論 文

アスファルトの熱劣化*

今村 敏英**, 永山 民男**, 前川 豊**, 鈴木 正**

On the Hardening of Asphalt by Heating*

by Toshihide Imamura**, Tamio Nagayama**, Yutaka Maekawa** and Tadashi Suzuki**

Summary : Mechanisms of heat hardening for asphalts by Thin Film Oven Test was studied and the following results were obtained.

1. Relationships between heat hardening and *P*-state of peptization yielded a straight line on the logarithmic graph.
2. The order of oxidation by heating is as follows.

Asphaltenes>Resins>Aromatics>Saturates

Thus the asphaltens were the most easily oxidated, while the saturates were the most resistant to oxidation.

1 結 言

アスファルト舗装の耐久性を左右する要素の一つとして、アスファルトの熱に対する安定性があげられる。アスファルト合材製造プラントにおいて 150~180°C に加熱したアスファルトと骨材を混合する際に、アスファルトは骨材表面で薄い膜 (10 μ 前後)¹⁾ となり、空気と接触して酸化され、硬くもろくなる。そのため場合によっては結合材料としての特性を害されるようになる。一般にこうした現象を熱劣化または老化と呼び、舗装体のひび割れや摩耗の原因となる。通常アスファルト劣化の大部分は既に混合物の転圧前に生じるものであり、針入度低下をその一つの尺度と見なした場合、混合作業中に針入度は元の針入度に対し 50~90% になる。硬化の程度はアスファルトの種類、アスファルト合材の骨材粒度分布、ミキシングプラントの形式などにより異なるが、一般に混合温度 5°C の上昇につき針入度低下は約 2% と考えられ、オーバーヒートは十分注意しなければならない²⁾。スファルトの熱劣化に対する判定テストとしてよく用いられているものに薄膜加熱試験 (ASTM-D 1754) がある。この方法は実際のアスファルト使用時における老化の状態とよく似た方式であり³⁾、そして実際のミキシングプラントにおける混合状態にもよく関連性がある。すなわち、ミキシングプラントで加熱混合したアスファルト合材から溶剤で回収したアスファルト (ASTM-D 1762, アブソン法による回収試験) の性状と相関性のある結果が得られている⁴⁾。

アスファルトの熱劣化は、そのミセル的構造によることが非常に大きな要素であると考えたので、最初、Van Kerkvoort⁵⁾ らにより開発されたフロキュレーション比-希釈度法を用いてアスファルトミセルの検討を行い、さらにゲルクロマトグラフ

による成分との関連性につき検討した。

試料として5種類のアスファルトにつき薄膜加熱試験を行い、加熱前後における各々 60°C 比粘度、すなわち熱劣化とアスファルテンの解こう状態につき検討した。さらに薄膜加熱中における酸素吸収率とアスファルテンの解こう状態、および 60°C 比粘度の関係を調べるため、窒素ガス中で空気を完全にシャ断した状態で薄膜加熱試験を行い、空気中における場合との重量変化差から酸素吸収率を求め検討した。またある一つの試料を大量ゲルクロマトグラフにかけ、アスファルテン、レジジン、アロマ、サチュレイトの4成分に分離したものを薄膜加熱試験し、各々重量変化を測定し、同時に薄膜加熱前後の赤外分光分析を行い、各々比較し、それと平行してアスファルテンとレジジン、アスファルテンとアロマ、アスファルテンとサチュレイトを加熱混合したものを、顕微鏡によりその解こう状態を観察した。

2 実 験

2.1 試 料

Table 1 に本実験で使用した5種類の試料アスファルト一般性状、ゲルクロマトグラフ分析結果を示す。M-1 および M-2 は中間基ストレートアスファルト、M-3 は中間基特殊ブローンアスファルトである。N-1 はナフテン系ストレートアスファルトであり、そして N-2 はナフテン系セミブローンアスファルトである。

2.2 実験方法

2.2.1 60°C 粘度の測定

直径 18.0 mm、高さ 60.0 mm のシリンダーの中心に直径 7.2 mm、高さ 35.3 mm のローターをつるし、試料 10.5 g 入れ、ローターを一定回転させ、その時の回転によるせん断速度とせん断応力から粘度を測定する。なお使用器械は東機産業(株)製 B8U-HH 型である。

