

V-116 アスファルトの粘度性状に及ぼす アスファルテンの影響

東亜道路工業(株)技術研究所 正員 ○ 雑賀 義夫
" " 植村 正
" " 笠原 靖

1. 緒言

アスファルトの粘性は一般に非ニュートニアン粘性を示し、その性質はアスファルテン含有量に強く依存する一方、アスファルテン及びマルテンの構造も重要な要因であると考えられる。本報では、まず異なる4種のアスファルトをアスファルテン及びマルテンに分別し、NMRによりそれぞれの構造解析を行った後、これらの構造の差が粘性に及ぼす影響を知るためアスファルテンとマルテンを種々ブレンドしたアスファルトについて粘度を測定した。

2. 試料及び実験方法

2-1: 使用したアスファルトはクエート原油のストレートアスファルト(S)、同ブローンアスファルト(B)、SをTFOにて163℃、40hr、劣化させたもの(T)及びコーリンガーアスファルト(C)の4種で、その物性は表-1に示した。これらのアスファルトよりn-ヘプタンで分別させたものをアスファルテンとし、n-ヘプタン溶液より抽出したものをマルテンとし、両者の種類、濃度を変えてブレンドアスファルトを調製した。混合は210℃、Bのアスファルテンについては230℃まで上げてマルテンと混合した。

表-1 試料アスファルトの物性

	S	T	B	C
Pen.	95	14	14	85
SP.	45.9	78.8	99.1	44.7
PI.	-0.66	+1.39	+3.73	-1.34

2-2 NMRによる構造解析: NMRの測定は日本電子100MHz核磁気共鳴装置JNPMNC 1を用いて室温で行った。NMRスペクトルの解析法は既報¹⁾に示した通りである。なお、分子量測定はHitachi-Perkin-Elmer

115型を使用し、溶媒にはベンゼンを用いて行った。

2-3 粘度測定: 粘度はマイクロビスコメーターを使用し、 $5 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ の一定歪速度での粘度を用いた。温度範囲は15~40℃で、膜厚は60ミクロンにて行った。

3. 実験結果 Table 2. Equations Used in Calculations of Carbon-type

及び考察

表-2にま

ず炭素分布を

求めるのに用

いた計算法を

要約した。

表-3にアス

ファルテンに

ついて求めた

分布、構造パ

ラメーターを

まとめて示し

た。表-3よ

り、S-Aと

$$C_s = H_s(H_s/2 + H_m/2 + H_i/2 + H_m/3) \dots (1)$$

$$C_{sa} = H_s \times H_a/2 \dots (2)$$

$$C_a = C_t - C_s \dots (3)$$

$$C_p = H_i(H_a + H_s/2) \dots (4)$$

$$C_i = C_a - C_p \dots (5)$$

$$C_r = H_i(H_i/2 + H_m/3) \dots (6)$$

$$C_n = C_s - (C_{sa} + C_p) \dots (7)$$

$$R_a = (C_i + 2)/2 \dots (8)$$

where C_s =total saturated carbon atoms per molecule
 C_{sa} =total saturated carbon atoms α to an aromatic ring
 C_a =total aromatic carbon atoms per molecule
 C_i =total carbon atoms per molecule from analysis and molecular weight
 C_p =peripheral carbon in a condensed aromatic sheet or the total number of hydrogen atoms present if the sheet were completely unsubstituted
 C_r =internal carbon in a condensed aromatic sheet
 C_n =total naphthenic carbon atoms per molecule
 H_i =total hydrogen atoms per molecule from analysis and molecular weight
 R_a =aromatic rings per molecule

表-3 アスファルテンの70トシ、カーボン分布と構造パラメーター

	S-A	T-A	B-A	C-A
Mol. wt.	4090	3980	4670	2190
H wt%	7.90	8.07	8.33	8.08
C wt%	84.20	83.84	84.51	86.48
Ht	323.1	321.2	389.0	177.0
Ct	287.0	278.1	328.9	157.8
Ha	0.085	0.080	0.083	0.118
H α	0.216	0.205	0.200	0.228
Hn	0.108	0.107	0.104	0.102
Hr	0.403	0.401	0.396	0.361
Hm	0.187	0.212	0.218	0.192
Cs	137.6	137.8	164.2	73.6
Csa	34.9	32.9	38.9	20.2
Cr	85.3	87.4	105.0	43.4
Cn	17.4	17.5	20.3	9.0
Cp	62.4	58.8	71.2	41.1
Ci	87.0	81.5	93.5	44.1
Ca	149.4	140.3	164.7	85.2
Ra	32.2	30.4	36.6	23.1
Cs/Csa	3.9	4.2	4.2	3.6
Csa/Cp	0.56	0.56	0.55	0.49
Cp/Ca	0.42	0.42	0.43	0.48
fa	0.52	0.50	0.50	0.54

