アスファルトの粘弾性*

相 田 博**

Viscoelastic Properties of Asphalts*

by Hiroshi Aida**

Summary : Viscoelastic properties of several kinds of asphalts were measured by a cone and plate type viscometer. The viscosity coefficients, the delayed elastic compliances at steady state, and the retardation spectra were obtained from the strain-time and recovery curves at various temperatures.

The following results were obtained : (1) The viscosity coefficients when expressed by Andrade's equation gave the apparent activation energies as 30~40 kcal/mole. (2) The delayed elastic compliances at steady state were in the order of 10^{-6} cm²/dyne and increased with the rise in temperature. (3) When time-temperature superposition principle was applied to the asphalt, the apparent activation energies for retardation process were 20~28 kcal/mole. (4) The retardation spectra were edge type with a slope of about 0.4 on logarithmic scales independent to the kinds of asphalts, and the maximum value of each spectrum shifted to the longer time with decrease of resins to asphaltenes or oil to asphaltenes ratio.

1 緒 言

アスファルトは高分子量のアスファルテンと低分子量のマルテンよりなり、アスファルテンを分散相とし、マルテンを分散媒とする不均一分散系であるといわれている¹⁾。しかし分散状態は複雑なため、アスファルトの流動性は組成および温度によって単純なニュートン流動からチキソトロピー、時効硬化、ソ性流動などの非ニュートン流動まで多様な流動形を示し、また条件によっては遅延弾性をあらわし粘弾性体としてふるまうことも知られている²⁾。粘性については定量的な研究が行なわれているが³⁾、粘弾性体として統一された立場からの研究はきわめて少なく、和田らの報告⁴⁾があるのみである。そこで本報告では線型粘弾性論を用いてアスファルトのクリープを解析し組成との関係を求めた。

2 実 験

2.1 試 料

Kuwait 原油より得られたアスファルトを 260°C で空気を毎分 1 l/l の割合で吹きこみ 4 hr 反応させてブローンアスファルトを作り、これを Hubbard および Stanfield らの方法⁵⁾に従って asphaltenes (A), resins (R) および oils (O) の三成分に分別したのち、所定の割合で再混合した 7 種の試料を用いた。混合割合、組成および性状を表 1 に示す。針入度および軟化点は規格 (ASTM) に従って測定した値である。

2.2 装 置

試作した小型の円スイ 円板型粘度計の主要部分を 図 1 に示す。円スイおよび円板の半径は 1.5 cm で円スイと円板とのなす角は 7° である。円スイと円板との間に約 1 g の試料をつめ円板 (1) を固定し、円スイ (2) には重錘 (7) によって一定のト

表 1 アスファルトの性状

No.	混 合 比	組 成			針入度 25°C	軟 化 点 Ring & Ball 法 °C
		A (g)	R (g)	O (g)		
2	R/A 0.6	13.7	8.2	3.0	14	100
3	0.8	12.2	9.8	3.0	22	84
4	1.0	11.0	11.0	3.0	30	77
5	O/A 0.2	8.3	15.0	1.6	14	90
6	0.4	7.1	15.0	2.8	25	76
7	0.6	6.2	15.0	3.7	26	75.5
8	0.8	5.5	15.0	4.7	29	75

A : アスファルテン R : レジン O : オイル

ルクをあたえると、円スイは試料の抵抗に応じて時間とともに回転する。この回転角の時間的変化をランプスケール法およ

図 1 円スイ 円板型粘度計

* 昭和 36 年 7 月 31 日受理

** 京都大学化学研究所 Kyoto University

びストップウォッチで測定した。円板は上下に移動可能で試料の充テンおよび除去を行なう。なお円スライの頂点と円板とは密着させないで 4/100 mm の間ゲキを保ってあるが、セン断ヒズミおよびワイ力の計算にはこれを無視した。この装置の寸法を用いると、セン断ヒズミ r およびセン断ワイ力 σ_0 はそれぞれ次式であたえられる⁵⁾。

$$r = \frac{\varphi}{\theta} = 4.16 \times 10^{-2} d \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_0 = \frac{3 a W}{2 \pi R^3} = 3.85 \times 10^4 W \text{ dyne/cm}^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに θ は円スライと円板とのなす角、 φ は円スライの回転角、 d はスケール (6) 上の移動距離、鏡 (4) (円スライの回転軸に貼布) とスケールとの距離は 1m である。 a は滑車 (3) の半径 (2.78 cm)、 R は円板の半径、 W は重錘である。

