

# アスファルトエマルジョンの研究

## 第2報 レッテル氏論説

野崎 弘・田中啓介

近年カチオン系アスファルト乳剤が新しく登場した。従来のアルカリ乳剤に対して酸性乳剤である。疎水性が大で、石材などの付着水を追いのけてアスファルトを付着せしめうる。これによってアスファルトによる道路建設は雨でも可能となった。前号の生産研究の第1報<sup>(1)</sup>には、アスファルトエマルジョンについて、当研究室の概要を述べた。これに関連してレッテル氏論説<sup>(2)</sup>を紹介した。第2報は、そのつづきである。

### カチオン性乳化剤

アスファルトエマルジョンを作るとき、いわゆる良い乳化剤というのはアスファルトに対し著しい親和性を示すものである。膜面実験では水の上でできる限り均一な膜を作ろうとする。その膜は酸性基液の活性化でエマルジョン化の前にお互いに結び合おうとする。このような現象は写真<sup>(1)</sup>でもわかるように、アスファルトAに対して乳化剤1と3の場合が最も多くあらわれている。この二つの場合、水の上で比較的均一な膜を作り、活性化操作で乳化剤1では目の粗い網状組織となる。乳化剤3では目の細い網状組織に結びついてゆく。この活性化による網状組織の粗大化はそのほかにアスファルトAと乳化剤4との組合せ、アスファルトBと乳化剤1との組合せ、カットバックアスファルトと乳化剤1, 3, 4との組合せでもはっきりと認められる。乳化剤1ではすべての三つのアスファルトで予期した現象ができた。乳化剤3ではアスファルトA、およびカットバックアスファルトの場合にあらわれている。第1図<sup>(1)</sup>に示した1と3の構造のものが乳化剤として適しており、特に前者1が活性化も容易でアスファルトに対し最もよい親和性を示している。乳化剤5の場合のようにオキシエチレン基がついて分子構造的に親水性が高まるとアスファルトとの親和性は減ってくる。これは第2図<sup>(1)</sup>でみるとおり三つのアスファルト全部について言えることである。乳化剤2および4の第4アンモニウム化合物の窒素基の非常に強いアルカリ作用もまたあらゆる場合にアスファルトに対する親和力を弱めている。

AおよびBのアスファルトの間では明瞭にちがった性状の差異がある。アスファルトBでは乳化剤1の場合だけ活性化による網状構造の粗大化があらわれる。乳化剤2, 3, 4, 5ではかえって均一同化作用をうけるようである。というのは、アスファルトBは少量であるが界面活性物質、おそらく陰イオン活性物質を含んでいる。この陰イオン活性物質がすみやかに反応して、水を基液に膜面に模様がでてくる。酸性溶液中でアミンを加えてゆくと、はじめそのアニオン活性物質に食われ、アスファルトにはつかず反対に混合分散作用をうける。アミンの活性度がアニオン活性を凌駕すると初めて網状化が起こ

る。このような陰イオン活性剤によると思われる分散作用はBのカットバックアスファルトの8%をアントラセン油で置きかえたときにもあらわれた。このような現象は乳化剤3で特に認められる。この乳化剤3は乳化剤1に非常によく似た性質をもっている。

### アニオン性乳化剤

カチオン活性乳化剤とは様子を異にし、二つのアニオン活性乳化剤トールオイル (Tall oil) とオレイン油とはすべてのアスファルトとの試験で純水上で均一に拡がる層を作る。ただしオレイン油とアスファルトAとの組合せでは例外である。このときは硬水を使って実験すると非常に微細な空洞組織ができる。カチオン活性乳化剤とはちがって、アニオン性乳化剤を含むアスファルト溶液をアルカリ性基液上で膜をつくらせることはいかなる場合にも不可能である。というのは落した液滴が直ちにぬれてしまって、液の中に沈んでしまうからである。非常にうすく、ごく微細な孔のあるフィルムができたことがあるが、これはアスファルト液で覆われたガラス棒をひたした場合のみその表面にあらわれたのである。

