

# 新機能発現を指向した アスファルト-ナノカーボン複合材料の開発

白川 龍生<sup>1</sup>・多田 旭男<sup>2</sup>・岡崎 文保<sup>3</sup>

<sup>1</sup>正会員 北見工業大学助教 工学部社会環境工学科 (〒090-8507 北海道北見市公園町165)

E-mail: shirakaw@mail.kitami-it.ac.jp

<sup>2</sup>北見工業大学特任教授 地域共同研究センター (〒090-0013 北海道北見市柏陽町603-2)

<sup>3</sup>北見工業大学准教授 工学部バイオ環境化学科 (〒090-8507 北海道北見市公園町165)

カーボンナノチューブに代表されるナノカーボン素材は、非常に小さく軽量でありながら、熱的特性、力学特性、電気的・光学的特性で卓越した性能を有する。本研究ではナノカーボンの特徴をアスファルトに付加し新機能を発現させる目的で、アスファルト乳剤をバインダーとする複合材料(ナノカーボン入りのアスファルト乳剤)の開発を行った。結果、ノニオン系及びアニオン系乳剤についてはそのまま添加可能であり、カチオン系乳剤についてはナノカーボン内の残存触媒を酸で溶解する工程を追加することで添加可能であることがわかった。新機能の例として針入度及びマイクロ波吸収能の実験結果を示し、添加量が同量であれば、既存カーボンブラックに比べ高性能であることがわかった。

**Key Words :** nano carbon, multi-walled carbon nanotube, asphalt emulsion, composite materials, residual catalysts

## 1. 序論

近年、ナノテクノロジー分野において、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーといったナノカーボン素材が注目されている。ナノカーボンは、非常に小さく軽量でありながら、化学的に安定した物質であり、熱的特性、力学特性、電気的・光学的特性で卓越した性能を有するため、電子デバイスや高分子化学の分野では既に産業応用が始まっている<sup>1)</sup>。

建設材料分野においても、ナノカーボン素材自体の優れた性質に加え、バインダーにフィラーとして添加することで、従来にはない新たな性能を発現させた材料の開発が可能である。現段階では年間生産量が僅かであること、それに伴い高価であるなどの理由により、実用化を視野に入れた研究例は少ない。しかしながら、例えばコンクリート分野では、米国・中国を中心に機械的・電気的特性の改善を主に指向したナノカーボン添加方法の研究が進められている<sup>2)</sup>。

筆者らは現在、触媒を利用してメタンガスから化学反応プロセス上の二酸化炭素を排出せずに水素を製造する実証実験を進めているが、この水素製造過程では副次的にナノカーボンを得ることができる<sup>3)</sup>。今後、この方法が普及すれば、ナノカーボンの量産化技術が確立され、

ナノカーボンの流通量及びコストの課題が解消されることが期待されている<sup>4)</sup>。したがって、現段階から建設材料などナノカーボンの大量需要が見込める用途を開発することは有効であり、意義は大きい。

アスファルト分野では、物理特性や耐紫外線特性の改善を目的に、工業用カーボンブラックを利用した舗装材料の研究開発及び実用化事例が以前から複数報告されているが<sup>5)・6)</sup>、ナノカーボンを添加する研究は国内外を通じほとんど実施されていない<sup>3)</sup>。工業用カーボンブラックとナノカーボンは同じ炭素材料ではあるが、後述のようにその特性は大きく異なるため、将来、ナノカーボンのコストダウンが図られた場合、こちらを用いた方が性能面で優位になると考えられる。また、添加物の量を減らすことはバインダーであるアスファルト自体の機能が損なわれにくいという利点が生じる。

そこで筆者らは、ナノカーボンの特徴をアスファルトに付加し新機能を発現させることを目的に、既存のカーボンブラック等を添加する場合に対し、少ない添加量で添加効果を発揮させることを期待し、アスファルト乳剤をバインダーとするアスファルト-ナノカーボン複合材料(ナノカーボン入りのアスファルト乳剤)の開発を行った。開発に際しては、既往の工業用カーボンブラック添加事例を参考とした<sup>6)</sup>。

その結果、ノニオン系及びアニオン系乳剤についてはそのまま添加が可能であること、カチオン系乳剤についてはナノカーボン内の残存触媒成分を酸で溶解処理する工程を追加することで添加が可能になることがわかった。

以下、ナノカーボン添加時に見られる固有の問題について説明し、その解決策として実施した残留触媒の酸による溶解処理と処理後のナノカーボンの添加に及ぼす影響についてまとめる。また、炭素材料におけるナノカーボンの特徴を整理するとともに、アスファルト-ナノカーボン複合材料に発現する新機能の例について述べる。

## 2. 複合材料に発現を期待するナノカーボンの特性

複合材料に発現する新機能は、フィラーとなる添加物の基本物性に支配されることが多い。そこで本章では、ナノカーボンが有する機能について、工業用カーボンブラックと比較により整理した(表-1)。

両者を比較すると、同じ炭素材料であっても、その機能は大きく異なることがわかる。複合材料の開発にあたっては、ナノカーボンが有するこれらの機能を発現させることが重要となる。

### a) 基本情報

ナノカーボンの構造上の特徴は、網目構造を持つ結晶であることが挙げられる<sup>7)</sup>。これはグラファイト特性を持つナノサイズの炭素であることを意味し、後述の熱的特性、力学特性、電気的・光学的特性で卓越した値を示す根拠を与える。一方、カーボンブラックは非晶質(アモルファス)であり、ナノカーボンのような特性を有さない<sup>8)</sup>。形状については、カーボンブラックが1次、2次とも球状を呈するのに対し、ナノカーボンは、直径4~200nmのアスペクト比が高い物質である<sup>9)</sup>。内部はチューブ上の中空構造で第二物質を内包可能であり、このことから、かさ密度は極めて低い値となる。国内年間生産量はカーボンブラックとは大きな差があり、現時点でナノカーボンは希少な物質といえる<sup>9)</sup>。