a) 装置の摩擦

円スライの回転にはベアリング (9) の摩擦があって外部からの荷重は、全部有効なワイ力として働かない。この摩擦を Leaderman の方法⁶⁾ によって求めた。円スライと円板との間に試料をつめ荷重をあたえるとヒズミは時間とともに増加する。一定の荷重継続時間におけるヒズミと荷重との関係を求めると図2に示す曲線が得られる。荷重のあまり大きくない範囲ではヒズミ—荷重曲線は直線となり、この直線部分をヒズミ 0 に外ソウすると摩擦力として 17 g に相当する値が得られる。この値は組成および温度によって変化しない。

アスファルト No. 8, 29°C, 荷重継続時間 2 hr

図2 ひずみとワイ力との比例性

b) ヒズミとワイ力との比例性

図2に示すように荷重の小さい範囲ではヒズミとワイ力 (荷重に比例) とは比例するが、荷重が大きくなると硬化の傾向を示す。ヒズミとして 25% まで比例関係が成立しているのを以後の実験では最大ヒズミが 20% 以下になるように荷重を調節した。これは温度の変化および組成の変化によってヒズミの変化が著しく、同一荷重で測定することができないためである。またあまり大きい荷重をあたえると円スライまたは円板と試料とが分離しすべりを生ずるので、使用した荷重は 50~1,000 g である。

c) 再現性

同一試料について同一条件で $r \sim t$ 曲線を繰り返し求めると

繰返し実験時間間隔 (min)

No. 8 アスファルト, 29°C

図3 繰返し実験

最初の実験と次の実験との時間間隔が短いほど硬化の傾向を示すが、長時間放置するといくぶん回復する傾向が認められる。図3にその一例を示す。横軸は繰返し実験の時間間隔、縦軸は荷重継続時間 30 min におけるヒズミである。厳密には再現性がないのでクリープの解析には最初の新しい試料で得られた $r \sim t$ 曲線を用い、硬化現象はいちおう無視した。

3 結果と考察

(i) 粘性係数

試料に一定荷重をあたえると、図4に示すようにヒズミは時間とともに増加する (OA 曲線)。十分時間が経過してから荷重を除くと (A点) ヒズミはいくぶんもとに戻り回復現象を示す (AB 曲線)。しかし完全に回復せず永久変形がのこり流動変形が起っていることがわかる。いま時刻 t における全ヒズミを $r(t)$ 、ワイ力を σ_0 とし、クリープコンプライアンス $J(t)$ を次のように定義する。

$$r(t) = \sigma_0 J(t) \quad \dots\dots\dots (3)$$

もしも荷重を除く直前で定常状態に達しているとする、回復ヒズミ (c) (弾性ヒズミ) $r_e(t)$ は、線型粘弾性論⁷⁾ によって、次式であらわされる。

$$r_e(t) = \sigma_0 \{J(t) - (t/\eta)\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに η は粘性係数である。式(3)より式(4)を差し引くと次式が得られる。

アスファルト No. 7, 29°C

図4 クリープおよび回復曲線

$$r(t) - r_e(t) = \sigma_0(t/\eta) \dots (5)$$

式(5)は全ヒズミ-時間曲線より回復曲線(弾性ヒズミ)を差し引くと直線が得られ、この勾配より η が求まることを示している。本試料について25~50°Cの範囲で測定すると、図4の直線Dで示したように式(5)が満足されている。この直線の勾配から式(5)に従って η を求めた。なお η 値の妥当性を検討するため永久変形(r_p)より次式を用いて η を求めた両者を比較した。

$$\eta = \sigma_0 \mu / r_p \dots (6)$$

ここに μ は荷重継続時間である。結果を表2に示してあるが両者はおおむね一致する。

表2 粘性係数の比較

No.	温度 °C	式(5)より ポイズ	式(6)より ポイズ	No.	温度 °C	式(5)より ポイズ	式(6)より ポイズ
4	35	5.3×10^9	5.7×10^9	6	45	1.4×10^8	1.5×10^8
4	40	1.6×10^9	2.2×10^9	8	35	6.9×10^8	7.5×10^8
4	45	5.3×10^8	6.1×10^8	8	40	2.6×10^8	3.5×10^8
6	35	1.0×10^9	1.6×10^9	8	45	5.3×10^7	5.3×10^7
6	40	4.9×10^8	5.5×10^8	8	50	1.9×10^7	2.9×10^7