以上のような急激なぬれば、第一にアルカリイオンを取り巻く強固にでき上がった水の膜に帰着させるべきである。これが自然発生的エマルジョン生成をも可能ならしめる。その上注目すべきことはアニオン活性乳化剤がアスファルトに対して脂肪族アミンよりは著しく大なる親和融合性を示すことである。脂肪族アミンそれ自身はアスファルトと表面上で作用をする。それゆえにアニオン活性脂肪酸よりも僅かの量でエマルジョン化に役立つのである。このことはすでに発表された総説や文献上とも一致している。たとえばカチオン活性乳化剤は0.1~0.5%の量で添加される。ところがアニオン活性の乳化剤はすでにアスファルトの中に存在するものを含めておよそ1%の量が必要<sup>(3)</sup>とされる。

さらに一連の試験をつぎのように行なうことができる。乳化剤を含ませたアスファルト溶液 5cc を活性水溶液 5cc と一緒にして、これを20回ゆっくと振とうする。このときアニオン活性剤を添加したものであれば、自然発生的エマルジョン化が行なわれる。これに対してカチオン活性の物質を添加してあるときは、微細に

第 1 表 乳 化 実 験

試験番号	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
成分										
テストベンジン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
アスファルト	B 52 ↓	B 52 ↓	A 52 ↓	A 52 ↓	A 52 ↓	A 52 ↓	A 52 ↓	A 52 ↓	B 52 ↓	
乳 化 剤	I 0.3 ↓	I 0.3 ↓	I 0.3 ↓	I 0.3 ↓	IV 0.3 ↓	III 0.3 ↓	IV 0.3 ↓	IV 0.3 ↓	III 0.3 ↓	
HCl (10%)	0.6 ↓	0.6 ↓	0.6 ↓	0.6 ↓	0.6 ↓	0.6 ↓	1.5 ↓	1.5 ↓	0.6 ↓	
水	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
pH	5~6	5~6	5~6	5~6	5~6	5~6	1~3	1~3	5~6	
試験紙滲出	おそい	おそい	はなはだ速い	速い	速い	おそい	速い	速い	おそい	
エマルジョン均一度	やや粗	ごく微細	ごく微細	微細	多少粗	はなはだ微細	部分的凝集	部分的凝集	微細	
5 週間後	約30%沈殿 攪拌可能	約10%沈殿 攪拌可能	均一	均一	約80%沈殿 部分的凝集	均一	小塊凝集	小塊凝集	約5%沈殿 攪拌可能	
アスファルトの石材上への析出										
珪石	乳剤濃度 20%	極めて多い	極めて多い	多い	極めて多い	—	多 少	—	—	多 少
	10%	極めて多い	極めて多い	多い	極めて多い	—	痕 跡	—	—	少 少
	5%	極めて多い	極めて多い	極めて多い	極めて多い	—	痕 跡	—	—	多 多
石灰石	乳剤濃度 20%	極めて多い	極めて多い	多い	多い	—	多 少	—	—	多 少
	10%	極めて多い	極めて多い	多い	極めて多い	—	多 少	—	—	少 少
	5%	極めて多い	極めて多い	極めて多い	極めて多い	—	多 多	—	—	痕 痕
	3%	極めて多い	極めて多い	極めて多い	極めて多い	—	痕 跡	—	—	痕 跡

分散した僅かな部分と粘着性の塊状浮遊物ができる。アーマー化学社<sup>9)</sup>の提案のように、0.03% 醋酸と 0.1% Ca Cl<sub>2</sub> の混合溶液を HCl の代わりに使用すると粗大粒子の均一な分散が得られる。いま乳化剤を含むアスファルト溶液の小滴をこのような醋酸塩化カルシウム系の基液上におくと、液滴は HCl 基液の場合と同じように界面張力の活性化によって沈むことなく速かにひろがってゆく。アニオン活性ではこれとは異なっている。これは前にも述べたように、液滴のまわりに水の被覆ができないためである。