T-Aでは外環のアルキル置換度 $Cs\alpha/Cp$ は同じで、側鎖の平均炭素数が増加しているがこれは側鎖が長くなったというより α 位の水素が酸化により減少したと考えられる。B-AはT-Aと比べ置換度がやや小さい程度であるが分子量に差がある。さらにはアスファルテンのディスクの特徴である Peri-kata 型を知る必要がある。C-Aについては側鎖の個数及び置換度も小さく、そのため f_a が大きいことより芳香族性の大きい比較的分子量の小さいものが多く存在している。

表-4はマルテンの構造パラメーターについて求めたものである。S-MとT-Mを比較すると側鎖の置換度が増加している。B-Mは側鎖の置換度、平均個数とも他より大きく f_a の小さなものとなっている。C-Mはアスファルテン同様側鎖の置換度、平均個数は小さく、 f_a が大きいことからCのアスファルトではアスファルテンとマルテンの構造のギャップが小さく、一方Bのアスファルトでは差が大きいものとなっている。このギャップ

表-5 マルテンの f_a と粘度

	S-M	T-M	B-M	C-M
f_a	0.30	0.29	0.28	0.40
η	2.8×10^4	1.4×10^4	1.0×10^3	1.9×10^5

はアスファルテンの解とう性を悪くし、それ故アスファルトのゲル構造に影響を及ぼしていると考えられる。

表-5はマルテンの f_a と粘度を測定したものであるが、 f_a の増加により明らかにマルテン粘度の増加していることがわかる。 f_a の増加していることがわかる。 f_a の増加は分子構造や凝集力を増加させることを考えると粘度の増加は当然のことと思われる。堀尾らによると等針入度のアスファルトでアスファルテン量が増加するとマルテン粘度の減少を示しており、マルテン粘度はアスファルトの粘度を支配する一方 f_a が異なってくるとゲル構造すなわち感温性にも影響を及ぼすものと考えられる。図-1はS-MとS-Aのブレンドアスファルトの粘度と温度の関係であるが、S-Mの傾きとブレンドしたものではその傾きの差は小さい。図-2はB-MとS-AのブレンドしたものについてのプロットであるがB-MとB-MにS-Aを添加したものとの傾きは図-1と比べ大きくなっており、濃度の増加によってもその差は増している。この傾きすなわち感温性がゲル構造に起因していると考え、アスファルテンとマルテンの構造のギャップが大きくなるほどアスファルテンの解とう性が悪くなりゲル構造をとるようになると考えられる。さらに多くの粘度測定データも含めて詳細については講演時に行う予定である。

文献：笠原，石油誌，17，318（'74）

表-4 マルテンのプロトン-炭素分布と構造パラメーター

	S-M	T-M	B-M	C-M
Mol.wt.	842	875	822	682
H wt%	11.08	11.11	11.10	10.11
C wt%	85.27	84.64	83.67	86.89
Ht	93.3	97.2	91.2	69.0
Ct	59.8	61.7	57.3	49.4
Ha	0.036	0.031	0.029	0.062
H α	0.174	0.153	0.146	0.155
Hn	0.113	0.112	0.117	0.124
Hr	0.472	0.500	0.493	0.410
Hm	0.205	0.204	0.215	0.249
Cs	41.8	43.8	41.1	29.5
Cs α	8.1	7.5	6.7	5.4
Cr	28.4	30.1	29.1	19.9
Cn	5.3	6.2	5.3	4.2
Cp	11.5	10.5	9.3	9.7
Ci	6.5	7.4	5.9	10.2
Ca	18.0	17.9	16.2	19.9
Ra	4.3	4.7	4.0	6.1
Cs/Cs α	5.2	5.8	6.1	5.5
Cs α /Cp	0.70	0.71	0.72	0.56
Cp/Ca	0.64	0.59	0.57	0.49
f_a	0.30	0.29	0.28	0.40

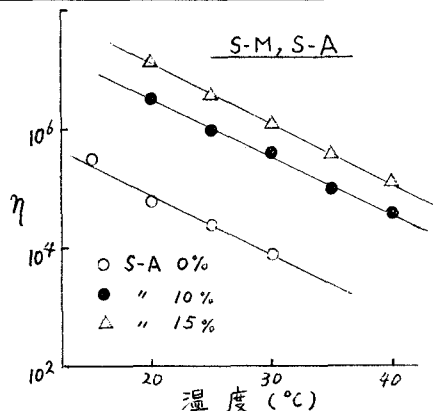


図-1. 温度と粘度の関係

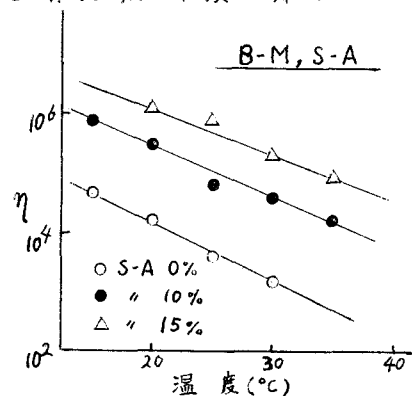


図-2. 温度と粘度の関係