

# アスファルトエマルジョンの研究

## 第 1 報 研究概要とレットル氏論説の紹介

野崎 弘・藤代光雄・田中啓介・梶田 慈・太田健二

道路構築材料としての主要部分を占めるアスファルトエマルジョンについて、われわれの研究を述べ、製造の技術的諸問題を解説する。本報では Letters 論説を紹介した。また道路構築ということに関連して、日本における道路建設の現状や経済的背景などを示した。

### 序 説

日本が文化国家として他国に比し、いちじるしく遅れているものに道路建設がある。道路材は現在主として、アスファルトとコンクリートであるが、第 1 表のアスファルトの使用量を見ても、いかにその劣勢であるかがよくわかる。

第 1 表 各国別舗装用アスファルト使用量 (単位 t)

	1958	1959	1960	1961	1962(予想)
イギリス	602,000	700,000	793,000	—	—
アメリカ	14,700,000	15,500,000	—	—	—
西ドイツ	560,000	786,000	885,000	—	—
フランス	761,000	881,000	976,000	—	—
イタリア	350,000	400,000	465,000	—	—
日 本	226,000	287,000	288,000	455,000	550,000

これで見るとアメリカのアスファルトの年間の使用量は 150 万 t をこえ、日本はこの三分の一にようやく近づいたところである。この年度別使用量のほかにものをいうのは累計の数字であろう。累計量を比較すれば日本の使用量がいかに貧弱であるかがよくわかる。

アスファルトの外に道路材としてはセメントがある。セメント協会資料によると昭和 36 年度におけるわが国の道路および橋梁のセメント使用量は 164 万 2507 t である。道路だけを概略その 7 割とすると、その使用量は 115 万 t となる。セメント 1 t の卸売価格を 6500 円としてこの材料費は 75 億円となる。

一方アスファルト使用量は第 1 表にあるように 1961 年度は 45 万 5000 t である。アスファルト 1 t 1 万 7000 円として約 77 億となる。道路構築における材料費の大きさからみて日本ではアスファルトとセメントとはほぼ同等ということになる。これに対して道路構築の面積からは次のようになる。面積で示すには施工法によって異なるので一概にはいえないが、標準の値をとって比較してみる。コンクリート 1 m<sup>3</sup> あたり、国道ではセメントは 300~350 kg 使用される。厚さは 15~20 cm である。いまかりに厚さを 18 cm とし、セメントの使用量を 1 m<sup>3</sup> あたり 320 kg とすれば、1 m<sup>2</sup> につきセメントは 320 kg × 0.18 ≈ 60 kg/m<sup>2</sup> となる。1150 × 10<sup>7</sup> / 60 ≈ 2 × 10<sup>7</sup> m<sup>2</sup> (コンクリート面積) 一方アスファルトでの標準施工を厚さ 3 cm とし、1 m<sup>2</sup> につき約 4 kg を使用するとする。45 万 5000 t を 4 kg で割り 1.13 × 10<sup>8</sup> m<sup>2</sup> すなわち昭和 36 年度は約 1 億平方 m の面積がアスファルト舗装されたことになる。したがって面積比では 1:5 となる。

次に道路建設の財政的背景をみよう。道路建設は主として公共事業としてなされる。その財源の大部分は政府

予算で一般会計およびガソリン消費税、地方財政予算がこれにあてられる。政府は、はじめ昭和 33 年度を初年度とし 1 兆円の道路整備 5 年計画をたて、道路の整備推進にとりかかった。その後自動車交通量の急増により 1 兆円の計画を解消し、新たな観点から昭和 36 年度を初年度とする 2 兆 3000 億円の 5 年計画がたてられ、実施にうつされた。ところが昭和 37 年度になって、はやくも計画は変更されるように報ぜられている。政府は道路整備について緊急 3 年計画を検討中であるとしている。

以上のようにして道路建設の重要性については次第に認識されてきたかのように見える。また昭和 37 年度の道路建設の国費負担が 1900 億円で国の予算全体からみると少なくともなさそうである。しかし、産業経済の発展の原動力となる道路建設の社会公共的意義を考えたとき、特に日本の現状を世界的視野においてながめるとき、まだまだ遅れている感がする。そのような結論をひき出しうると思われる根拠の 1 例をあげよう。