乳 化 実 験

乳化には二つの方法がある。一つは乳化剤をアスファルトの中とかして用いる。このアスファルトを HCl を含む溶液に注ぎ入れてエマルジョンができる。もう一つの場合は乳化剤を HCl 水溶液の方にあらかじめとかしておき、そこにアスファルトを入れて乳化する方法である。第 1 表の例にこれを括弧と矢印で示してある。アスファルトの温度は 120°C、水の方は 70°C である。乳化には高速回転の攪拌器を使用する。乳化ができるか、どうかは最初にアスファルトの数滴を落とすだけで水溶液の色が褐色に変化するの直ぐわかる。

前号に述べたアスファルト A および B に対してカチオン系乳化剤 I, II, III, IV を使用した。乳化剤<sup>1)</sup>は試験の系列から除外した。これは 120°C に加熱したアスファルトの中にはとけこんでゆかないで、分解してガス発生となるためである。第 2 の方法である水溶液の方に乳化剤をとかす方法でも、あまりにも多量の泡が出てきて乳化を困難にしてしまう。第 1 表に結果をまとめてあ

る。表にも示してあるように乳化剤 I と III はアスファルトの中に乳化剤を入れた場合で最高の成績を得ている。7, 9, 11, 14 がそれである。一方乳化剤を水溶液の相に入れた 6, 8 では結果は悪い。乳化剤 IV を用いた実験 10, 12, 13 ではエマルジョンの微細化はない。これは明らかに乳化剤がアスファルトに対して親和性が少ないことと関係がある。表からアスファルト A の方が B よりも微細な分散ができていること明瞭である。自然乳化の実験でも、アスファルトの中に乳化剤を入れた方が、水溶液の方に入れた場合より結果は良好である。これは膜面実験の結果とも一致する。すなわちアスファルトとの親和性ならびに大なる界面活性の出現が大切なことである。アスファルト A に対する乳化剤 I と III の例がこれによくあらわしている。

ただし以上述べた結果は、これを他の乳化剤、他のアスファルト、他の装置に応用したときには有用な乳剤を作りえないものであるということにはならない。ただ自然乳化を利用して微細に分散したエマルジョンを作るこの簡単な試験法は有意義である。と言うのは強烈的な攪拌だけでは微細な分散に至らないようなエマルジョンは、やはりより適当な成分を含ませ、より簡単な方法で得られたエマルジョンのもっている性質とはことなっていることがためしうるからである。

次にできた乳剤についての特性の試験法を示す。ここで特性とは実際に使用したときにでてくる性状と結びつくような乳剤の基本的性質である。特性に何を選ぶかが問題である。さらに特性実験で困難を感じるのは道路建設という実際の状況と実験室での状況を再現することが

むずかしいことである。たとえば骨材に対する乳剤の分解性をみる場合、その骨材の構造、表面状態、化学作用など多種多様な状態がある上に、実際には温度変化、風雨の影響、機械的作用が入りこんでくる。特性試験にはこれらを念頭におく必要がある。

**pH の測定**

pH の測定に硝子電極のような電気的な方法を用いると、乳剤が電極につく。特にカチオン系がつくので測定は困難である。そこでメルク性 pH 試験紙を用いる。これで明瞭な結果がえられる。試験紙の上にエマルジョンを1滴落とす。そうすると水の部分が乳剤の粘度と構造に従って、あるいは速かに、あるいは遅くひろがってゆく。紙の上に赤い色が出る。このような方法で pH 値は 1~3, 3~5, 5~7 の範囲で正確に求めうる。これだていの目的には十分である。7 以上の pH のアニオン活性のアスファルトエマルジョンは黒褐色の色のついた液が紙の裏側にすきぬけてゆく。第1表 pH 試験法参照。裏側にしみとおるが、液滴の周囲にひろがってゆくことはない。このことからみてもアルカリ性エマルジョンでは水の保有力が非常に大きいことがわかる。

