

# アスファルトのコンシステンシーに関する レオロジー的一考察

## A RHEOLOGICAL CONSIDERATION ON THE CONSISTENCY OF ASPHALTS

三瀬 貞\*・山田 優\*\*・岡 巖\*\*\*

By Tadashi Mise, Masaru Yamada and Iwao Oka

### 1. ま え が き

アスファルトは、種々の炭化水素およびその非金属誘導体の混合物で、暗褐色から黒褐色を呈する固体または半固体状態をなし、CS<sub>2</sub>に完全に溶解するものと定義されることが多い。現在、日本で供給されているアスファルトが、石油精製の残留物として作られていることよりみて、雑多なしかも多くはきわめて複雑な有機化合物よりできていることがわかる。

このアスファルトを道路材料そのほかの工業用材料として用いる場合に当然目的とする性質をもち、使用条件に適合するものであることが要求される。このための尺度として、アスファルトのコンシステンシーを示すことが有用とされ、そのために種々の具体的な試験法が用いられているが、そのうちでも特に針入度は最も広範に用いられているものの一つである。

しかし、針入度そのものは分類とかラベル的な用途に用いられるのが主で、これで個々の性質に対応づけることは困難だとされている。むしろ、いろいろな温度で測定した針入度の対数とそのときの温度とより求められるP.I.が、アスファルトの個々の性質に対応づけて用いられている。

また、アスファルトのコンシステンシー限界を示すものとして軟化点とゼイ化点があり、これらのコンシステンシーの表示法の相互の間にある種々の関係が存在することも当然予想されるところである。本報告は、これらの点について理論的考察を試みたものである。

### 2. コンシステンシーの考察

アスファルトは、種々の炭化水素およびその誘導体の複雑な混合物であり、熱レオロジー的に単純な、いわゆる無定形高分子物質とみなされている。アスファルトは、分子量の大きい、固体状のアスファルテンが低分子量のマルテン（ペトロレン）中に分散したものであり、会合したアスファルテンを分散質とし、マルテンをミセル間相としたコロイド構造をなすことが Nellenstynne により提唱され、今日でも広く受け入れられている<sup>1)~3)</sup>。しかしまた Mack<sup>4)</sup> のいうように、アスファルトをコロイド分散相として考えなければならない絶対的な要請もなく、したがって、これを高分子のアスファルテンが溶媒である低分子量のマルテン中に溶解した高分子濃厚溶液と考えると種々の実験事実を説明することができる。

アスファルトの主成分をなす炭化水素は、パラフィン系、ナフテン系で、またアロマティックな化合物からもできているが、これを -C-C- 結合よりなる鎖状構造体と考える。この鎖状分子は、一般には、マルコフ連鎖と考へた方がよいが簡単のためにガウス鎖<sup>5)</sup>とし、その構造をいわゆる Debye の真珠首飾り模型<sup>6)</sup>のいくつかの要素をまとめて一つの要素とみなす分子模型とし、これがマルテン中に溶解されているものとする。濃厚溶液であるとマルテン分子にもこのような形態が考へられ、それらのからまり合いとか、化学結合などの相互作用を考へねばならないが、ここでは無視することにする。このような分子の溶媒中での移動抵抗が粘性であり、その工学的表現の一つとして針入度という量が具体的には握される。

アスファルトの力学的性状は、その分子運動の結果であって、温度によって著しく影響を受ける。すなわち、

\* 正会員 工博 大阪市立大学教授 工学部土木工学科  
\*\* 正会員 工修 大阪市立大学助手 工学部土木工学科  
\*\*\* 正会員 大阪工業大学講師 土木工学科

\* 簡単にいえば、鎖の1つ1つがそれぞれ独立に他と無関係に動けると考へるとき、すなわちガウス分布をとる場合、これをガウス鎖といい、他の影響のもとにある場合をマルコフ連鎖という。

温度のきわめて低い範囲では、分子運動は原子間距離または結合角に対応するポテンシャルの谷間での熱振動であり、荷重に対しては瞬間弾性領域（ガラス転移領域）を示すが温度を上げてゆくとガラス転移点  $T_g$  を経て、エントロピー弾性の領域すなわち内部粘性の存在のもとでのガウス鎖のミクロブラウン運動の領域となり、ついには軟化点  $T_m$  を経て、主粘性の支配的なマクロブラウン運動の領域に入る。このエントロピー領域に対して、広い温度範囲にわたり WLF<sup>6)</sup> の関係式が成立する。