図5 粘度係数の温度変化

次に η の温度変化を求めると、20~50°Cの範囲では図5に示すように Andrade 式であらわされる。

$$\eta = A \exp(\Delta E / RT) \dots (7)$$

ここに ΔE は見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 $\log_{10} \eta \sim 1/T$ 直線は R/A および O/A の増すにつれ低温度側へずれる。最小二乗法で求めた ΔE 値を表

表3 見かけの活性化エネルギー (kcal/mol)

No.	粘性係数より		遅延時間より ΔE_t	J_d より ΔE_{J_d}
	$\log_{10} A$	ΔE_t		
2	-10	29.5	25.1	5.8
3	-13	32.5	25.4	13.6
4	-14	32.7	24.8	12.1
5	-16	36.1	28.0	13.9
6	-19	38.9	21.1	17.5
7	-21	41.8	19.2	16.0
8	-21	42.2	21.9	15.7

3に示してある。 R/A あるいは O/A の増すにつれ ΔE は大きくなる傾向をもつが、組成による差はあまり大きくない。

(ii) 弾性

試料はいずれも25~50°Cの範囲では遅延弾性を示す。定常状態における delayed elastic compliance(平衡コンプライアンスともいわれる) J_d を図4の $r(t) \sim t$ 曲線の直線部分を時間0に外挿し縦軸を切る点のヒズミ r^* より次式を用いて求めた。

$$r^* = (J_g + J_d) \sigma_0 \dots (8)$$

ここに J_g は glassy compliance である。本試料では J_g は J_d にくらべて小さく測定できないので、 $(J_g + J_d)$ は近似的に J_d に等しいとみなした。 J_d 値を表4(A)に示してあるが温度とともに増加する(図6)。この結果を確かめる目的で比較的軟い試料について弾性ヒズミ $r_e(t)$ が時間とともに変化しなくなるときの値 $r_e(\infty)$ より次式を用いて J_d を求め式(8)よりの結果と比較した。

$$r_e(\infty) = (J_g + J_d) \sigma_0 \dots (9)$$

結果を表4(B)に示してあるが、 J_d の値および温度による変化は前者と同じ傾向が認められる。また R/A および O/A のますにつれ J_d は大きくなる傾向を示している。

(iii) 遅延スペクトル

a) 温度と時間との換算

多くの無定形高分子について温度と時間との間に換算が成立し、これによって広い時間領域にわたる緩和あるいは遅延スペクトルが得られることがTobolsky⁸⁾, Ferry⁹⁾らによって示さ

表4 定常状態における delayed elastic compliance J_d (cm²/dyne)

(A)						
温度 °C	25	30	35	40	45	50
No.						
2	—	5.9×10^{-7}	5.9×10^{-7}	6.2×10^{-7}	7.7×10^{-7}	8.9×10^{-7}
3	—	7.2×10^{-7}	1.0×10^{-6}	1.2×10^{-6}	1.7×10^{-6}	3.1×10^{-6}
4	—	9.1×10^{-7}	1.3×10^{-6}	1.7×10^{-6}	2.6×10^{-6}	3.1×10^{-6}
5	—	7.2×10^{-7}	1.0×10^{-6}	1.6×10^{-6}	1.9×10^{-6}	3.1×10^{-6}
6	1.5×10^{-6}	2.0×10^{-6}	3.3×10^{-6}	5.8×10^{-6}	9.1×10^{-6}	—
7	1.5×10^{-6}	2.4×10^{-6}	4.6×10^{-6}	5.9×10^{-6}	1.0×10^{-5}	—
8	1.7×10^{-6}	2.5×10^{-6}	3.3×10^{-6}	4.6×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}

(B)				
温度 °C	35	40	45	50
No.				
4	—	1.5×10^{-6}	2.3×10^{-6}	3.1×10^{-6}
6	3.1×10^{-6}	6.2×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}
8	3.9×10^{-6}	4.8×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.8×10^{-5}