**膜面実験**

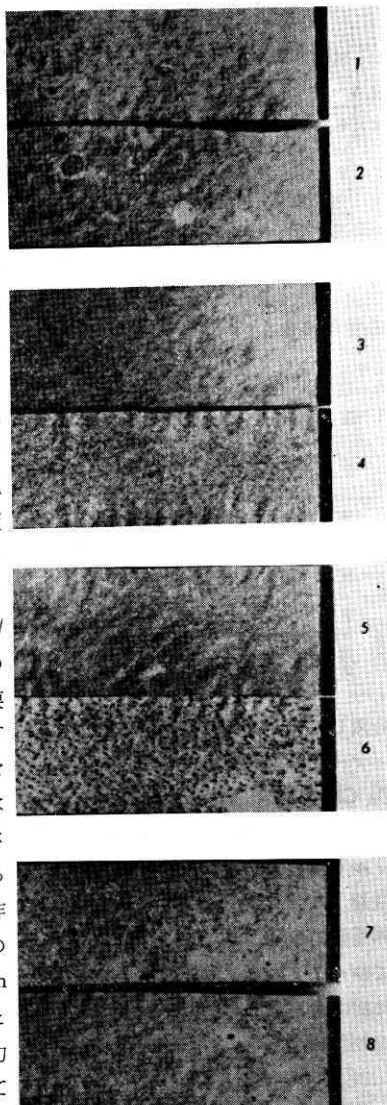
R. Wilhelmi と K. Schulze<sup>(9)</sup> が述べているように、エマルジョンの1滴を純水の表面におとすと、エマルジョン粒子の表面張力が小さいために突発的にひろがってゆく。このようにして径 $\mu$ 以下の粒子の膜層をうることができる。またこの方法でエマルジョンに関し粒子の細かさ、均一性などを判断することもできる。ただし水の上にてきた膜をガラスや、合成樹脂にそのまま固定して顕微鏡で観察することはいまだ成功していない。その膜のはじめは結合性はないが次第に雲状に沈んでゆく。膜の固定にゼラチン片を用いても膨潤のためよくない。細長く切った薄い紙片でこれを固定することができた。第3図がそれであり、第2表はその結果の説明である。

膜面実験では興味ある結果が得られている。基液に蒸溜水のかわりに普通の水道用硬水（硬度 20）を用いると、アニオン活性アスファルト乳剤は硬水中の成分によ

って塊りができてくる。紙片による引上固定操作を行なうと直ちにその表面は水をはじくような状態となる。

カチオン系エマルジョンは安定した変化しない状態となる。

カチオン活性のアスファルト乳剤を 1/100 規定苛性加里溶液の上に、アニオン活性アスファルト乳剤を 1/100 規定塩酸の上に落として膜面を作るとする。乳化粒子をとりまく水は表面張力が小さくなっているが、この中和作用で再びもとの大きさの 73 dyn/cm までに大となる。表面張力が小さくなっているアスファルト