2.2.2 薄膜加熱試験

* 昭和 48 年 4 月 6 日受理

** 富士興産株式会社海南研究所 (642 和歌山県海南市藤白 758)
Kainan Research, Fuji Kosan Co., Ltd. (758 Fujishiro, Kainan city, Wakayama 642)

Table 1 The Specifications and Components of Asphalts Used in this Study

The Figures of Samples	M-1	M-2	M-3	N-1	N-2
Penetration	97	95	98	95	95
Softening Point	46	47	103	44	51
Penetration Index	-0.6	-0.3	+8.9	-1.3	+0.8
Flash Point (°C)	344	344	323	330	276
Ductility at 10°C	127	82.5	—	150+	13
Ductility at 15°C	150+	150+	2.0	—	57
* The Compositions Analysed by the A.C.G.C.					
Asphaltenes (% by weight)	14.98	20.56	24.28	9.06	28.97
Resins (% by weight)	4.29	4.13	7.24	21.14	11.07
Aromatics (% by weight)	66.74	60.53	42.21	65.47	52.41
Saturates (% by weight)	13.99	14.78	26.27	4.33	7.55

* Remark, A.C.G.C. : Alumina Column Gel Chromatograph.

ASTM-D 1754 に規定された直径 14 cm, 深さ 1 cm の丸いステンレス製皿に試料 50 g とし, 163°C の回転台につきエアオーブン中に 5 時間入れ, 冷却後蒸発量を測定したのち 60°C における粘度を測定し, 加熱前の 60°C 粘度に対する比粘度を求めた。この熱による劣化を以後比粘度と呼ぶ。

$$\text{比粘度} = \frac{\text{加熱後 60°C 粘度}}{\text{加熱前 60°C 粘度}}$$

また薄膜加熱中における酸素吸収率を求めるため, 空気をしゃ断して窒素中で薄膜加熱試験を行い蒸発量率を測定し, 空気中における場合との蒸発量率差から酸素吸収量を求める。

$$(\text{酸素吸収率}) = (\text{窒素中蒸発量率}) - (\text{空气中蒸発量率})$$

2.2.3 ゲルクロマトグラフ分析法

溶剤による分離法とアルミナゲルによる吸着法を併用して, Fig. 1 に示すように四つの成分に分離した。溶剤は, *n*-ヘプ

Fig. 1 The Diagram of Alumina Column Gel Chromatographic Analysis

タンを使用し, ゲルクロマトグラフ吸着剤は, 西尾工業 (株) 製, 乾燥用 60/80 メッシュアルミナゲルを使用した。

2.2.4 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルの測定は KBr セルにより波長 2.5 μm ~ 25 μm について行った。なお, アロマ, レジン, アスファルテンは倍量 (重量) の二硫化炭素に溶解したものを固定セルに注入し, 測定した。

測定装置は島津製作所 (株) 製, 赤外分光光度計 1 R-27 G を用いた。

2.2.5 アスファルテンの解こう度の測定

試料 5 g に *n*-ヘプタン試薬特級を少量加え, 完全に溶解するように振とうし, 均等になれば, その後 *n*-ヘプタンを更に加えてゆくと, アスファルテンの析出が認められるようになる。このときの希釈度を最少希釈度, $X_{\min}$ という。また試料 5 g に *n*-ヘプタン-トルエン試薬特級一定割合混合液を加え, 溶解させたのち, 徐々に *n*-ヘプタンを加えてゆくとアスファルテンが析出するので, その時の全溶剂量に対するトルエン量の割合をフロキュレーション比, FR とする。そして試料に対する溶剂量の割合を増加させてゆくと, ついに無限希釈度となり, その時におけるフロキュレーション比を $FR_{\max}$ とする。Van Kerkvoort¹⁾ らはこの $X_{\min}$ と $FR_{\max}$ を用いてアスファルテンの解こうしやすさ P_a と, マルテンの解こう力 P_o を以下のように定義した。

$$P_a = 1 - FR_{\max} \quad (1)$$

$$P_o = FR_{\max} (X_{\min} + 1) \quad (2)$$

式 (1), (2) よりアスファルテンの解こう度 (P) を以下のように示した。

$$P = \frac{P_o}{1 - P_a} = 1 + X_{\min} \quad (3)$$

なおアスファルテン析出の判定は 400 倍顕微鏡により観察した。

2.2.6 アスファルテンとレジン, アロマ, サチュレイト各々組合せによる解こう状態の比較

アスファルテンとサチュレイト, アロマ, レジン各々を混合比 1:10 の割合で混合し, 250°C まで加熱して十分かくはんし, 均一化した後, 放冷後 400 倍顕微鏡により観察した。

