ブローイングによるアスファルトの化学成分の変化*

中 島 豊 比 古**

Chemical Constituent Changes during Asphalt Blowing*

by Toyohiko Nakajima**

Summary : Chemical constituent changes during the asphalt blowing reaction were investigated with the composition analysis, IR and NMR spectra and elemental analysis of blown asphalts obtained in the first report. The following results were obtained :

(1) By air blowing, only asphaltenes increase and the other constituents decrease. Blown asphalts obtained from light stocks contained more asphaltenes, less resins and aromatics than those obtained from heavy ones, both having the same penetration, and therefore a colloidal structure developed into a gel type to a greater extent in compare with the former.

(2) The most part of oxygen reacted during blowing is consumed for hydrogenation reactions and the other part remains in asphalt as combined oxygen considerably producing ketones which will contribute to subsequent condensation reactions, in addition to carboxylic acids or phenols.

(3) By nitrogen blowing asphaltenes and resins increase, while other two components decrease. This composition change results from either the distillation of light fractions, or the variation of aromatics or saturates to resins. But the latter change has little influence on the general properties and the susceptibility of blown asphalts.

1 結 言

アスファルトの実用性能は粘弾性挙動によって決定的に影響されるが、この特徴的な物性はアスファルトのコロイド構造に基づき、それはまたアスファルトの化学成分と密接な関係にある。アスファルトの化学成分、コロイド構造、物性あるいは実用性との関連については飯島¹⁾による一連の報告などがあるが、アスファルトの成分や構造に大きな変化をもたらすと思われるブローイング反応に関してはこのような系統的研究が非常に少ない。

第1報²⁾においてブローイングによるアスファルトの硬化が主として酸素との反応によることが明らかとなったので、本報ではブローイングによるアスファルトの化学成分の変化について、酸素の作用と関連づけて検討しコロイド構造の変化についても若干考察した。

2 実 験

2.1 試 料

ここで用いた試料は、第1報においてベネズエラ原油からの重質および軽質原料を空気または窒素吹込みして得られたブローンアスファルトで、それらの性状は第1報の Table 2 および Fig. 3, 4 に示すとおりである。

2.2 アスファルトの成分分析

* 昭和 48 年 1 月 12 日受理

この報文を「アスファルトブローイング反応に関する研究(第2報)」とする。

** 日本大学生産工学部(274 船橋市習志野台 7-24-1)

College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-dai, Funabashi, Chiba 274)

アスファルトの成分分析にはアスファルテン、レジンのほかにオイル分を芳香族成分と飽和成分とに分離できる飯島の方法¹⁾²⁾を若干修正して用いた。すなわち、試料約 1.5 g を 100 ml 遠心管に精ひょうし遠心管下部をあたためて一様に附着させる。*n*-ヘプタン 50 ml を加えアスファルト中の可溶分を溶解させる。十分かくはんし一夜放置後再び十分かくはんして 3,000 rpm で 10 分間遠心分離にかけける。傾斜法によってヘプタン可溶分(マルテン分)を別の容器に移して、不溶分に *n*-ヘプタン約 30 ml を加え十分かくはん後遠心分離にかけ洗浄する。不溶分をアスファルテンとして分別し、溶液は最初のマルテン分に合わせ全体を約 10 ml くらいまで濃縮する。このマルテン分をあらかじめ *n*-ヘプタンで湿潤したアルミナ(Woelm W-200, 中性, 活性度 I)を 40 g 充填した内径 20 mm, 長さ 300 mm のクロマトカラムに注入流下させ飽和成分、芳香族成分をそれぞれ *n*-ヘプタンおよびベンゼン各 200 ml で溶出させ脱溶剤して各成分を分離定量し、残分をレジンとする。ただし、ここではレジン分も試料として必要であるため、メタノール 200 ml を用いて回収されたものを試料として用いた。レジンの回収率は試料によって多少のちがいがあがるが残分から求めたレジンの量の 70% 前後であった。

2.3 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルの測定は厚さ 0.095 mm の KBr 液体用セルに注入した 5 vol% 四塩化炭素試料溶液について波数範囲 4,000~400 cm⁻¹ で行なった。測定に供した試料は未分離ブローンアスファルトおよびそれらの分離成分である。なお、測定装置としては日本分光工業(株)製回折格子赤外線分光光度計 IR-G 型を使用した。

