

繰り返し再生利用を可能とする 改質アスファルトの検討

秋葉國造¹・井上武美²

¹正会員 日本舗道株式会社技術研究所部長 (〒140東京都品川区東品川3丁目32-34)

²正会員 工博 同 技術研究所長 (同)

筆者らは前報において、改質アスファルト混合物の繰り返し再生利用を困難にする原因が、改質材の分解による改質アスファルト中のアスファルト分子の巨大化にあることを明らかにした。また、劣化再生の繰り返し回数を劣化改質アスファルトの粘弾性特性、および特定成分の増加の割合と関連づける試みを行った。

本報では上記結果をふまえ、繰り返し再生を可能とする改質アスファルトを開発する目的で改質材の選定を行った。改質材として、分子量とスフィン含有量の異なるSBS、劣化抑制剤(ラジカル捕捉剤)を併用したSBS、および水素化SBSの3つのタイプについて比較検討した結果、水素化SBS系改質材に優れたリサイクル性があることを見いだした。また、水素化SBSをSBSと併用した場合の改質アスファルトの特性についても調べた。

Key Words: modified asphalt, recycling, SBS, hydrogenated SBS, radical scavenger, aging, complex modulus, phase angle, giratory compactor, MSD(Molecular Size Distribution)

1. はじめに

改質アスファルトに用いられる改質材には様々な材料があるが、供用性の良いSBS(スフィン・ブタジエン・ロク共重合体)を改質材とした改質アスファルト(以下SBS系改質アスファルトという、水素化SBSについても同じ)の使用量が増加している。一方、改質アスファルト舗装の舗装発生材の再利用については未解決の課題が多い¹⁾。既に、筆者らは改質アスファルト混合物(以下改質アスコンという)の繰り返し再生利用上の問題点を明らかにする目的で、改質アスファルトと改質アスコンを並行して劣化させてハインター-特性の変化を比較検討した^{2), 3), 4)}。検討の結果、劣化に伴って改質アスファルト中のアスファルト分子が巨大化し施工性を損なうこと、またこの現象は、ストレートアスファルトでは起こらないことを明らかにした。本検討ではこれらの結果を踏まえ、アスファルト分子を巨大化せずかつ改質効果を発揮する材料の探索を行った。その結果、水素化SBS系改質アスファルトに繰り返し再生利用が可能で、優れた特性を見いだしたので報告する。

なお一部の表で便宜上水素化SBSをhSBSと表記した。

2. 再利用可能な改質材の要件と実験の目的

SBS系改質アスファルトは、劣化に伴い巨大分子の量が増加し、粘弾性特性も特徴のある変化をする。即ち、①ハインター-を再生骨材の旧アスファルトの平均針入度30まで劣

化させ、引き続いて新規ハインター-の針入度まで再生する操作を1サイクルとする改質アスファルトの劣化再生で、②3サイクル目には巨大分子の量 D_{25} % (高速液体クロマトグラフ分析(以下HP-GPCと称す)で測定した分子サイズ分布でスフィン換算分子量が22,000以上の分子の量、参考文献¹⁾参照)は10%を超え、③このとき並行して行った改質アスコンの実験においては供試体の締固めが不良となった。また④動的粘弾性測定装置で測定したハインター-の複素弾性率の位相角は、測定温度 50°C・測定周波数 10rad/秒において50°以下となった。

従って、劣化再生を繰り返しても改質アスファルトの特性を保持させるためには、分子サイズ分布および粘弾性特性を D_{25} 10%以下、複素弾性率の位相角50°以下に抑えることが好ましい^{2), 3), 4)}。

本実験の目的は、このような物性を持つ改質材、改質アスファルトを見だし、舗装材としての適否を確認することである。

3. 実験の方法

(1) 材料の選定

SBSは、結晶としての性質を示す部分(ハードセグメント)であるスフィン・ロクと、弾性を示す部分(ソフトセグメント)であるブタジエン・ロクからなるロク共重合体であるが、このうちブタジエン・ロクは、熱・紫外線等によって分解しラジカルを発生する⁵⁾。このラジカルがアスファルト分子の反応