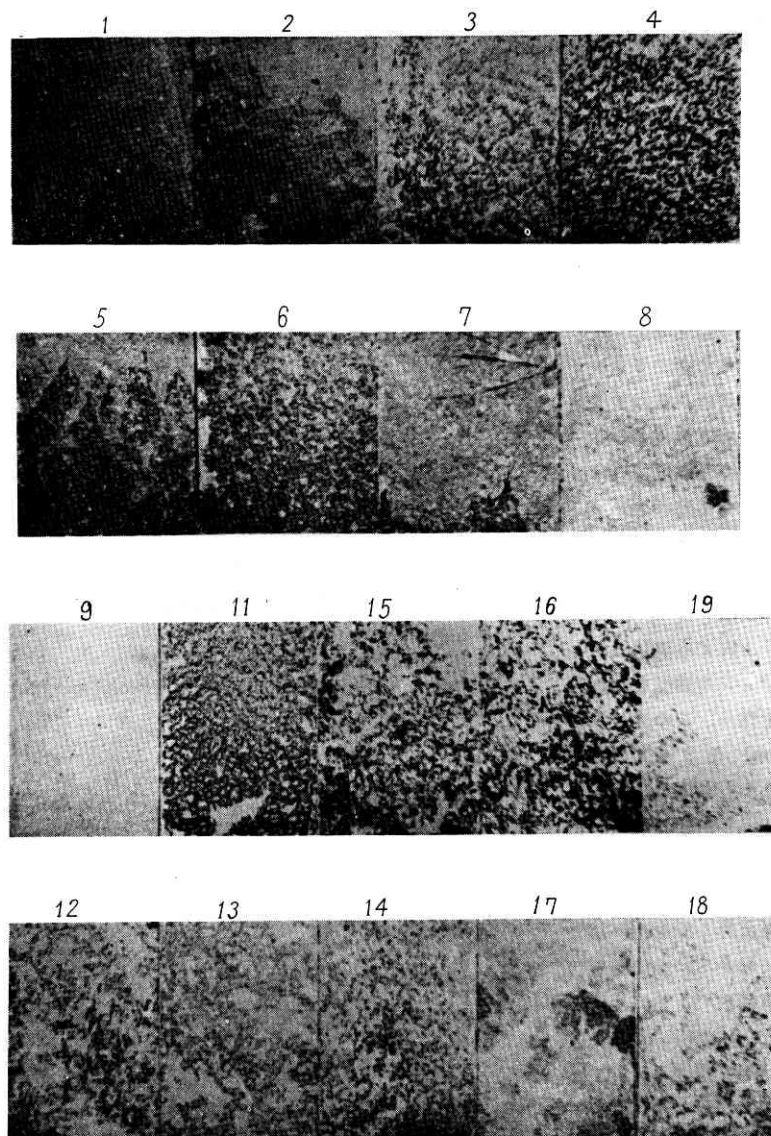


第3図 紙片引上固定膜

粒子はお互いに集まろうとし、そしてすきまのない膜を作って水面にひろがってゆく。このような現象は乳化剤の性質が代表的なものであれば非常に明瞭にあらわれるのである。たとえばアスファルトの相の中に Tall oil

第2表 アスファルトエマルジョンの特性

試供品記号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	15	16	17	18
特性	U55A	S55A	H60K	U60K	U60K	M65K	M65K	HB 55K	U60K	U60K	M66K	U60K	M65K	U60A	HBA 55
アスファルト %	55	55	60	60	60	64	65	55	60	60	65	60	65	60	55
アスファルト状態	半固体	柔軟	半固体	半固体	半固体	軟い	軟い	半固体	半固体	半固体	軟い	半固体	軟い	半固体	軟い
分散状態	微細	微細	微細	微細	微細	粗粒	微細	微細	微細	微細	微細	微細	微細	微細	微細
pH 値	>7	>7	5~7	5~7	5~7	1~3	6~7	6~7	1~3	5~7	5~7	3~5	3~5	>7	>7
試験紙滲出	裏側滲出	裏側滲出	極めて速い	速い	速い	はなはだ速い	緩	漫	緩	漫	速い	緩	漫	はなはだ速い	速い
排水力 %	10~15	40~45	35~40	40~45	40~45	55~60	50~55	50~55	—	—	—	—	—	—	—
疎水状態	ただちに硬化	均一軟い	極めて硬い	速い	極めて硬い	均一柔軟	極めて硬い	極めて硬い	—	—	—	—	—	—	—



第 4 図 エマルジョン分解における乳化剤の影響

(パルプ廃液からとれる硫酸酸性の油)をとかしておいた第 2 表および第 4 図の 1, 2 に出ているように比較的均一な膜層が 4 時間後には形成されるのである。カチオン活性乳化剤では、乳化剤はいっそうアスファルトと親和性は少なく乳化剤の分子構造に従って特有な膜の構造があらわれる。その膜面模様は、あたかも用いた乳化剤分子構造の言葉ともいうべきものがある。乳剤 3 と 4 また 12 から 14 は同じ乳化剤で作られたものである。膜面は部分的に密な集合を作り、これは膨潤することもなく、完全な膜にもならない。乳剤 5 ではエマルジョン粒子はいっそう膨れてはいるが、それから粘着性の膜を作ることはない。エマルジョン 7 と 8 では、この膨潤と液中への溶解作用はさらに顕著となり、膜の形成はほとんどなくなる。膜ができるのはガラス棒と接触して糸状にあら

