薄膜加熱試験によるアスファルトの熱劣化の検討 (第1報)

アスファルトの熱劣化機構について*

笠原 靖**, 雑賀義夫**, 植村 正**

A Study on Heat Deterioration of Asphalt by Thin Film Oven Test (Part 1)

Mechanism of Heat Deterioration of Asphalt*

by Yasushi Kasahara**, Yoshio Saika** and Tadashi Uemura**

Summary : The deterioration of Kuwait asphalt was studied by means of thin film oven test (TFO) and rolling thin film oven test (RTFO) at various temperatures in the range of 143 to 203°C. The following results were obtained.

1) By both TFO and RTFO, it was observed that the weight of asphalt increased in the initial stage of heating and the maximum gain was 0.5 percent. It is considered that the change is caused from complex reactions due to oxidative decompositions, vaporization of lower molecules, and the formation of functional group by oxygen, and that the weight loss by heating is not an adequate measure of evaluating the aging properties of asphalt.

2) From the results of IR- and NMR-spectra reported by us in a previous paper, the absorption at $1,700\text{ cm}^{-1}$ was assigned to carbonyl groups of α -position in alkyl side chains which are attached to the pericarbon of condensed aromatic rings. The shape and position of the peak at $1,700\text{ cm}^{-1}$ changed with deterioration time at a constant temperature. Consequently, the change in the assignment of carbonyl group will take place with the progress of deterioration.

3) The activation energy of deterioration was calculated from a plot of $\ln t$ vs. $1/T$, where t is aging time signifying the characteristic parameter to represent the chemical structure. Methods used in this paper may be applied to other kinds of deterioration.

1 緒 言

前報ではホットストレージにより劣化せしめた加熱混合物からアスファルトを回収し、これの劣化による組成と物性の変化^{1),2)}及び NMR を用いて構造解析³⁾を行う等基礎的な知見を得たが、加熱混合物の貯蔵及び混合物からアスファルトを回収することは実験の性質上若干の測定誤差は避けられない。そこで今回は薄膜加熱試験 (Thin Film Oven Test, 以下は TFO とする) 及び回転式薄膜加熱試験 (Rolling Thin Film Oven Test, 以下は RTFO とする) を用いてモデル的にアスファルト単味の劣化機構の検討を行った。

アスファルトの熱劣化に関する研究については既に幾つかの報告がある。Dunning ら⁴⁾は RTFO とブローイング反応との比較を行い、軟化点及び粘度に関しては両者はほぼ一致することを見いだしているが、アスファルトの熱劣化反応は加熱減量変化のデータ⁵⁾が示すように酸化、分解及び脱水等の競争反応である故、その機構は不明な点が多い。又最近、鈴木⁶⁾は JIS の蒸発試験法 (K-2533) の温度及び劣化時間を拡張して実験を行い、組成及び物性の変化に関して詳細な議論を行っている。そこで我々は上記の試験法を用いてアスファルトを劣化させ、

劣化過程において生じる $1,700\text{ cm}^{-1}$ 近傍のカルボニル基の帰属の変化に注目し、酸化の過程について考察すると共にその他の諸性状について Ozawa ら⁷⁾の式を用いて見かけの活性化エネルギーを計算し、他の方法による既報^{8),10)}の結果と比較検討した。

2 実験方法及び試料

2.1 劣化条件

劣化手段として用いた TFO 及び RTFO は各々 ASTM (D-1754-63 T) 及びカリフォルニア州規格 (Test Method. No. 3461 D) に規定されているものである。TFO は直径 14 cm の円型皿に 50 g の試料を 3 mm 厚に投入して 163°C で 5 時間、RTFO は 35 g の試料を内径 6.4 cm、長さ 14 cm の円筒内に付着させ流量調整 (4 l/min) をした空気を吹きつけ、円筒を回転せしめながら 163°C で 75 分各々劣化させる方法であるが、本実験では劣化温度を 143°C から 203°C の 4 水準として劣化時間は各々 TFO で 60 時間、RTFO で 1,200 分まで延長して諸性状の変化を測定した。なお測定項目は針入度、軟化点、アスファルテン含有量、蒸発減量及び赤外線吸収スペクトルによる $1,700\text{ cm}^{-1}$ の吸光度である。