2.4 元素分析および核磁気共鳴スペクトル

島津製作所製万能微量有機分析装置 UM-3B 型を用いてアスファルト中の炭素素および酸素素を分析した。また、ブローイング原料およびブローイングが高度に進んでいると思われるブローンアスファルトについて NMR スペクトルを測定し、芳香族性の変化などを調べた。装置としては日本電子(株)製高分解能核磁気共鳴装置 JNM-C-60 HL を用い、内部標準にテトラメチルシラン、溶媒に四塩化炭素を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 ブローイングによる化学組成成分の量的変化

ブローイングの進行とともにアスファルトの化学組成成分がどのように変化するかを示したのが Fig. 1 および Fig. 2 である。これらの図から従来報告されている³⁾ ように、ブローイングによってアスファルテンだけが増加し他の成分は減少することが本実験でも確認された。また、レジンを除く他の3成分の増減曲線は原料によらずほぼ同型であるがレジンの場合のみ原料によって減少傾向が異なり、軽質原料ではある程度ブローイングが進むとレジンからアスファルテンへの移行が緩慢になることが認められた。しかし、この原因については不明である。

同一反応温度、反応酸素量における各成分%を比較すると、芳香族成分は原料によらず同量であるが、軽質原料から得られたブローンアスファルトのほうがアスファルテンおよびレジンは少なく、飽和成分は多い。ところが、同一針入度で比較すると軽質原料からのブローンアスファルトのほうがアスファルテン、飽和成分が多くレジンおよび芳香族成分は少なくなっている。したがって、第1報において明らかなように針入度が同じでも軽質原料からのブローンアスファルトは重質原料からのものより多量の酸素と反応しているため酸化、脱水素重縮合が高

度に進み、酸素との反応を受けやすい芳香族成分やレジンが少なく、高分子物質であるアスファルテンが多くなっている。

アスファルト中ではアスファルテンが互いに二次的に結合してミセルを形成し、そのミセルがレジンを吸着して低分子量のオイル分中に分散していると考えられている⁴⁾。同一針入度でも軽質原料からのブローンアスファルトのほうがアスファルテ

Fig. 1 Relation between Composition and Penetration Changes during Air Blowing

(The symbol is the same as in Fig. 1)
Fig. 2 Relation between Composition Change and Oxygen Consumption during Air Blowing

(The symbol is the same as in Fig. 1)
Fig. 3 Change in Composition during Nitrogen Blowing

ンが多く、ミセルに吸着するレジンは少なくかつミセル間相としてのオイル分の芳香族性が低いいため、ミセルがよく解こうされずに互いに三次元的な凝集構造をとるようになり、網目類似の構造が発達しよりゲル型に近づいているものと考えられる。

Fig. 3 は窒素吹込みの場合の組成変化を示したものであるが、アスファルテンおよび芳香族成分の量的変化が非常に少ないこと、レジンが空気吹込みの場合とは逆に増加していることが特徴的である。窒素吹込みによる硬化の主たる原因は軽質分の揮発であると考えられるので重質成分であるレジンは相対的に増加するのは予想されることであるが、アスファルテンの増加量に比較してレジンの増加がかなり大きいことは窒素吹込み過程においてなんらかの化学変化が起こっていることを示唆している。

ここで、窒素吹込みによる硬化現象を軽質分の揮発のみに起因すると想定した場合、第1報 Fig. 8 の減量測定値と出発物質の組成率をもとにして窒素吹込みにより得られるブローンアスファルトの化学組成を算出することができ、その計算値は Fig. 3 の実測値と一致するはずである。Table 1 はこの方法により求めた値を実測値と比較している。なお、留出により減量する成分としては留出油の IR スペクトルにおいてメチレンやメチル基など飽和炭化水素鎖に関する吸収がほとんどであり、アスファルテンやレジンに特徴的な 1,600 および 1,700 cm^{-1} 付近の吸収が非常に小さいことから、いちおう芳香族成分および飽和成分であると仮定して計算した。この表から、アスファルテンについては約 0.1% 以内で計算値と実測値が一致しており、窒素吹込みによって変化を受けていないことが認められた。しかし、レジンは実測値が計算値より約 2~4% 多く、またそれに相当する量だけ芳香族成分と飽和成分の和は実測値のほうが少なくなっている。ここで、レジンもその一部が留出し減量に関与するならば、実測値と計算値の偏りはさらに大きくなるであろう。したがって窒素吹込みの場合でも軽質分の留出だけでなく芳香族成分あるいは飽和成分の一部がレジンに変化するような反応が起こっていることが明らかである。

