論文

風化試験におけるブローンアスファルトの変質経過*

田 島 栄 一** 伏 間 晃**

Detroration of Blown Asphalt under Accelerated Weathering Test*

by Eiichi Tajima** and Akira Fushima**

Summary: Together with the measurements on the change in weights, hardenings, and change in compositions of blown asphalts obtained from Arabian and Abqaiq crudes subjected to both accelerated weathering method, described in the previous report, and to outdoor exposure, the authors investigated the infrared absorption spectra of the oxidized products formed during the weathering.

The investigation revealed that when the samples were exposed to carbon arc light, the oxidation produced on its surface, water soluble oxidized products together with carbon dioxide and water. The water soluble oxidized products could be washed off with water which gave explanation to the loss in weight from exposure. The composition of water soluble oxidized products were made up mostly of aromatics and resins. By polymerization through oxidation, the asphaltenes increased and paraffinics decreased. The resin increased when accelerated weathering method was used but decreased at times when outdoor exposing method was used for weathering. It was also noted that weathering caused dehydrogenation and desulfurization and increased the C/H ratio. The asphalt hardens by this change in composition and when the penetration reaches 3~4 (25°C, 100 g, 5 sec) cracks began to appear on the refrigerated asphalt coated Aluminum plate.

1 緒 言

ブローンアスファルトの薄層を戸外バク露,あるいは風化促進試験によって風化させると,長期間に徐々に酸化重合を起しついにキ裂を生ずるに至る¹⁾。著者らは前報²⁾においてブローンアスファルトの性状と耐候性との関係について検討した。アスファルトの風化による生成物についての研究として, R.R. Thurston ら³⁾は水銀ランプによる紫外線をアスファルトに照射して生ずる気体を採取して水と炭酸ガスを生ずることを認めた。一方 L.R. Kleinschmidt ら⁴⁾はアスファルトは紫外線照射下で水溶性の物質を生成すると報告している。しかしまだ風化によるブローンアスファルトの物性および組成上の変質経過は不明の点が多い。本報告は Arabia および Abqaiq 原油より得たブローンアスファルトについて促進風化試験を行ない,硬さ,重量,組成の変化と風化時間との関係および風化生成物の組成から風化機構を検討した。これを前報において4カ年戸外バク露を行なった試料の風化前後における組成の変化と比較して風化による変質の経過を明らかにしようと試みた。

2 試 料

Arabia および Abqaiq 原油より減圧蒸留によって得た重質油を容量 2.5 l の鉄製容器に 1.7 kg 入れ 230~250°C に加熱しつつ空気吹込み速度を 25 l/min としブローンアスファルトを調製し試料とした。2種の原油より得た重質油の粘度およびブローンアスファルトの性状を表1に示す。このほか前報表1のブローンアスファルト No. 1~No. 13 を試料として用い

表1 ブローンアスファルトの一般性状

試 料	原 油	重質油粘度 (C.P. at 100°C)	軟化点 (°C)	針入度	伸び	引火点 (°C)	蒸発 減量 (%)	針入度 減率 (%)	CCl ₄ 可溶分 (%)
Abq.	Abqaiq	796	90.0	20	3.0	295	0.024	96	99.24
Ara.	Arabia	390	87.0	21	3.4	312	0.011	100	99.80

た。風化試験には前報2の方法でアルミニウム板に塗布したものをを用いた。アスファルトの厚さは 0.65 ± 0.05 mm, 寸法 75 × 150 mm である。

3 実験方法

3.1 促進風化試験方法

風化試験装置は前報図1の風化促進装置を用いた。実験の操作は前報 3.1, 3.2 によった。本実験における試料位置と風化条件を表2に示す。

表2 促進風化試験条件

	試 料 位 置	紫 外 線 強 度 ⁵⁾	風 化 方 法 (サイクル)
A法	回転円筒Cに懸垂	2.38 mg/min/dm ²	Cサイクル (前報 3.2)
B法	水平と45°の斜面台上	3.36 mg/min/dm ²	光線照射と1回/20 min の散
C法	水平と11°の斜面台上	2.80 mg/min/dm ²	水冷式 (前報 3.1)

3.2 硬化の測定方法

あらかじめ定めた時間,促進風化試験を行なった試料を図1のプラストメーター内で硬化度を測定した。図において試料を25°C に保った装置内Lの位置に置き,直径 4 mm の円筒Aの平滑な端を試料面に当てこれに 3 kg の荷重をかける。荷重をかけてから 1 min および 5 min 後に目盛の変化を 1/1,000 mm まで読む。風化により試料の表面に凹凸が生ずるのでへこみ速度一定の範囲をとるため 5 min のへこみより最初の 1 min のへこみを差し引いた値をもって硬さとした。