3 実験結果

Table 2 に各試料の薄膜加熱による比粘度, 酸素吸収率, およびフロキュレーション比 ($FR_{\max}$) と最少希釈度 ($X_{\min}$) から算出した P_a , P_o , P を示す。

Fig. 2 に, 薄膜加熱中における酸素吸収率と比粘度の関係, Fig. 3 に酸素吸収率とアスファルテン解こう度 (P), Fig. 4 に, 比粘度とアスファルテン解こう度 (P) との関係をそれぞれに示す。これらは対数グラフ上において直線関係にある。このことからアスファルテンの解こう度 (P) の数値の大きいもの, 換言すれば, マルテンのアスファルテンに対する解こう力の大きなもの程, 薄膜加熱中における酸素吸収率は小さく, 比粘度も小さい。

Table 3 はゲルクロマトグラフにより分離し得られたアスファルト中の 4 成分の内, どの成分が最も酸化されやすいかを調べるために, 試料 M-1 を大量ゲルクロマトグラフにより分離したのものにつき, 環球法による軟化点試験と薄膜加熱試験を行い, 各々重量変化を調べたものである。なおアスファルテンの軟化点は非常に高い事が予想されたので DOW (株) 製 DC-200 を用いた。Fig. 5 に各々ゲルクロマトグラフ分離成分についての薄膜加熱試験前後の赤外分光分析結果図を示す。Fig. 5 よりサチュレイト分は薄膜加熱前後において, 波長 5.9 μm の付近に酸素吸収によって生ずる $c=0$ の吸収がほとんど見られ

Table 2 The Interrelations among Thin Film Oven Test and P_a -peptizability of Asphaltenes, P_o -peptizing Power of Marthene, P -state of Peptization, FR_{max} -flocculation Ratio, and X_{min} Precipitation of Asphaltene

The Figure of Samples	M-1	M-2	M-3	N-1	N-2
Viscosity, Poise at 60°C (original)	1,320	1,640	6,560	1,060	3,240
Viscosity, Poise at 60°C (heated)	2,640	4,100	*—	1,700	11,340
Relative Viscosity	2.0	2.5	—	1.6	3.5
Percent Oxygen Absorption	0.15	0.26	1.02	0.10	0.46
FR_{max}	0.32	0.35	0.59	0.24	0.44
X_{min}	2.0	1.4	0.2	3.0	0.8
P_a	0.68	0.65	0.41	0.76	0.56
P_o	0.96	0.84	0.71	0.96	0.79
P	3.0	2.4	1.2	4.0	1.8

* This is impossible to measure the viscosity by the formation of sludge.

Fig. 2 The Relation between Relative Viscosity and Oxygen Absorption on Thin Film Oven Test

Fig. 3 The Relation between Oxygen Absorption on Thin Film Oven Test and P -state of Peptization

ないし、また 3.1μ の付近に生ずる OH 基の吸収によって生ずる吸収がほとんど見られない。しかし、アロマ、レジン、アスファルテンと進むに従って、 5.9μ 、 3.1μ 付近における吸収変化は大きくなっている。Table 3 より、薄膜加熱試験前後における重量変化については、サチュレイト分は蒸発による重量減少があり、アロマはわずかな酸素による酸化のため重量増加が認められ、レジン、アスファルテンの順に多くなっている。アスファルテンは他の 3 成分に比べ、Fig. 5 より 5.9μ 、 3.1μ 付近での変化が大きく、Table 3 から薄膜加熱前後の重量増

Fig. 4 The Relation between P -state of Peptization and Relative Viscosity on Thin Film Oven Test

Table 3 The Variations of the Weight after Thin Film Oven Test on Asphaltenes, Resins, Aromatics, and Saturates, Separated by Alumina Column Gel Chromatograph and Its Softening Points

Saturates	-0.105% (decreased)	—
Aromatics	+0.022% (increased)	32.5°C
Resins	+0.102% (increased)	83.0°C
Asphaltenes	+0.363% (increased)	206.0°C