この結論は窒素吹込みによる一般性状の変化は見かけ上留出油量にのみ依存するとした第1報の結論と矛盾するようであるが、レジンおよび芳香族成分はアスファルトの一般性状や感温性に対してほとんど類似の効果をもたらす¹¹⁾のでレジンが増加して芳香族成分が減少しても、それらの影響が相殺されて針入度や軟化点に現われなかったものと考えられる。しかし、レジンは芳香族成分からの移行あるいはアスファルテンへの移行と二重の変化を受けるので、この成分の変化はブローイング反応に

おいて最も微妙である。

3.2 ブローイングによる化学成分の構造的変化

3.2.1 赤外線吸収スペクトル

ブローンアスファルトおよびそれらの分離成分の赤外線吸収スペクトルは原料による差がほとんど認められなかったので重質原料に関する場合のみを Fig. 4, 5 に示した。アスファルトの吸収スペクトルは主として飽和炭化水素に起因する 2,930 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}$), 2,850 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}$), 1,460 cm^{-1} (δCH_2 , $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1,380 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$) の吸収、芳香族二重結合による 1,600 cm^{-1} 付近 ($\nu\text{C}=\text{C}$) の吸収、カルボニル基による 1,700 cm^{-1} 付近 ($\nu\text{C}=\text{O}$) の吸収および S=O または C-O によると思われる 1,035 cm^{-1} の吸収などから構成されていることが一般に認められている⁵⁾。ここで得られたスペクトルも同様であったが、ブローイングの進行に伴う吸収スペクトルの変化として 1,600 cm^{-1} 付近および 1,700 cm^{-1} 付近の吸収強度が若干増大することが観察された (Fig. 4 のスペクトル 2, 3)。この変化は Fig. 5 のスペクトル 2, 5 に見られるようにアスファルテンやレジンの吸収スペクトルに顕著にあらわれてお

1. 0 hr, 2. 190°C, 10 hr, Air, 3. 270°C, 3 hr, Air, 4. 190°C, 8 hr, N₂, 5. 270°C, 3 hr, N₂

Fig. 4 Infrared Spectra of Venezuelan Heavy Asphalts after Air or Nitrogen Blowing

Table 1 Comparison between Calculated and Measured Values of Compositions of Nitrogen Blown Asphalts

Compositions		Original Sample	190°C, 8 hr			230°C, 6 hr			270°C, 3 hr		
			Calculated Value, A%	Measured Value, B%	A-B	Calculated Value, A%	Measured Value, B%	A-B	Calculated Value, A%	Measured Value, B%	A-B
Venezuelan Heavy	Asphaltenes	16.96	16.99	16.97	-0.02	17.18	17.24	0.06	17.56	17.57	0.01
	Resins	30.36	30.42	34.82	4.40	30.75	34.31	3.56	31.43	34.93	3.50
	Aromatics } Saturates }	52.68	52.59	48.21	-4.38	52.07	48.45	-3.62	51.01	47.50	-3.51
Venezuelan Light	Asphaltenes	14.95	15.06	15.08	0.02	15.31	15.24	-0.07	15.62	15.50	-0.12
	Resins	29.77	29.99	32.39	2.40	30.48	32.46	1.98	31.11	33.06	1.95
	Aromatics } Saturates }	55.28	54.95	52.53	-2.42	54.21	52.30	-1.91	53.27	51.44	-1.83

1. Asphaltene (0 hr), 2. Asphaltene (190°C, 10 hr, Air)
3. Asphaltene (190°C, 8 hr, N₂), 4. Resin (0 hr)
5. Resin (190°C, 10 hr, Air), 6. Resin (190°C, 8 hr, N₂)
7. Aromatic (0 hr), 8. Aromatic (190°C, 10 hr, Air)
9. Saturate (0 hr), 10. Saturate (190°C, 10 hr, Air)