2.2 赤外線吸収スペクトル (IR) の測定及びアスファルテンの定量

IR は日本分光の IR-G を使用し、KRS-5 の液体固定セルを用いて溶液法で測定した。溶媒は市販特級の四塩化炭素を一

* 昭和 48 年 11 月 30 日受理

本報を「アスファルトの劣化に関する研究 (第 4 報)」とする。

** 東亜道路工業株式会社技術研究所 (232 横浜市区中村町 5-318) Technical Laboratory, Tōa Dōro Industry Co., Ltd. (5-318, Nakamura-cho, Minami-ku, Yokohama-shi 232)

回蒸留して脱水して使用し、試料濃度は 5 wt/vol% で測定した。又 $1,700\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル基の帰属の検討を行うために二塩化メチレン¹⁴⁾を用いてスペクトルを拡大したものも併せて測定した。アスファルテンの定量はまず、2g のアスファルトを 60 ml の *n*-ヘプタンに溶解せしめ、静置後に不溶分のろ過及び洗浄を行い、真空乾燥によりアスファルテンの回収を行った。なおアスファルトはクウェート原油の 80/100 及び 120/150 の舗装用アスファルト¹⁵⁾を使用した。

3 実験結果及び考察

針入度 80/100 と 120/150 のアスファルトについて TFO と RTFO の一連の測定を行った結果、TFO 法では針入度が 10 以下になると試料表面にフィルムが形成される。これは劣化による粘度の増加によって表面で劣化した成分が内部へ均一に拡散できなくなった結果として生じるものと思われ、これは実験の精度の障害になる故、測定データから除外した。

3.1 組成と物性の変化

Fig. 1 と Fig. 2 は TFO と RTFO の各温度における針入度と劣化時間の関係である。又破線は 150°C におけるホットストレージの結果であるが、これは初期の針入度の低下が激しいほかは TFO の 183°C とほぼ一致する。TFO と RTFO との傾向はほぼ一致するが、規格値すなわち 163°C における TFO の 5 時間と RTFO の 75 分では TFO のほうが針入度の低下が大きく、これは Schmidt ら⁹⁾ が 8 種のアスファルトの針入度に関して TFO と RTFO に良い一致を見いだしている結果とは異なるが、本実験では RTFO の値のほうが混合直

後の針入度の低下がほぼ 40% とされている実際の施工における値に近いものと思われる。

Fig. 3 と Fig. 4 に各々の劣化温度における TFO 及び RTFO の軟化点と劣化時間の関係について示した。又 Fig. 3 に 150°C におけるホットストレージの結果⁹⁾と併せて示したが、これは時間と共に飽和する傾向を示し、TFO の曲線とは傾向が異なる。図から明らかなように TFO の場合はいずれの温度においても軟化点は時間に対して直線的に上昇するが、RTFO の場合は低温では時間と共に飽和する傾向を示し、 203°C ではほぼ直線性を示すようである。したがって軟化点に関しては TFO と RTFO とは傾向が異なる。

Fig. 3 Effect of Temperature on the Change in Softening Point by TFO

Fig. 4 Effect of Temperature on the Change in Softening Point by RTFO

Fig. 1 Effect of Temperature on Penetration Change by TFO

Fig. 2 Effect of Temperature on Penetration Change by RTFO

Fig. 5 Effect of Temperature on the Change in Asphaltene Content by TFO

Fig. 6 Effect of Temperature on the Change in Asphaltene Content by RTFO

次の Fig. 5 と Fig. 8 に各々の温度における劣化時間によるアスファルテン含有量の変化を示した。TFO の場合は軟化点同様、全て直線関係で示されるが、RTFO の場合、低温の場合は劣化時間と共に飽和する傾向を示し軟化点の傾向と一致している。従って針入度も当然アスファルテン量に関係するものであるが、軟化点のほうがより直接的にアスファルテン量に依存していると思われる。一方、Gotolski⁽¹⁰⁾ は 100 μ の薄膜アスファルトについて 16~93°C の温度範囲でタイムスケールの長い場合のアスファルテン含有量の変化を測定し、い