### b) 熱的特性

ナノカーボンの熱伝導率は非常に高く、カーボンブラックとは $10^4$ 倍の差がある<sup>9)</sup>。銅などの金属と比較しても約10倍の性能があるため、材料改質のためのフィラーとして用いられるケースが見られる。

### c) 力学特性

ナノカーボンは力学特性に優れることが知られている。引張強度は作製法により異なるが、CVDナノカーボンの場合、 $1.72 (\pm 0.64)$  GPa程度とされている<sup>9)</sup>。この値は高張力鋼(2GPa程度)に相当する。また、ヤング率については $0.45 (\pm 0.23)$  TPa程度と考えられており<sup>9)</sup>、

表-1 ナノカーボンとカーボンブラックの機能比較

	ナノカーボン (多層カーボン ナノチューブ)	カーボン ブラック (工業用)
基本情報		
構造	網目構造をもつ結晶	非晶質
直径(nm)	4~200	1次粒子: 10~100, 2次粒子: 50~500
形態	針状かつチューブ状, 高アスペクト比	球状
かさ密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.02~0.15	0.2~0.7
国内年間生産量	120~140トン	80万トン
熱的特性		
熱伝導率(W/(m・K))	3000~6000	0.365~0.425
力学特性		
引張強度(GPa)	1.72 (±0.64)	0.0216~0.0263
線膨張率(×10 <sup>6</sup> /°C)	0.6~4.3	(データなし)
ヤング率(TPa)	0.45 (±0.23)	(データなし)
電気的・光学的特性		
導電性*(Ω/m)	0.00894	0.2017
電磁波吸収性	あり	なし
耐候性(UV)	あり	あり
集合状態		
凝集力	一般的に強い曲がりやすく, 凝集しやすい	粒子径に依存する
浄化・吸着性能	あり	あり

(出典: 参考文献 7-11), \*は本研究で実測した結果

これは鋼鉄(約190-210 GPa)より大きい値である。

### d) 電気・光学的特性

ナノカーボンはグラファイト特性を示すため、導電性・電磁波吸収特性に優れており、紫外線や溶剤等への耐候性を有する<sup>10)</sup>。これらの特性は、ナノカーボンを複合材料に加工する際に引き出されることが多い<sup>11)</sup>。

### e) 集合状態

前述の実験結果にも表れているように、ナノカーボンは分散性・可溶性の悪い点が指摘されている<sup>12)</sup>。これは、隣接するファイバーが絡み合い凝集していることが原因と考えられる。この凝集状態を解消し、分散化や可溶化が可能となれば、各種バインダーとの混合・成型が容易となり、ナノカーボンの利用・応用が飛躍的に進むと考えられている<sup>12)</sup>。

### 3. 試験材料及び添加方法

本章では、アスファルトへナノカーボンを添加する実験について、試験材料（バインダー、フィラー）及び添加方法を記す。

#### (1) 試験材料

##### a) バインダー

バインダーには、カチオン系、アニオン系及びノニオン系のアスファルト乳剤を選定した（表-2）。

常温において粘性が極めて高いアスファルトの粘度を低下させる際は、一般に加熱溶解する、溶剤と混合する、および乳剤とする方法が用いられる。乳剤はアスファルトを乳化すると見かけの粘性が大幅に小さくなる現象を利用したもので、常温でも散布や骨材との混合が可能である。使用後に乳剤がアスファルトと水に分離すると粘結性が生じ、強度が発現する<sup>13)</sup>。フィラーの添加には粘度コントロールが重要であるが、この点、常温で一定の粘度を維持できるアスファルト乳剤は実用的なバインダーであると思われる。

また乳化に必要な乳化剤の界面活性作用は、ナノカーボンなどフィラーの分散を促す効果を与える。ナノカーボンの分散に界面活性剤を用いた研究は化学分野で多数の報告があるが<sup>14)</sup>、アスファルト乳剤は上述の粘性コントロールに加え界面活性剤としての機能を兼ね備えた類い希な有機質材料であり、価格も比較的安価であることから、舗装分野に限らずナノカーボンの添加に関する幅広い分野で注目に値する材料と考えられる。

##### b) フィラー

フィラーには、化学的気相成長法（以下、「CVD法」とする）により生成されたナノカーボン、および比較対象として工業用カーボンブラック（1次粒子の算術平均粒径：28nm）を選定した。

ナノカーボンの代表的な合成方法は3種類あり、アーク放電法、レーザー蒸発法、およびCVD法である。このうちCVD法は高効率で多層ナノカーボンを生成することができる一方、触媒となる物質が残存するなど純度は低いため、電子デバイスなどハイテク用途には不向きである。しかしながら、カーボンナノチューブの基本特性である機械的強度・電磁波吸収性能・導電性能等は同様に有しており、この性能を必要とする技術分野への応用が進められている<sup>3),5)</sup>。

CVD法によるナノカーボン（以下、「CVDナノカーボン」とする）は以下の原理に基づいて製造される<sup>3),5)</sup>。

はじめに炭化水素ガスを分解する触媒作用を有する触媒金属（Fe, Niなど）を反応管内に設置し、続いて反応管内を炭化水素ガスが触媒金属により分解される温度（750℃）に加熱する。この状態で反応管内に炭化水素ガスを供給すると、触媒を基点に炭化水素ガスの濃度勾配に従ったナノカーボンが形成される。ナノカーボンは触媒の周りにグラフェンシートと呼ばれる炭素の六員環ネットワークが構成されることによって多層の同軸管状に成長するが、五員環や七員環の部分が存在すると単なる円筒ではない構造（例えば、屈折、屈曲など）を取ることがある。

