論文

舗装用バインダーの改質 (第2報)

ポリマーの溶解性とコンシステンシーとの関係について*

今村 敏英**, 池田 克巳**, 藤枝 三郎**

On the Modification of Paving Binders (Part 2)

The Relation between Solubility of Polymer in Binders and its Consistency*

by Toshihide Imamura**, Katsumi Ikeda** and Saburo Fujieda**

Summary : The variations of penetration and viscosity of binders with the addition of polymer were studied and following results were obtained :

1. The variations of penetration and viscosity of binders depend on the viscosity difference between the polymer and maltene.
2. Upon mixing polymer in 2~6% with maltenes, the following equation was obtained;

$$\log \frac{\eta_G}{\eta} = \left\{ 1.00 - \frac{29}{(\Delta S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}} (1.00 - C_m) \right\} \log \frac{\eta_G}{\eta_m}$$

where the term $29/(\Delta S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}$ is the swelling volume of polymer in maltenes.

1 結 言

舗装用バインダーにポリマーを添加することにより、その物理的性状を改善して、舗装の耐久性を向上させようとする試みは、かなり以前から行われている^{1),2)}。筆者らは、前報³⁾において、原油や製造方法の異なるアスファルトおよび着色用石油樹脂系バインダー等に SBR ラテックスを添加し、主としてバインダー中におけるマルテンの性質とポリマーの溶解状態との関係について検討を行った。その結果、ポリマーはアスファルト中のマルテンに溶解しており、ポリマーとマルテンの溶解パラメーター差 $\Delta S.P.m$ に氷点降下法により求めたマルテンの分子量 $M\bar{w}m$ を乗じた値、 $\Delta S.P.m \times M\bar{w}m$ がポリマーの溶解性を左右し、その値が大きくなる程、溶解性は不均一になると同時に、アスファルトの近くに存在する一部のレジンやアロマに集中して溶解、膨潤するので、ミセルの表面活性化エネルギーと凝集エネルギーのバランスが失われ、極端な場合、ミセルの層転換を生じたり、肉眼によっても不均一物質を観察できる状態となることが分った。また、 $\Delta S.P.m \times M\bar{w}m$ 値は“熱による劣化の進行速度”や、施工性に影響が大きいと考えられるところの“高温時における流動の活性化エネルギー”、等にも影響をおよぼす事が分かった。J.R. Benson⁴⁾ は「不完全に溶解しているポリマーは物理的性質に対し弾性フィラーにしかすぎない」と言っており、そして、Tompson⁵⁾ は「完全に溶解しているものが有効である」と言っているが、また一方ではポリマーがアスファルト中で十分膨潤しているものが有効であ

り、完全に溶解しているものはその効果が少ないとも言われており⁶⁾、結局、現在では未だ完全な理論の確立はない状態である。本報では、種々のマルテンの粘度の異なるバインダーにポリマーを加えた場合における溶解性とコンシステンシーとの関係について検討を行った。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いたバインダーは針入度級 80/100 のつぎの6種である。

試料 M-1, 中東産パラフィン系アスファルトにパラフィン系重質油を添加してブローン化を行ったもの。

試料 M-2, 中東産パラフィン系セミブローンアスファルト。

試料 M-3, 中東産パラフィン系ストレートアスファルト。

以上3種は同一原油から得たものである。

試料 N-1, 中南米産ナフテン系ストレートアスファルト。

試料 C-1, 北アフリカ産ナフテン系ストレートアスファルトで比較的着色が容易なもの。

試料 C-2, 石油樹脂に可塑剤を添加して、コンシステンシーを調整して製造したカラーバインダー。

ポリマーとしては SBR ラテックス (固形分 50%) を用いた。以上のバインダー中に SBR ラテックスを固形分として各バインダーにそれぞれ 0, 2, 4, 6 wt% 添加した。Table 1 にバインダーの性状およびポリマーの粘度を示す。なお、SBR ラテックスは $175 \pm 5^\circ\text{C}$ に保ったバインダー中にかきまぜながら徐々に加えた。添加終了後 $175 \pm 5^\circ\text{C}$ に保ったまま 10 分間引続きかくはんを続けた。

* 昭和50年10月29日受理

** 富士興産株式会社 (100 東京都千代田区永田町 2-4-3) Fujikosan Co., Ltd. (2-4-3, Nagata-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 100)