Fig. 7 Relation between Increment of Absorbance and Deterioration Time with Various Temperature by TFO

Fig. 8 Relation between Increment of Absorbance and Deterioration Time with Various Temperature by RTFO

れの場合もアスファルテン含有量は時間と共に飽和する傾向を示すことを報告している。そこでアスファルテンの増加はアスファルト中の反応成分の濃度が有限であるとする、各々の実験条件に応じて飽和するのは妥当であり、TFO の場合もほぼ直線であるが、より反応の進んだ場合は飽和する傾向を示すものと思われる。

Fig. 7 と Fig. 8 に TFO と RTFO の $1,700\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル基の吸光係数の対数と劣化時間の関係を示した。なおカルボニル基の吸収は厳密には $1,680\text{ cm}^{-1}$ と $1,690\text{ cm}^{-1}$ の二つのピークが生じるが、これについては後に議論を行う。図から明らかなように、いずれの場合もほぼ直線関係を示し、JIS 法を用いた鈴木⁽⁹⁾の結果と一致している。但し、TFO の結果は劣化時間の長い所で若干直線からのずれを示すが、これは劣化により試料の粘度が増加し、表面における成分の拡散現象がおさえられ、反応が不均一となるためと思われる。

3.2 蒸発減量及び IR による酸化過程の検討

Fig. 9 と Fig. 10 に TFO と RTFO の劣化時間と重量変化の関係を示した。Fig. 9 から明らかなように、針入度 80/100 の試料は低温においてむしろ重量増加が認められ、劣化

Fig. 9 Effect of Temperature on Weight Change by TFO

Fig. 10 Effect of Temperature on Weight Change by RTFO

時間と共に減量化する傾向を示す。又 120/150 の試料は 143°C で初期にやや増量するが、以後減量しこの傾向は温度の上昇と共に大きくなる。King ら¹³⁾ は各成分の加熱による重量変化を測定し、酸素中においては飽和成分を除いて増量の傾向を示すことを報告しているが、加熱による重量変化は増加要因である酸化されやすいサイトへの酸素の結合による含酸素官能基の生成と減量要因、すなわち低分子成分の蒸発及び劣化の進行過程で生じる脱水素反応等の競争反応の結果として観察されるものである。従って低温における初期の増加は主として飽和成分の蒸発より芳香成分、レジン及びアスファルテンへの酸素の吸着が優先的に進行するためであり、減量への移行は劣化の過程で生じる重縮合反応による脱水素、主鎖及び芳香族外環側鎖アルキルの切断等による減量要因が加わるためと思われる。又高温においては初期の蒸発及び時間経過と共に生じる減量要因が加速されるため、重量増加が観測されないものと思われる。一方 Fig. 10 の RTFO 初期の急激な重量増加は、試料表面が流動していること及び表面に空気を吹きつけているため初期段階で試料内部への酸素の拡散並びに結合が生じやすいことによるものと思われる。

Fig. 11 は 163°C で劣化した試料について 1,700 cm⁻¹ 近傍のカルボニル基の吸収を拡大して測定した結果である。図から明らかなように、いずれの場合も劣化の初期はブロードで小さなピークが認められるが、その後 1,680 cm⁻¹ と 1,690 cm⁻¹ に別れる傾向を示し、TFO 及び RTFO 共に各々の 40 hr と 900 min では 1,690 cm⁻¹ のピークが大きくなっている。この波数値は四塩化炭素溶液にお