#### (2) 添加・攪拌方法

CVDナノカーボン（または比較のためのカーボンブラック）は、各種アスファルト乳剤をサンプルケースに40gずつ採取し、これらに対し1.0wt%に相当する0.40gを直接添加した。なお添加量については、0.50, 1.5, 2.0wt%についても実験で確認したが、0.50wt%では物性面で不足であり、1.5, 2.0wt%ではコスト負担の増加に対し物性面での改良率が少なかったため、今回は1.0wt%について記載した。攪拌は、マグネティックスターラー及び手動攪拌によって混合する方法を用いた。

表-2 実験に用いた乳剤の特徴

乳剤の種類			用途	B型粘度 (25℃) (mPa・s)	pH	蒸発残留分 (wt%)
カチオン系乳剤	浸透用	改質アスファルト乳剤	表面処理用	50.2	1.93	67.06
	混合用	MK-2 (JIS K 2208)	タックコート用	19.9	2.40	50.49
	混合用	MN-1 (JIS K 2208)	密粒度骨材混合用	178.9	4.66	57.70
ノニオン系乳剤	混合用	MN-1 (JIS K 2208)	セメント・アスファルト乳剤 安定処理混合用	35.5	6.90	56.60
アニオン系乳剤	-		(本実験用に調合したもの)	525	12.89	65.05

注記：各乳剤は、品質保証期間内（製造後2ヶ月以内）のものをよく攪拌した上で用いている<sup>13)</sup>。

4. 添加実験の結果及び考察

(1) CVD法製造ナノカーボンの添加結果

CVDナノカーボン(またはカーボンブラック)をアスファルト乳剤へ添加した結果を表-3に記す。各乳剤への添加結果は以下の通りである。

a) ノニオン系乳剤

ノニオン系乳剤は、CVDナノカーボン及びカーボンブラックいずれとも親和性が良好であり、添加後少々の攪拌で、見かけ上、よく分散する。

b) アニオン系乳剤

アニオン系乳剤は、特有の粘性を有するため、ノニオン系と比べると攪拌に時間を要するが、CVDナノカーボン及びカーボンブラックとの親和性は良好である。

c) カチオン系乳剤

カチオン系乳剤はタイプにより様相が異なる結果が得られた。タックコート用の改質アスファルト乳剤、及びJIS K 2208規格のMK-2は、カーボンブラックに対しては親和性が見られたが、CVDナノカーボンについては、初期段階では乳剤表面上で反発力を示し、そのまま放置した場合は浸漬することなくカチオン系乳剤表面上に滞留する。これは浸漬ぬれが悪いことを意味する<sup>15)</sup>。ノニオン、アニオン系乳剤の場合は、添加後、徐々に浸漬する点と比較すると、これはカチオン系乳剤特有の現象とみられる。その後、攪拌を行うと、CVDナノカーボンは徐々に浸漬するが、残存触媒が乳剤の親水基に生じるカウンターアニオンと反応するため、アスファルト粒子と結合しやすい環境が生じ、凝集塊が発生する(図-1)。このことは分散性を阻害しCVDナノカーボンの機能を発現できないことに加え、アスファルト乳剤本来の機能をも妨げることになり、実用上好ましくない。また、表面処理用の改質アスファルト乳剤は最もpHが小さく、乳剤の特性上、通常の乳剤よりも分解が速いため、フィラー添加後ただちに分解反応が見られた。CVDナノカーボンを一度に添加した場合、他の乳剤よりも凝集塊が生じやすいことがわかった。

(2) カチオン系乳剤へ添加するためのナノカーボン処理

本節では、CVDナノカーボンをカチオン系アスファルト乳剤へ添加するために必要な処理について考察する。

a) ナノカーボンに残存する触媒の影響

CVDナノカーボンについて、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(XRF EDX)で分析したところ、ナノカーボンの先端に触媒(Fe)が4.260%残存することが判明した。この残存触媒は薄い酸化鉄層で被覆された金属鉄と考えられる。

図-2(a)(b)はCVDナノカーボンを走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影したものである。倍率5000倍のものを

表-3 アスファルト乳剤へのフィラー添加状況

乳剤の種類		フィラー	
		CVD 法 ナノカーボン (1.0wt%)	カーボンブラック (1.0wt%)
カチオン系乳剤	改質アスファルト乳剤(表面処理用)	×	△
	改質アスファルト乳剤(タックコート用)	×	○
	MK-2 (JIS K 2208)	×	○
ノニオン系乳剤	MN-1 (JIS K 2208)	◎	◎
アニオン系乳剤		○	○

【凡例】◎：速やかに分散し親和性が良好，○：親和性が良好，△：親和性がある，×：凝集塊が発生する。



図-1 カチオン系乳剤への添加時に生じた凝集塊

図-2(a), 同20000倍のものを図-2(b)に示す。ナノカーボンファイバーや触媒が残存する箇所では、その表面から二次電子が放出されており、当該箇所はSEM画像では白く発光している。図-2(a)(b)では、ナノカーボンファイバー(直径:100nm程度)が繊維状に屈曲し絡まりながら成長している様子を観察することができる。また、屈曲の基点となっている白く発光する節が点在しているが、これは残存触媒と考えられる(例えば、図-2(b)の矢印箇所)。ナノカーボンが屈曲し絡まり合うことは、SEM画像における黒色部分(空隙)を生ずる原因となり、結果、CVDナノカーボンのかさ密度は小さくなる。以上のことから、ナノカーボン触媒残存量を低減させることが重要と考えられる。

b) 残留触媒の酸への溶解処理

CVDナノカーボンの残留触媒を酸溶液と接触させる

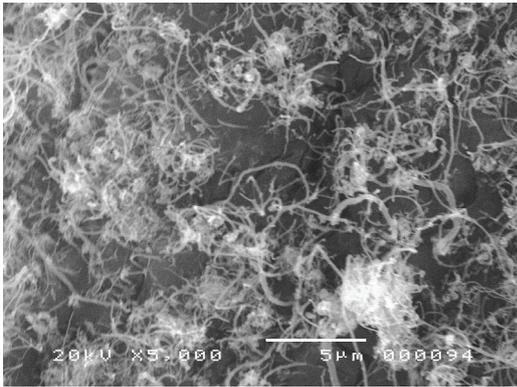


図-2(a) CVD法製造ナノカーボンのSEM画像 (5000倍)

