アスファルトの流動曲線について*

中 島 豊 比 古**

On the Fluidity Curves of Asphalt

by Toyohiko Nakajima**

Summary : Many fluidity curves of the synthetic and blown asphalts were investigated with regard to the adaptability for asphalt of the method proposed by Wright, W.A. et al. and a wider application of the method, which permits prediction of flow curves of the polymer solutions with a minimum quantity of viscosity data. The following results were obtained :

(1) It was found that the Wright's method was intactly adaptable to asphalt. Therefore, since the energy input (τF) and the viscosity parameter (ϕ) yield a straight-line relationship, if the viscosity at the first Newtonian region (η_1), at the inflection point in fluid curve (η_i) and at any point in a non-Newtonian region (η_a) are determined, the flow curve over the full range can be predicted by the following equations:

$$\log \eta_i = (\log \eta_1 + \log \eta_a) / 2$$

$$\phi = (\log \eta_a - \log \eta_i) / (\log \eta_1 - \log \eta_i)$$

(2) For the same asphalt, a simple relationship,

$$x \log \log \eta_i = \log \log \eta_i \quad (x : \text{constant for a system})$$

exists between η_1 and η_i independent of the temperature. If a single curve is obtained, the curves at any other temperature for the same system can then be defined by determining η_i and at least one additional η_a at each temperature.

(3) $\log \eta_i$ and the asphaltene content give a straight-line relationship within a series of blown asphalts under the same system. If η_i values for more than two asphalts are determined, η_i of any other asphalts can be defined by measuring only the asphaltene content. This permits a predictive extension with considerable accuracy of the flow curves at various temperatures for many asphalts from a minimum experimental data using the above mentioned methods.

1 結 言

舗装体の強度などの実用性能はその中に存在するアスファルトの粘度によって決定的といえるほどの影響を受けるといわれ、またアスファルト材料を施工する場合アスファルトの粘度はその作業性を大きく左右する¹⁾。このようにアスファルトの性質において粘度は施工時、供用中を通じて最も重要なものの一つである。しかるに、現状では JIS におけるアスファルトの品質規格項目に粘度が加えられておらず、日本道路協会のアスファルト舗装要綱のなかでさえも測定値の報告義務にとどめられている程度で規格化されていない²⁾。これはアスファルトの粘度が測定装置によって異なったり、精度が不明確なものと規格値の範囲決定がむずかしいことに加えて、温度やずり速度などせん断条件によってニュートン粘性を示したり、非ニュートン粘性を示したり非常に複雑で規定しにくいことに起因すると思われるが、アスファルトの粘度がいかに複雑で正確に決定することが困難であるかをものがたっている。

W.A. Wright ら³⁾は W. Philippoff ら⁴⁾、J.G. Brodnyan ら⁵⁾が多くの高分子溶液に対して実測した流動曲線などについて検討し、数少ないデータから全ずり速度領域にわたる流動

曲線を求める方法を開発した。筆者は第1報⁶⁾においてこの Wright らの方法をアスファルトへの応用に発展させば適用できることを認めたが、本報ではいくつかの合成およびブローンアスファルトに対する流動曲線を求め、Wright らが提案した方法のアスファルトへの適応性についてさらに詳細な検討を加え、種々せん断条件下におけるアスファルトの粘性を限られた少数の粘性のデータから容易に求めうる可能性を追求した。

2 試料および粘性測定方法

粘性測定に用いた試料は既報⁷⁾の研究のなかで使用したブローンアスファルトのうち4種および合成アスファルト4種である。合成アスファルトは、ベネズエラ原油からのストレートアスファルト VHB から分離したアスファルテンおよびマルテンを一定の割合混合して調製した。VHB およびブローンアスファルトの一般性状、組成およびアスファルテンの解こう状態を示すデータ⁷⁾をまとめて Table 1 に、また合成アスファルトのアスファルテン、マルテンの混合比を Table 2 に示した。

粘性は第1報⁶⁾とまったく同様にして Contraves 社製回転粘度計 Rheomat 30 を用いて、各ずり速度 ($\dot{\gamma}$) に対するずり応力 (τ) を温度範囲 75~105°C において 10°C 間隔で測定した。

