

1. 諸 言

舗装に於けるアスファルトの用途はホットメルトの接着剤の分野に属している。しかしながら分析法や実験手段の発展した今日でも、アスファルトは成分が複雑であることを理由に接着剤としてのいくつかの因子が解明していない。筆者等はアスファルトの性質をより定量的に把握しようとする立場から、既報ではNM¹⁾Rを応用しキューートアスファルトのマルテンの溶解度パラメーターの提出したが、ここでは混合基系のキューート原油と極端に性質の異なるナフテン原油のコーリンガーアスファルトを対比させ、一連の組織分析を行った他、骨材と接着及び剝離現象を支配するパラメーターの一つである臨界面張力(γ_c)、並びにねじり振動法による粘弾性の測定等を試みた。

2. 実験方法及び試料

2.1 組成分析 今回行なった項目は元素分析、酸価、ワックス含有量、クロマト分別赤外及びGPCであるがいずれも他に詳細に報告したのでここでは省略する。

2.2 臨界面張力及びガラス転移温度の測定 臨界面張力は、張力の力学的釣合い条件を仮定したYoung Dupréの式から導かれる各種液体の表面張力とその液体とアスファルトの接触角の $\cos$ の関係、即ちZisman plotから求めた。ガラス転移温度の測定は応用電気研究所製のねじり自由減衰型粘弾性測定装置を用いて行なった。アスファルトの場合は測定試料を直接装置にセットできないため、これをガラス繊維に含浸させて-100℃から60℃範囲で測定を行ない、周期と振幅から各々相対剛性率(Gr)及び対数減衰率(Δ)を決定した。

3. 実験結果と考察

3.1 両アスファルトの組成の相違 ; 表-1にキューート及びコーリンガーアスファルトについて各項目の測定結果を示した。コーリンガーはPIからも明らかなようにナフテン原油に特徴的なゾル型に近く、1.38とかなり高い酸価の値は含酸素官能基が多いことを示している。一方キューートはPI及びワックス含有量が大いことが目立つ。PIが大いことはアスファルト混合物の力学的性質には有利な要素であるが、ワックスの存在はワックスが凝集エネルギーが小さいため骨材とアスファルトとの接着性に関してはマイナ

表-1 アスファルトの諸性状

	ク ェ ー ト	コーリンガー
針 入 度 (dmm)	9 5.0	8 5.0
軟 化 点 (c)	4 5.9	4 4.7
P I	-0.6 6	-1.3 4
酸 価	-	1.3 8
ワックス含有量	3.6	0.2 0
H	1 0.7 4	1 0.1 1
C	8 4.2 0	8 6.1 0
N	0.7 4	1.0 2
O	0.5 7	1.0 7
S	3.7 5	1.7 2
H/C	1.5 3	1.4 1
オ イ ル	3 2.2	4 0.6
レ デ ン	4 8.2	4 5.1
アスファルテン	1 9.1	1 2.4
飽 和 成 分	1 5.6	1 7.1
芳 香 成 分	4 4.2	3 7.9
レ デ ン	2 9.3	3 7.1
アスファルテン	1 3.0	9.2