Table 1 The Properties of Samples and Viscosity of Polymer Used in this Study

Sample Names		M-1	M-2	M-3	N-1	C-1	C-2
Items							
Penetration (1/10, mm)		89	99	94	98	85	90
Softening Point (°C)		124.0	49.0	46.5	44.0	44.0	43.0
Penetration Index		+10.3	+0.4	-0.5	-1.2	-1.5	-1.8
Flash Point (°C)		318	286	320	306	332	278
Composition Analysis							
The Method by J. P. I., 17, (2), 121 (1974)	Asphaltenes (wt%)	25	26	15	23	9	
	Resins (wt%)	5	11	4	11	21	
	Aromatics (wt%)	30	50	67	56	65	
	Saturates (wt%)	40	13	14	10	4	
Viscosity of Maltenes (Poise at 25°C)		2.5×10^1	5.8×10^2	3.2×10^4	9.8×10^5	2.6×10^6	$*1.75 \times 10^6$

The viscosity of polymer used in this study is 9.3×10^5 poise at 25°C

* Binders viscosity. This does not contain asphaltenes in binders.

2.2 実験方法

2.2.1 マルテンの分離方法

室温のバインダー1重量部に対し、室温の *n*-ヘプタン10重量部を加えて十分かくはんを行い均一に混合する。さらに24時間放置後アスファルテンをろ別し、*n*-ヘプタンに溶解しているマルテンから *n*-ヘプタンを完全に蒸留して除去する。

2.2.2 25°C 粘度測定方法

10,000 ポアズ以上の粘度を有するものは、ハリカイン社製滑板粘度計により測定を行った。

1,000~10 ポアズの粘度を有するものは東機産業(株)製 B 8 U-HH, 10 ポアズ以下は B 8 M-HM 型回転粘度計により、各々測定を行った。

2.2.3 120°C, 160°C 粘度測定方法

キャノンフェンスケ逆流管粘度計による方法により行った。

2.2.4 25°C におけるポリマーの粘度測定方法

SBR ラテックスから水分を分離した固形分の粘度を測定するにはムーニー粘度計が一般に用いられているが、この方法では絶対粘度の測定は不可能であるのでそのため以下の実験によりこれを求めた。即ち、石油樹脂に可塑剤をいろいろ異なった比率で添加する事により、予想した SBR の粘度に近いと思われるバインダー数種を作成する。それらのバインダーに SBR を固型分としてそれぞれ 0, 2, 4, 6wt% 添加したものについて、各々ハリカイン社製滑板粘度計により 25°C における粘度を測定する。その時 SBR の添加が増加するに従って粘度が上昇する場合は SBR の粘度がこのバインダーより高く、逆の場合は SBR の粘度がこのバインダーより低い。この操作を繰返し粘度幅を狭め、最後に SBR を添加しても粘度の変化を生じないその時のバインダーの粘度を SBR の粘度とした。なお SBR ラテックスのバインダーへの添加方法は 2.1 の方法によった。

2.2.5 マルテンおよびポリマーの溶解パラメーター およびマルテンの平均分子量等の求め方

第1報¹⁾の方法により求めた。

2.2.6 マルテンとポリマーの溶解パラメーター差 $\Delta S.P.m$ の求め方

第1報の方法により求めた。

3 実験結果および考察

3.1 ポリマー添加による針入度の変化について

Fig. 1 に6種類のバインダーにそれぞれポリマーを 0, 2, 4, 6 wt% 添加した場合の針入度の無添加時の針入度に対する比についてのグラフを示したが、試料 M-1 はポリマーの 2 wt% の添加により、急激に針入度が低下してその後上昇する。この原因として、ポリマーを添加する事により、アスファルテンを中心とするミセルが極端に凝縮し、層転換を生じるためと考えられる。試料 M-2 は試料 M-3 より、ポリマー添加による針入度低下が大きく、試料 C-1 は針入度変化がほとんど認められず、試料 C-2 はポリマーの添加により針入度が増加した。針入度はあるせん断速度における粘度の値であり²⁾、そしてポリマーはアスファルト中のマルテン分に溶解している³⁾。従ってポリマーを添加したアスファルトの針入度も、ポリマーとマルテンの粘度との関係によるものと考えられる。