* 昭和 36 年 7 月 26 日受理

** 田島応用化工株式会社 Tajima Ōyo Kakō Co., Ltd.

図1 平行板プラストメーターによる硬化の測定
 A: 荷重円筒 B: 厚みゲージ C: 温度計 D: おもり E: 温度調節器 F: 100V 電源 G: 荷重用棒 H: 荷重棒の支持点 I: 荷重棒上下装置 J: 槽内空気かきまぜ機 K: モーター L: アルミ板にアスファルトを塗布した板 M: ヒーター

3.3 水溶性風化生成物の採取法

紫外線の照射によりアスファルトの表面に酸化生成物の被膜ができるが、これを次の方法で採取した。前報表1の試料No. 2を18枚とり、促進風化装置内の水平と45°をなす斜面試料台上に置き紫外線照射を行なう。30hr後に4,500ccの水中に2hr浸せきして水溶性の風化生成物を抽出し、これを13回くり返した。この水溶液のpHの変化をガラス電極pHメーターで測定し、次に蒸発乾固し固形樹脂状の水溶性物質を得る。これの重量を測定し、元素分析その他の試験に供した。

3.4 吸着クロマトグラフィー組成分析方法

各成分の分離に用いる溶剤は Standard Oil Co. New Jersey 研究所法⁴⁾によった。すなわち試料約2gにベンゾール2mlを加えアスファルトを溶解する。次にイソオクタン80mlを加え十分かきまぜたのち、暗所に12~18hr放置し、ゲーテルツボでろ過する。不溶分をイソオクタンで洗浄し、乾燥する。これをイソオクタンアスファルテン分とする。以後単にアスファルテンという。ろ液は約10mlに濃縮しアルミナゲルによるクロマトグラフィー分析を行なった。すなわち活性アルミナ200メッシュ粒50gを吸着管(2cmφ×45cm Lガラス管)に充填し、これに濃縮したイソオクタン可溶分を注ぎ、まずパラフィン分をイソオクタン150mlで溶出し、次に芳香族分をベンゾール200mlで溶出する。本実験ではパラフィン分は透明無色の溶液として流出し、芳香族分はカッ色の溶液として流出するため分離は容易である。次にベンゾール9, エタノール1の割合の混液を200ml加えて、溶出した部分をレジジン分とする。各溶出分を蒸発乾固しパラフィン分、芳香族分、レジジン分の重量を測定し各組成の含有率を求めた。

3.5 元素分析方法

本分析はすべて燃焼法によった。

3.6 平均分子量測定方法

平均分子量を3.4において分離した4種の成分について測定した。パラフィン分、芳香族分は氷点降下法で測定した。レジ

ン分とアスファルテン分は粘度法⁷⁾で測定した。粘度法の計算式、 $M = K \log \eta_r / c$ の定数Kは芳香族分の測定値から求めて用いた。各測定値は3回の平均値をとった。

3.7 赤外線吸収スペクトル分析法

試料は1% KBr錠剤として測定した。なお赤外線分光器は応用光学研究所のDS, 201型(プリズム: 塩化ナトリウム)を用いた。

4 実験結果

4.1 風化によるブローンアスファルトの硬化

表1に示した試料を表2C法により風化させた場合、各風化時間における硬さの変化を図2に示す。

4.2 風化によるアスファルトの組成変化

表3に風化の経過によるアスファルトの組成変化を示す。表4にクロマトグラフィー分析により得た4成分に、紫外線照射を行ない(紫外線強度⁵⁾ 2.80 mg/min/dm²)その重量変化を示す。表5に前報の戸外バク露4年試験前後における試料の組成変化を示す。表6に前報の試料No. 2のA法による30サイクル後と4年のバク露による風化後の各組成分の分子量および元素分析値、C/Hの変化を示す。表7に表2B法による促進風化時間の経過において元素分析を行なった結果を示す。

図2 風化時間と硬さとの関係

表3 促進風化によるアスファルトの組成変化

試料 Abq.	風化時間 hr	アスファ ルテン (%)	パラフィン (%)	芳香族 (%)	レジジン (%)	回収率 (%)
0	0	39.55	18.15	34.36	7.30	99.36
1	110	48.27	14.94	23.53	12.37	99.11
2	220	45.75	17.10	24.80	11.72	99.37
3	352	50.40	14.20	23.50	11.48	99.58
4	440	48.85	14.68	21.93	11.43	96.89
5	550	46.20	15.69	23.15	14.00	99.04
6	695	48.70	14.12	20.85	13.84	97.51
7	829	48.70	14.54	20.55	14.20	97.99
8	1,080	49.55	13.94	21.82	14.30	99.61