Fig. 5 The Schemes of Infra-red Spectrograph

加も多い事が注目される。アロマは赤外吸収変化においても、サチュレイトと大差なく、また重量増加も非常に少ない。

アスファルテンとサチュレイト、アスファルテンとアロマ、アスファルテンとレジン、各々の組合せによる解こう性の比較、観察は顕微鏡観察により行った。その結果を Fig. 6 に示す。それによるとアスファルテンとサチュレイトの組合せは全く解こう性がなく、冷却後ビーカー底にアスファルテンの沈殿が認められた。アロマの場合、解こう性はサチュレイトに比べ非常に良好であるが、部分的にアスファルテンの解こうされてい

Fig. 6 Pictures about the Relations of P -state of Peptization among Mixing (1) Asphaltenes-resins, (2) Asphaltenes-aromatics, (3) Asphaltenes-saturates
The blending ratio in all cases is 1 part asphaltenes and 10 other parts. All pictures are taken through a 400 power microscope

い部分がわずかにあった。レジンの場合、解こう性は最も良好であった。

4 考 察

Heithaus⁶⁾はアスファルト中において最も芳香族性が強く、高分子量(2,000~10,000)のアスファルテンが順次低分子量で芳香族性の低いマルテン中に解こうしているものであり、その状態によりその性質を左右するものである事を述べている。そしてアスファルテンとマルテンの完全な区別はできないが、実際は一般に言われているアスファルテンを分散質と仮定しても差支えはないと言っているの、ミセルの状態を仮定する事が

できる。そして温度の上昇とともに、アスファルテンに吸着されているマルテン分の量が少なくなり、流動性に富むようになるが、アスファルテンの軟化点を越えた場合、均一な溶解物となり、ミセルの存在はなくなると考えられる。しかしアスファルテンが溶解するまでは温度が低下するにつれてアスファルテンに吸着されたレジジン、アロマ、サチュレイトと順次、吸着量が増加して、そのミセル直径は増加してゆくのである。薄膜加熱試験温度である 163°C では、アスファルテンは熱により溶解せず、加熱前の固型状態を保ったままであり、軟化点を測定したところ 206°C であった。さらに試料 M-3 につき 163°C で、せん断速度 2.0 (1/sec) 付近における複合流動度を測定したところ 0.92 であった。これらの事よりアスファルテンの周囲にレジジン、アロマ等を吸着したミセルがこの温度で存在することが考えられる。Fig. 3, 4 より、アスファルテンの解こう度 (P) の大きいものは比粘度が低く、酸素吸収率も小さかった理由として以下の事が考えられる。Fig. 5 の赤外分光分析図や Table 3 の結果より、アスファルテンが最も酸化されやすく、サチュレイトが最も安定している事から、アスファルテンの解こう度 (P) の大きいものはアスファルテンの周囲にレジジン、アロマ等の保護コロイド膜が厚いと考えられる。そのためアスファルテンが直接酸素と接触する確率が低くなるためであると推論される。また、一般的にアスファルテン、サチュレイト分が少なく、レジジン、アロマ分の多いアスファルトは熱に対する安定性に富むといわれている。Fig. 6 よりアスファルテンとサチュレイトを組み合わせたものより、アロマ、レジジンと進むに従って解こう性は大きくなっている。アスファルテンに対する解こう性の大きい、レジジン、アロマ分が多く、解こう性の小さいサチュレイト分やアスファルテン自体が少ない場合、安定な保護コロイドが得られるためであると考えられる。

5 結 論

1. アスファルテンの解こう度 (P) が大になるに従い、薄膜加熱後における比粘度は小さくなる。すなわち解こう度 (P) が大きいもの程、熱に対し安定である。
2. アスファルテンの解こう度 (P) が大になるに従い、薄膜加熱中における酸素吸収量は減少する。
3. ゲルクロマトグラフ分離成分のうち、熱に対する安定性はサチュレイトが最もよく、アロマ、レジジン、アスファルテンの順となる。

参 考 文 献

- 1) 菊地栄一, 今泉雄二, 石油誌, 13, (9), 699 (1970).
- 2) 昆布谷竹郎, 石油誌, 8, (3), 209 (1965).
- 3) 三浦裕二, 権代長比古, 舗装, 8, (2), 9 (1971).
- 4) 近藤 紀, アスファルト, 13, (74), 19 (1970).
- 5) Van Kerkvoort, W.J., Nieuwstad, A.J.J., Van der Waarden, M., IV, Congr. Intern. Cauffauge Ind., Paris, 1952.
- 6) Heithaus, J.J., J. Inst. Petrol., 48, (458), 45 (1962).