舗装用アスファルトの耐候性に関する研究

—アスファルトの劣化機構について*—

堀 尾 哲一郎**, 今 西 正 昭***, 山 口 尚 己***

Studies on the Weathering of Paving Grade Asphalts

—The Mechanism of the Weathering*—

by Tetsuichiro Horio**, Masaaki Imanishi*** and Naoki Yamaguchi***

Summary : The weatherabilities of several paving grade asphalts were studied by outdoor and accelerated tests.

The following results were obtained.

- (1) By the two tests, penetration decreased, while S.P. and asphaltene content increased.
- (2) Having been weathered until the same penetration, the content of asphaltenes and the weight-loss of the outdoor test were more than those of the accelerated one.
- (3) The changes of the surface of asphalts by weathering were different between the two tests.
- (4) From these phenomena and our previous reports, we presumed the model of the weathering mechanism of asphalts (as typical visco-elastic material).

1 結 言

我が国の経済は石油ショック以来、高度成長から安定成長へ大きく方向転換され、省資源、省エネルギー、省力化などが強く叫ばれており、工業材料の耐久力は重要な一因子ということになってきている。

工業材料の一つであるアスファルトも、道路舗装、防水工事、防食ライニングなど広く利用されており、その耐久力の利用面への影響は無視できない。

一方、使用条件の過酷化、すなわち、道路舗装における重量化と高速化、防水工事における柔構造化、防食ライニングにおける安全性の強化などとともに、各種競合材料の出現により、アスファルトは一つの試練にあっており、耐久性は重要な論点の一つとなっている。

アスファルトの耐久性、特に耐候性については、古く Hubbard や Reeve¹⁾ らの研究に始まり、Glozman²⁾, Corbett³⁾, Bynum^{4), 5)}, King⁶⁾, Ajour⁷⁾, Oliver⁸⁾, Knotnerus⁹⁾, 菊地¹⁰⁾, 阪上¹¹⁾らの、老化によるアスファルト組成変化の研究、Traxler^{12), 13)}, Fenijn¹⁴⁾ らの、老化による物性変化に関する研究など、枚挙にいとまがないほど行われているが、アスファルトの化学構造が複雑であるうえ、劣化現象に数多くの因子が関与しているため、必ずしも全てが解明されているとはいえない。特に、アスファルトの粘弾性との関連においてはほとんど論じられていない。

アスファルトの耐候性について研究する場合、実際の条件に

最も近い戸外ばく露試験を行うのが理想であるが、何分にも長期間を要するため、実験室内で戸外の劣化因子を集約した促進ばく露試験で評価することが通常行われる方法である。しかし、この両者の相関についての見解は必ずしも確定しておらず、例えば Dletke¹⁵⁾, Campbell¹⁶⁾, 田島ら¹⁷⁾は相関ありと報告しているのに対し、Oliensis¹⁸⁾, Fair ら¹⁹⁾は否定的な報告をしている。この理由はアスファルトが粘弾性体であるため、劣化条件が変わるとそれに対応するアスファルトの挙動がそれぞれ異なるためであると考えられる。最近、笠原²⁰⁾らは、舗装体の路面の深さによりアスファルトの老化の状態が異なるという報告を行っているが、このことは上述のことと対応していると思われる。

筆者らはアスファルトが粘弾性体であることを念頭におき、以前からアスファルトの耐候性に関する一連の検討を行っており、その結果の大部分についてはすでに報告している^{21)~24)}。今般さらに舗装用アスファルトの戸外試験と促進試験を実施し、劣化の状態について考察を加えた。過去に得られた知見を加味してアスファルトの劣化機構に関する一つの見解をまとめたので以下に報告する。

2 試 料

実験に用いた試料はストレートアスファルト3種、触媒アスファルト3種、セミブローンアスファルト1種、合計7種の舗装用アスファルトである。これらの性状をまとめて Table 1 に示す。但し、促進試験においては実験装置の関係からこのうち4種類のみを用いた。

3 実験方法

3.1 試験試料の作成

アスファルトを内径 104 mm, 周囲の高さ 0.6 mm の円筒型

* 昭和50年2月10日受理

** 丸善石油株式会社技術開発部 (100 東京都千代田区大手町1-5-3) Department of Technical Development, Maruzen Oil Co., Ltd. (No. 5-3, Ohtemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan 100)