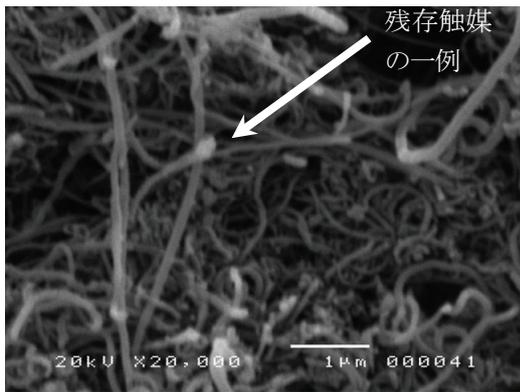


図-2(b) CVD法製造ナノカーボンのSEM画像 (20000倍)

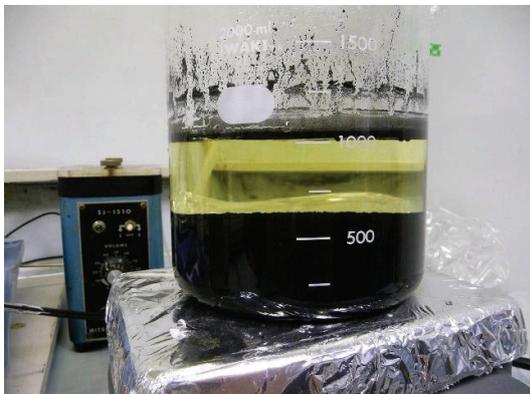


図-3 ナノカーボンと希塩酸の反応結果

と、金属鉄が酸化され鉄イオン（最初は二価、次第に三価）になる。これをアスピレータ装置で吸引ろ過すると、かさ密度が高まると考えられる。また、酸への溶解によりCVDナノカーボンの純度改善が期待され、このことはアスファルト乳剤との親和性改善に結びつくと考えられる。

ここで塩酸（HCl）を例に、酸溶液への溶解処理手順を整理すると以下ようになる。

- ・ドラフトチャンバー内で塩酸を希釈し1mol/Lの希塩酸とし、これにCVDナノカーボンを加える。

- ・マグネットスターラーで24時間攪拌する。この段階で、上澄み液とナノカーボンが2層に分離する。上澄み液は薄い黄緑色を示し、これは $\text{FeCl}_3$ （塩化鉄（III））と推察される（図-3）。
- ・吸引ろ過後、ろ紙上に残ったナノカーボンを純水に加え、10分程度スターラーで攪拌する。この吸引ろ過工程を3回繰り返す。
- ・吸引ろ過処理を行ったナノカーボンを陶磁器に移し、空気穴のあるふたを用いて $120^\circ\text{C}$ に設定したドライオーブンにて24時間の乾燥処理を行う。
- ・ケーキ状に固化したナノカーボンを解くためのミル処理を行う。

### c) 溶解処理とナノカーボンの性状

酸への溶解処理後、ナノカーボンから2サンプルを抽出し、前述のXRF EDXを用いて質量濃度を測定した結果、残留触媒はそれぞれ2.042, 1.680%となり、全ての除去には至っていないが、処理前に比べ半分程度になっていることを確認した。溶解処理前後のナノカーボンの性状をSEM画像で比較する。倍率20000倍のものを図-4、同5000倍のものを図-5に示す。

ここで、図-4および図-5におけるA) は前節に記した触媒が残存するCVDナノカーボンである。同B) は、A) を機械的にミル処理したものである。A) , B) には触媒の残存が確認できる。同C) はA) をベースに希塩酸（HCl）に溶解し吸引ろ過処理したナノカーボンであり、同D) は同様に希硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）で処理したものである。

比較対象として、同E) は繊維質の少ないナノカーボン、同F) は工業用カーボンブラックを示す。A) ~D) とE) およびF) は、同じ炭素材料でありながら明らかに形状が異なることがわかる。A) ~D) はナノカーボンの特徴であるファイバー状で高アスペクト比を示すのに対し、E) , F) は小サイズで球のような形状を有する。

図-4 A) では黒色の箇所が目立つが、この部分は空隙であり、ナノカーボンのかさ密度が小さいことの根拠を与える。機械的にミル処理したB) は画像内の密度も明らかに高まっているが、触媒はそのまま残存しているため、ファイバー間の絡まりは不変である。撮影範囲を広げた図-5からも同様の考察ができる。

ここで、バインダーとなるアスファルト乳剤中のアスファルト粒子の直径は $1\sim 3\mu\text{m}$ とされているが、A) やB) のようにファイバー間に絡まりが生ずる場合、図-1にみられる攪拌後の凝集を生ずる一因とも考えられる。一方、酸と反応させ吸引ろ過処理を行ったC) およびD) は、画像内の密度が高まっており、繊維間の絡まりも少ない様子が窺える。このことは、バインダー内にナノカーボンを分散させる上で好条件となる。