Fig. 11 Change in IR-Spectrum at about 1,700 cm⁻¹ with Deterioration Time

ける飽和型のケトン (1,700 cm⁻¹) 及び酸 (1,710 cm⁻¹) から 30 cm⁻¹ red shift したところにある故、-C=C- との共役¹³⁾を起こしうる場合に相当し、アスファルトでは各々が芳香族のケトン及び酸に対応しているものと考えられる。又このことは 1,690 cm⁻¹ の吸収がアスファルト中に添加したアセトフェノンと一致するとして Campbell¹⁴⁾ のデータ及び芳香族ケトンに対応するとして中島¹⁵⁾ の結果と一致している。しかしながら、これらカルボニル基の吸収は蒸発減量の時間による変化と同様に劣化の進行と共に変化しており、劣化の初期は酸及びアルデヒド等の生成が起こり、さらに劣化が進行すると共にケトンが増大する等、幾つかの律速段階を経るものと思われ、アスファルトの劣化反応は極めて複雑な競争反応であると考えられる。

又前報³⁾ の NMR の結果によると、劣化と共に芳香族外環アルキル基の α 位のプロトンの減少が著しいことからカルボニル基は主として α 位にあることは明らかであり、さらにより短い

側鎖が酸化¹⁶⁾されやすいたとすれば、劣化によるアスファルテンの増加、すなわち芳香縮合環の形成過程がいちおう説明できるものと思われる。

3.3 劣化反応における見かけの活性化エネルギーの検討

活性化エネルギーの計算については既にいくつかの報告がある。Lockwood¹⁷⁾ 及び Dunning⁴⁾ らは硬化時間と軟化点の対数が直線関係を示すことから、軟化点の変化によって観測されるアスファルトの酸化は一次反応で説明されるとして速度定数のアレニウスプロットから軟化点の活性化エネルギーを求めている。又 Gotolski¹⁸⁾ は 100°C 以下の温度におけるタイムスケールの長いときのアスファルトの劣化の検討を行って、各温度におけるアスファルテンの反応は時間と共に一定値に近づくとする Brown-Sporks-Larson¹⁹⁾ の理論を適用し、反応速度は全反応量 (a) と任意の時間における反応量 (x) の差に比例するとして一次反応を仮定して次式を導いた。

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = Kt \quad (2)$$

そこで式 (2) の時間に対するプロットが直線で示されることから一次反応の速度定数が求められることを見だしている。しかしながら我々の実験結果から Dunning らの方法の適用は 1, 2 の劣化項目にしか適用できないこと及び Gotolski の方法は各温度における有限値、すなわち全反応量の決定が困難である上、我々の劣化条件下では一定値が求められない等の問題が残る。いずれにしても一連の実験結果から明らかなように複雑なアスファルトの熱劣化反応に一次反応と仮定することに無理があるように思われる。一方鈴木⁹⁾ は反応生成量 $\Delta x (=x - x_B, x_B$ は未劣化の値) に関する N 次の速度式は以下に示されるとして、これを積分して得られる式 (4) は Labout の実験式と一致すること及び活性化エネルギーの計算を行い貴重な報告をしている。すなわち、

$$\frac{d\Delta x}{dt} = K(T_d) \cdot \Delta x^N \quad (3)$$

$$\Delta x = C(T_d)t^{\frac{1}{1-N}} \quad (4)$$

$$A = \frac{1}{1-N}, C(T_d) = \{(1-N)K(T_d)\}^{1/(1-N)}$$

但し式 (4) は反応が一次以外の場合に成立するとしている。ここで Δx と t の両対数プロットのこう配 A は、実験結果から正となる故、 A が 1 以上になる場合に、反応次数が 0 次から 1 次の間で成立することになるが、我々の結果は Fig. 7 の吸光度及び針入度等が示すように、劣化の進行と共に曲線は飽和する傾向にある。

そこで、ここでは速度定数のかわりに高分子等の熱劣化¹⁸⁾に用いられる換算時間との概念を適用し、劣化反応の活性化エネルギー²⁾の計算を試みた。熱劣化で測定される特性 P が試料内の化学構造量 x の変化を反映 (すなわち、 $P=f(x)$) するとして、まず x に関する速度式は、

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) g(x) \quad (5)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad (6)$$