*** 丸善石油株式会社商品研究所 Products Development Center, Maruzen Oil Co., Ltd.

Table 1 The Properties of Asphalt Sample

	Semi-blown Asphalt	Straight Asphalt			Catalytic Asphalt		
	60/80	60/80	80/100	100/120	60/80	80/100	100/120
Pen (25°C)	71	71	87	114	77	92	108
S.P. (°C)	49.5	47.5	46.5	45.5	62.0	58.0	54.5
Duc	(10°C)	17	75	—	100*	7.6	10.8
	(15°C)	—	100*	—	100*	11.5	15.2
	(20°C)	130	100*	—	100*	19.0	25.0
F.B.P. (°C)	—16	—	—	—17	—27	—26	—31
Vis (C.P., 100°C)	—	2,990	—	1,200	44,000	16,500	9,600
Ether Asphaltene (%)	16.1	11.5	9.6	8.8	22.7	22.3	21.1
P.I.	—0.5	—1.1	—0.8	—0.4	2.4	2.4	2.1
Accelerated Test	×	○	×	○	○	×	○
Outdoor Test	○	○	○	○	○	○	○

○ : used   × : not used

アルミニウム皿に約 5g 採取し、これを熱劣化しないように注意しながら加熱溶解し、均一な薄膜にしたものを試験試料とした。

3.2 促進試験

促進試験は ASTM D 529-62 の Daily Cycle A 法を参考に、以下に示す手順に従って行った。すなわち、島津式ウェザロメーター CW-DV 2 型の水平回転円筒台上に試験試料（同一試料について各 7 枚）をのせ、紫外線の連続照射と水の間欠的噴射を同時に行った。照射のサイクルは、22 時間までは照射のみ、22 時間以後は照射のみ 51 分、照射と散水 9 分の条件を 1 日 22 回繰り返した。ばく露時間は 100/120 で 800 時間、60/80 で 300 時間である。この過程での試験温度は 60°C あり、散水量は 0.5 l/min である。なお、散水は設備の関係で上、工業用水を用いた。試験の状況写真を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Accelerated Test

3.3 戸外試験

戸外試験は高さ 1m の水平な台の上にアスファルト 1 種につき 5 枚の試料をのせ、1 年間戸外にばく露を行った。試験の状況写真を Fig. 2 に示す。

3.4 ばく露過程及びばく露後の試験項目

ばく露過程及びばく露後の試料について以下の試験を行った。なお、戸外試験の場合には試料の量の関係からこのうち一部の試験にとどめた。

- ・重量測定
- ・表面観察及び表面写真撮影
- ・針入度：JIS K 2530
- ・軟化点：JIS K 2531
- ・アスファルテン：ジエチルエーテルを用いて不溶分と可溶

Fig. 2 Outdoor Test

分に別け、不溶分をアスファルテン²⁵⁾とした。一方、可溶分をマルテンとした。

- ・マルテンの粘度：ジエチルエーテル可溶分の粘度²⁶⁾を 10°C において測定した。
- ・マルテンの吸光度比：ジエチルエーテル可溶分の赤外吸収スペクトルをとり、主としてアスファルトの酸化により生じた 5.86 μ の C=O の吸収と、内部標準である 6.85 μ の C-H 変角振動の吸収の比を吸光度比として計算した。計算の例を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 The Example of the Calculation Method of the Ratio of Absorbance

4 実験結果と考察

耐候性試験の過程及び終了後に得られたデータをまとめて Table 2, 3 に示す。

Table 2 Changes of Asphalt Properties after Weathering (Accelerated Test)