Fig. 2 は、各バインダーにそれぞれポリマーを 0, 2, 4, 6

Fig. 1 The Relation between Penetration Ratio* and Content of Polymer at 25°C

*: $\frac{\text{polymer added penetration}}{\text{original penetration}}$

Fig. 2 The Relation between Viscosity Ratio* and Content of Polymer at 25°C

wt% 添加した時の 25°C における粘度の添加前の粘度に対する比を示す。なお、試料 M-1 はポリマーを添加する事により層転換を生じたので粘度を測定する事は不可能であった。Table 1, Fig. 2 の結果より、添加したポリマーはマルテン中に溶解するので^{3), 4)}、ポリマー自身の粘度に比べ、マルテンの粘度が低いアスファルト程、ポリマーを添加した場合にマルテンの粘度上昇が大きいと考えられる。従ってアスファルトの粘度上昇率はマルテンの粘度が低いアスファルト程大きく、Fig. 1 の結果より、当然針入度の低下率も大きい。逆に試料 C-1 や C-2 の様にマルテンの粘度がポリマーの粘度と近接しているかまたは高い場合、バインダーにポリマーを添加してもバインダーの粘度は変化しないかまたは低下するので、針入度変化が認められないかまたは上昇する。従って、原油が異なればもちろんの事であるが、同一原油でも製造方法が異なれば針入度の変化も異なる。一般に、同一原油からのアスファルトであればストレートアスファルトよりセミブローンアスファルトの方が針入度の低下は大きい。

3.2 ポリマーの分散性とバインダーの粘度変化について

Table 2 The Viscosities Calculated from Equation 1 and Observed Viscosities with Various Content of Polymer, and the Value of $4S.P. \times M\bar{w}m$ and $29/(4S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}$ in Equation 1 for Each Maltene

Polymer Content (wt%)		0 %	2 %	4 %	6 %
Item	Sample Name				
Value from Equation 2 and Observed which is Shown in ()	Maltene 1, Poise at 25°C	— (6.7)	27.0 (27.0)	104.0 (104.0)	376.0
	Maltene 2, Poise at 25°C	— (528)	1,079 (1,080)	2,120 (2,080)	4,073 (4,060)
	Maltene 3, Poise at 25°C	— (4.6)	6.8 (6.6)	10.0 (10.2)	14.4 (14.2)
The Value of $4S.P. \times M\bar{w}m$		Maltene 1 35 Maltene 2 65 Maltene 3 793	The Value of $29/(4S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}$		Maltene 1 6.01 Maltene 2 4.83 Maltene 3 1.65

アスファルトの粘度上昇はマルテンの粘度上昇によるのであるが、マルテンの性質の差によるポリマー添加量と粘度変化の関係は不明である。そのため、性状の異なったマルテンに SBR をもとのバインダーを基準として 0, 2, 4, 6 wt% それぞれ添加したものの 25°C における粘度を測定し、下記に示す実験式から求めた値と比較した。

$$\log \frac{\eta_G}{\eta} = \left\{ 1.00 - \frac{29}{(4S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}} \times (1.00 - C_m) \right\} \log \frac{\eta_G}{\eta_m} \quad (1)$$

ただし、 η_G , 25°C におけるポリマーの粘度 (Poise)

η_m , 25°C におけるマルテンの粘度 (Poise)

C_m , マルテンの容積分率

式 (1) より、 C_m はマルテンの容積分率であるから、 $(1.00 - C_m)$ は添加した SBR が全く膨潤していない場合における容積分率である。従って $29/(4S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}$ は SBR の膨潤係数であり、SBR が全く膨潤しないときには 1 になり、その時の $4S.P. \times M\bar{w}m$ の値は 2,517 になるはずである。以上の結果を Table 2 に示すように各試料とも計算値と実測値はほぼ一致した。本実験では $4S.P. \times M\bar{w}m$ の大きさによりポリマーの膨潤は 1.6~6.0 倍に変化する。Van Rooijen⁷⁾ は「アスファルト中に添加したポリマーは、膨潤している」と言っており、膨潤率の大きさについては未だ記された報告はない。また、一定量のポリマーをアスファルトに添加した時の粘度をマルテンに同一量のポリマーを添加した場合における粘度で除した場合、添加したポリマーはアスファルト中のマルテンにのみ溶解し、かつミセルに変化がないとすれば、添加量に関係せず一定値が得られるはずである。即ち、

$$\frac{\text{アスファルトの粘度}}{\text{式 (1) より求めたマルテンの粘度}} \quad (2)$$

Table 3 に各試料にそれぞれポリマーを 0, 2, 4, 6 wt% 添加したものについて、式 (2) から求めた値と、その無添加時における値を基準として、添加割合の変化によるそれらの値の比率およびその値のポリマーに対する濃度こう配、 $4S.P. \times M\bar{w}m$ について記した。また Fig. 3 にはポリマーを添加した試料としない試料の式 (2) から求めた値の比を図示した。Table 2, Fig. 3 の結果より、 $4S.P. \times M\bar{w}m$ 値の小さい試料ほどマルテン中におけるポリマーの膨潤率は大きく、また式 (2) から得られた値のポリマー添加による変化率は小さく、そしてポリマー