Fig. 5 Infrared Spectra of Asphalt Constituents after Air or Nitrogen Blowing

り、とくに $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度の増大が著しい。その他の飽和炭化水素に由来する吸収や芳香族成分、飽和成分の吸収スペクトルはブローイングの影響をほとんど受けていない。また、窒素吹込みアスファルトの吸収スペクトルのうち芳香族成分、飽和成分についてはブローイング原料のそれら成分とまったく同様であったので省略した。

ここで、分離組成分の吸収スペクトルにおいてブローイングの影響がとくに強くあらわれているのはレジンおよびアスファルテンの $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収である。 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収はケトン、カルボン酸、アルデヒドあるいはエステルやアミドなどの $\text{C}=\text{O}$ 基によるものであるが、ブローイング反応の主役である酸素が直接関与している吸収であり非常に興味深い。そこで、ブローイングの影響をある程度受けている $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収をも含め $1,800\sim 1,550\text{ cm}^{-1}$ の吸収領域について透過度のスケールを % で約 5 倍に拡大してさらに詳細に検討した。この領域における吸収を拡大したスペクトルが Fig. 6 である。

まず未分離アスファルトの吸収スペクトルを比較すると明らかのように、ブローイング原料と 190°C で 8 時間窒素吹込みを行なった試料とはまったく同様であるが、ほとんど同じ条件下で空気吹込みを行なった試料では約 $1,690\text{ cm}^{-1}$ および約 $1,705\text{ cm}^{-1}$ の吸収が一段と増大しており、酸素との反応によ

- A. VH (0 hr), B. VH (190°C, 10 hr, Air)
- C. VH (190°C, 8 hr, N₂), D. Asphaltene (0 hr)
- E. Asphaltene (190°C, 10 hr, Air)
- F. Asphaltene (190°C, 8 hr, N₂)
- G. Resin (0 hr), H. Resin (190°C, 10 hr, Air)
- I. Resin (190°C, 8 hr, N₂)
- J. G Treated with Alkali

Fig. 6 Infrared Spectra at about $1,700\text{ cm}^{-1}$ Region of Venezuelan Heavy Asphalts and Their Constituents before and after Blowing

ってこれらの吸収強度が増大することがわかる。この傾向はアスファルテンの吸収スペクトルにおいてもまったく同様であり、レジンの場合もブローイング原料と空気吹込み試料のスペクトルに $1,740\text{ cm}^{-1}$ の鋭敏な吸収（これについては後述）が存在することを除けば前二者と同様な傾向を示している。結局、未分離アスファルト、アスファルテン、レジンのいずれの吸収スペクトルにおいても酸素との反応により約 $1,690\text{ cm}^{-1}$ および約 $1,705\text{ cm}^{-1}$ の吸収がとくに増大することが明らかである。

約 $1,705\text{ cm}^{-1}$ および約 $1,690\text{ cm}^{-1}$ におけるこれらの吸収は $\text{C}=\text{O}$ 基に起因することは明白である。 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収について P.G. Campbell ら^{9),7)}はブローンアスファルトや紫外線照射したアスファルトについて研究しカルボン酸、ケトン、アルデヒドの $\text{C}=\text{O}$ 基によると述べ、J. Knotnerus⁹⁾、阪上ら⁵⁾はそれら化合物のほかにエステルの存在を報告しており、エステルに関しては意見がわかれている。また阪上ら⁵⁾は確認はしていないがアミドの存在の可能性にも言及している。しかし、アスファルト中の窒素は通常 1% 前後で非常に少なくアスファルトを構成する化合物は多数でそれらの分子量が大きいことおよびアルデヒドは非常に酸化されやすく、 $1,320\sim 1,260\text{ cm}^{-1}$ あるいは $1,230\sim 1,160\text{ cm}^{-1}$ のアルデヒドに特有な強い吸収が存在しないことなどから空気吹込みにより明らかに吸収増大をもたらす $\text{C}=\text{O}$ 基化合物としてアミドやアルデヒドを考えるのは不適当であろう。