アスファルトの針入度は、一定温度 (0, 25, 45°C)、一定荷重 (200, 100, 50 g) および一定時間 (60, 5, 5 sec) での貫入量を示すものであるから (JIS K 2530)、これは前述のミクロブラウン運動の領域でのアスファルテン分子の溶媒であるマルテン中での流動に対する摩擦抵抗的なものとして考えられる。

アスファルテン分子を長さ  $d$  のボンドが連鎖状をなし、その結合点のまわりで自由に回転できる構造のものとし、ボンドを  $n$ 、両端の距離を  $R$  とし、ボンドに作用する力を  $\sigma$  とすると、系の内部エネルギー  $U$  は

$$dU = TdS + \sigma dR \dots\dots\dots (1)$$

自由エネルギーを  $G$  とすると、( $G = U - TS - \sigma R$ )

$$dG = -SdT - Rd\sigma \dots\dots\dots (2)$$

ここに  $T$ : 絶対温度

$S$ : エントロピー

また分配関数  $z(\sigma, T)$  は

$$z(\sigma, T) = e^{-G+TS/kT} = \int e^{-(U-\sigma R)/kT} d\tau \dots\dots (3)$$

で与えられる。分布がランダムであると  $U$  は 0 となる。

$$z(\sigma, T) = \int e^{\sigma R/kT} d\tau = \left[ \frac{kT}{\sigma d} \sinh\left(\frac{\sigma d}{kT}\right) \right]^n \dots\dots\dots (4)$$

$$R = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_\sigma = kT \frac{\partial(\ln z)}{\partial \sigma} = ndL\left(\frac{\sigma d}{kT}\right) \dots\dots\dots (5)$$

また、両端の距離が  $R$  である確率  $W(R)$  は、 $R \ll nd$  であるとき

$$W(R) \propto e^{-3R^2/2nd} \dots\dots\dots (6)$$

となり、ガウス分布を示す。

いま、このような鎖状分子が  $N+1$  個の球形分子より成るとし、その  $j$  要素 ( $j=0, 1, \dots, N$ ) の座標を  $r_j$  とすると、

$$r_j = (x_j, y_j, z_j) \dots\dots\dots (7)$$

におけるその要素の存在しないときの媒体の速度を  $v_j$  とすると、要素に働く粘性力は、 $\eta$  を粘性抵抗係数として

$$-\eta(\dot{r}_j - v_j) \dots\dots\dots (8)$$

で示される。また  $j$  要素が  $j \pm 1$  要素から受ける力は

$$-(3kT/d^3)(r_j - r_{j \pm 1}) \dots\dots\dots (9)$$

また、ミクロブラウン運動による拡散力は

$$-kT \frac{\partial(\ln W)}{\partial r_j} \dots\dots\dots (10)$$

で示される。

式 (8), (9), (10) より

$$\dot{r}_j = v_j - kT \frac{\partial(\ln W)}{\partial r_j} - \frac{3kT}{d^2 \eta} (-r_{j+1} + 2r_j - r_{j-1}) \dots\dots\dots (11)$$

これを連続の方程式

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_j \text{div}_j [W \cdot \dot{r}_j] \dots\dots\dots (12)$$

に代入して解くことができる。

しかし、これはきわめて困難な作業であるし、また、このようにして得られた結果は、ニュートン流に対応しておりアスファルトのような非ニュートン流を示すものに適用することは適当でない。

著者は、かつて防じん処理舗装の破壊およびカラー舗装の破壊について、Eyring, Tobolsky の理論を用いてその機構をレオロジー的に説明<sup>7), 9)</sup> したが、いま、このような分子鎖が、いわば球形の糸まり状をなして溶媒中を移動するためには、糸まり状分子がそのエネルギー障壁を越えて溶媒の中の空孔へ跳躍により移動することが必要であると考えて同じように Eyring 流の考え方を取ることとする。

反応速度論<sup>10)</sup>より

$$K_i = \lambda_i \frac{kT}{h} e^{-dF_i^*/RT} \dots\dots\dots (13)$$

ここに  $K_i$ :  $i$  種機構の反応速度定数

$\lambda_i$ :  $i$  種機構の透過係数

$dF_i^*$ :  $i$  種機構の活性化エネルギー

$k$ : ボルツマン定数

$h$ : プランク定数

$R$ : 気体定数

図-1 に示されるように、糸まり状分子はそれぞれ平均距離  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  をもっているが、一つの分子がほかの分子の存在する場所へ移動することはできず、分子の存在しない場所すなわち空孔の位置へのみ移動できるだけである。空孔の存在