われるだけである。乳剤 6 およびそれと同様式の乳剤はお互いに結びあった膜の中に若干大きな液滴の膨潤が急速に起こり、アスファルトの中に、絶えまなく乳化剤 9 が入りこんでゆく様子が円状の輪となってあらわれる。エマルジョンの 15 と 16 は同一出所のもので、粗大により集った網状組織を作り出している。ここで興味あるのは接着剤アミンを加えたアニオン活性アスファルトエマルジョンである。17, 18 がそれである。エマルジョン 17 は膜面実験で水の上に均一にひろがってゆく。ところが 1/100 規定塩酸には爆発的にひろがって非常にうすい膜となる。この膜は大きなブロック状液滴となってわかれて、それ以上ひろがってゆくのがとまる。エマルジョン 18 は直ちに水の上に爆発的に大きな島模様を作ってひろがる。1/100 規定塩酸の上では均一であるが粘着性のない膜が急速にできる。それはやがて織物地のようなかっこうで沈んでゆく。このような異常な性質は加えられた脂肪酸がアミンと調和しないからである。一方脂肪酸の硫酸塩を含むアニオン活性乳剤 2 はこれらアミン類をアスファルト相の中に均一に含有せしめたものである。

以上の膜面試験法を用いて、既知乳化剤の膜面の構造模様を系統的にやっておけば、乳化剤としてわずかに入ってくる未知の物質でも、それが何であるかを探りあてることができる。

#### 石材による分解試験

アスファルトエマルジョンが変化しやすいデリケートな性質があること、石材表面の性質、大きさが多種多様であることで実験室の結果が必ずしも実際面で再現しない悩みがある。これは Raudenbush<sup>6)</sup>も述べていることである。

アスファルトエマルジョンが石材と混合すると多かれ少なかれ凝集物ができる。この凝集塊が混合操作のさまざまげとなるし、この塊の中に分解しない乳剤を含んだり、また分解遊離した水を含むこともある。どの程度含まれているかを定量することはむずかしい。分解したアスフ

ァルトを定量しようとしてこの混合物を蒸留水で洗ったとしても、アスファルトエマルジョンの一部が中に残留する恐れがあり、また一部分は後になって分解する。

分解析出したアスファルトがどのくらいの異物をその中に含むか、またどの程度の均一性があるか、肉眼では見分けがつきにくい。またこの方法は個人差もあるし、他の条件も入ってくる。そこでエマルジョンの性質によく適合し、再現性がよく、明確で、感度のよい方法が求められる。

Van den Tempel<sup>7)</sup> による方法では水中油滴型エマルジョンの分解を研究した。分解にあたってまずアスファルトの凝集片を作らせる。これをそのまま積み重ねてゆく。さらに凝集をすすめるとすべての小塊は合体するようになる。うすめたエマルジョンではこの分解浮遊物は少量である。それゆえ石材の上に吸着させて分解させるような場合はこのうすめたエマルジョンが適当しており、測定は簡単化され、結果もはっきりとでる。

