅原 武, 日本化学会第7年会(講演要旨集), 13076 号 (1954).
- 15) 片山 寛, 飯塚勝栄, 宮崎義一, 岩郷昭七, 日本化学会第7年会(講演要旨集), 13079 号 (1954).
- 16) 藤田 稔, 日本化学会第8年会, 9031 号 (1955).
- 17) Berry, R.E. et al., *Am. Chem. Soc. Preprint*, (1956).
- 18) Nicholson, V., *Ass. Asph. Pav. Tech.*, 71 (1935).
- 19) Lewis, R.H., Welborn, J.Y., *ibid.*, 86 (1940).

海外ニュース

ナイジェリアは 1971 年に 200 万 BPD の生産目標に達すると予想 ナイジェリアの駐米大使は初めて公式に、来年のナイジェリア原油生産は 200 万 BPD の目標に達するであろうと予告した。ナイジェリアはいままで慎重で、200 万 BPD 水準は数年後、1975 年に達成されとの見通しを示してきたのに対し、これは画期的である。駐米大使 Joe Iyalla は先週、ヒューストンの記者会見で、現在原油生産は約 100 万 BPD の水準になっていることを指摘した。かれはまたシエ

ルがナイジェリアから LNG を輸出する“許可”を与えられたと述べた。イギリスがアルジェリアから LNG を輸入し始めたころ(内戦勃発以前)から、シエルはナイジェリア LNG 輸出の可能性を注目し始めた。ヨーロッパ市場はその最もふさわしい仕向先と思われた。さらに最近同社の専務取締役 Wagner 氏がニューヨークで、同社ナイジェリアガスをアメリカに供給する機会があるかどうかいま検討していると述べた。しかし、いまだシエルは依然として全体の検討を続けており、ナイジェリア政府に対し、特別の申し出をしていない。

(PI Weekly, May 25, 1970)