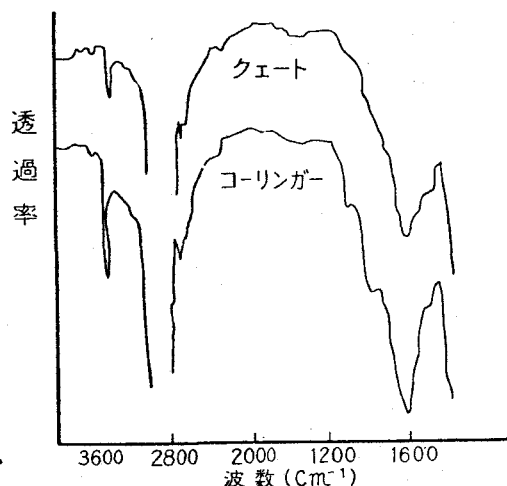


図 1 キューートとコーリンガーアスファルトのIRの結果

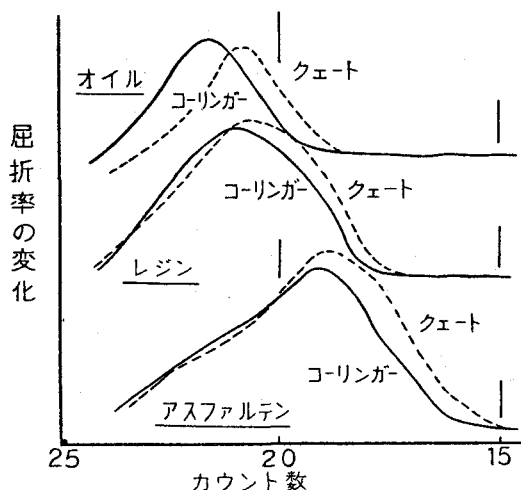


図2 各成分のGPCの結果

分の場合、クエートはアスファルテンが少なくレジン成分は殆んど差が認められない。図-1は両アスファルトのIRの結果である。図より窒素誘導体の 3400cm^{-1} のピーク、 1700cm^{-1} のカルボニル基によるショルダー及び芳香環2重結合の 1600cm^{-1} の吸収に差が認められ、いずれもクエートによりコーリンガーの吸収の方が大きい。図-2に両アスファルトの各成分についてGPCの測定結果を示した。各成分共にクエートはコーリンガーより高分子側にある。各成分間についてはオイルとレジンが接近し、アスファルテンがかなり高分子側になり、分子量数万程度の分子の存在を示している。

3.2 臨界表面張力及びガラス転移温度； 図-3に各種液体の表面張力(γ_L)とクエート及びコーリンガーアスファルトとの接触角のCosinの関係、即ちZisman Plotを示した。臨界表面張力は各々クエートで 25.7 dyne/cm 、コーリンガーで 30.9 dyne/cm の値が得られた。そこで2つのアスファルトと骨材の接着仕事(W_a)を骨材の表面張力を水それと等しいと仮定し、接着仕事に関してはコーリンガーの方が良好である。一般にアスファルト混合物の力学性状に対してはレジン及び芳香成分が少なくPIの大きなアスファルトが良好とされており、接着剝離に関する界面化学的な特性と混合物の力学的性質とはアスファルトに要求される矛盾する要素を内包している。従ってレジンと芳香成分の少ないキャタリティックブローンアスファルト等も力学的性質だけでなく、界面化学的現象も合わせて検討する必要がある。図-4に4種の物性の異なるアスファルトについてねじり振動法で求めた相対剛性率(Gr)及び対数減衰率(Δ)と温度の関係を示した。 Gr の温度依存性及び低温領域のレベルはPI及び 25°C に於けるマルテンの粘度と対応しており、特に後者、即ち低温に於ける Gr のレベルはレジン及び芳香成分の量と関係しているようである。 Δ と温度のプロットはいずれのアスファルト