#### 希釈エマルジョンによる実験

第1表後段に示した希釈アスファルトによる実験は次のようにした。アスファルトエマルジョンの濃度をそれぞれ20%、10%、5%、3%のものを作り、このエマルジョンに珪石や石灰石の細片(5/8mm)を2分間ひたしその碎石の表面で分解させる。それから蒸留水で洗って定性的にアスファルトの分解付着状況を観察したものである。すでに明らかのように一般に石灰石はカチオン活性アスファルトエマルジョンの分解では珪石よりは劣るものであり、またどの場合でも水をはじく疎水性が認められる。これは水にぬれないことでわかる。その定量的な滴定法が次のようになされた。蒸留水で1%にうすめたアスファルトエマルジョンを100ccとり、これを石灰石粉末または珪砂の微粉末とはげしく攪拌し、エマルジョンの中のもやもやがなくなるまで細石を入れる。カチオンエマルジョンの場合は6~11gの微粉末珪砂を要し、常に粘着凝集物ができた。しかし飽和点ははっきりとは認められなかった。というのは微細に分散した部分が凝集しないからである。アニオン活性エマルジョンでは分解力が小さいため碎石は10~22gを要した。また得られた析出物の密着性は悪い。カチオン活性エマルジョンに石灰石の粉末を使用したときは5~9gを要する。このときの沈殿物はふわふわした混合物として得られ、溶液の方は透明となる。一方アニオン活性アスファルトエマルジョンでは同じ量の石灰石粉末を使って沈殿しない濁りを残している。この実験は再現性の点で問題が残されてまだ満足な方法ではない。

#### 疎水性の定量

カチオン活性のアスファルト乳剤は疎水性をもっており、これが石材から水をおしのける。この排水力をなんらかの方法で測定したいのである。そこで純珪酸からで

きているセメントの規格砂を100gとる。その粒径は0.63mmから1.25mmである。この100gの砂に25ccの水を含ませ飽和状態にする。この水を含ませた砂の中に一回の実験でエマルジョン6gを2分間強く攪拌しながら入れる。これによって析出した水は疎水状態になった砂から出てきて上澄液となつてとり出せるのである。この上澄液を取り去って目方をはかり重さの減量から、水がはじき出された量を全体の%で出すことができる。これを第2表に示してある。再現性は大変よいというわけではないが興味ある結果をひき出しうる。

(1962年10月15日受理)

#### 文 献

- 1) 生産研究 Vol 14, No. 11, 1962.
- 2) Karl Letters; Bitumen-Teere-Asphalte-Peche 7, 269, 1962.
- 3) H. Nussel; Bitumen-Teere-Asphalte-Peche, 423 1956
- 4) Armour chem. Ind. Ltd.; Technical Bulletin L 24 1959.
- 5) R. Wilhelmi u. K. Schulze; Bitumen-Teere-Asphalte-Peche 105 1956.
- 6) H. Raudenbush; Bitumen, 193 1952.
- 7) Van den Tempel; Emulsions in Theory and Practice, 150 頁

#### 付 記

前号序説の補足として世界道路情報(道路建設 177, 77, 1962)をここに引用する。世界道路建設の立場からみた日本の現状がよくわかる。

世界各国のうち1961年の道路費年額、自動車数、道路延長で世界の10番目までとると次のようになる。○内の数字はその順位を示す。

国名	道路費年額 (億円)	自動車数 (万台)	道路総延長 (1000 km)	舗装道路延長 (1000 km)	舗装率
アメリカ	① 4兆0200	① 7600.7	① 5,550	1,980	④ 36%
西ドイツ	② 5400	④ 561.1	⑧ 352	167	② 48%
カナダ	③ 4680	⑤ 522.2	④ 757	106	14%
日本	④ 3840	⑧ 211.3	③ 960	25	2.5%
フランス	⑤ 2580	③ 700.9	② 1,230	394	⑤ 32%
イギリス	⑥ 2200	② 708.1	⑩ 324	323	① 100%
オーストラリア	⑦ 1250	⑥ 290.8	⑦ 889	89	10%
アルゼンチン	⑧ 1000		57	9.4	16%
ブラジル	⑨ 886		⑥ 490	9.8	2%
インド	⑩ 770		⑤ 640	76	12%
イタリア		⑦ 246.0	204	91	③ 44%

上記をみると日本が近年になって道路に費用をかけ始めたこと、自動車数が多くなっていることがわかる。そのかわり、道路の総延長が世界第3位でありながら、舗装率が2.5%という極めて低位であることが注目される。