図6 平衡コンプライアンスの温度変化

れている。和田ら⁹⁾はこの現象がアスファルトにも適用されることを示した。多くの場合弾性定数の温度変化は小さいとして取り扱われているが、本測定で得られたように J_d は温度とともに大きくなる傾向を示している。このような場合に温度と時間との換算は、Leaderman¹⁰⁾ によると次式であらわされる。温度 T における delayed elastic compliance を $J_e(t)$ 平衡コンプライアンスを J_d とすると、

$$\frac{J_e(t)}{J_d} = \frac{J_{e0}(t/a)}{J_{d0}} \dots \dots \dots (10)$$

ここに $J_{e0}(t)$, J_{d0} はそれぞれ基準温度 T_0 における値、 a は shifting factor である。式 (10) より任意の温度 T における $J_e(t)/J_d$ は時間軸を $\log a$ だけ移動させることにより基準温度 T_0 における曲線に重ね合わせることができる。その一例として図 7 に $J_e(t)/J_d$ の温度変化を示してある。いま 35°C を基準温度として他の温度における $J_e(t)/J_d$ 曲線を $\log t$ 軸に沿って移動させると図 8 に示す合成曲線が得られる。図 9 は各試料について得られた合成曲線である (35°C を基準)。R/A および O/A のまですにつれ合成曲線は短時側へずれていくことがわかる。

次に Ferry ら⁹⁾によれば shifting factor a は遅延時間 τ の温度変化に関係していて、 a の温度変化を求めることにより、次式によって、遅延過程の見かけの活性化エネルギーが得られる。

図 7 $J_e(t)/J_d$ とその温度変化

図 8 合成曲線

図 9 各試料の合成曲線

図 10 Shifting factor a の温度変化

$$\Delta E_\tau = 4.576 \frac{d \log_{10} a}{d(1/T)} \dots \dots \dots (11)$$

図 10 に $\log a$ と $1/T$ との関係を示してあるが、 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲ではほぼ直線関係が成立している。この温度範囲における見かけの活性化エネルギー値を表 3 に示してある。粘性係数の活性化エネルギーと比較すると前者のほうが小さい。この相違は J_d が温度によってかなり変化するため生じたものと考えられる。Ferry ら⁹⁾ は温度と時間との換算にあたって a は各遅延要素についてみな同じ値をもつと仮定し、 $\Delta E_\tau \doteq \Delta E_\eta$ の関係式を導いている。そこでいま粘性機構および弾性機構の温度変化について、それぞれの活性化エネルギーは各遅延要素について同一であると仮定すると、 $\tau_i = \eta_i J_i$ より $\Delta E_\tau \doteq \Delta E_\eta - \Delta E_{J_d}$ の関係式が予想される。ここに τ_i , η_i および J_i は要素 i の遅延時間、粘性係数およびコンプライアンスである。しかるに図 6 により J_d は近似的に $\exp(-B/T)$ に比例している。そこで J_d の温度変化には活性化過程が存在すると考えて、この活性化エネルギー ΔE_{J_d} を求めると、表 3 の右端に示す値が得られる。表より近似的に $\Delta E_\tau \doteq \Delta E_\eta - \Delta E_{J_d}$ が成立していることがわかる。このことは遅延過程の温度変化には流動機構ばかりでなく、温度による弾性構造の変化がかなり影響をおよぼしていることを暗示するものと思われる。

b) 遅延スペクトル

合成曲線 (図 9) より、遅延スペクトルを求めた。delayed elastic compliance $J_e(t)$ と規格化された分布関数 $L(\ln \tau)$ との関係は Leaderman¹¹⁾ によって次式であたえられる。

$$\frac{J_e(t)}{J_d} = \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln \tau) (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau \dots \dots \dots (12)$$

$$\text{ここに, } \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln \tau) d \ln \tau = 1$$

図 11 遅延スペクトル

表 5 $\log L_1(\log \tau) - \log \tau$ 直線の勾配

No.	2	3	4	5	6	7	8
勾配	0.44	0.41	0.36	0.41	0.39	0.45	0.45

式 (12) より分布関係の第 1 近似値として次式が得られる。

$$L_1(\ln \tau) = \left[\frac{d[J_e(t)/J_d]}{d \ln t} \right]_{t=\tau} \dots \dots \dots (13)$$

合成曲線および式 (13) より得られた $L_1(\ln \tau)$ と τ との関係をもとめると図 11 が得られる。 $\log L_1(\ln \tau)$ と $\log \tau$ とは比例し、くさび型分布を示す。その勾配は表 5 に示すように 0.36 ~ 0.45 で組成によってあまり変化しない。しかし R/A および O/A の減少するにつれ $\log L_1 \sim \log \tau$ 曲線および $L_1(\ln \tau)$ の極大値は長時間側へずれる。