最近の統計である 1960 年 (昭和 35 年度) の日本国民の総所得は 11 兆 8767 億円である (経済企画庁編国民所得白書 1961 年 12 月)。その内訳は第 1 次産業として農業 1 兆 2857 億円、林業 2259 億円、水産業 2770 億円、計 1 兆 7886 億円である。第 2 次産業として鉱業 2006 億円、建設業 6862 億円、製造業 3 兆 5580 億円、計 4 兆 4448 億である。第 3 次産業として運輸、通信業 1 兆 1781 億円、卸売、小売業 1 兆 9275 億円、金融保険業 9060 億円、学校サービス業その他 1 兆 6317 億円である。

道路建設は第 2 次産業の建設業の中の一部として含まれている。これを大ざっぱに 2000 億と見積って国民総所得の 11 兆 8767 億円に比べると約 2% にすぎない。外国における道路建設の国民総所得に対する比率がどのくらいになっているかつまびらかではないがヨーロッパ、アメリカともに 10% をこえていることはたしかである。海外の旅行者の口をそろえて言うことは、日本の道路の悪いということである。日本が文化国家の一流国として世界に伍してゆくためにも、道路建設に現在より数倍の力を入れる必要がある。識者、当局者の実行にまつ次第である。

### 研究概要

アスファルトエマルジョンは重量比でアスファルト 55

と水 45 の割合に若干の乳化剤、安定剤などが加えられてできている水中油滴分散型の乳化液である。これを道路の骨材、碎石の上に散布すると水とアスファルトに分かれて（これを分解と称する）アスファルトは骨材、碎石上に付着する。これをローラの転圧などによって平滑にして直ちに、または養生期間をおいて交通に開放する。アスファルトを加熱溶融して舗装に使用する場合より、取扱い施工が容易、火災の危険がなく、臭気のわずらわしさからも解放されるなどの便利な道路材である。

ヨーロッパにアスファルトエマルジョンができたのが製造特許関係の文献からみて 1920 年頃である。それからしばらくして 1924 年頃東京市が震災復興のため、このアスファルトエマルジョンを輸入した。これが日本に入ったはじめてである。その後 1927 年頃には日本でもアスファルトエマルジョンの製造が可能になった。当時から近年までのアスファルトエマルジョンといえば、いわゆるアルカリ性エマルジョンである。pH 9~11 くらいのアルカリ性溶液の中にアスファルト粒子が分散している。この中のアスファルト粒子は負電荷をもっている。粒子のもっている電荷が正であるか負であるかは、エマルジョン中に両極を入れて電解するとアスファルト粒子が陰極か陽極かのいずれかにひかれてつくことから明らかである。粒子が負電荷をもっているときはエマルジョンはアニオン系乳剤といわれる。近年まではアスファルト乳剤といえばこのアニオン系エマルジョンであった。ところが最近になって、液が酸性で、その中に分散している粒子の電荷が正であるような乳剤があらわれた。アニオン系に対して、これはカチオン系エマルジョンである。カチオン系エマルジョンは後にも述べるようにはじめフランスにあらわれたが、日本でも商品名カチオンゾールとして、すでに市販されている。

われわれの研究室の目的は乳化の根本を究明しながら、より実用的なアスファルト乳剤を得ようとするものである。動植物は外界から有機、無機の諸物質を養分としてとり入れ、いとも容易に乳液を作っている。アスファルトのエマルジョン化では必ずしも常に容易というわけではない。アスファルトを構成する成分のちがいによって乳化作用に著しい差異があらわれる。得られたエマルジョンについても、特性のちがったものとなる。

エマルジョンは作れても貯蔵中に水とアスファルトに分離してしまってもいけない。貯蔵安定性がよい上に、使用するときには速かに水とアスファルトに分かれ、道路基盤材料の骨材、碎石によく付着するものでなければならぬ。貯蔵安定性と分解容易性とは相反する性質でこれを一つの物質系に同時に兼備していることが望まれる。この相反する二つの性質を同一物に付与するにはどうしたらよいか。乳化の本質の追及をしながら実験的な研究を行なった。ことに貯蔵安定度は温度に敏感で、高い温