	Weathering Time (hr)	Pen. (25°C)	S.P. (°C)	Ether Asphaltene Content (%)	Vis. of Maltene (poise, 10°C)	Ratio of Absorbance	Weight Loss (%)
Catalytic Asphalt 100/120	0	108	54.5	20.2	1.16×10^5	0.025	—
	10	72	61.5	21.1	—	—	0.15
	22	63	63.5	22.1	—	—	0.38
	50	59	64.5	22.5	2.16×10^5	—	0.61
	75	56	66.0	22.6	—	—	0.33
	100	52	67.5	23.0	2.32×10^5	—	0.20
	150	38	69.0	25.3	2.76×10^5	0.080	-0.77
	300	36	70.0	25.7	3.36×10^5	0.088	-1.52
	500	27	75.5	26.5	4.87×10^5	0.105	-2.83
	650	26	78.0	27.1	5.90×10^5	0.121	-3.19
	800	24	80.0	27.9	8.15×10^5	0.130	-3.71
Straight Asphalt 100/120	0	114	45.5	9.0	5.55×10^5	—	—
	10	69	49.0	10.3	—	—	0.35
	22	58	50.5	11.2	—	—	0.32
	50	54	54.0	11.7	7.66×10^5	0.018	0.49
	75	52	55.0	11.8	—	—	0.55
	100	46	56.0	12.3	8.36×10^5	0.030	0.43
	150	34	57.0	14.8	1.12×10^7	0.043	0.18
	300	32	59.0	16.2	1.30×10^7	0.074	-0.17
	500	25	61.0	18.0	1.61×10^7	0.085	-0.26
	650	23	62.5	18.8	1.88×10^7	0.101	-0.33
	800	21	63.0	19.1	2.69×10^7	0.102	-0.50
Catalytic Asphalt 60/80	0	77	62.0	23.7	1.21×10^5	0.023	—
	22	52	65.5	24.1	2.10×10^5	0.033	0.30
	50	43	71.0	25.1	2.53×10^5	0.044	0.53
	75	39	73.5	25.5	2.39×10^5	0.053	—
	100	37	75.0	25.9	—	—	0.35
	150	31	78.5	26.8	2.74×10^5	0.070	0.19
	200	28	80.0	27.5	3.41×10^5	0.074	-0.57
	300	26	81.0	28.6	4.22×10^5	0.080	-1.14
Straight Asphalt 60/80	0	71	47.5	11.5	7.50×10^5	—	—
	22	42	54.0	14.1	9.36×10^5	0.017	0.31
	50	39	54.5	14.8	1.17×10^7	0.019	0.44
	75	36	56.0	15.7	—	0.025	—
	100	33	57.0	15.5	1.31×10^7	0.026	0.50
	150	29	59.5	16.1	—	—	0.54
	200	26	60.0	17.5	1.50×10^7	0.044	0.38
	300	24	61.0	17.8	2.10×10^7	0.046	0.20

4.1 針入度, 軟化点の経時変化

促進試験における針入度, 軟化点の経時変化を Fig. 4, 5 に示す。ばく露時間が経過するに従い, アスファルトの針入度は

Fig. 4 Relationship between Pen. and Weathering Time (Accelerated Test)

低下し, 軟化点は増大する。この傾向はばく露初期において著しく, 時間とともにその低下率は急速に小さくなっている。すなわち, 促進試験におけるアスファルトの劣化は初期において著しく, その後はおだやかに進むことを示している。このことはばく露初期においては表面酸化がさかんにおこり, 主として

Fig. 5 Relationship between S.P. and Weathering Time (Accelerated Test)

Table 3 Changes of Asphalt Properties after Weathering (Outdoor Test)

		Pen. (25°C)	Ether Asphaltene (%)
Straight Asphalt 60/80	Original	71	11.5
	After 1 Year	27	19.3
Straight Asphalt 80/100	Original	87	9.6
	After 1 Year	31	19.1
Straight Asphalt 100/120	Original	114	8.8
	After 1 Year	38	19.0
Catalytic Asphalt 60/80	Original	77	22.7
	After 1 Year	24	34.4
Catalytic Asphalt 80/100	Original	92	22.3
	After 1 Year	30	34.0
Catalytic Asphalt 100/120	Original	108	21.1
	After 1 Year	34	32.0
Semi-blown Asphalt 60/80	Original	71	16.1
	After 1 Year	29	30.5

アスファルテンによる表面膜の生成があり、表面膜の生成後は内部アスファルトが保護されて劣化がおさえられることを示していると考えられる。また、針入度はばく露が進むにつれて一定値に収れんするような傾向が認められるが、軟化点の場合は、元の性状の相違が後にも影響している。なお、戸外試験は中間データがないので明確な傾向を知ることはできないが、促進試験と同様、ばく露初期における変化が大きいのではないかと予想される。

4.2 アスファルテン量、マルテンの粘度、吸光度比の経時変化

Fig. 6~8 に促進試験におけるアスファルテン量、マルテンの粘度、吸光度比の経時的な変化を示す。ばく露が進むにつれてアスファルテン量、マルテンの粘度、吸光度比は増大していき、その傾向は針入度、軟化点の場合と同様、初期において値の増加が著しい。すなわち、ばく露初期においてアスファルトは急激に酸化を受け硬化するのがわかる。