4 総括

以上の実験結果をまとめると測定した範囲では、(1) 粘性係数は Andrade 式に従い、見かけの活性化エネルギーは 30 ~ 40 kcal/mol である。(2) 定常状態における delayed elastic compliance は 10^{-6} cm²/dyne の程度で温度とともに増加する。(3) 時間と温度との間に換算が成立する。遅延過程の見かけの活性化エネルギーは 20 ~ 28 kcal/mol である。(4) 遅延スペクトルはくさび型で $L(\ln \tau)$ は τ^m に比例し、 m は 0.4 ぐらいであり組成に関係しない。しかしスペクトルの極大値は R/A および O/A の減少につれて長時間側へずれる。

これらのうち問題となるのは J_d の値およびその温度依存性である。和田ら⁹⁾は J_d は 10^{-9} cm²/dyne の程度でアスファルテン量および温度によってあまり変化しないと結論している。しかし Traxler ら^{11), 12)}はアスファルトはコロイド分散系で温度および組成によってゲル状態からゾル状態に移りうる。すなわち構造変化が生ずるとしている。経験的にも、使用したアスファルトは温度を軟化点以上にあげると液体状になる。これらのこ

とがらや実験結果よりアスファルトは、網目類似の構造を形成し、二次的な結合力で結目ができているものと思われ、温度を高めると結合点の数が減少し、これが J_d の変化の原因になっていると推定される。しかし、アスファルテン(芳香族)、レジン (less aromatic) および oils (paraffinic) はアスファルトの大まかな区分にすぎず、これらの相互溶解状態は複雑で理想ゴム状態からかけ離れている。このため、構造のどの部分の応答が J_d であるかはクリープ実験から結論するのは困難である。これらの点についてはアスファルトの構造に関する知見を待たねばならない。

最後に本研究を行なうにあたり終始御懇切な指導、助言をあたえられた後藤藤平教授および花井哲也氏に厚く感謝の意を捧げる。また試料の作成および分析は丸善石油中央研究所金崎健児、岡田富男両氏および研究室の方々によって行なわれたもので、この点を記して感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) R.N.J. Saal and J.W.A. Labout, "Rheology", Eirich 編, II, 368 (1958) (Academic Press Inc.); R.N.J. Saal, "Adhesion and Adhesive", 250 (1951) (Elsevier Publishing Comp.); R.N. Traxler and J.W. Romberg, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 155 (1952); 菊地, 昭石技報, **3**, (1), 20; 福田, 油化学, **7**, 28 (1958).
- 2) M. Reiner, "Research on the Rheological Properties of Bitumen and Asphalt" (1949) (Hasephor Printing Press., Jerusalem); R.N. Traxler, *J. Colloid Sci.*, **2**, 33, 49 (1947); K. Murayama, T. Fukushima and Y. Fukuda, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **1**, 61 (1959).
- 3) Y. Wada and H. Hirose, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1885 (1960); *J. Appl. Phys. Japan*, **30**, 46 (1961).
- 4) R.L. Hubbard and K.E. Stanfield, *Anal. Chem.*, **20**, 460 (1948).
- 5) S. Oka, "Rheology", Eirich 編, III, 62 (1960); H. Markovitz, L.J. Elyash, F.J. Padden and T.W. DeWitt, *J. Colloid Sci.*, **10**, 165 (1955).
- 6) H. Leaderman, *J. Polymer Sci.*, **14**, 47 (1954).
- 7) H. Leaderman, *J. Polymer Sci.*, **13**, 371 (1954); F. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **26**, 738 (1955).
- 8) A.V. Tobolsky, "Rheology" Eirich 編, II, 67 (1958); "Properties and Structure of Polymers", 144 (1960) (John Wiley & Sons, Inc.).
- 9) J.D. Ferry, "Rheology", Eirich 編, II, 472 (1958); "Viscoelastic Properties of Polymers", 201 (1961) (John Wiley & Sons, Inc.).
- 10) H. Leaderman, "Rheology", Eirich 編, II, 8 (1958).
- 11) R.N. Traxler, "Elastomers and Plastomers", Howink 編, II, 486 (1949) (Elsevier Publishing Co.); R. Howink, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter", 2nd Ed., 141 (1952) (Dover Publications Inc.).