表-1 実験に用いた改質材

試料名	A	B	C	D	E
改質材種類・構造	SBS 直鎖	SBS 直鎖	SBS 直鎖	試料C+ ジツ加 捕捉剤	水素化 SBS 直鎖
スルソ量 分子量 比重	40 11万 -	30 18万 -	20 12万 0.93	20 12万 0.93	29 - 0.91
MFR(E) MFR(G)	2.0 -	- -	3.5 15	3.5 15	- -

(注)MFR:Melt-Mass Flow Rate(ASTM D1238-95)
測定条件:MFR(E) 190°C, 2.16kg
MFR(G) 200°C, 5.0kg

表-2 再生添加剤および骨材性状

再生添加剤		骨材及び粒度	
石油系重質軽油		硬質砂岩 密粒度(13)	
密度(15°C)g/cm ³	0.9273	通過質量%	
流動点 °C	-12.5	13.2mm	100
動粘度(60°C)cSt	82.61	4.75	62.5
		2.36	42.5
組成分析		600µm	27.1
飽和分 wt%	61	300	18.3
芳香族分	35.2	150	11.7
レジジン分	3.8	75	8.3

表-3 改質アスファルトの劣化性状

	試料A				試料C				試料E			
	針入度	軟化点 °C	伸度 (15°C) cm	粘度 (60°C) kP	針入度	軟化点 °C	伸度 (15°C) cm	粘度 (60°C) kP	針入度	軟化点 °C	伸度 (15°C) cm	粘度 (60°C) kP
新材	50	52.5	100 ⁺	6.2	50	56.5	100 ⁺	10.4	36	75.4	51	23.9
第1回劣化	26	67	8	55.6	25	68	11	60.5	26	67.5	26	43.2
第1回再生	50	61	21.5	2.5	53	61	21.5	20.4	49	76.1	43	26.4
第2回劣化	36	72	8	106	41	71	14	148	42	64	13	31.3
第2回再生	61	66	11	70.5	67	68	15	110	66	71.5	35.5	17.2
第3回劣化	53	73	9	243	58	75	14	428	50	71.8	25.5	36.7
第3回再生	80	70	10	143	-	-	-	-	69	70.7	25.5	24.4

部位と結合して、改質アスファルトを再生不能に至らしめる反応生成物をつくる。

従って、ジツ加捕捉剤を用いて発生するジツ加を捕らえ、またジツ加を飽和して不活性化することにより劣化が防止できると考え、既にSBSに対する効果が認められている⁶⁾石油系ジツ加捕捉剤の添加、および水素化SBSの使用を試みた。

材料の選定にあたっては次の3点を考慮した。

- ①SBS系改質材の種類(スルソ含有量・分子量の異なる各種改質材)による劣化の特性の相違。
- ②ジツ加捕捉剤の劣化の抑制に対する効果の有無。
- ③弾性を示す部分のブロックを、熱・紫外線に対して安定な飽和型としたブロック共重合体の劣化特性。

選定した改質材を、表-1に示した。

また、再生添加剤の性状、骨材の粒度分布を表-2に示した。

(2) 実験の方法

a) バインダー劣化による改質材の絞り込み

選定した改質材をストレートアスファルト60/80にそれぞれ5%づつ添加して、改質アスファルトA~Eを調製した。

このうち試料Dは、試料Cに石油系ジツ加捕捉剤(水

素供与型炭化水素)⁶⁾を0.5重量%添加したものである。

これらの改質アスファルトは前報⁴⁾に準じ恒温槽において200°Cで36時間の劣化を行い、再生添加剤および改質材をそれぞれ9%、1.7%づつ添加した。

ここで、200°C、36時間は、改質アスファルトを再生骨材の旧アスファルト平均針入度30まで劣化させる条件であり、再生添加剤の添加量9%は、劣化した改質アスファルトを新規アスファルトの針入度まで再生する量、改質材の添加量1.7%は再生した改質アスファルトのホイルラッキング試験動的安定度を3,000回/mmまで再度改質する量で、それぞれ実験で求めた値である。