Fig. 9 はばく露過程における針入度とアスファルテン量の関係を戸外試験と促進試験で比較したものである。二つの試験の間のデータを比較してみると同一針入度におけるアスファルテン量は明らかに戸外試験の方が増加している。この傾向は舗装用アスファルトばかりでなく、ブローンアスファルトの場合

Fig. 6 Relationship between Ether Asphaltene Content and Weathering Time (Accelerated Test)

Fig. 7 Relationship between Vis. of Maltene and Weathering Time (Accelerated Test)

Fig. 8 Relationship between Ratio of Absorbance and Weathering Time (Accelerated Test)

Fig. 9-(1) Relationship between Pen. and Ether Asphaltene Content (100/120)

Fig. 9-(2) Relationship between Pen. and Ether Asphaltene Content (60/80)

Fig. 10 Relationship between Pen. and *n*-Pentane Asphaltene Content (Blown Asphalt)

にも認められる。すなわち、筆者らは以前、一連のブローンアスファルトについても耐候性試験を実施したが、この結果 Fig. 10 で示されるように同一針入度におけるアスファテン量 (*n*-ペンタン不溶分) は戸外試験の方が多いというデータが得られた。この事実は両試験におけるアスファルトの劣化機構が異なっていることを示唆していると考えられる。

4.3 アスファルトの重量の経時変化

Fig. 11 と 12 に促進試験と戸外試験における重量の経時変化を示す。全体的な傾向としては、ばく露初期において重量が増加し、ある期間が過ぎると減少に変わり、あとは単調に減少する。この傾向から考えて、重量の増加する因子と減少する因子がある。増加する因子としては空気中の酸素の酸化による含酸素化合物の生成²⁷⁾が考えられ、減少の因子としては揮発性成分の揮発、酸化生成物等の水による溶解流出²⁷⁾などが考えられる。この両因子のつり合いにより重量変化曲線が決定されるわけで、ばく露初期においては、酸化による重量増加因子が減少因子にまさり、結果的に重量が増加するが、ある期間が過ぎると酸化速度が落ちて、揮発性成分の揮発や、酸化生成物の流出が主となって直線的に減少するようになると考えられる。これらの現象は King⁵⁾ や笠原²⁸⁾の詳細な実験によっても示されている。

アスファルトの種類による差をみてもストレータアスファルトの変化は小さく、触媒アスファルトの変化は大きい。これはストレータアスファルトの分子量分布が Altgelt²⁹⁾ や筆者ら³⁰⁾のデータからも明らかなように比較的狭く、揮発性成分が少なく、ばく露初期の酸化は触媒アスファルトとほぼ同様に

Fig. 11 Weight Change of Asphalt After Weathering (Accelerated Test)

Fig. 12 Weight Change of Asphalt After Weathering (Outdoor Test)

受けるが、重量減少の因子が小さいためと思われる。これに対し、触媒アスファルトは触媒を使用したセミブローンアスファルトであり、分子量分布がストレータアスファルトに比べて広く^{29), 30)}、揮発等による損失が大きいためこのような結果になったと考えられる。なお、セミブローンアスファルトも触媒アスファルトとほぼ同様の傾向がみられる。また戸外試験の場合には季節の影響を受け、冬場の重量変化が小さくなっている。すなわち、戸外試験はばく露開始をいつにするかにより重量変化や表面状態の経時変化の傾向が変わる。このことは筆者らが舗装用アスファルトについてばく露時期を変えて戸外ばく露試験を実施し、詳細に検討した結果からも明らかである²⁴⁾。

4.4 ばく露時のアスファルトの表面状態の変化

戸外試験と促進試験におけるアスファルトの表面状態の変化を経時的に見るため、写真撮影を行った。同種類のアスファルト (すなわちストレータアスファルト同志、触媒アスファルト同志) ではグレードが異っても変化傾向に大差がないので、代表例としてストレータアスファルト 100/120 と触媒アスファルト 100/120 の戸外試験と促進試験の結果を Fig. 13, 14 に示す。両試験で変化の状況が異っており、劣化の進み方が異なることを示唆している。