度では問題はないが、温度が低いと安定度は悪く分解することがある。すなわち耐凍結性がなければならぬ。当研究室はこの対策についてかなりはっきりした結果を得た。

それから少し変わった性質として耐衝撃性の問題がある。これは乳剤が、特に酸性乳剤が衝撃をうけて分解する現象である。ポンプとかパイプで輸送するとき乳化液が衝撃部分に付着することがある。この衝撃力の大きさとその周期性のエマルジョンの分解に及ぼす関係について研究を行なった。はじめこの衝撃性は研究として最もとりつき難い性質と思われたが、よく考えてみると乳剤が生まれるときは一般に強い剪断応力をうけている。したがってそれが機械力をうけてもとに戻ることがあっても不思議はないようである。その後高分子物質に対する機械的作用と化学作用との関係などが実証されて<sup>2)</sup>、エマルジョンに対する機械的作用についてもその理解は容易となった。

アスファルトエマルジョンの研究において究極にはこれを使用したときアスファルトそのものの性質が構築材料として適当なものでなければならぬことはいうまでもない。アスファルトに適当な弾性があること針入度の温度特性がよいこと、気温が上がっても軟化せず、寒冷にも脆化しないことが望まれる。またアスファルトは光に敏感であることは昔から知られている。紫外線をうけてアスファルトが固くなり、もろくなることもある。いかなる処理を行なえば耐光性が出るか。また耐薬品性、不燃性が出るか。これらはアスファルトそのものを成分的に加工改良する研究の分野である。たとえばゴム状物質を添加するとか、また石油化学で氾濫する樹脂状、可塑性の諸物質を添加させるなどの諸問題がある。これらについての研究結果は逐次発表する。

ここで特筆すべきは前述のカチオン系乳剤である。これを使用した場合分解性がよく特に硅石質碎石には強い親和力を示してアスファルトは分解付着する。アニオン系乳剤が碎石がぬれているときは分解がおそい。また雨の日などは流れてしまうおそれがある。これに対して、カチオン系乳剤は水をはじく性質があり、少量の水の存在は一向差し支えないばかりか、pH の変化のためか、かえって分解付着が促進されるような現象も見られる。多雨多湿の日本では最も好適な構築材料といえることができる。

酸性乳剤はこのような特徴をもつので、各国が競って研究し、その実用化につとめている。アスファルト関係の近着誌に西ドイツのカール・レット博士<sup>1)</sup>の解説論文が掲載されている。アスファルト乳剤の客観的情勢がどのようになっているか、世界水準がどこにあるかを知るには好個の内容のものである。幸いこの論文をほん訳紹介する好意を著者より寄せられた。われわれの研究を

述べるに先だつてここにこれを紹介する。

#### カチオン乳剤についての西独カール・レッテル 氏の論説概要

カチオン乳剤については W. Bierhalter<sup>3)</sup>の述べた総説がある。それによると酸性アスファルト乳剤について最初にその必要性を述べたものは 1932 年フランス人研究者 Vellinger と Flavigny といわれる。その必要とする理由はその当時使われていたアルカリ性アニオン乳剤が珪石質のものにつきにくいということであった。このような要望はフランスではじめて満たされ、カチオン活性アスファルト乳剤の技術発展のもとになった。特に M. Duriez<sup>4)</sup>はこの方面の熱心家でイギリスにおける脂肪族アミンによる接着性の十分な経験にもとづき、カチオン活性脂肪族アミンによるアスファルト乳化の可能性につき示唆を与えた。

1952年には諸種の技術的に困難な問題も解決され、実際の操業ができるまでになった。最近 G.L. Berthet<sup>5)</sup>はフランスにおける過去の経験と利用の現状を報じているが、これによると需要は上昇の一途をたどり、1957年にはアスファルト乳剤の使用総量 50 万 t のうち 18% がカチオン系乳剤となるまでに至ったとしている。

#### 脂肪族アミンと脂肪酸石鹼の性質について

E. Kadmer<sup>6)</sup>によれば Krafft がはやくも 1896 年に、高分子脂肪族アミン塩がカチオン活性の石鹼状性質をもっていることを認めた最初の人としている。これらの薬剤はスイス CIBA によって 1923 年以降商品名 Sapamine として売り出されたものである。その性質については M. Hartmann と H. Kägi<sup>7)</sup>によって説明されている。これによると水の表面張力のいちじるしい低下、大なる起泡性と湿潤性(濡れ易さ)、負帯電繊維物質への親和性などが述べられている。この物質はカチオン活性のために、よごれを水の中に分散させるのではなく、繊維の上にくつつける作用がある。このため洗剤としては適当でない。しかし繊維上に殺虫、殺菌力を与えるときの最近の処理助剤、染着の後処理剤、パラフィン乳剤の疎水性改良などにすばらしい用途を見出すに至っている。ここに注目してよいことは、脂肪族アミン塩が接着剤として、またアスファルトの乳化剤として適していることを 1940 年にはじめて言い出したのはドイツの化学者 H. Dohse と F. Spoun<sup>8)</sup>であることである。