* 昭和 50 年 7 月 25 日受理

この報文を「アスファルトの物性に関する研究 (第3報)」とする。

** 日本大学生産工学部 (274 船橋市習志野台 7-24-1, College of Industrial Technology, Nihon University (7-24-1, Narashino-dai, Funabashi, Chiba 274))

Table 1 Properties of VH B and Blown Asphalts

Sample	Penetration at 25°C 100 g. 5 sec	Softening Point R & B (°C)	Composition (wt%)				P*	A/P**
			Asphaltenes	Resins	Aromatics	Saturates		
VH B	65	49.5	16.96	30.36	38.48	14.20	5.22	3.25
VH 190-8	10	93.0	34.56	24.70	28.48	12.26	4.72	7.33
VH 190-10	7	104.0	37.52	23.99	26.48	12.01	4.51	8.32
VL 270-3	10	90.5	36.53	24.01	26.50	12.96	4.66	7.83
VL 190-12	10	99.5	38.03	22.86	24.96	14.15	4.46	8.53

* The state of peptization of asphaltenes.

** The degree of the gel-type colloidal structure.

Table 2 Asphaltenes-Malthenes Ratio in the Synthetic Asphalts

	Asphaltenes (wt%)	Malthenes (wt%)
Syn-No. 1	35.11	64.89
Syn-No. 2	35.55	64.45
Syn-No. 3	36.51	63.49
Syn-No. 4	37.37	62.63

3 流動曲線に関する Wright らの理論³⁾

Wright らの方法についてはすでに第1報⁹⁾で述べたが、本報における最も重要な要素となるのでここに改めて記述する。

高分子溶液の粘性を広い速度範囲にわたって測定し、 $\log \Gamma - \log \tau$ 関係をプロットすると第1および第2ニュートン領域をもつオストワルド型流動曲線が得られる。この流動曲線は変曲点に関して対称であり、変曲点におけるみかけの粘度を η_i とすると

$$\log \eta_i = (\log \eta_1 + \log \eta_2) / 2 \quad (1)$$

一般的には、

$$\log \eta_i = (\log \eta_m + \log \eta_n) / 2 \quad (1)'$$

であらわすことができる。ここで、 η_1 および η_2 はそれぞれ第1および第2ニュートン粘度、また η_m 、 η_n は変曲点における入力エネルギー $(\tau\Gamma)_i$ について対称な入力エネルギー $(\tau\Gamma)_m$ および $(\tau\Gamma)_n$ におけるみかけの粘度である。また、 $\tau\Gamma$ と粘度パラメーター

$$\phi = (\log \eta_a - \log \eta_2) / (\log \eta_1 - \log \eta_2) \quad (2)$$

との関係を正規確率紙にプロットすれば流動曲線は Fig. 1 のように全領域にわたって直線で表すことができる。ここで、 η_a は第1および第2ニュートン域の間すなわち非ニュートン域に存在する任意の点におけるみかけの粘度である。

Fig. 1 Relation between $\tau\Gamma$ and ϕ (Polyalkylmethacrylate in Petroleum Oil at 100°F)⁹⁾

したがって、ある流動曲線の η_1 と η_i が測定されれば式 (1) より η_2 が算出される。加うるに最低1個の η_a が測定されれば、式 (2) より算出される $(\tau\Gamma)_a$ における ϕ 値と $(\tau\Gamma)_i$ における ϕ 値とから Fig. 1 のような $\tau\Gamma - \phi$ 直線が得られる。この $\tau\Gamma - \phi$ 直線と式 (2) とからすべての $(\tau\Gamma)_a$ に対する η_a が算出され、一つの流動曲線を全速度領域にわたって描くことができる。

また、与えられた高分子-溶媒系の各種濃度における流動曲線に対して、定温状態では η_1 と η_i の間でつぎのような簡単な関係式が成り立つ。

$$\alpha \log \log \eta_1 = \log \log \eta_i \quad (3)$$

ここで、 α は与えられた系について定数である。この関係式がどの程度の一般性を有しているかについては十分検討されたわけではないが、いくつかの系に対して正しいことが認められている。この式 (3) を利用することにより、ある濃度における流動曲線が決定されれば各濃度における η_1 を測定するだけであらゆる濃度における η_i を知ることができる。