一般にアスファルトはばく露開始後紫外線照射、水の影響などによる急激な環境の変化を受け、その変化に対応する力がアスファルトの表面において一様でないため、小さな縞や凹凸を生じる。その後表面における収縮応力が高じて小さな割れ目に発展する。そしてアスファルトの硬化と収縮現象に伴う応力は全てこの小さな割れ目に集中して、割れ目の長さが増し、最後にアルミ板に達する。この過程においてストレータアスファルト 100/120 はゾル型アスファルトであるため流動性があり、き裂の発生が非常に少ないのに対し、触媒アスファルト 100/120 は製造過程でセミブローン処理を受けたゲル型アスファルトであるため、全体の流動がおきにくく、き裂の発生がいたるところにみられきつ甲状になっている。戸外試験と促進試験を比較してみると、流動性のあるストレータアスファルト 100/120 では両試験とも初期に薄い劣化皮膜ができているが、戸外試験ではその後アスファルト全体の流動化がおき、膜の存在が消滅し、膜上にあった凹凸模様に関係のないしわが発生しているのに対し、促進試験では表面の劣化膜がますます強固に進行し、内部アスファルトの保護層のようにになっているのがわ

Fig. 13 Change of Sample Surface during the Outdoor Test

わる。

一方、触媒アスファルト 100/120 の方も劣化条件の違いが表面に現れており、条件のきびしい促進試験の方がきつ甲が小さく、数も多いとともにストレートアスファルト 100/120 の場合と同様固い劣化膜が表面をおおっていくのがみられる。この表面状態の相違は、両試験で劣化機構が異なることを示唆していると思われる。

4.5 劣化機構の推定

アスファルトの耐候性を研究する場合、いちばん理想的な方法は自然条件下にアスファルトをばく露し、その劣化状態をみる戸外試験であることは論を待たない。しかしこの方法は何分にも時間がかかりすぎ、成果が得られるまでにその研究自体が陳腐になってしまうこともありうる。この欠点をおぎなうため、室内で戸外における劣化条件を集約した促進試験を行い、戸外における場合の推定を行うのが一般的である。筆者らは以前からアスファルトの耐候性に関する一連の研究を行っており^{21)~24)}、その一環として舗装用アスファルトの戸外試験及び促進試験を実施した。その結果、前述したように戸外試験と促進試験ではまずアスファルテンの増加量に差があり、同一針入度で比較すると戸外試験の方がアスファルテンの増加量が大きくなることを確かめた。また、アスファルトの表面状態の変化

Fig. 14 Change of Sample Surface during the Accelerated Test

を経時的に観察してみると、やはり戸外試験と促進試験で表面劣化の進み具合が異なることが判明した。これらの結果を考慮に入れて、アスファルトの重量変化の傾向を針入度と対比し整理したところ Fig. 15 のような結果が得られた。すなわち、戸外試験は促進試験に比べて同一針入度における重量変化が大きくなっており、このデータからも両試験法でアスファルトの劣化機構に差があることが判った。これら多くのデータから考えて我々はアスファルトの劣化機構に関し、Fig. 16 のモデルが妥当であると推定した。

すなわち、均一なアスファルト膜は、光と酸素などにより表面が酸化され、酸化物の生成や重合によるアスファルテンの生成が表面付近におきる。一方、揮発性成分は徐々に揮発するとともに、酸化物等の水可溶性成分も水に溶解して流出する²⁷⁾。このような現象のため、表面付近は著しくアスファルテン過剰になってくる。そしてアスファルト表面とアスファルト内部と

この濃度こう配が推進力となり、アスファレンとマルテンの相互移動が起こり、濃度こう配をなくす方向に現象が進む。この二つの現象、すなわち表面におけるアスファレンの増加（劣化速度と関連する）と内部への拡散（移動の容易さと関係する）は動的平衡関係にあり、それぞれの大きさによりアスファルトの硬化と組成との関係は左右される。促進試験と戸外試験の劣化機構の相違はこの機構により説明される。すなわち、促進試験の場合には、急激な劣化条件下におかれるため、表面におけるアスファレンの生成のはやさがアスファレンの内部拡散のはやさにまされ、その結果、アスファルト表面にアスファレンを主成分とした劣化皮膜が形成される。この皮膜が内部アスファルトの保護膜のような働きをして、各種劣化因子が内部アスファルトに作用するのを防ぐと同時に、内部アスファルトの流動による表面への露出を阻止する。そして、たわみ性の少ないアスファレン皮膜は、温度変化等による伸縮にたえられず裂が発生すると部分的に急速に下部まで発展する。従ってアスファレンの増加は表面だけにおこり、全体的な生成は少ない。これに対して、戸外試験の場合には条件が温和なため、アスファレン皮膜が形成される前に内部アスファルトが流動して表面に露出し劣化を受ける。このため、アスファルト全体が均一に劣化を受け、アスファレンの生成量、揮発性成分の揮発は全体的に均一におこるとともに、その量は促進試験の場合より多くなる。なお、劣化皮膜は光がアスファルト中に作用を及ぼすとされている数十ミクロン程度の厚さ³¹⁾と考えるのが妥当であるが、確認はしていない。いずれにしろ上記のことは、試験前後のアスファレン含有量ばかりでなく、ばく露過程におけるアスファルトの表面状態や、重量変化の傾向からも裏付けられる。これらの現象はアスファルトが典型的な粘弾性体であるためにおこるものであり、促進試験と戸外試験との関係にとどまらず、アスファルトの種類が異なる場合、アスファルトの膜厚が異なる場合にも現われるはずである。従ってアスファルトの劣化現象を考える場合、