Table 3 The Value from Equation 2, Observed Viscosities of Asphalt and Viscosities of Maltene Calculated from Equation 1 in Various Content of Polymer, the Value of $\Delta S.P. \times M\bar{w}m$ and $29/(\Delta S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}$

Polymer Content (wt%)		0 %	2 %	4 %	6 %
Item	Sample Name				
Value from Equation 2	M-2	2,586	3,816	7,281	7,892
	M-3	39.66	44.96	57.06	68.55
	N-1	108.0	120.0	133.1	114.2
	C-1	3.539	4.836	5.242	5.582
Viscosity of Asphalt at 25°C	M-2	1,500,000	3,160,000	8,600,000	13,100,000
	M-3	1,250,000	1,750,000	2,780,000	4,050,000
	N-1	1,060,000	1,850,000	3,200,000	40,150,000
	C-1	920,000	1,370,000	1,600,000	1,830,000
Viscosity of Maltene at 25°C	M-2	580	528	1,181	1,660
	M-3	32,000	38,945	48,717	59,085
	N-1	9,800	15,415	23,994	36,686
	C-1	260,000	283,277	305,118	327,811

Sample Name	$\Delta S.P. \times M\bar{w}m$	Sample Name	$\Delta S.P. \times M\bar{w}m$
M-2	285	N-1	45
M-3	170	C-1	170

Sample Name	$\frac{29}{(\Delta S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}}$	Sample Name	$\frac{29}{(\Delta S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}}$
M-2	2.54	N-1	5.27
M-3	3.19	C-1	3.12

*: $\frac{\text{the value obtained from equation 2}}{\frac{\text{the viscosity of asphalt (0\%, polymer)}}{\text{the viscosity of maltene (0\%, polymer)}}}$

Fig. 3 The Relation between the Relative Value* Based on 0% Polymer and Polymer Content

ーがマルテン中に均一に溶解している²⁾。即ち、ポリマー添加によるミセルの状態変化が少ない事が考えられる。Table 3 中で最も $\Delta S.P. \times M\bar{w}m$ 値の大きい試料 M-2 は式 (2) から得られたポリマー添加による変化率は他の試料に比べて大きい。この事は、ポリマー添加によるアスファルトの粘度増加はマルテンにポリマーが溶解し、それが溶解平衡状態に達した時の理論的な粘度以上の増加であり、ポリマー添加によってアスファルトを中心とするミセルの状態に変化が生じたものと考えられる。即ち、 $\Delta S.P. \times M\bar{w}m$ 値が大きくなる程、添加したポリマーは、アスファルトに近い場所に溶解する³⁾ のでアスファルトを中心としたミセルを凝集 (floculation) して巨大化させ、その結果が大型化する。ポリマー添加量を増加させた場合、増

加に伴う粘度の増加が他の試料より大きいのは上記のためであると考えられる。

4 結 論

1. アスファルト中にポリマーを添加した場合、針入度変化の割合は、ポリマーとアスファルト中のマルテンの粘度差による。即ちポリマーの粘度に比べ、マルテンの粘度が低いもの程、ポリマー添加による針入度低下は大きい。また、マルテンの粘度がポリマーの粘度より高い場合そのバインダーは針入度が上昇する。

2. マルテンにポリマーを添加した場合、添加量と粘度の関係は下記の実験式により求められる。

$$\log \frac{\eta_G}{\eta} = \left\{ 1.00 - \frac{29}{(\Delta S.P. \times M\bar{w}m)^{0.43}} \times (1.00 - C_m) \right\} \log \frac{\eta_G}{\eta_m}$$

3. アスファルトとマルテンに関する粘度比のポリマーの添加量による変化は、マルテンの $\Delta S.P. \times M\bar{w}m$ 値が大きい程大きく、その原因はミセルの変化によると考えられる。

文 献

- 1) Benson, J.R., *Road and Engineering Construction*, **93**, (8), 78 (1955).
- 2) Richter, W., *Road and Road Construction*, **35**, (10), 325 (1957).
- 3) 今村敏英, 鈴木 正, 石油誌, **18**, (12), 1063 (1975).
- 4) Benson, J.R., *Road and Streets*, **98**, (4), 138 (1955).
- 5) Tompson, P.D., N.R.P.R.A., Technical Bulletin No. 9, London (1964).
- 6) Endres, H.A., *Bulletin of the Univ. of Utah*, **53**, (15), Sept. 30 (1962).
- 7) Van Rooijen, J.M., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, (6), 820 (1941).
- 8) Traxler, R.N., Romberg, J., *ibid.*, **36**, 823 (1944).
- 9) Van Beem, E.J., Brasser, P., *J. Inst. Petrol.*, **59**, (566), March, 91 (1973).