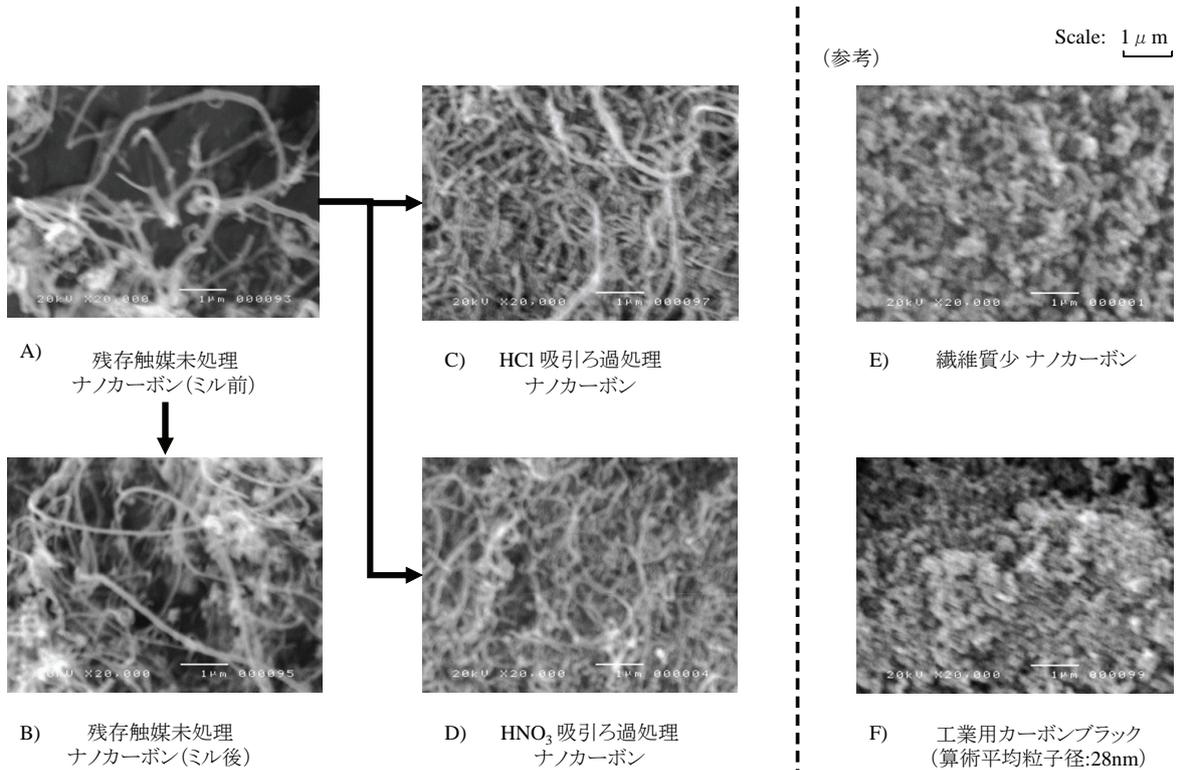


図-4 酸への溶解処理前後のナノカーボン・SEM画像比較 (2000倍)

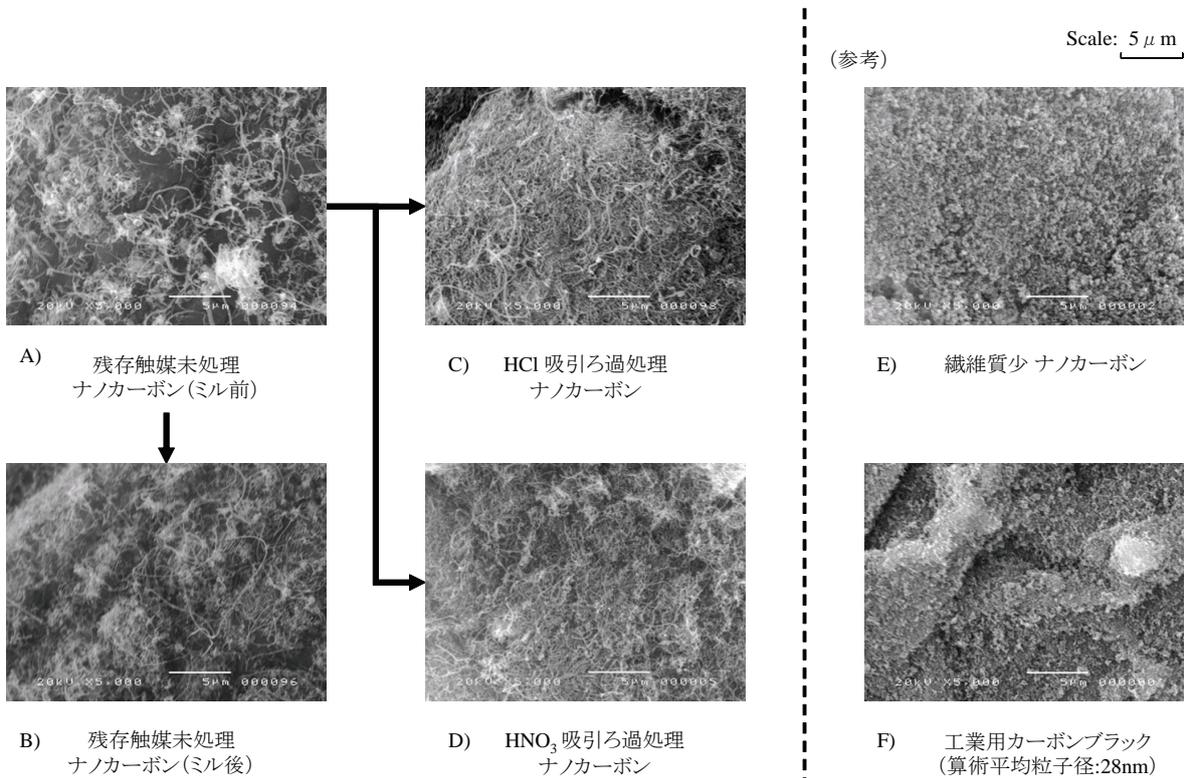


図-5 酸への溶解処理前後のナノカーボン・SEM画像比較 (5000倍)