低温におけるブローイングによりカルボン酸が増加することはすでに知られており^{9),10)}、また R.V. Helm ら¹¹⁾はアルカリ

による滴定前後の吸収スペクトルの変化から $1,740\text{ cm}^{-1}$ の吸収をカルボン酸によるものであると判断しているが、筆者はカルボン酸がアルミナに強力に吸着しメタノールでもほとんど溶出しなことを確認している¹²⁾ので、アルミナクロマトによって得たレジンはカルボン酸による吸収は存在しないと考える。したがって、ブローイングによって増大するこれら二つの吸収はエステルまたはケトンの $\text{C}=\text{O}$ 基に起因するものと思われる。

Fig. 6 の J は $1,740\text{ cm}^{-1}$ の吸収がもっとも強くあらわれている G を KOH 処理したもののスペクトルである。 $1,740\text{ cm}^{-1}$ の吸収がアルカリ処理により消滅し、 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収がよりブロードになっている。このことは $1,740\text{ cm}^{-1}$ の吸収がエステルに起因するものであり、KOH によりけん化されカリウム塩を生成したことを示している。一方、 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,705\text{ cm}^{-1}$ および $1,690\text{ cm}^{-1}$ の吸収はアルカリ処理によって変化しないことから、これらの吸収がケトンの $\text{C}=\text{O}$ 基によるものであると判断し、既存のデータ¹³⁾からそれぞれ6員環ケトン、脂肪族鎖式ケトンおよび芳香族ケトンによるものであると推定した。

以上の考察から、ブローイング反応によってアスファルト中にケトン類が相当生成されるものと推測された。ケトン類は比較的縮合反応を起こしやすい化合物であるので、ブローイングの進行にともなって各種反応性化合物と縮合し高分子物質を生成しながらアスファルトをよりゲル型に近づけるのに役立っているものと考えられる。

3.2.2 元素分析および NMR スペクトル

Table 2 はブローイング原料およびブローンアスファルトの炭水素、酸素分析結果である。ブローイングの進行に伴って C/H 原子比が増大し水素の割合が減少することおよび反応酸素量に対して結合酸素量が比較的少ないことは反応中に消費される酸素によってかなりの脱水素反応が起こっていることを示すものである。第1報において原料による反応酸素量のちがいはあまりみられなかったが、この表によれば反応中にアスファルト分子に結合した酸素量は同一反応条件でも軽質原料のほうがかなり多い。また類似針入度（たとえば、VH 190°C 、4時間と VL 190°C 、8時間）で比較すると結合酸素量の増加は前者の場合 0.24%，後者は 1.05% で軽質原料のほうが一段と多くなっている。すなわち、原料が軽質であるほどアスファルト中に酸素化合物として残留する結合酸素量が多いといえよう。結合酸素は前述のケトン類のほか、比較的低温ではカルボン

Fig. 7 High-resolution NMR Spectra of Venezuelan Heavy Asphalts before and after Air Blowing

酸、高温ではフェノール類としても増加する¹⁴⁾であろう。

つぎに、ブローイング原料 (VH) およびそれを反応温度 270°C で3時間空気吹込みして得られたブローンアスファルトの NMR スペクトルを Fig. 7 に示した。ブローイングによる最も顕著な変化は、原料のスペクトルにおける 0.90δ のピークから $0.99\sim 1.01\delta$ のピークが完全に分離されて出現していることである。脱水素重縮合反応を主体とする比較的温和なブローイング反応においてパラフィン性メチルが多量に生成されるとは考えられないので、この新たなピークは芳香環に対して γ 位以遠のメチル水素によるものと思われる。芳香族炭化水素の酸化は芳香核そのものがきわめて安定であるため、もっぱら核に結合するアルキル基において起こる。アスファルトのブローイング反応においても芳香環に結合した側鎖上で別の炭化水素と脱水素重縮合反応などが起こり高分子化したことを示すものと考えられる。 0.90 および 1.27δ のそれぞれパラフィン性メチルおよびパラフィン性メチレンあるいはメチンによるピークがブローイングにより若干減少していることは上述の推定と矛盾しない。

芳香族性水素による $6.5\sim 8.0\delta$ のピークについては、非常に小さくシグナルの幅が広がっているためブローイングによる明確な変化をつかむことができない。しかし、最も共鳴の強い部分がわずかに高 δ 側にずれており、縮合芳香環水素による $7\sim 8\delta$ のピークをも含めて全体的にピークが若干大きくなっている。IR スペクトルの $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収増大とを考えると芳香環および縮合芳香環が増加していることが推測される。