前に述べたように、従来のアニオン活性のアスファルトエマルジョンは界面活性の脂肪酸をアニオンの形で含み、これを使用したときいわゆる酸性の珪酸分の多い石材には付着性がない、特にぬれた状態では不適當である。一方これに反し、塩基性の石材に対しては親和性は良好である。このアニオン系エマルジョンに対して、カチオン系酸性乳剤は脂肪族アミンを含んでアスファルトはカチオンとなっており、酸性石材に付着する。これは電気

的引力の作用する方向と合致する。しかしこれだけでなく塩基性の石材にも付着するのである。この電気引力論に反するようにみえる塩基性石材への付着について、フランスの研究者たちは熱心な研究を行なった。そしてそれらの研究結果を M. Duriez は詳しく報告している。この報告の中で、L. Hemmer と R. Flavigny とは塩基性石材の表面においてカチオン交換が行なわれ一定の配位をとった炭酸アミンの層ができるのであるとした。これとは別の考え方として J. Bellenger はアミン中の窒素原子がカルシウムイオンと水に不溶性の錯イオンを作るのだとしている。M. Ceintrey はアミン塩を活性化している強い酸によって、炭酸ガス分子が追い出され pH 値が大きくなる。これによってアミンとともに不溶性化合物を作るのであると考えた。J.C. Vogt<sup>9)</sup>は多数の実験を行なった結果、石材が酸性でも塩基性にせよカチオン活性の石鹼それ自身が吸着するのだという。これ以外の考え方はないとしている。Bugeon はこの付着性は本質的には石材の酸性部分が選択的にはたらいっているのだということをたしかめた。この証拠として塩酸酸性の脂肪族アミンは Ca の存在で可溶性塩を作るし、硫酸や燐酸では不溶性であることを示した。

#### 水の作用

カチオン活性アスファルト乳剤が酸性石材にせよ、塩基性石材にせよ付着するという事実、これらの乳剤が強大な疎水作用を見せてくれる事実、たとえば水に濡れているガラスの表面にカチオンエマルジョンをふりかけると、非常に希薄な状態でも直ちにガラス表面を脂肪族層で蔽うてしまう事実を見るにつけ、水が極めて重要な働きをなしていることに思い当たると同時に、水については適切な考慮が、まだ払われていないことに気がつくのである。ただ、ここで明瞭に言えることは水が不可解な問題を投げていることである。いったいカチオン活性エマルジョンではカチオンの相手である。たとえば Cl<sup>-</sup> のようなイオンが水とどのような結合状態にあるのであろうか。同様にアニオン活性エマルジョンでは相手の K<sup>+</sup> とか Na<sup>+</sup> のカチオンがどうしているのか。このことについて G. Kortüm<sup>10)</sup> は次のように考えている。粒子がイオン化しているそのまわりの第 1 層には水分子が和水分層ともいべき固い層を作って配置している。電場をかけて荷電粒子が動くときは、この和水分層も一緒になってその方向に移動する。このような水の固定層を第 1 和水分層とよぶことにする。さらに第 2 の和水分層が考えられる。この層では荷電粒子が電場の作用をうけると、水同志の配置がかき乱されて、方向性と分極性に变化をうける。いろいろの研究者によって報告された値によると、アルカリイオンは酸イオンよりも多数の分子からなる第 1 和水分層をもっている。たとえば Passynsky の圧縮率から計算すると K<sup>+</sup> および Na<sup>+</sup> の値に対して 6 ないし 7 分