劣化再生のつど、一般性状、HP-GPCのほかに動的粘弾性測定装置により複素弾性率および複素弾性率位相角の測定を行った。

b) アスファルト混合物による性能の確認

筆者らは前報⁴⁾において、改質アスファルトの繰り返し再生を行っていく過程で混合物の作業性を阻害する物質が生じること、これがHP-GPCのD₂₅で定義した成分の量で捉えられることを明らかにした。

改質アスファルトの劣化再生実験の中でD₂₅の増加量が最も少なかった試料Eと、この比較として試料Dを選び密粒度(13)アスファルト混合物を作製した。

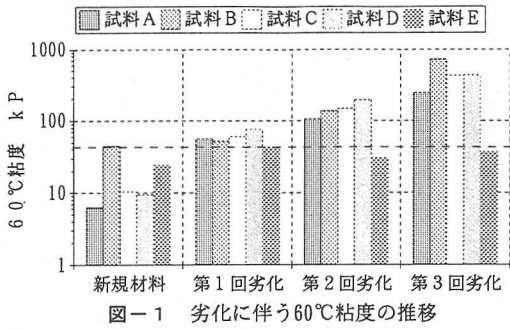


図-1 劣化に伴う60°C粘度の推移

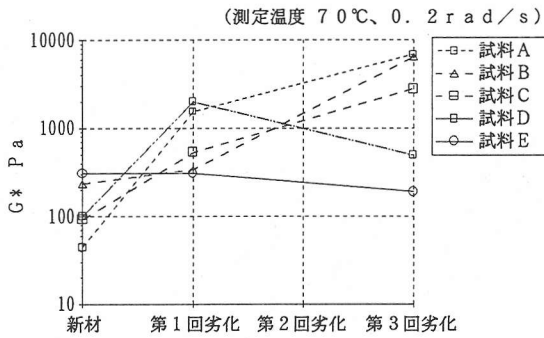


図-2 各試料の複素弾性率の推移

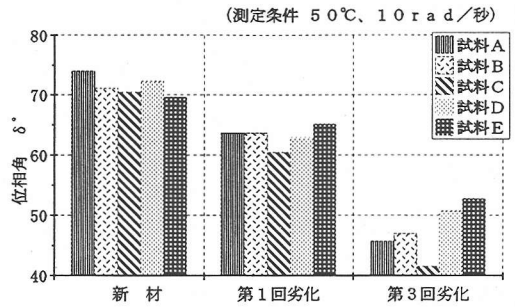


図-3 各試料の位相角の推移

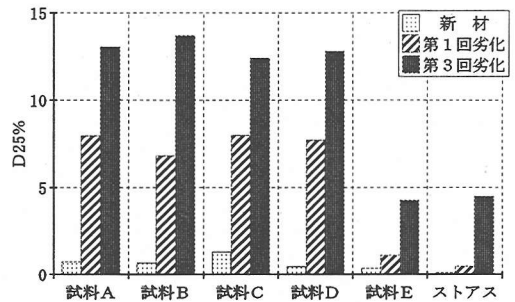


図-4 試料別のD₂₅%の推移

劣化再生の方法は前報⁴⁾に準じ、180°Cで6時間劣化後、有効バインダー量60%として再生添加剤を加えたが、劣化の条件は、バインダー単体での劣化200°C、36時間とほぼ等価であることを確認している。また有効バインダー量の値は、劣化した混合物を再生する時に、再生されるバインダー量の全バインダーに対する割合として実験によって求められた値である。これにヒートラッキング試験動的安定度を維持する改質材の量として実験で求めた1.7%を添加した。さらに添加剤の添加によってバインダーの体積が増加し最適アスファルト量からのずれが生じるので、これを補正する目的で骨材を追加した。この骨材は供試体作製に用いた骨材と同一配合の骨材である。この劣化再生を5回繰り返した。