4 結果および考察

合成アスファルト Syn-No. 4 の流動曲線を Fig. 2 に示したが、すべての測定温度においてオストワルド型流動曲線の一部が観察された。各曲線の変曲点における入力エネルギー $(\tau\Gamma)_i$ の値は $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 付近であって温度によらずほぼ同じである。この図で破線は Wright らの理論を適用して外そうした部分である。そのほかの合成アスファルトについ

Fig. 2 Fluidity Curves of Syn-No. 4

Table 3 The Activation Energy of the Flow Obtained from Fig. 3 and the Andrade's Equation

	E (kcal/mol)		E (kcal/mol)
VH 190-8	40.0	Syn-No. 1	41.0
VH 190-10	39.0	Syn-No. 4	41.0

Fig. 3 Relation between Temperature and Viscosity

Fig. 3 Relation between Temperature and Viscosity. The value of E is shown in Table 3. For synthetic asphalt, the E value is larger than that for natural asphalt.

Fig. 4 Relation between Energy Input and Viscosity Parameter (VH 190-10)

Fig. 5 Relation between Energy Input and Viscosity Parameter (Syn-No. 4)

ルテン含量による E 値の変化は小さい。これは合成アスファルトの場合解こうしやすいアスファルテンを含んでいるため比較的解こう状態がよく、また同一マルテンおよびアスファルテンからできているためアスファルテン量により解こう状態は大きな影響をうけないことに起因すると思われる。

Fig. 4 および Fig. 5 はそれぞれ VH 190-10 および Syn-No. 4 のいくつかの流動曲線についてその実測部分の $\tau\Gamma-\phi$ 関係を正規確率紙にプロットしたものである。これらの図からつぎの2点が指摘できる。第1は、アスファルトの場合でも一般の高分子溶液と同様非常によい直線関係を示すことである。したがって、第1ニュートン粘度 η_1 、変曲点におけるみかけ粘度 η_i および非ニュートン領域における最低1個のみかけ粘度 η_a が実測されれば、Wright らの理論を利用して流動曲線全体を描くことができる。第2は、各温度における $\tau\Gamma-\phi$ 直線はそのこう配を異にするが、同一試料であればすべての直線は $\phi=50$, $\tau\Gamma=(\tau\Gamma)_i$ すなわち流動曲線の変曲点に相当する位置において交わることである。このことは、流動曲線の変曲点が温度によらず等入力エネルギーの位置にあることおよび高温であるほど $\tau\Gamma-\phi$ 直線のこう配は小さく非ニュートン性を示す $\tau\Gamma$ 範囲がせまくなることを示すと同時に、各温度に対する流動曲線を決定するためにはやはり当該温度におけるそれぞれの η_1 , η_i および1個以上の η_a が測定される必要があることを示している。

ここではさらに、一つのアスファルトに対して広い温度範囲にわたる一連の流動曲線をできるだけ少ない粘性データから求める方法を追求した。Table 4 は VH 190-10, VH 190-8 および Syn-No. 4 について、ある温度における流動曲線の η_1 および η_i 実測値を用いて式 (3) から x を求め、つぎに各温度における η_1 実測値と x の値から算出した η_i 計算値を η_i 実測値と比較したものである。高分子溶液の場合、式 (3) は同一系で濃度の異なる一連の流動曲線に対して適用できるが、ここでの結果からは与えられたアスファルト系の各種温度における一連の流動曲線の η_1 と η_i の関係にも式 (3) がうまく適

Table 4 Comparison between Calculated and Measured η_i Values at Various Temperature of Asphalts

		η_i	
		Calculated	Measured
VH 190-8	75°C	7.5×10^4	7.5×10^4
	85°C	2.5×10^4	2.5×10^4
	95°C	1.0×10^4	1.0×10^4
	105°C	5.2×10^3	4.7×10^3
	115°C	2.5×10^3	2.3×10^3
	125°C	1.3×10^3	1.2×10^3
VH 190-10	75°C	5.3×10^5	4.6×10^5
	85°C	1.6×10^5	1.6×10^5
	95°C	4.9×10^4	5.2×10^4
	105°C	2.1×10^4	2.2×10^4
	115°C	9.1×10^3	9.6×10^3
	125°C	4.4×10^3	4.8×10^3
Syn-No. 4	75°C	1.6×10^6	1.5×10^6
	85°C	3.9×10^5	3.9×10^5
	95°C	1.0×10^5	1.1×10^5
	105°C	3.1×10^4	3.6×10^4