子の和値を出している。これに対し  $\text{Cl}^-$  の和値は0~1となっている。W.H. Rodebush と A.M. Buswel によれば、イオンの和度というものは、次のような構造性からきまるとしている。すなわち陽に帯電しているカチオンは水2分子の酸素原子をしっかりと結びつけている。このためカチオンが十分に小さいときには、水分子で核のまわりが覆われることになる。イオンの引力が水分子を分極させ水素結合度を高める。こうして水分子による第二番目の層が対称的な固定層として作り出される。このような状態で結びつけられた第2の層には非常に多くの水分子が含まれることがある。ある場合には数百分子を数えることもある。これとは反対に陰イオンは水素結合ができるため、たいていは1個ないし数個の水分子を結びつけるが、膜状の層はつづらない。このような結果から判断してカチオンアスファルト乳剤の中の塩素イオンとか酸イオンとかが僅かの水分子しか、ともなっていないということが電気引力の作用で動く場合とか吸着の起こる場合とかに重要な役目を果たしていることは想像に難くない。そこでたとえばカチオン活性の石鹼がそれ自身吸着するのだとする J.C. Vogt<sup>9)</sup> の説明は、以下の事実によっても納得されよう。すなわち酸性石材にせよ塩基性石材にせよ、いずれの場合にも水分子の膜層が存在しないため電動力的作用が後退し、反応分子同志は非静電的なファンデルワールス引力が作用する程度まで近づくことになる。このファンデルワールス引力というのは、コロイド大の大きさの粒子間ではかなりの程度の範囲まで到達力をもっているのである。また次のことも了解できる。アニオン活性のアスファルト乳剤では水の結合力は大きく、これら水分子が珪酸質にとんだ鉱石の上に同様に吸着している水分子と一緒にあって、一つの隔壁を作る。この隔壁すなわち堰層とも称すべき層がエマルジョンの接着をさまたげる。またこの堰層は珪酸に対する正イオンの親和力によっては追い払うことはできない。アニオン活性アスファルトエマルジョンが電解質にひどく敏感であることもその原因は層を作るこの水分子に帰着できる。エマルジョン粒子を取り巻く水分子の少ないことがイオン反応を容易にしているのである。さらにエマルジョンの透明性が大であることもエマルジョン粒子が小さいことをさししめるし、またエマルジョン化が極めて容易であること、自然発生的エマルジョン化が可能であることも同様な理由によるものである。以上とは反対にカチオン活性のエマルジョン粒子は、表面の輪かくがはっきり出来上がっているように見える(第1図左側参照)。これに圧力が加えられると容易に集まってボール化する傾向がある。これらのことは耐凍結性を高める多くの実験でも証拠だてられたようにみえる。アスファルトの濃度だけ違った幾種類かのカチオン活性アスファルト乳剤の間では粘度およびその他の

性質がひとしく見出されたという G.L. Berthet<sup>5)</sup> の報告がある。これは粒子のまわりを取り巻く水分子の固い層が多いか少ないか、それによって粒子の占める体積の大小ができるにすぎないからであるとして理解できる。これは次の計算からもわかる。

ここにアスファルト乳剤の粒子があり、その直径を  $d=1\mu(10^4 \text{ \AA})$  とする。この粒子の容積は  $\frac{1}{6}\pi \cdot d^3$  すなわち  $\frac{1}{6} \times 3.14 \times (10^4)^3 = 0.523 \times 10^{12} \text{ \AA}^3$  である。アスファルト粒子が水分子の皮を10層もっている、おのおのは  $2.8 \text{ \AA}$  の直径をもっているとすれば、粒子と層全体の直径は  $2 \times 2.8 + 10^4 \text{ \AA}$  その容積は  $\frac{1}{6} \times 3.14 \times 1.0168 \times 10^2 \text{ \AA}^3 = 0.5318 \times 10^{12} \text{ \AA}^3$  となる。アスファルト容積が60%であるようなエマルジョンの粒子がそれぞれ10層だけの水分子をもっているとすれば、1粒あたりの容積は上の計算のように  $0.5318 \times 10^{12} \text{ \AA}^3$  であるから10層の水分子をもったアスファルトの容積  $x$  は次のようになる。

$$0.523 \times 10^{12} : 0.531 \times 10^{12} = 60 : x$$

$x=61.02\%$  となる。次に水分子の50層をもっているとすれば、これに相当する  $x$  の値は  $65.4\%$  となる。

#### 乳化と乳化剤

乳化を行なうには、アスファルトはたいてい B300 または B200 を用い、加熱融解して液状にする。それに乳化剤を加えた水と攪拌して乳化するのである。J. Stauff<sup>11)</sup> によればエマルジョンの生成の本質は次のようなことであるとしている。乳化において界面を形成するのに必要なエネルギーの大部分は乳化剤の表面活性作用によって与えられる、ごく小部分が機械的攪拌作用による。攪拌の機械力の大部分は熱となる。W.D. Harkins は粘着と拡張現象の法則に基づき、ひろがりの単位面積あたりの仕事  $S$  として次式を与えている。

$$\text{アスファルト } S = \sigma_{\text{水}} - \{\sigma_{\text{アスファルト}} + \sigma(\text{水/アスファルト})\}$$