ここで x は各々時刻 t における x の値である。又 $\int_0^t \exp$

$(-dE/RT)dt$ を θ として式 (6) の左辺を関数 G で表わせば,

$$G(x) = A\theta \quad (7)$$

又物性量 P は x の関数である故、 θ の関数として $P = \phi(A\theta)$ で表される。そこで P が一定値 (すなわちある寿命) P_0 まで劣化した時の換算時間 θ_0 は

$$\theta_0 = \int_0^{\theta_0} \exp\left(\frac{-dE}{RT}\right) dt = t_0 \exp\left(\frac{-dE}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\ln t_0 = \ln \theta_0 + \frac{E}{RT} \quad (9)$$

ここで θ_0 は定数であることから P がある一定値 P_0 に達するまでの時間 t_0 の対数と $1/T$ が直線関係となり、こう配より劣化の活性化エネルギーが得られる。

Fig. 12 にアスファルテン含有量と蒸発減量について、 $1/T$ と $\log t_0$ の関係を示した。又蒸発減量については Fig. 9 に示したように、低温では増量を示すものもある故、プロットが少ないがいちおう直線で示した。Fig. 13 は TFO 及び RTFO の針入度と軟化点についての同じプロットである。そのほか IR の結果については省略したが、同様に良好な直線関係が得られた。

以上のように、 $\ln t_0$ と $1/T$ のプロットは P_0 の値を任意に変化させても一定のこう配を示すことから、このこう配より劣化の活性化エネルギーが求められる。従って式 (9) の劣化寿命を用いる方法は、アスファルトのほとんどの劣化項目に且つ広い劣化範囲で適用できることを示すものと思われる。一方劣化

Fig. 12 Plot of $\log t_0$ vs. $1/T$ for Asphaltene Content and Loss on Heating by TFO

Fig. 13 Plots of $\log t_0$ vs. $1/T$ for Penetration and Softening Point

Table 1 Activation Energy of Deterioration Reaction for Properties of Asphalt

	Pe	TFO	RTFO
Penetration (dmm, 25°C)	30	11.6	10.7
Softening Point (°C)	55	13.3(12.8)	12.5(11.4)
Asphaltene (%)	25	12.6(12.6)	10.5(11.6)
Absorbance	0.07	11.0	10.7(10.4)
Loss on Heating (%)	0.5	22.0 22.2*	—

() Calculated from shift factor.

* 120/150 penetration grade.

反応による変化量と劣化時間の両対数プロットで直線関係が得られる TFO のアスファルテン含有量及び軟化点と、RTFO のアスファルテン含有量、吸光度及び軟化点についてはシフトファクターのアレニウスプロットからも活性化エネルギーを求めた。Table 1 に TFO 及び RTFO の各々の劣化項目について求めた活性化エネルギーの値を示した。なおカッコ内はシフトファクターから計算した値である。その結果活性化エネルギーは蒸発減量を除いて 10.5~13.3 kcal/mol の値を示しており、シフトファクターから計算した値とよく一致している。又 TFO の値は RTFO よりやや大きい値を示しているが、本質的な反応の相違によるものではなく誤差範囲と判断するほうが妥当と思われる。

一方これらの結果は鈴木⁹⁾が劣化に JIS 法を用い、シフトファクターから求めた活性化エネルギーの値、すなわち蒸発減量は 24.9 kcal/mol、その他は 11.2 kcal/mol と一致している。

以上の活性化エネルギーを劣化項目別にみると、蒸発減量は Fig. 9 及び Fig. 10 に示したように酸化による増量と蒸発の複雑な反応であり、他の項目と直接関係づけられないが、化学組成の変化に対応しているアスファルテン含有量及び吸光度と物性値の軟化点及び針入度の値がほぼ一致していることから、物性値の変化量が化学構造量の関数であると仮定したと矛盾しない。

以上のことからアスファルトの劣化反応における活性化エネルギーは、特性値 P が化学構造量 x の関数であるとして、ことにより反応次数は不明であるとしても換算時間を用いた式から求めることが可能であり、実験結果を十分に説明できるものと思われる。