なおアスファルト混合物の締固め度はSHRPのジャイロ試験機を用い、締め固め圧力6Kgf/cm²、旋回角度1.25°、旋回数150回にて測定した。締め固め温度は160°Cとした。また、カンタプロ試験は25°Cで行った。

4. 結果

(1) バインダーによる評価

a) 一般性状

表-3に代表的な劣化再生したバインダー性状の推移を示した。SBS系改質材を用いた試料A、Cは繰り

返し再生ごとに、針入度が増加しているにもかかわらず軟化点が上昇しているが、試料Eは軟化点が低下する傾向にあり明らかな違いを示している。

伸度については、繰り返し再生後の低下率に著しい相違がある。

図-1に60°C粘度の推移を示した。SBS系改質材を用いた試料A~Dがいずれも劣化ごとに粘度を上昇させているのに対し、試料Eではほぼ一定の粘度約40kPaを維持している。

b) 粘弾性

図-2に試料A~Eの各回劣化時の複素弾性率を、図-3に50°C・10rad/秒における位相角の推移を示した。

試料Eは複素弾性率の変化が僅かで、60°C粘度と同様の傾向を示している。また、位相角も試料A、B、Cに比べ低下の度合いが低く、第3回劣化後も50°を上回っている。

c) 巨大分子サイズ量D₂₅%

筆者らが前報⁴⁾で定義した巨大分子サイズ量D₂₅の推移を図-4に示した。試料EのD₂₅%の増加量が試料A~Dに比べて著しく少なく、第3回劣化後も、繰り返し再生が可能な改質アスファルトの要件として前報⁴⁾で求めた、D₂₅10%以下を維持している。

比較として、本実験に用いたバースアスファルトを他の試料

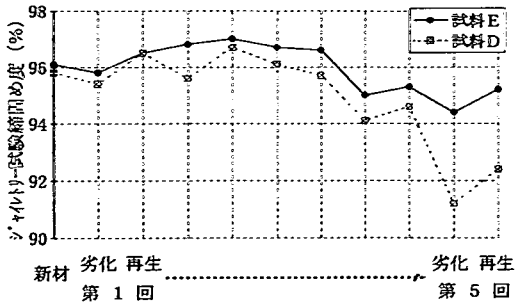


図-5 ジャイレトリー試験締固め度の推移

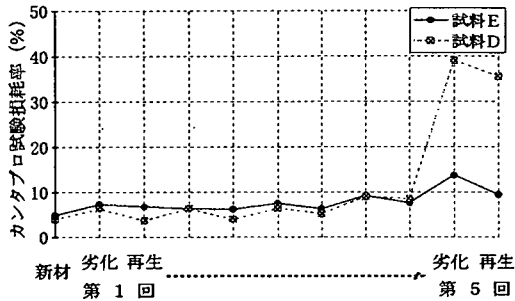


図-6 水素化SBS系とSBS系の改質アスファルト混合物のカンタブロ試験損耗率

と同一条件で劣化再生したときのD₂₅%を併記したが、D₂₅%の増加量はペ-アスファルトとほとんど変わらない。

すなわち、「熱劣化において、SBSはD₂₅%を大幅に増加させるが、水素化SBSではほとんど増加させない」ことがわかる。

(2) アスファルト混合物による評価

a) アスファルト混合物評価に用いたバインダー

バインダーによる評価で、第3回劣化後も繰り返し再生が可能な改質アスファルトの要件を備えている試料Eと、その比較として試料Dを選びアスファルト混合物としての評価を行った。試料Cの混合物試験は前報で報告済みで、今回の実験から除外した。