図-4および図-5の各状態におけるかさ密度を実験的に求めた結果を表-4に示す。サンプルAを基準に評価すると、機械的なミル処理によってかさ密度は高まるが、酸による溶解処理と吸引濾過を施したサンプルは、精製さ

れたカーボンブラックには及ばないものの、かさ密度は高まる。図-6は、かさ密度算出に用いたサンプルを1gずつ容器に取り分け、かさ密度を可視化したものである。

表-4 ナノカーボンの各種処理とかさ密度の関係

No.	サンプル名	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	サンプル Aとの比
A	残存触媒未処理 ナノカーボン	0.0289	1.00
B	残存触媒未処理 ナノカーボン (ミル後)	0.1048	3.63
C	HCl吸引ろ過処理 ナノカーボン	0.1503	5.20
D	HNO <sub>3</sub> 吸引ろ過処理 ナノカーボン	0.1517	5.25
E	繊維質の少ない ナノカーボン	0.1030	3.57
F	カーボンブラック (工業用, 1次粒子の算術平均粒径: 28nm)	0.3380	11.7

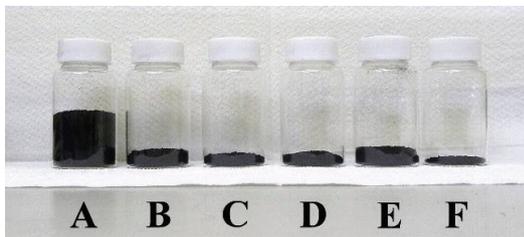


図-6 ナノカーボンの各種処理とかさ密度の関係  
注) 図中A~Fは, 表-4の各サンプルに対応する.

**(3) 残留触媒処理を施したナノカーボンのカチオン系乳剤への添加**

ナノカーボンの溶解処理がカチオン系乳剤への添加に及ぼす影響を明らかにするため, HCl またはHNO<sub>3</sub>によって吸引ろ過処理を施したナノカーボンの添加実験を行った. 実験結果については, 4章1節に記した結果を包括する形で表-5に整理した. なお, HCl とHNO<sub>3</sub>は結果に大きな差が見られなかったため, 今回表-5では同一の扱いとした. また今回の実験では, 1.0wt%を一括添加する条件に加え, 分割添加する条件を加えた.

**a) タックコート用及び混合用 (MK-2)**

分割添加の条件では, CVDナノカーボンは未処理の場合でも見かけ上の分散が得られることがわかった.

酸による残留触媒の溶解処理を行ったサンプルの場合は, 一括添加の場合も見かけ上は分散する. これを分割添加した場合は, カーボンブラックとほぼ同程度の良好な親和性が得られた.

**b) 表面処理用**

最もpHが小さい表面処理用の改質アスファルト乳剤については, CVDナノカーボンを少量に分けて添加した場合, 0.3wt%近傍で等電点に達し, 添加量がこれ以上

に達すると凝集塊を生じることがわかった.

酸による残留触媒の溶解処理を行ったサンプルについても, 一括添加した場合は凝集塊を生じた. 分割添加した場合は, 見かけ上の分散性が得られた.

以上の知見から, CVDナノカーボンの残留触媒の影響を軽減することは, カチオン系乳剤とナノカーボンの親和性を高める上で有効な処理と考えられる.

**(4) 複合材料に発現する新機能の例**

本節では, アスファルト-ナノカーボン複合材料に発現する新機能の例を記す. 以下の実験に用いたサンプルは, 添加・混合後, 70°Cに設定したドライオープン内に投入し, 質量が変化しなくなるまで水分を蒸発させたものを用いた. なお, 筆者らは既往の研究でストレートアスファルトをバインダーとした場合の針入度試験・マイクロ波照射試験を実施しているが, 今回得られた知見と同等の結果が得られている. 詳細については, 文献3に記した<sup>3)</sup>.

**a) 針入度**

図-7は, JIS K 2208に基づき実施した針入度試験結果である. ここで, ナノカーボンは直径約100nm, 高アスペクト比を有するファイバー状の材料であるが, それらがアスファルト中にほぼ均一にランダムな分布であることから, アスファルト材料の硬度評価の標準的試験法である針入度試験を実施した. 試験結果を分析すると, いずれの場合も添加量が同量であればナノカーボンを添加した場合の方がカーボンブラックに対し硬化する結果を示した. 換言すれば, ナノカーボンはより少ない添加量でカーボンブラック添加時と同等の針入度をアスファルトに付与できることを示している. 添加量が少ないことは, アスファルト本来の性能を発揮させる観点からも望ましいと考えられる.

**b) マイクロ波の吸収能**

前述のように, ナノカーボンはマイクロ波など電磁波の吸収能が高いことが知られている. ここでは, ナノカーボン添加材料が新しい性能を発現することを検証する目的で, 高周波出力500Wの家庭用電子レンジを用いて, 各サンプルにマイクロ波を10秒間照射し, 表面温度の変化を放射温度計によって測定した. マイクロ波は吸収されることによって熱エネルギーに変換されるため, 表面温度が上昇すればマイクロ波が吸収されていることを意味する. 実験結果を図-8に示す. ここで, サンプルにより照射後の表面温度変化量が大きく異なることから, 縦軸は対数で表示した.