アスファルトが水の上にひろがる

$$\text{水 } S = \sigma_{\text{アスファルト}} - \{\sigma_{\text{水}} + \sigma(\text{水/アスファルト})\}$$

水がアスファルトの上にひろがる  
拡がりすすむ方向が直ちに比ひろがり仕事の差から出てくる。

$$A = S_{\text{アスファルト}} - S_{\text{水}} = 2\{\sigma_{\text{水}} - \sigma_{\text{アスファルト}}\}$$

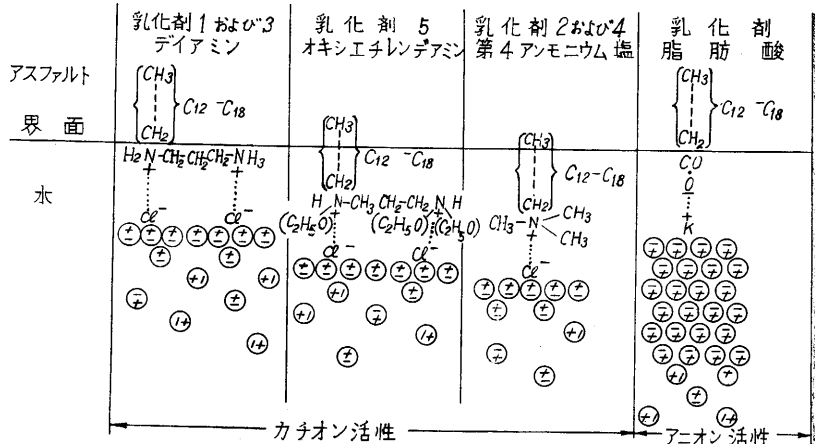
ここで注目されるのは、 $\sigma(\text{水/アスファルト})$  がなくなると、どれがどの上ひろがってゆくかということを引きめるものは、実際上水とアスファルトの表面張力の大きさの関係だけである。小さい表面張力をもった液体は常に大きい表面張力をもった液体の上にひろがってゆく。アスファルトが  $120^\circ\text{C}$  で約  $27 \text{ dyn/cm}$  の表面張力<sup>12)</sup> をもっているから、 $73 \text{ dyn/cm}$  の表面張力をもった水の上にアスファルトはひろがってゆくことになる。それと

は反対に、水に界面活性の乳化剤を僅か加えることによって、その表面張力が0またはそれに近い小さい値まで下げられるとアスファルトの上に水が拡がってゆくことになる。このような場合にはアスファルトは水という環境のもとで自己のもつ粘着凝集力のために、多かれ少なかれ集ってある大きさの液滴となろう。乳化剤をなくして水の表面張力を再び高くしてやるとアスファルトは再び水の上にひろがって膜ができる。また

またはより集まって、かたまりとなる。E. Manegold<sup>13)</sup>は100 cc の油が直径  $1\mu(10^{-4}\text{ cm})$  の球状粒子に乳化されたときは  $60\text{ m}^2$  の界面をもっと計算した。この界面を単分子層の脂肪酸分子をもって覆いつくすとすると 0.675 cc の脂肪酸が必要となる。

乳化剤の第2の役目は次のようなものである。まず粒子に帯電させることである。この同符号の帯電は粒子間の反発を行なわせて、それによってエマルジョンの安定を確保するのである。このほかに粘着安定した水分子の膜を作ってエマルジョン粒子同志が再結合しないための機械的な防壁とするのである。アスファルト乳剤の性質および性状に決定的な役割をなすものはこの乳化剤の付着した層である。乳化剤分子の一方の側の長い鎖をなす疎水的炭化水素基はアスファルト層に達し、もう一つの側のカルボキシル基やアミノ基が水の側と結びつくような2極の構造をもって水とアスファルトの間に介在し、両者間に平衡関係を生ぜしめ、これによってエマルジョンの生成と安定状態とを可能ならしめているのである(第1図参照)。