する距離を  $\lambda$  とする。力が全く作用しなくても空孔の真上の  $i$  分子は 1 秒間に  $K_i$  回の割合で空孔に落ち込みまた同じ割合で上へ上ってゆくものと考えられる。針入応力  $\sigma_i$  は距離  $\lambda$

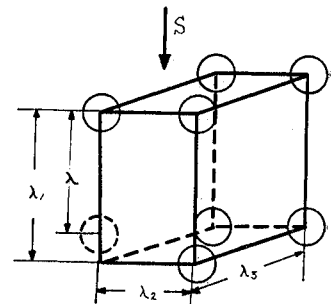


図-1 空孔モデル

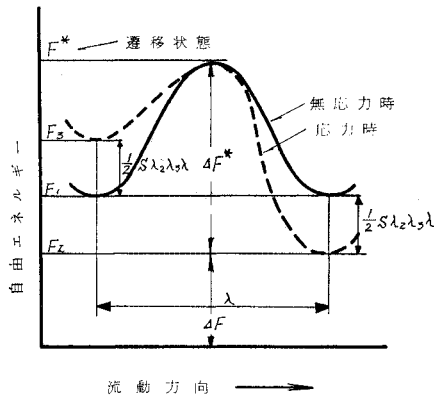


図-2 ポテンシャル障壁

にわたって作用し、 $\sigma_i\lambda_2\lambda_3\lambda$ だけの仕事をする。図-2の実線で示される対称的なポテンシャルの障壁に対して、糸まり状の分子は  $\lambda/2$  だけ進んでエネルギーの山を越えるから、応力が作用するときは、応力の方向に障壁を越える仕事が  $\sigma_i(\lambda_2\lambda_3\lambda/2)$  だけ少なくなる。逆に動くときはそれと同じ大きさの仕事を余分にしなければならなくなる。したがって、糸まり状分子は、針入応力の方向には毎秒  $K_i \exp(\sigma_i\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT)$  回、反対方向には  $K_i \exp(-\sigma_i\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT)$  回動くことになる。ゆえに、一つの糸まり状分子が1秒間に応力の方向に移動する回数は

$$K_i \{ \exp(\sigma_i\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT) - \exp(-\sigma_i\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT) \} \quad (14)$$

に等しい。速度は、この回数と距離  $\lambda$  との積で示されるから、ひずみ速度  $D_i$  はこれを  $\lambda_1$  で割って次のようになる。

$$D_i = \frac{\lambda}{\lambda_1} K_i 2 \sinh \frac{\sigma_i\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT} \quad (15)$$

また、 $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = V_m$  (分子の容積)、 $\lambda_2\lambda_3\lambda = V_h$  (空孔の容積) であるから

$$D_i = 2 \frac{V_h}{V_m} K_i \sinh \left( \frac{\sigma_i V_h}{2kT} \right) \quad (16)$$

いま、 $S_i$  を定数として

$$D_i = K_i \sinh(S_i\sigma_i) \quad (17)$$

$\sigma_i$  が小さい範囲では

$$D_i = K_i S_i \sigma_i \quad (18)$$

この  $i$  なる要素に対する重ね合せとして全体の系に対する応力  $\sigma$  および速度勾配  $D$  があるものとする

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \sum_i \sigma_i \\ D &= \sum_i D_i \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

アスファルトの針入度  $p$  が  $D/\sigma$  に比例すると考えられるので

$$p = Q \cdot \frac{D}{\sigma} \quad (20)$$

式 (18) と (20) とより

$$p = Q \cdot e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \quad (21)$$

$$\log p = -\frac{\Delta F^*}{kT} + \nu \quad (22)$$

ここに、 $Q, \nu$  は定数である。

また、実験より

$$\log p = At + B \quad (23)$$

$$A = \frac{d(\log p)}{dt} = \frac{20 - \text{P.I.}}{10 + \text{P.I.}} \cdot \frac{1}{50} \quad (24)$$

ここに  $t$ : 試験温度

$A, B$ : 定数

P.I.: 針入度指数 (Penetration Index)

式 (22) より  $\log p$  と  $\frac{1}{T}$  の関係を示す直線の勾配が活性化エネルギー  $\Delta F^*$  に等しく、これは、式 (24) で示される針入度指数 P.I. と簡単な関係で結ばれることを示している。