試料Dと試料Cの唯一の違いはラジカル捕捉剤の有無であるが、前項で示したとおり劣化に伴う60℃粘度の上昇、D₂₅の増加の傾向は試料Cに近く、捕捉剤の効果は見られない。

従って、近似的に試料Cと同等と見なした。

b) ジャイレトリー試験締固め度とカンタブロ試験損耗率

図-5、図-6に、試料Dおよび試料Eのジャイレトリー

表-4 水素化SBSを用いた改質II型アスファルト

ペ-アスファルト	60/80	80/100	60/80	
改質材および添加量	hSBS ²⁾ 4.5%	hSBS 5%	SBS 5%	
針入度	(a) ¹⁾ 40以上	44	50	51
軟化点 °C	56.0-70.0	74.1	76.8	67.0
伸度(15°C)cm	30以上	44	44.5	83.5
粘度(60°C)kP	-	13.7	16.3	12.3
粘度(180°C)cP	-	210	250	250
引火点 °C	260以上	344	346	-
タフネス kg・cm	80以上	124	191	202
テフネティ kg・cm	40以上	60	134	139

(注) 1) (a)欄は改質II型標準性状

2) hSBS:水素化SBSを略記

表-5 水素化SBSへのSBSの併用と物性

改質材	hSBS	5%	4%	3%	2%	0%
添加量	SBS	0%	1%	2%	3%	5%
針入度		36	38	42	45	51
軟化点 °C		79.1	75.2	57.1	56.5	67.0
伸度(15°C) cm		36.5	43.5	100+	100+	83.5
粘度(60°C) kP		37.6	20.3	9.4	9.0	12.3
粘度(180°C)cP		250	250	250	240	250

試験締固め度とカンタブロ試験損耗率の値を示した。5回目の劣化で、試料Dが締固め度を著しく低下させているのに対し、試料Eでは比較的安定な締固め度の推移を示している。

カンタブロ試験の結果をみると、試料Dは5回目の劣化から極端に損耗率が増加している。

混合物は、160℃一定で締固めを行っている。劣化傾向の大きい試料Dは劣化のつど粘度が上昇し、第5回劣化の時点に至り160℃の締固め温度では締まらなくなったものと考えられる。