4 結 論

ブローイングによるアスファルトの化学成分の変化について検討し、つぎの結論を得た。

(1) 空気吹込みにより組成的にはアスファルテンのみが増加しレジンは、芳香族および飽和成分はすべて減少する。同一針入

Table 2 Elemental Analysis of Venezuelan Blown Asphalts

Reaction Temperature (°C)	Blowing Time (hr)	Venezuelan Heavy				Venezuelan Light			
		Composition, %			C/H (Atomic)	Composition, %			C/H (Atomic)
		C	H	O		C	H	O	
—	0	78.6	10.4	3.21	0.63	78.5	10.4	2.73	0.63
190	4	79.1	9.70	3.45	0.68	79.4	9.96	3.18	0.66
190	8			3.21*				3.78	
190	10	79.7	8.91	4.13	0.75				
190	12					79.6	9.33	4.33	0.71
230	3	79.1	9.22	3.25	0.71	79.4	9.64	3.16	0.69
230	6	79.2	9.03	3.47	0.73	79.5	9.18	3.73	0.72
270	3	79.3	9.06	3.91	0.73	79.8	9.07	3.90	0.73

* N₂ Blown Asphalt

度においては軽質原料から得られたブローンアスファルトは重質成分からのものよりアスファルテン、飽和成分が多く、他の2成分は少ない。したがって、針入度が同じでも軽質原料からの製品は、多量のアスファルテンミセルに吸着するレジンが少なくかつミセル間相としてのオイル分の芳香族性が低いためミセルがよく解こうされず網目類似の構造が発達しよりゲル型に近づいている。

(2) 空気吹込み過程で反応した酸素の一部は脱水素反応に消費され、一部はカルボン酸やフェノール類などの酸素化合物以外に相当多量のケトン類を生成して結合酸素としてアスファルト中に残留する。これらのケトン類はブローイングの進行に伴って各種反応性化合物と縮合し高分子物質を生成しながらアスファルトのゲル化に寄与するものと思われる。

(3) 窒素吹込みにより组成的にはアスファルテンおよびレジンが増加し、芳香族成分および飽和成分が減少する。しかし、この組成変化は軽質分の留出に由来するだけでなく、芳香族成分あるいは飽和成分の一部がレジンに移行することにも起因しており、酸素の作用がまったくない状態でもある種の化学反応が起こっていることが明らかになった。なお、後者の原因による組成変化はアスファルトの一般性状や感温性には影響を与えていない。

文 献

- 1) a) 飯島, 石油誌, **5**, (8), 559 (1962).
 b) 飯島, 石油誌, **5**, (8), 564 (1962).
 c) 飯島, 高麗, 石油誌, **5**, (8), 568 (1962).
 d) 飯島, 石油誌, **8**, (10), 772 (1965).
 e) 飯島, 石油誌, **11**, (5), 366 (1968).
 f) 飯島, 石油誌, **13**, (8), 606 (1970).
- 2) 中島, 石油誌, **16**, (9), 755 (1973).
- 3) Tucker, J.R., Schwyer, H.E., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Develop.*, **4**, (1), 51 (1965); 村山, 燃協誌, **43**, (443), 191 (1964).
- 4) Pfeiffer, J. Ph., "The Properties of Asphaltic Bitumen", (1950) Elsevier Pub. Co.
- 5) 阪上, 小林, 工化誌, **67**, (10), 1589 (1964).
- 6) Campbell, P.G., Wright, J.R., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **68** C, 115 (1964).
- 7) Campbell, P.G., Wright, J.R., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Develop.*, **5**, (4), 319 (1966).
- 8) Knotnerus, J., *J. Inst. Petrol.*, **42**, 355 (1956).
- 9) Barth, E.J., "Asphalt", 392 (1962) Gordon & Breach.
- 10) 中島, 田野辺, 石油誌, **14**, (11), 913 (1971).
- 11) Helm, R.V., Petersen, J.C., *Anal. Chem.*, **40**, (7), 1100 (1968).
- 12) 中島, 菅名, 田野辺, 日本大学生産工学部報告, **5**, (2), 193 (1972).
- 13) 中西, "赤外線吸収スペクトル", (1967) 南江堂.