

1 緒言

ホットストレージによるアスファルトの老化について一連の研究を行ってきたが、アスファルト自身についてみるとき回収等のわずらわしい点が多く、モデル実験が必要となる。そこで今回はアスファルトの熱劣化に関する基礎的研究の一環として、薄膜加熱試験(TFO)<sup>1)</sup>、及びこれに改良を加えた回転式薄膜加熱試験(RTFOT)を用いてアスファルト単独の劣化を行い、物性及び組成の変化を調べ劣化反応のみかけの活性化エネルギーを検討した。

2 試料及び実験方法

2-1 試料; 用いたアスファルトはウェート原油の針入度 80%, 120/50 の2種のストレートアスファルトである。

2-2 実験方法; TFO, RTFOによる劣化方法は、それぞれASTM D-1754-63T, Test Method No. Calif. 346-Dに準じた。劣化温度及び劣化時間は143~203℃, 0~60hrである。試料は劣化後回収し、重量変化、針入度、軟化点の測定を行った。

2-3 アスファルトの赤外吸収スペクトルの測定; 回収した試料を完全脱水した四塩化炭素(市販の試薬特級)に5wt%の溶液になるように溶解し、スペイサーが0.5mmのKRS-5液体固定セルに注入しIR測定を行った。IRは島津製作所のIR-27Gである。IRチャートより1700cm<sup>-1</sup>付近に生じるカルボニル基の吸収の吸光度をBase-line法により求めた。

2-4 アスファルテンの分別; 試料アスファルト2gにn-ヘプタン60mlを加え、沈殿した物質をろ過しこれを真空乾させアスファルテンとした。

3 実験結果及び考察

図-1はTFOの加熱時間に対する針入度の変化を示した。針入度は、初期段階に急激に低下し、時間と共に低下率は減少する。RTFOも同様の傾向である。図-2はRTFOの軟化点の変化を示した。

TFOでは時間に対し直線的に増加するが、RTFOでは飽和する傾向があり、ホットストレージの場合と同様の傾向<sup>1)</sup>である。図-3はRTFOのアスファルテン含量をプロットしたものであるが、TFOでは直線的に変化した。これらは軟化点

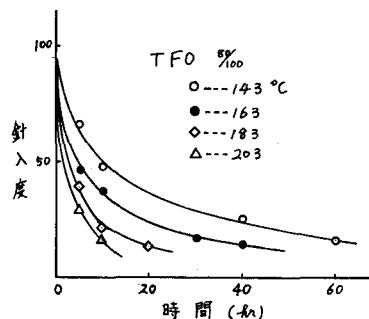


図-1 針入度と劣化時間の関係

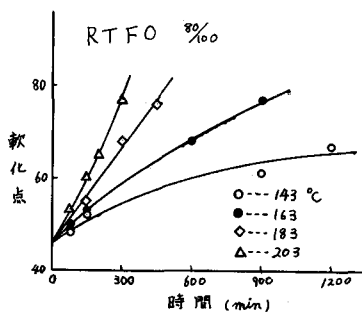


図-2 軟化点と劣化時間の関係

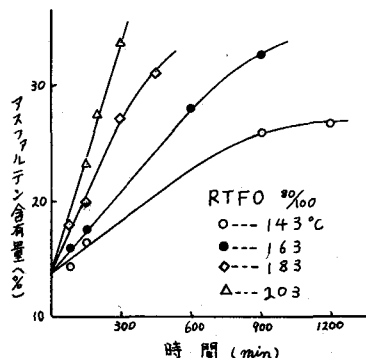


図-3 アスファルテン含有量と劣化時間の関係

と同様の傾向であり、アスファルテン量の増加が直接軟化点の増加に寄与していると思われる。図-4はTFFOの加熱重量変化を示した。重量変化曲線は、主として軽質分の蒸発による減量と酸化による含酸素官能基の生成による増の競争反応を示している。図-4から低温では劣化の初期に増量し、時間と共に飽和、減量へと変化しており、これはRTFOでも同じ傾向を示した。高温では蒸発が優先し、直線的に減少している。初めに増量しその後減量するのは、初期には酸素の結合による増量が軽質分の蒸発より大きいが、時間と共に酸化反応が進行し、縮重合等による脱水素等が生じ増量より減量が優先してくるためと思われる。