これらの結果は、いずれも水素化SBSに優れたリクリン性があることを示している。

5. 水素化SBSを用いた改質アスファルトの物性

(1) 水素化SBSを用いた改質II型バインダー

ストリートアスファルト60/80、80/100に水素化SBSを添加し、改質II型相当のバインダーを試製した。

表-4に示すとおり、水素化SBSを用いてほぼ改質II型標準性状を満たすことが出来る。

水素化SBSの特性上、新規改質アスファルトの軟化点が高く伸度が標準性状の下限に近いが、表-3に示すと

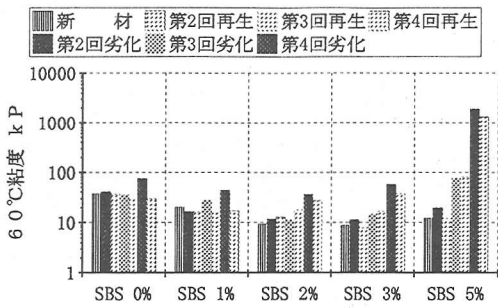


図-7 併用改質アスファルト中のSBS置き換え量と60℃粘度

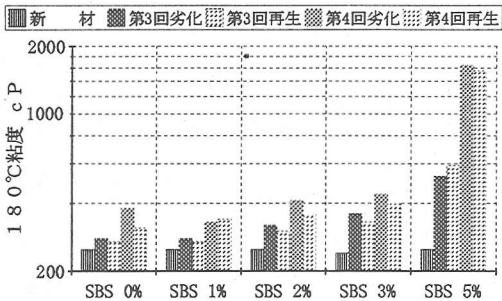


図-8 併用改質アスファルト中のSBS置き換え量と180℃粘度

り繰り返し劣化再生後の性状は、軟化点、伸度ともSBS系改質アスファルトである試料A、試料Cより優れ、リサイクルに適合していることが分かる。

また、表-3への記載は省略したが、試料B、Dも試料A、Cとほぼ同じ傾向で軟化点の上昇、伸度の低下が生じている。

(2) 水素化SBSとSBSの併用

水素化SBS系改質アスファルトは、新規改質アスファルトの物性のうちで軟化点と伸度がSBS系改質アスファルトと異なっており、特に伸度が見劣りがする。

このため、水素化SBSにSBSを併用することによる物性の改善の有無、および併用した場合の特性をバインダーの劣化再生によって調べた。劣化再生は、3(2)a)項で述べたバインダーの劣化再生の方法に準じ、4回実施した。

また、確認のため第4回再生バインダーを用いて密粒度(13)アスファルト混合物を作製し混合物の評価を行った。

a) 併用改質アスファルトの新材としての特性

ストレートアスファルト60/80に水素化SBSとSBSを合計で5%添加し、両者の比率を5:0~0:5まで変化させて性状を測定

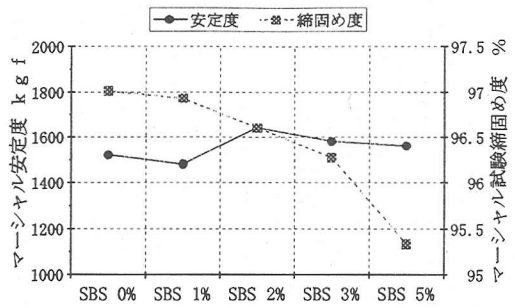


図-9 第4回再生改質アスファルトから作製したアスファルト混合物の物性

した(表-5)。

併用により軟化点、伸度の改善が見られるが、同時に60℃粘度の大幅な低下が見られる。

また、水素化SBS:SBS=3:2~2:3で伸度、軟化点、60℃粘度に極大点(または極小点)が現れている。

b) 劣化特性

図-7に併用改質アスファルト中のSBS置き換え量と、劣化再生ごとの60℃粘度の推移を示した。

SBSの割合が増すに従って、新材から繰り返し劣化後までの粘度変化が大きくなっており、SBSの影響が次第に表れていることがわかる。

180℃粘度でも同様の傾向が見られるが、SBS置き換え量3%までは第4回再生後も500cPを下回りSBSで全量置き換えた場合(置き換え量5%)と著しい相違が見られる(図-8)。

アスファルト混合物で評価した結果を図-9に示した。マッシュ試験縮固め度は、SBS 1%置き換えまではほとんど低下は見られないが、SBSが2%以上に増加すると縮固め度不良の傾向が現れている。

6. ストレートアスファルトと改質アスファルトの劣化に関する考察

ストレートアスファルトは、熱および空気中の酸素によって少しずつ劣化が進みオイルからレジソへ、レジソからアスファレンへと移行していくが、その程度は小さく、通常期間の供用条件下においては、再生添加剤を加えて成分のバランスを回復することによって繰り返し再生が可能であると考えられる。

改質アスファルトに添加するSBS系の改質材は、構成する分子の単位が大きく(分子量数万~数十万)、これとアスファレン分子(分子量数千)が反応して生成する生成物は、アスファルト由来のアスファレンと異なり溶媒成分であるレジソ・オイル分となじまずにガム状に遊離してくるものと思われる。これは、再生添加剤・改質材を再生のつど一定量加えているにも拘わらず、繰り返し劣化・再生後、針

入度の上昇と軟化点の上昇が同時に起こる物性の乖離現象が生じていることから推定される。

この生成物は、一般の再生添加剤ではアスファルト中に溶解せず改質アスファルトの再生を困難にする。

一方、水素化SBSは、従来から熱劣化・紫外線劣化に対して安定であることは知られていたが⁷⁾、本研究中、繰り返し再生利用の観点から次の点で特に優れていることがわかった。