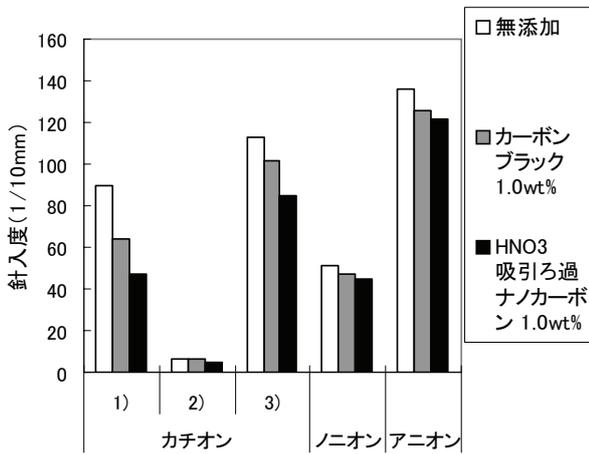
アニオン系乳剤を除き, ナノカーボン添加サンプルは他と比べると温度変化が大きく, マイクロ波吸収性が発現していると考えられる. なお, アニオン系乳剤は無添加の値が突出しているが, このサンプルは照射開始5秒

表-5 溶解処理がナノカーボンの添加に及ぼす影響 (表-3の知見を統合した)

乳剤の種類		pH	未処理ナノカーボン B)		HCl or HNO <sub>3</sub> 吸引ろ過処理ナノカーボン C), D)		カーボンブラック F)
			一括添加	分割添加	一括添加	分割添加	一括添加
カチオン系乳剤	改質アスファルト乳剤 (表面処理用)	1.93	×	× (0.3wt% で凝集塊が発生)	×	△	△
	改質アスファルト乳剤 (タックコート用)	2.40	×	△	△	○	○
	MK-2 (JIS K 2208)	4.66	×	△	△	○	○
ノニオン系乳剤	MN-1 (JIS K 2208)	6.90	◎	-	◎	-	◎
アニオン系乳剤		12.89	○	-	○	-	○

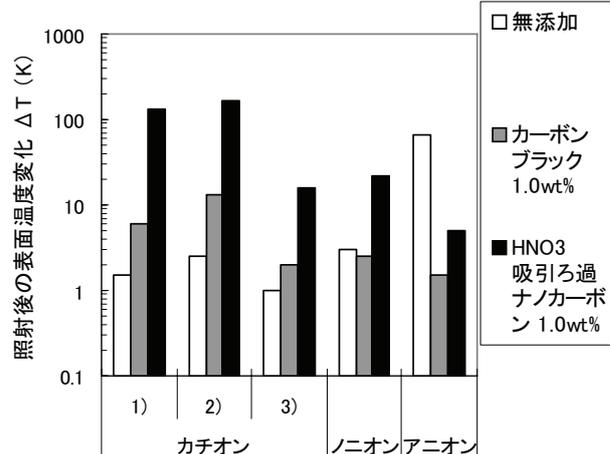
【凡例】◎：速やかに分散し親和性が良好，○：親和性が良好，△：親和性がある，×：凝集塊が発生する。

注記：各フィラーに付した記号は表-4の各サンプルに対応している。添加量は、特に記載のない場合1.0wt%である。



注) カチオン乳剤の1) は改質アスファルト乳剤 (表面処理用), 2) は改質アスファルト乳剤 (タックコート用), 3) はMK-2 (JIS K 2208) を示す。

図-7 針入度試験結果 (各サンプルの値は平均値)



カチオン乳剤の1) は改質アスファルト乳剤 (表面処理用), 2) は改質アスファルト乳剤 (タックコート用), 3) はMK-2 (JIS K 2208) を示す。

図-8 マイクロ波照射後の表面温度変化

後に破裂音とともにアスファルトが庫内飛散している。同条件のサンプルを2個作成し再現性を調査したが、同様の結果が得られた。アニオン系乳剤は分解が遅く、付着性に劣ることが知られているが<sup>15)</sup>、実験結果にもこの特性が現れていると考えられる。すなわち、前述のドライオープンによる乾燥工程において水分が蒸発せず内部に残留し、これがマイクロ波に反応した可能性が考えられる。この影響を除けば、ナノカーボン添加サンプルにはマイクロ波吸収能があることが認められた。

### 5. 結論

本研究はアスファルト乳剤をバインダーにナノカーボンをフィラーとする複合材料の開発を行ったものであるが、これは国内外を通じ初めてのケースになると思われる。本研究の知見を要約すると以下のようになる。

- ・ ナノカーボンの機能を発現させるためにはバインダーに均一分散させる必要がある。アスファルト乳剤は粘性コントロールが容易であることに加え、界面活性剤としての機能を兼ね備えた類い希な有機質材料であり、バインダーとして有用である。
- ・ CVDナノカーボンは、ノニオン系及びアニオン系ア

スファルト乳剤についてはそのまま添加が可能であるが、カチオン系スファルト乳剤に対しては浸漬ぬれが悪く、攪拌に伴い凝集塊も発生することを実験で確認した。この原因はCVDナノカーボンの残留触媒にあると考えられる。

- CVDナノカーボンをカチオン系乳剤へ添加する場合は、残存触媒量を低減する必要がある。具体的には、酸による溶解および吸引ろ過処理が望ましい。この処理を行うとナノカーボンのかさ密度が高まり、添加性が改善される。
- アスファルトナノカーボン複合材料に発現する新機能の例として、針入度及びマイクロ波吸収能の実験結果を示した。いずれも添加量を同量に調整したカーボンブラックに対し良好な結果が認められた。換言すれば、少ない添加量で既存材料と同等の性能が期待できる。このことは、アスファルト本来の性能を発揮させる観点からも望ましいと考えられる。