Fig. 15 Relationship between Weight Change and Pen.

Fig. 16 Presumed Model of Weathering Mechanism

この劣化機構を十分念頭におかなければならないと思われる。

5 結 論

舗装用アスファルトの戸外試験と促進試験を実施し、両試験で得られたデータを比較検討した。その結果、全体的には両試験の傾向は一致していたが、アスファレンの生成量、表面の経時変化、重量変化の傾向が両試験の間で相違が見られ、この結果からアスファルトの劣化機構をモデル的に推定した。戸外試験と促進試験のこのような相違は、アスファルトが粘弾性体である故におこると考えられ、今後促進試験により自然条件下の劣化を推定する場合このことを十分考慮しなければならないと思われる。

引用文献

- Hubbard, P. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **5**, (15), (1913).
- Glozman, E.P., Akhmetova, R.S., *Khim. Technol. Topl. Masel.*, **15**, (5), 36 (1970).
- Corbett, M.J., Lawson, G.J., *Chem. Ind.*, **26**, 866 (1970).
- Bynum, D., Traxler, R.N., Parker, H.L., Ham, J.B., *J. Inst. Petrol., London*, **56**, 147 (1970).
- Bynum Jr., D., Traxler, R.N., *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, **39**, 683 (1970).
- King Jr., W.H., Corbett, L.W., *Anal. Chem.*, **41**, 580 (1969).
- Ajour, A.M., *Wiss. Z., Tech. Univ. Dresden*, **18**, 707 (1969).
- Oliver, J.W.H., Gibson, H., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, **18**, D 60 (1971).
- Knotnerus, J., *ibid.*, **18**, D 37 (1971).
- 菊地ら, 石油誌, **4**, (11), 850 (1961).
- 阪上ら, 石油誌, **8**, (10), 488 (1965).
- Traxler, R.N., Scrivner, F.H., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.*, **16**, D 102 (1971).
- Traxler, R.N. et al., *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, **42**, 126 (1973).
- Fenijn, J., *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **23**, 428 (1970).
- Dietke, K., *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche*, **8**, 54 (1957).
- Campbell, P.G. et al., *Mater. Res. Stand.*, **2**, 988 (1962).
- 田島ら, 石油誌, **3**, (11), 888 (1960).
- Oliensis, G.L., *Am. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Pub.*, No. 94, 100 (1949).
- Fair, W.F. et al., *ibid.*, No. 94, 109 (1949).
- 笠原ら, 石油誌, **18**, (1), 30 (1975).
- 堀尾ら, 丸善石油技報, (11), 11 (1966).
- 堀尾ら, 丸善石油技報, (13), 32 (1968).
- 堀尾ら, 丸善石油技報, (15), 23 (1970).
- 堀尾ら, 丸善石油技報, (18), 27 (1973).
- K.V.B.B. 1940, N-1031-V 10; *Public Road*, **21**, 1 (1940).
- Labout, J.W.A. et al., *Anal. Chem.*, **28**, 1147 (1956).
- Strieter, O.G. et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **16**, 481 (1936) など。
- 笠原ら, 石油誌, **17**, (6), 478 (1974).
- Altgelt, K.H., *Die Makromolekulare Chemie*, **88**, 75 (1965).
- 上田, 山口, 秋原, 未発表。
- Dickinson, E.J., Nicholas, J.H., Baos-Traube, S., *J. Appl. Chem.*, **8**, (1958) など。