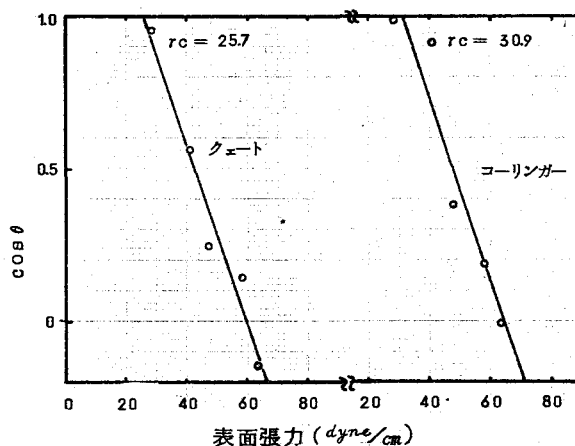


図3 表面張力と接触角の関係

ス要因となろう。 n -ペンタンによる成分及び n -ヘプタンによる4成分のクロマト分別の結果は3成分

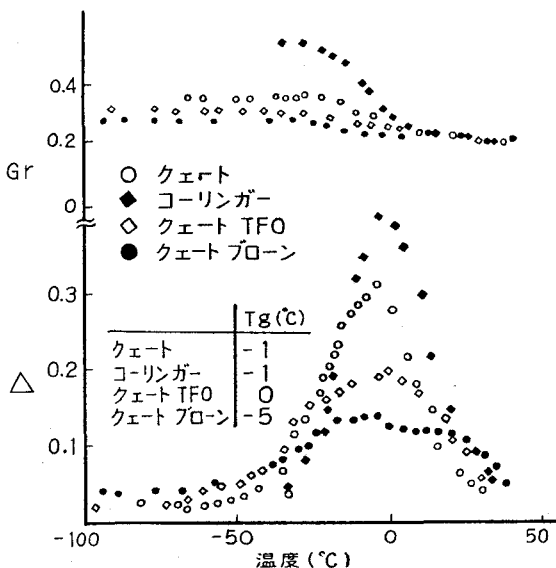


図4 相対剛性率(Gr)及び対数減衰率(Δ)の温度依存性

トも一つの吸収を持つ曲線を示していると判断される。ピークの位置は見かけのガラス転移温度に対応するがいずれのアスファルトの T_g も $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ と静的測定法及び熱測定による既往のデータと比べてやや高温側にシフトしている。これはねじり振動法が動的測定法であるためであり、一般の動的測定法の周波数と共に T_g が高温側にシフトすることに対応している。従ってアスファルト単体の研究も動的測定法を適用することが望ましく、混合物の力学性状とを関連づけて議論する必要がある。一方、ピークの大きさは $P I$ と同様にクェートとコーリンガーでは大きく異なっている。そこで図-5に図-4の吸収強度（ピーク面積）とアスファルトの組成比の関係を示した。これはマルテンの容積分率に比例して0を通る直線となっており、結晶性高分子に於ける非晶性部分の容積分率と吸収

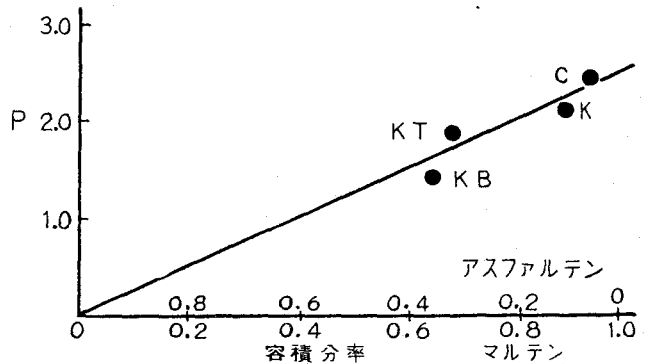


図5 マルテン含有量とピーク面積の関係

強度のプロットと類似し、マルテンが高分子の非晶部分に対応するものと解釈される。しかしアスファルトの場合はアスファルテンの分率が0.35でも T_g は上昇せずにやや低温側にシフトしている。これはブローンのマルテンそのものの T_g が若干低くなったものと考えられ、アスファルテンのコウ束により網目構造の形成が弱く、和田等の網目構造的なモデルは引き出せない。図-6は吸収強度と $P I$ の関係を示した。図に示したように吸収強度と $P I$ は直線関係にある。これは吸収強度が T_g を示すマルテン量に大きく依存し、且つ $P I$ は主としてマルテン含有量とマルテン含有量の相対的な比に依存することから当然と云える。

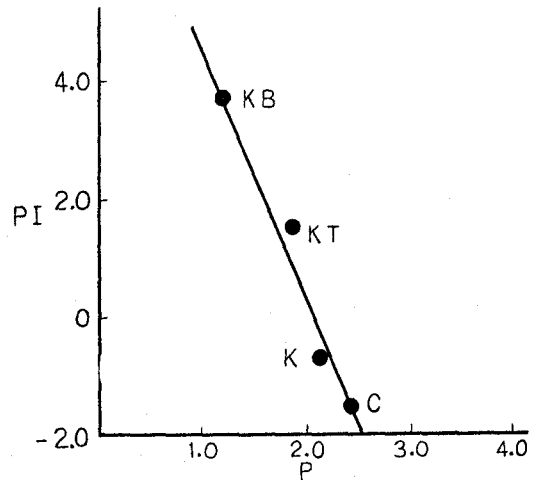


図6 針入度指数とピーク面積の関係

5. 結論

以上の結果から以下に示す結論が得られた。

- 1) クェートはコーリンガーと比べて各成分の分子量 H/C 及びワックス含有量が大きい、一方窒素及び酸素含有量が少ないため官能基や酸価の値が小さく、パラフィン系の特徴を示した。
- 2) 接触角の測定から臨界面張力の値を提出したが、組成の相違を反映しクェートとコーリンガーで各々 25.7 dyne/cm と 30.9 dyne/cm と妥当な値が得られた。従って界面化学的にはコーリンガーが良好と云えるが、アスファルト混合物の力学的性質に関しては $P I$ の大きいクェートが好ましいものと判断される。
- 3) ねじり振動法による粘弾性の測定ではクェート、コーリンガー共に T_g に対応する一つのピークを示すのみであり、各成分の相分離の現象は観察されなかった。粘弾性吸収強度はクェートよりコーリンガーの方がかなり大きい。又 T_g はアスファルテンの容積分率に依存しないことから、 T_g を示すマルテン分子をコウ束するアスファルテンの網目構造の影響はかなり小さいことが確認された。

文 献

- 1) 笠原、植村、石油誌、17、672 (1974)。
- 2) 笠原、植村、雑賀、石油誌、18、(9) (1975)