多くの実験および理論より、針入度と粘度との間に直線関係のあることが確かめられているので、粘度を  $\eta$  として

$$\eta = K \exp\left(\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (25)$$

$$\therefore \Delta F^* = R \cdot \frac{d(\ln \eta)}{d(1/T)} \quad (26)$$

いま次のようにおく<sup>5)</sup>。

$$\Delta F^* = \frac{B}{T^\alpha} e^{-\beta/M_m} \quad (27)$$

ここに  $M_m$ : 平均分子量

$B, \alpha, \beta$ : 定数

式 (26), (27) より

$$\log\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right) = B' \left( \frac{1}{T_2^{\alpha+1}} - \frac{1}{T_1^{\alpha+1}} \right) e^{-\frac{\beta}{M_m}} \quad (28)$$

$$\therefore \log\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right) = \kappa(T) \quad (29)$$

ここに  $\eta_1$ : 温度  $T_1$  における粘度

$\eta_2$ : 温度  $T_2$  における粘度

さらに Ferry<sup>11)</sup> により定義される Shift Factor を  $a_T$  とすると、

$$a_T = \frac{\eta_2 T_1 \rho_1}{\eta_1 T_2 \rho_2} \quad (30)$$

見かけの活性化エネルギーを  $\Delta F_a^*$  とすると、

$$\Delta F_a^* = R_1 \frac{d(\ln a_T)}{d(1/T)} \quad (31)$$

式 (27) より

$$\Delta F^* = \Delta F_a^* - RT + rRT^2 \quad (32)$$

式 (32) で右辺の第2項、第3項は無視できるので

$$\Delta F^* = \Delta F_a^* \quad (33)$$

一方、式 (24) は、WLF の式と対応して、その異なった表現とも考えられないこともない。このとき、 $T_g$  から  $T_m$  までの範囲にわたる

$$P.I. = F \left( \frac{\Delta F^*}{RT} \right) \dots\dots\dots (34)$$

関数  $F$  は、式 (22), (23) および (24) より簡単な形として求まる。

Ferry の式

$$\log a_T = -C_1 \theta (T - T_g) / (C_2 \theta + T - T_g) \dots (35)$$

より、この式の成立する範囲内で

$$\Delta F_g^* = 2.303 RC_1 \theta C_2 \theta T^2 / (C_2 \theta + T - T_g)^2 \dots\dots\dots (36)$$

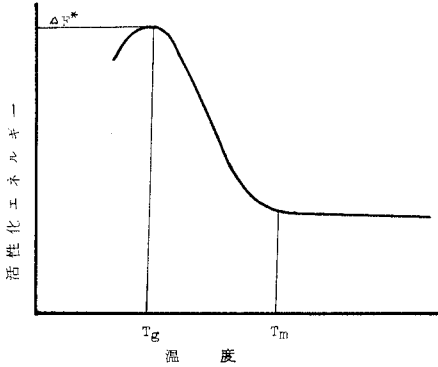


図-3 エネルギー～温度関係

が成立する。したがって、この間の見かけの活性化エネルギーと温度との関係をとると 図-3 に示すようになる。 $T_m$  より高い範囲では、見かけの活性化エネルギーは化学構造の影響を受け、したがって、式 (35) は成立しなくなる。

$T_g$  と  $T_m$  の範囲で、P.I. と  $\frac{\Delta F^*}{RT}$  が簡単な関数関係を持つから、 $T_m - T_g = T_R$  が P.I. と簡単な関数関係にあることが予想される。北大の菅原研究室は、この関係が線型であることを実験的に確かめている。

$$P.I. = \bar{A} T_R + \bar{B} \dots\dots\dots (37)$$

ここに、 $\bar{A}$ 、 $\bar{B}$  は実験定数である。

便宜的にゼイ化点を  $T_g'$ 、軟化点を  $T_m'$  として表示することはすでに述べたが、土との類推から表-1 のような関係が得られる。

表-1 アスファルトの塑性領域の表現法

	表現単位	上限界点	下限界点	塑性領域を示すための指数
土	含水比 (w)	液性限界 (L.L.)	塑性限界 (P.L.)	塑性指数 P.I. (Plasticity Index)
アスファルト	温度 (°C, T)	軟化点 (TR & B)	ゼイ化点 (TFBP)	レオロジー指数 R.I. (Rheology Index)