Fig. 6 Relation between η_i and Asphaltene Content at Various Temperature for Blown and Synthetic Asphalts

用できることがわかる。このようにアスファルトの場合、式(3)を温度変化に対して適用できるのは、アスファルトがアスファルテンミセルを溶質、マルテンを溶媒とする溶液系と考えれば温度の変化に伴うミセルからの一部のマルテンの脱着により高分子溶液の定温状態における濃度変化に相当する現象が起こるためと考えられる。したがって、ある温度に対する流動曲線が決定され、各温度における η_i および一つ以上の η_a が測定されれば、広い温度範囲にわたる流動曲線を描くことができるわけである。

つぎに、これまでの方法をさらに発展させ異なる多くのアスファルトの流動曲線を少数の粘性データから推定する方法について検討した。Fig. 6 はブローンおよび合成アスファルトの各温度における $\log \eta_i$ とアスファルテン含量との関係を示したものである。いずれの系統のアスファルトも η_i はアスファルテン含量の増大とともに増加するが、特徴的には $\log \eta_i$ とアスファルテン含量とがほぼ直線関係にあり、またそれぞれのアスファルト群が別々の直線を与えていることである。この結果は、同系統の一連のアスファルト群の範囲内では、同じ温度における2種以上のアスファルトに対する η_i が決定されればほかのアスファルト中のアスファルテン含量を知るだけでその温度における η_i を求めうることを示している。ここで上記のよ

Fig. 7 Relation between A/P and Asphaltene Content of a Series of the Blown Asphalts

うな $\log \eta_i$ とアスファルテン含量とが直線関係を示すためのアスファルト群がもつべき条件について、ここで用いた試料に対して考察した。Fig. 7 は同一原油から得られた組成の若干異なる2種のストレートアスファルトから、反応時間および反応温度以外のすべての条件を同じにして製造された系統の類似した一連のブローンアスファルト群について、ゾル型からゲル型への発達程度 A/P とアスファルテン含量の関係を既報⁷⁾のデータを用いて示したものである。図からこれらの間になんまりよい比例関係が成り立つことが認められる。したがって、同一ブローイング原料から得られた一連のブローンアスファルトに対しては、アスファルテン含量をアスファルトのゲル型構造発達程度、換言すればアスファルトのブローン化度におきかえられると考える。なお、合成アスファルトについては同一アスファルテンおよびマルテンを適当な割合に混合して調整したものであり、アスファルテンの解こう度 P は一定であるから当然 A/P はアスファルテン含量に比例するはずであり、ブローンアスファルトの場合と同様に考えることができる。ただし、合成アスファルトの場合マルテンとアスファルテン量の比率が変わるだけであるが、ブローンアスファルトの場合はマルテンおよびアスファルテンの量と質が変わるため、アスファルテン含量の変化に対する η_i 値の変化は大きく、Fig. 6 にみられるように同一温度における直線のこう配はブローンアスファルトの場合の方が大きくなっている。このように、 η_i の値はアスファルトの内部構造に密接に関連するものと思われ、同一ブローイング原料から得られた同系統の一連のブローンアスファルト群のように、アスファルテン含量がブローン化度の指標となりうるようなアスファルト群については、 $\log \eta_i$ とアスファルテン含量とが比例関係にあると考える。以上の検討結果から、同系統のブローン化度の異なる一連のブローンアスファルト群については、2種以上のアスファルトに対するある一定温度における η_i の値とアスファルテン含量とが測定されれば、その他のアスファルトについてはアスファルテン含量さえ定まれば η_i を求めることができる。さらにこれまで述べてきた方法を駆使すれば、一連のブローンアスファルト群の各種せん断条件における流動曲線あるいはみかけ粘度を非常に少ない粘性データからかなりの正確さで予測することができる。