アスファルト乳剤の調整や工業的製造において、いろいろの混合方法がとられ、また装置が使用されるにしても、常に成り立っていることは次のことである。すなわち油またはアスファルトの中にとけている乳化剤の疎水部分がアルカリまたは酸を含む溶液の中に引張りこまれ、これによって塩形成の親和力を生じ界面活性作用が出てくる。この場合が最も容易な乳化であり、均一な微粒子エマルジョンとなる。これはやがて自然発生的乳化へと導くものである。常にアルカリ、または酸の過剰が存在するものであるが、このことがひどく妨害作用となる起泡作用を最も効果的にふせいでくれるのである。別の第2の方法として乳化剤をアルカリまたは酸と化合させておき、これを溶液とし、これにアスファルトを入れる方法がある。この方法によるカチオン活性アスファルト乳剤では次のような利点が出てくる。すなわち乳化剤は



第 1 図 アスファルト/水界面における乳化剤の構造と性質

アスファルト成分との反応にすべて利用され損失がでないことである。そのため乳化剤の使用量は少なくすむ。さらに酸のみの場合に比して酸性のアミン酸溶液が装置に対して防食作用をもっていることも利点である。

アスファルトと水との界面に乳化剤分子がより集まって平行に整列し、単分子層の膜を作りあげるのが乳化の目的に適った状態である。このためにはアスファルトの方とも水の相の方とも、余計でもなければ不足もしないところの調和を保っている必要がある。これはたとえみれば錠前に対する鍵のような適合性のことである。それゆえ製作者はそれぞれの目的のためにいろいろがった構造の乳化剤を取捨選択してあらかじめ作っておく必要があり、このことはたいへん厄介な仕事である。

残念なことには今日まで、化学的または物理的データから、たとえば鹼化度、酸価、表面張力および界面張力、電気泳動的性質その他から、一つの乳化剤として適応性を知ることはできない。また米国で発達した HLB の数字的表現も、たとえその場合構造上の補正<sup>14)</sup>を取り入れたりしても、実際上のエマルジョン化の実験である定まった判定をひき出すための必要にして欠くべからざるよりどころとも思えない。実験は多くの入りくる因子のため不明瞭となる。

### HLB の意味

すでに述べたように、エマルジョンの過程には水の表面張力または界面張力が異常に低下することによって、この水がアスファルトの表面にひろがり、そしてこれらのアスファルトをおよそ  $1\mu$  の直径をもった球粒子に細分化する方向にはたらくという現象があらわれる。このような作用関係は、その細分化の現象も含めて水を基液として、この上にアスファルトがひろがってゆくときの性質にもあてはまるものである。それについて著者<sup>15)</sup>はすでに研究済みである。このような方法は手近にできることであり、その結果も明瞭に出てくる。

その方法というのは、はじめに水を基液として乳化剤

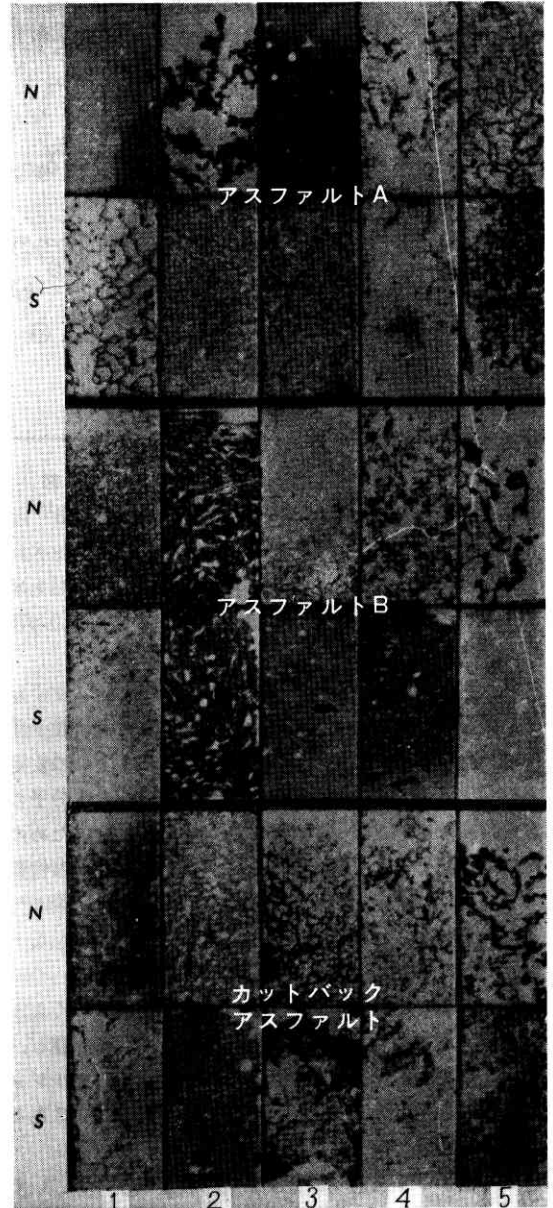
を含んだアスファルト溶液を作っておき、その次に HCl または KOH (各 1/100 規定) 溶液を用いて活性化させることによって、そのとき表面に得られた特徴を直接観察することである。この実験のためアスファルト B200 を A と B の 2 種類、同じく B (92% アスファルト, 8% アンストラセン油) を 90% モノクロールベンゼールと 10% テトラリン混合物にて溶解溶解せしめて得たカットバックアスファルトを用い、それぞれのアスファルトの 60% 液を作った。この実験の系列 (第 1 図参照) では 5 種の市販のカチオン活性乳化剤を 0.3% の割合で使用した。アニオン活性剤を使った同様の試験の基液にはロート油とオリーブ油の乳化剤を 1%, 1/100 規定 KOH を使用した。