ここで、軟化点には環球法 (Ring and Ball Method) を、ゼイ化点にはフラス試験 (Frass Breaking Point Test) を用いる。表-1 に示すように土質力学における表現法より次式が得られる (図-4 参照)。

$$R.I. = A'(P.I.) + B' \dots\dots\dots (38)$$

すなわち、R.I. は P.I. と等価なアスファルトのコン

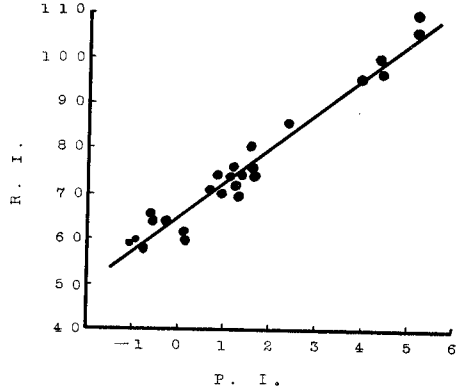


図-4 R.I. と P.I. の関係<sup>(2)</sup>

システンシーの評価法であるが、さらにアスファルトの各種粘弾性領域の限界値に対応しているという意味でより一般性のある概念であるといえる。

### 3. あとがき

アスファルトのコンシステンシーとして一般に用いられている P.I. についてその粘弾性論的な検討を試みた。その結果、次のことが判明した。

(1) 針入度の対数がアスファルトのせん断に関する活性化エネルギーと線型の関係にある。

(2) 針入度指数 P.I. も活性化エネルギーと簡単な関係にある。

(3) 針入度指数と活性化エネルギーとの対応性は、アスファルトのガラス転移点と溶融点との間にある温度領域において成立する。

(4) P.I. を定義する温度と針入度との関係式は、熱レオロジー的に単純な物質において成立する WLF 式に対応するものとも考えられるが、この点については検討を要するであろう。

(5)  $T_g'$  をアスファルトの Frass ゼイ化点、 $T_m'$  をアスファルトの環球式軟化点で表わすと、 $T_m' - T_g' = T_R'$  は、アスファルトのエントロピー流動域に対応し、アスファルト中のアスファルテン分子のマルテン中におけるミクロブラウン運動に対応する活性化エネルギーと簡単な関係にある。この  $T_R'$  を、土のコンシステンシーを示す塑性指数 P.I. に対応してアスファルトのレオロジー指数 R.I. と呼ぶと、これはアスファルトの針入度指数とも簡単な形で対応する。

以上のことより、比較的工学的な定義で精密な実験結果に対応したものとはいえない針入度、針入度指数、ゼイ化点や軟化点だが、アスファルトの粘弾性的性質をかなりの程度代表していることが明らかとなった。

## 参 考 文 献

- 1) Traxler, R.N.: Asphalt its Composition, Properties and Uses, Reinhold Publishing Co., (1961) New York.
  - 2) 金崎 健児・岡田 富男: アスファルト, 日刊工業新聞社 (1963).
  - 3) Nellensteyn, F.J.: J. Inst. Petroleum, Technol, **10** (1924) p. 311.
  - 4) Hoiberg, A.J.: Bituminous Materials, Vol. 1, Interscience Pub. (1964).
  - 5) Tobolsky, A.V.: Properties and Structure of Polymers, (1960) John Wiley & Sons.  
村上・高橋・中村: トボルスキー: 高分子の物性と構造, (1965) 東京化学同人,
  - 6) Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, T.D.: The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) p. 3701.
  - 7) Zimm, B.H.: Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution, J. Chem. Phys **24** (1956) p. 269.
  - 8) Iwazu, J., Mise, T., Suzuki T.: Experiments on Dust Prevention of the Gravel Road, Proc. of the 2nd Asian Reg. Conf. on Soil Mech. and F.Eng., Vol. 1 (1963)
  - 9) 三瀬 貞・近藤邦彦: カラー舗装材料について, 第23回土木学会年次学術講演会講演集, IV (1968)
  - 10) Ree, T., Eyring, H.: Theory of Non-Newtonian Flow, J. Appl. Phys., **26** (1955) p. 793.
  - 11) Ferry, T.D.: Viscoelastic Properties of Polymers, (1960) John Wiley & Sons.
  - 12) 平井延次・中島昭雄: アスファルト合材の脆性破壊に関する研究, 第25回土木学会年次学術講演会講演集, Vol. 5 (1970) p. 241.
  - 13) 日本物理学会編: 高分子の物理; 朝倉書店 (1963).  
(1970.11.24・受付)
-