4 結 論

TFO 及び RTFO 試験法を用いて 143°C から 203°C の温度範囲でクウェートアスファルトの熱劣化の検討を行った結果、以下に示す知見を得た。

1) TFO 及び RTFO 共に蒸発減量を除いた他の劣化性状はほぼ同じ傾向を示すが、微視的にみると RTFO は低温におけるアスファルテン含有量の変化が飽和する傾向があり、それに対応する軟化点も同傾向を示すこと及び吸光度と劣化時間がかかなり酸化した場合でも直線関係を示す等、TFO と異なっている。従って RTFO は測定時間の短縮のほかにかかなり硬化の進んだ時の劣化の挙動を把握できる等の利点があるように思われる。

2) 蒸発減量については、いずれも劣化の初期に増大する傾向を示し、特に RTFO では初期の増量が最大で 0.5% にも

及んだ。蒸発減量は含酸素官能基の生成と酸化分解及び低分子成分の蒸発等の複雑な競争反応に依存するものであり、蒸発減量はアスファルトの耐劣化性の尺度とはならないものと思われる。

3) IR による $1,700\text{ cm}^{-1}$ 近傍の吸収は主として芳香族外環側鎖アルキルの α -位のカルボニル基によるものと思われる。しかしながらピークの位置及び形状が劣化時間と共に変化することから、劣化温度が一定であったとしてもアルデヒド及び酸からケトンへと劣化の進行と共に変化するものと思われる。

4) 劣化反応の活性化エネルギーは、劣化による特性値が化学構造量のみ関数であると仮定して導かれる $\ln t_e$ と $1/T$ の関係から計算したが、これは本実験で行った全ての劣化特性に適用できた。

最後に本研究を行うに当り、御指導頂いた東京工業大学植松市太郎助教授並びに実験に協力された日本大学理工学部交通工学科の原吉孝君に感謝の意を表す。(1973 年土木学会第 28 回年次学術発表会第 5 部にて一部講演。)

文 献

1) 笠原 靖, 植村 正, 尾居敏彦, 石油誌, 18, (3), 226 (1973).

- 2) 笠原 靖, 植村 正, 石油誌, 18, (11), 907 (1973).
- 3) 笠原 靖, 石油誌, 17, (4), 318 (1974).
- 4) Dunning, R.L., Meeks, J.L., *Assoc. Asphalt Paving Tech.*, 37, 529 (1968).
- 5) 笠原 靖, 雑賀義夫, 土木学会第 28 回年次学術講演会第 5 部, 257 (1973).
- 6) 鈴木 稔, 石油誌, 13, (6), 462 (1970).
- 7) Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1881 (1965).
- 8) 飯島 博, 石油誌, 5, (8), 559 (1962).
- 9) Schmidt, R.J., Painter, L.J., Skog, J.B., Puzinauskas, V.P., *Assoc. Asphalt Paving Tech.*, 37, 476 (1968).
- 10) Gotolski, W.H., Ciesielski, S.K., Smith, R.H., "Rate of Asphalt Hardening at in-Service Temperatures", *Eng. Res. Bulletin B-100*, Pennsylvania State University (1969).
- 11) King, W.H., Corbett, L.W., *Anal. Chem.*, 41, 580 (1969).
- 12) Helm, R.V., Petersen, J.C., *ibid.*, 40, 1100 (1968).
- 13) 佐伯慎之助, "赤外分析法", 244 (1963) オーム社.
- 14) Campbell, P.G., Wright, J.R., *J. Res. NBS*, 68 C, 115 (1964).
- 15) 中島豊比古, 石油誌, 18, (9), 760 (1973).
- 16) 吉田高年, 塚島 寛, 植野禎夫, "石油と石炭の化学", 90 (1972) 共立出版.
- 17) Lockwood, D.C., *Petrol. Refiner*, 38, 197 (1959).
- 18) Brown, A.B., Sparks, J.W., Larson, D., *Assoc. Asphalt Paving Tech.*, 28, 486 (1957).
- 19) 神戸博太郎, "高分子の耐熱性", 267 (1970) 培風館.