現在わが国では、高度成長期に建設された施設の老朽化が懸念されている。全国的に公共事業の予算は削減傾向が続いているが、更新時に付加価値あるいはライフサイクルの延伸を期待し新素材や新工法が採用されるケースがあり、建設材料分野は今後発展が期待される分野の一つでもある<sup>16)</sup>。わが国のアスファルト乳剤の製造量は196千トン(2009年度)であり、1970年度の710千トンピークに減少傾向にあるが、世界全体で見ると中国、ブラジル、ロシア等の需要が加わり、結果、アジアを中心に年々増加傾向にある<sup>17)</sup>。また以前から製造量の多い北米や欧州各国も概ね横ばいの傾向にある。これらの国では環境をキーワードに乳剤工法への関心が高く、予防的維持の観点からもサーフェスドレッシングやマイクロサーフェッシングなどの活用事例が多い<sup>18)</sup>。また、アスファルト乳剤の優れた接着性やコーティング特性にナノカーボンの機能を有する複合材料を開発できれば舗装以外の用途への応用も期待できる。

また、4章(4)節に記した実験結果を利用すると、例えばこの複合材料で構成されている舗装の場合、通常時は針入度の低さ、すなわち剛性の高い状態が期待できるとともに、修繕が必要な場合は、局部的にマイクロ波を照射することで、必要な箇所のみを瞬時に高温状態へコントロールし粘度を下げる事が可能であるため、施工性の向上や作業安全性、加熱に要するエネルギー削減等に寄与することができる。これは「壊れにくく、壊しやすい」新材料・新工法を創出するための知見となり得る。

**謝辞:** 本研究は、ニチレキ株式会社よりアスファルト乳剤サンプルの提供を受け実施しました。また実験を進めるにあたり、東洋炭素株式会社の岩橋知之氏(実験当時:北見工業大学大学院生)の協力を得ました。ここに

記し謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 例えば, Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F. and Rinzler, A. G.: Transparent, conductive carbon nanotubes films, *Science*, Vol.305, pp.1273-1276, 2004.
- 2) 白川龍生, 多田旭男, 岡崎文保, 井上真澄, 岡田包儀, 猪狩平三郎: ナノカーボンの添加がセメントモルタルの曲げ/圧縮強度に及ぼす影響, 土木学会北海道支部論文報告集, Vol.67(CD-ROM), No.E-7, pp.1-4, 2011.
- 3) 白川龍生, 多田旭男, 岡崎文保, 岩橋知之, 小島直人: 水素製造時に副次的に得られる高機能ナノカーボンを用いた建設材料の開発, 地球環境工学論文集, Vol.18, pp.81-88, 2010.
- 4) 例えば, Gridley, P. F. and Vallerga, B. A.: Carbon black reinforcement of asphalts in paving mixtures, *ASTM Special Technical Publications*, No.724, pp.110-128, 1980.
- 5) 多田旭男, 岡崎文保: 応用を視野に入れたメタン直接改質技術, 触媒, Vol.50, No.2, pp.193-194, 2008.
- 6) 例えば, Yamaguchi, K., Sasaki, I., Nishizaki, I., Meiarashi, S. and Moriyoshi, A.: Effects of film thickness, wavelength, and carbon black on photodegradation of asphalt, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol.48, No.3, pp.150-155, 2005.
- 7) Iijima, S.: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol.354, pp.56-58, 1991.
- 8) カーボンブラック協会編: カーボンブラック便覧第3版, カーボンブラック協会, 1995.
- 9) 斎藤弥八: カーボンナノチューブの材料科学入門, pp.37-44, コロナ社, 2005.
- 10) 例えば, Claes, M., Dupin, G. and Luizi, F.: Latest developments in carbon nanotubes based nanocomposites, *Rubber World*, Vol.239, No.5, pp.28-34, 2009.
- 11) 石井威望: カーボンナノチューブの機械的応用, テクノカレント, No.364, pp.1-16, 2004.
- 12) 例えば, Darsono, N., Yonathan, P., Yoon, D.-H., Kim, J. and Kim, Y.: Dispersion and field emission properties of multi-walled carbon nanotubes by high-energy milling, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.110, No.2-3, pp.363-369, 2008.
- 13) 例えば, 日本アスファルト乳剤協会技術委員会: アスファルト乳剤の基礎と応用技術, 日本アスファルト乳剤協会, pp.1-8, 2006.
- 14) 例えば, Rausch, J., Zhuang, R. and Maeder, E.: Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.41, No.9, pp.1038-1046, 2010.
- 15) 北原文雄: 界面・コロイド化学の基礎, pp.81-89, 講談社サイエンティフィック, 1994.
- 16) 例えば, 阿部允: 実践 土木のアセットマネジメント, pp.14-45, 日経 BP 社, 2006.
- 17) 吉武美智男: アスファルト乳剤の現状・課題と今後の展望, 舗装, Vol.45, No.5, pp.20-25, 2010.
- 18) 菅野幸浩: アスファルト乳剤の応用技術, あすふあるとにゅうざい, No.179, pp.3-6, 2010.

(2011.3.7 受付)

## DEVELOPMENT OF NEW FUNCTIONAL ASPHALT-NANOCARBONS COMPOSITES

Tatsuo SHIRAKAWA, Akio TADA and Noriyasu OKAZAKI

Nanocarbon materials such as carbon nanotubes are well known for their superior performances in thermal, mechanical, electrical and optical properties. The purpose of this study is to prepare new asphalt composites improved by adding nanocarbons and to find new features that reflect the characteristics of nanocarbons in the asphalt composites. Such composites were prepared using several types of asphalt emulsions as a source of asphalt. Both nonionic and anionic emulsions maintained dispersed state well, when combined with nanocarbons. Cationic emulsion, however, failed to keep dispersed state. After several systematic experiments, it was found that cationic emulsion also succeeded in maintaining well-dispersed state, when combined with acid solution-pretreated nanocarbons. Asphalt-nanocarbons composites showed higher performances in both penetration and microwave-absorption tests than asphalt composites including carbon black powder instead of nanocarbons, when the mass percentage of both carbon materials was the same.