以上述べてきたなかで、Wright らの理論がアスファルトに十分適応できることを確認し、この方法をさらに広い範囲への応用に発展させたが、それらについてまとめるとつぎのようである。

アスファルト A の温度 T における η_1 , η_i および最低1個の η_a が実測されれば温度 T における全ずり速度領域にわたる流動曲線が求まり、またアスファルト A の各温度における η_1 , および1個以上の η_a が実測されれば各温度における η_i が算出されるので、すべての温度における流動曲線を描くことができる。さらに同一系統のブローン化度の異なるアスファルト群に対しては、2種以上のアスファルト A, B, ... について温度 T_a における η_i が測定されれば、他のアスファルトの T_a における η_i はその中に含まれるアスファルテン量のみを定量すれば決定することができ、各アスファルトの各温度における η_1 と1個以上の η_a が実測されればすべてのブローンアスファルトについてのあらゆる温度における流動曲線をかなりの正確

さで予測することができる。

通常のアスファルトの場合、 η_1 および低ずり速度領域における η_a は比較的容易に測定できるが、 η_i は特殊な粘度計を用いても測定することが困難な場合が多い。とくにブローン化度の低いアスファルトはコロイド性がゾル型に近くアスファルテンの解こう性がよいから、高い $\tau \cdot t$ 値あるいは低ずり速度の位置に変曲点を有するので η_i の実測はほとんど不可能である。したがって、ここで発展せられた方法は多くのアスファルトの流動曲線を少ない粘性データから求めることができ、また粘度の取扱いを簡素化するための一助となりうる可能性をもたらしたという点で重要な意義を持つが、とくにブローン化度の低いアスファルトの流動曲線を予測するのに有用であると考えられる。

5 結 論

合成およびブローンアスファルトに対して得られた多くの流動曲線に関し、Wright らの方法すなわち高分子溶液の流動曲線を少ない粘性データから求める方法のアスファルトへの適用性を吟味するとともに、この方法のさらに広い範囲での応用について検討しつぎの結果を得た。

(1) Wright らの方法はそのままアスファルトに適用できる。すなわち、ある試料のある温度における η_1 、 η_i および1個以上の η_a が実測されれば、入力エネルギー (τt) と粘度パラメーター (ϕ) の関係が直線で示されること、および関係式

$$\log \eta_i = (\log \eta_1 + \log \eta_a) / 2,$$

$$\phi = (\log \eta_a - \log \eta_i) / (\log \eta_1 - \log \eta_i)$$

を用いて流動曲線全体を描くことができる。

(2) 同一アスファルトに対しては温度によらず η_1 と η_i と

の間に

$$x \log \log \eta_1 = \log \log \eta_i$$

(x は与えられた系に対して一定)

なる式が成り立つ。したがって、ある温度における流動曲線が求まれば、他の温度における流動曲線は η_1 および1個以上の η_a を実測するだけで決定される。

(3) 同一系統のブローン化度の異なるアスファルト群では、 $\log \eta_i$ とアスファルテン含量とが直線関係を示すので、2種以上のアスファルトについてある温度における η_i が実測されれば、他のアスファルトについてはアスファルテン量を定量するだけで η_i を決定することができる。したがって、上記(1)、(2)を併用すれば多くのアスファルトの流動曲線をかなりの正確さで予測することができる。

この研究は、東京工業大学桜井俊男教授ならびに日本大学田野辺親人教授の御指導のもとに行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) 山本編, “新しい工業材料の科学, B-5 石油系材料”, 36 (1966) 金原出版.
- 2) アスファルト需要開発委員会, アスファルト, 18, (100), 27 (1975).
- 3) Wright, W.A., Crouse Jr., W.W., *ASLE Trans.*, 8, 184 (1965).
- 4) Philippoff, W., Gaskins, F.H., Brodnyan, J.G., *J. Appl. Phys.*, 28, 1118 (1957).
- 5) Brodnyan, J.G., Gaskins, F.H., Philippoff, W., *Trans. Soc. Rheol.*, 1, 109 (1957).
- 6) 中島, 石油誌, 18, (12), 1068 (1975).
- 7) 中島, 石油誌, 17, (3), 240 (1974).
- 8) 中島, 石油誌, 18, (1), 39 (1976).