すなわちこの改質材が、劣化再生後でもD₂₅%をほとんど増加させないこと、また、併用改質アスファルトがSBSを加えて行くに従って物性差が大きくなっていく(図-7、図-8)にもかかわらず、この改質材のみを用いた改質アスファルトが劣化再生後も物性の変化をほとんど示さないことである。

これは水素化SBS添加の改質アスファルトが、SBS系改質アスファルトと異なり、ストレートアスファルトと同様の再生の取り扱いとし得る特徴ある改質アスファルトであることを示している。

7. まとめ

現行のほとんどの改質Ⅱ型アスファルトに用いられているSBS系改質材は、劣化・再生の過程でアスファルト中のアスファレン分子と反応して巨大分子化し、再生を困難にする物質を蓄積していくことから、これに替わるリサイクル性の良い改質材の室内検討を行った結果は以下の通りである。

(1) SBS系改質材を用いた改質アスファルトのリサイクル性に関する性質は、SBS含有量と分子量の異なるタイプについても同様である。

(2) SBSの分解に伴い発生するジカルを捕捉し安定化する試みを行った。今回の実験条件下ではその有効性が確認できなかった。

(3) 水素化SBS系改質材を用いた改質アスファルトの熱劣化において、繰り返し劣化・再生後のD₂₅%はほとん

ど増加しない。

(4) また、繰り返し劣化・再生に対し粘度の変化が少なく、伸度についても性状の安定性がよい。

(5) アスファルト混合物で行った比較実験で、水素化SBSを用いた改質アスファルト混合物は、5回の繰り返し劣化再生後もジヤイトリ試験締固め度の低下が少なく、カンタブ試験損耗率の大幅な増大も見られなかった。

(6) 水素化SBS系改質アスファルトは、改質Ⅱ型の標準性状をほぼ満足する。

以上から、繰り返し劣化を前提とした場合水素化SBS系改質アスファルトはストレートアスファルトと同様に扱うことができる優れた改質アスファルトであると推察され、今後、本材料での適用検討にてその有効性を確認していきたい。

参考文献

- 1) 中村俊行：土木施工，Vol. 36³，pp. 20-24，1995。
- 2) 秋葉國造，井上武美：改質アスファルト混合物の再生に関する検討，土木学会第50回年次学術講演会講演概要集，5，pp. 594-595，1995。
- 3) 秋葉國造，井上武美：リサイクルにおける改質アスファルトの劣化とパイクの粘弾性挙動について，第21回日本道路会議一般論文集(B)，pp. 610-611，1995。
- 4) 秋葉國造，井上武美：改質アスファルト混合物の再生利用に関する検討，土木学会論文集，No. 564，pp. 97-107，1997。
- 5) 例えば，W. ヴァン・デル・ハーフ「高分子の劣化」(裳華房(1993))を参照されたい。
- 6) 久保純一：純炭化水素によるポリマーの劣化防止，日本ゴム協会誌，Vol. 69，6，pp. 395-406，1996。
- 7) J. H. Collins, M. G. Bouldin: Long and short term stability of straight and polymer modified asphalts, Rubber World, Vol. 205, 5, pp. 32-38, 67-68, 1992。

(1996. 11. 28受付)

MODIFIED ASPHALT BINDER SUITABLE FOR REPEATED RECYCLING

Kunizo AKIBA and Takemi INOUE

In the preceding paper, we already discussed that the main problem which make the modified asphalt concrete difficult to rejuvenate is caused by the thermal decomposition of the conventional modifier.

To remove this undesirable phenomenon, we studied three different types of modifiers, i.e., SBS, SBS with radical scavenger and hydrogenated SBS. And we found that hydrogenated SBS is the most suitable asphalt modifier among them for the repeated recycling.