高さ 3.5 cm, 径 17.5 cm, 表面積 240 cm<sup>2</sup> のガラス容器にふちまでいっばいに水溶液を満たす。それから表面を紙でぬぐって面をきれいにす。そのあとで一滴 (0.03 g) ごとに注意深く加えて膜を作らせる。得られた膜の厚さはおよそ 1 $\mu$  (10<sup>-4</sup> cm) となる。たいていの場合まず均一な膜ができる。これはやがて特徴のある収縮した模様たとえば網状, 糸状, 綿状模様が出てくる。これらの模様は 1 カ月以上たった液でも再現性はよい。4 時間あとにとった写真が第 2 図である。

このような模様のできる原因は、次のように考えられる。水・酸またはアルカリによって基液に膜ができたあとに、次第に界面活性化作用が進んで、その表面張力はアスファルトの膜の表面張力の値以下に下がる。前にも述べたようにこの現象の特徴として、水の相がアスファルトの相の表面にひろがろうとする。アスファルトの表面は流動しやすい液状で存在するから、その界面張力のためにアスファルト表面は収縮しようとする。これが液滴の大きさまで進まないということは、この場合混合作用がないからである。混合作用がないため完全なエマルジョン化まで進まない (次号に続く)。

(1962 年 9 月 24 日受理)

- 1) K. Letters: Bitumen-Teere-Asphalte-Peche 7, 269 (1961), 8, 329 (1961)
- 2) 森政弘: 日本機械学会誌 65, 275 (1962)
- 3) W. Bierhalter: Bitumen, 86 (1958)
- 4) M. Duriez: Revue Générale des Routes, 19 (1948)
- 5) G.L. Berthet: Revue Générale des Routes, 89 (1958)
- 6) K. Kadmer: Fettöle, Wachse, Harze (Hannover), 1949
- 7) M. Hartmann, H. Kägi: Zeit. a. Chemie, 127 (1928)
- 8) USA 特許: 2, 191, 295 (1940)
- 9) J.C. Vogt: Revue Générale des Routes, 55 (1958)
- 10) G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie, 第 2 版 122 頁
- 11) J. Stauff: Ullmann Encyclopädie der Techn. Chem 第 3 版, 6 巻, 105 頁
- 12) J. PH. Pfeiffer: The properties of asphaltic bit-



第 2 図 活性化における乳化剤

- umens (Amsterdam) 80 (1950)
- 13) E. Manegold: Allgemeine u. angewandte Kolloidkunde 729 (1956)
- 14) Clayton-Summer: The Theory of Emulsions (London), 179 (1954)
- 15) K. Letters: Bitumen-Teere-Asphalte-Peche, 423 (1956)

表紙説明

四隅の写真は耐凍結性アスファルト乳剤の顕微鏡写真 (× 5000) A, B, C, D, はいずれも非イオン界面活性剤を使用する。A はフェニル基をもつ, B も同様だが c の数が A より少ない。C はアルキル基のみ含みフェニル基はない。D はアルキル基とフェニル基を含む。詳細は本誌に続報として述べる。