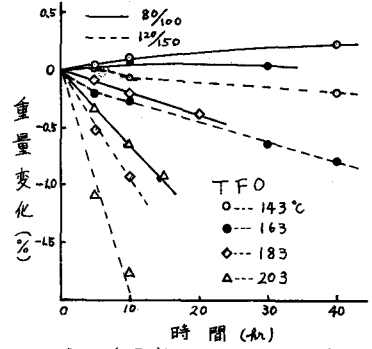


図-4 重量変化と時間の関係

次に針入度、軟化点等の物性Pがアスファルトの化学的構造の変化を反映した劣化であるなら、Pがある一定の値 $P_e$ まで劣化したときの換算時間 $\theta_e$ とすれば、一定温度で劣化が進行していれば $P_e$ まで劣化するのに要する時間 $t_e$ との間に次の関係が成り立つ。

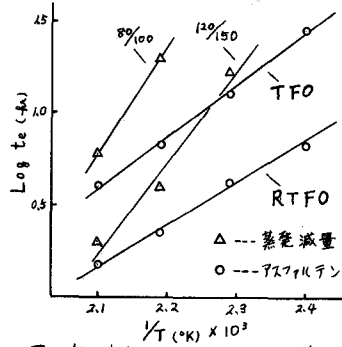


図-5 劣化時間と $1/T$ の関係

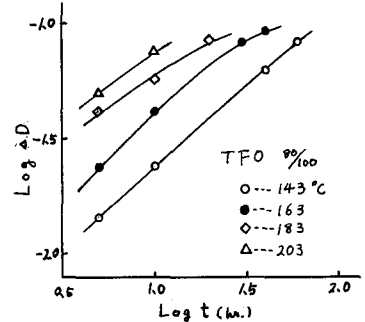


図-6 吸光度と時間の関係

$$\theta_e = \int_0^{t_e} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt$$

$$= t_e \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

したがって  $\ln t_e = \frac{\Delta E}{RT} + \ln \theta_e \quad \dots (1)$

ここで $\theta_e$ ,  $R$ ,  $T$ はそれぞれ活性化エネルギー、ガス定数、絶対温度である。 $\theta_e$ は定数であるから、 $P_e$ までに要する時間の対数と絶対温度の逆数のプロットは直線関係が成り立ち、その勾配は劣化反応のみかけの活性化エネルギーを与える。図-5はアスファルテン含有量及び蒸発減量の(1)式のプロットである。図-5において(1)式の直線性が成り立っているものとして、これらの勾配より求めたみかけの活性化エネルギーの値を表-1に示した。蒸発減量を除いて、多少のバラツキがあるが10~13 Kcal/molで略同じと思われる。一方、鈴木氏は物性的変化量 $\theta$ と時間の面対数プロットが直線となる、すなわち $\theta P = Ct^A$

表-1 活性化エネルギー

劣化性状	$P_e$	劣化方法	みかけの活性化エネルギー (kcal/mol)
針入度	20	TFFO	12.2
		RTFO	11.0
軟化点	65 °C	TFFO	13.1
		RTFO	11.2
アスファルテン含有量	20 wt%	TFFO	13.1
		RTFO	10.5
蒸発減量	0.4 %	TFFO	26.9 (80%)
		TFFO	21.5 (150%)

$\dots (2)$  (ただし $C$ ,  $A$ は定数)で表わされることから、劣化時間-劣化温度換算性が成り立ちそのシフトファクターからみかけの活性化エネルギーを求めている。図-6はTFFOのカルボニル基の吸光度の劣化増分 $4D$ と時間の面対数プロットであるが、直線とはなっておらず劣化の進んだところでは(2)式は満足されていない。しかし鈴木氏の求めた活性化エネルギーの値は、蒸発減量で24.9 Kcal/mol、その他は11.2 Kcal/molであり、(1)式より求めた値と略一致している。すなわち物性的変化は、酸化反応によるカルボニル基の増加に対応するアスファルテンの増量等に起因していると思われる。

引用文献; (1) 笠原、植村、鳥居, 土木学会第27回年次学術講演会第5部, P291 ('72). (2) 神戸博太郎, "高圧子の耐熱性", P285 ('70). (3) 鈴木 純, 石油誌, 13(6), 462 ('70)