表4 紫外線照射による各成分の重量変化

各成分	30hr後	水中浸せき (100hr後)	イソオクタン 不溶分 (200hr後)	外観の変化 (100hr後まで)
パラフィン分	+0.51 g/m ²	+0.17 g/m ²	3.50 g/m ²	カッ色に変色した
芳香族分	-11.60	-0.11	10.75	表面に被膜ができ
レジジン分	-8.80	-0.12	13.20	徐々に硬化した
アスファルテン分	-0.90	—	—	表面光沢を失う
				変化なし

表5 戸外バク露によるアスファルトの組成試験結果
風化後……戸外バク露4年

試料種別	原油 (針入度)	アスファ ルテン (%)	パラフィン (%)	芳香族 (%)	レジン (%)	回収率 (%)
No. 1 風化前後	Abqaiq (21)	42.11 54.35	18.12 16.51	26.97 16.94	12.47 8.23	99.67 96.03
No. 2 前後	Abqaiq (17)	43.31 55.48	17.61 14.43	27.59 16.05	8.79 9.95	97.30 95.51
No. 5 前後	Arabia (27)	41.96 52.96	23.58 17.62	26.73 19.01	7.24 9.12	99.51 96.71
No. 8 前後	Arabia (27)	44.19 58.99	23.31 16.68	24.05 15.42	5.03 4.84	96.58 95.93
No. 10 前後	Arabia (17)	46.43 58.28	22.17 15.47	24.46 17.93	5.94 5.27	99.00 96.95
No. 13 前後	Arabia (14)	47.97 55.69	21.59 16.85	24.56 20.38	5.63 6.39	99.75 99.31

表6 アスファルト風化前後の分子量および元素分析値

試料	No. 2	分子量	C %	H %	S %	N %	O %	C/H
風化前	パラフィン	649	82.90	12.95	0	0.28	4.07	0.533
	芳香族	805	82.90	10.49	3.09	0.12	4.10	0.653
	レジン	1,018	82.37	10.26	3.07	0.30	4.00	0.669
	アスファルテン	1,970	83.47	8.10	4.40	0.74	3.29	0.856
促進風化後	パラフィン	564	83.10	12.70	0	0.48	3.72	0.545
	芳香族	913	82.75	10.74	3.09	0	3.42	0.641
	レジン	1,142	82.90	10.43	1.79	0.13	4.75	0.680
	アスファルテン	1,455	82.56	7.68	4.52	0.49	4.75	0.896
戸外バク露後	パラフィン	572	84.60	12.47	0	0	2.93	0.567
	芳香族	718	82.65	10.69	2.38	0.08	4.20	0.645
	レジン	1,120	81.38	10.22	1.88	0.84	5.68	0.678
	アスファルテン	1,460	83.00	8.48	3.97	0.44	4.11	0.817

表7 元素分析試験結果

試料	風化時間	C %	H %	S %	N %	O %	C/H
Abq. 1	0	83.50	9.99	2.25	0.31	3.95	0.697
2	93	82.11	10.08	1.66	0.50	5.65	0.680
3	185	83.11	10.37	1.28	0.28	5.02	0.672
4	269	82.42	9.81	1.33	0.22	6.22	0.700
5	355	83.73	9.54	0.64	0.44	5.65	0.732
6	451	83.66	10.06	1.22	0.30	4.76	0.694
7	531	82.44	9.49	1.14	0.29	6.64	0.725

4.3 風化によるアスファルトの重量変化

表1の試料を表2 C法の促進風化により重量が変化する経過を図3に示す。

4.4 水溶性風化生成物の分析結果

3.3の方法で採取した水溶性物質の元素分析、灰分ケン化価を測定した結果を表8に示す。

4.5 風化前後のアスファルトと風化生成物の赤外線吸収スペクトル分析結果

前報表1の試料 No. 2 とこれを表2における促進風化A法で30サイクル風化した後の試料および3.3の方法で採取した水溶性物質の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

5 結果に対する考察

5.1 風化による硬化と組成の変化の検討

Arabia 原油から得たブローンアスファルトを表2 C法により促進風化試験を行なった場合の外観の変化は次のとおりである。120 hrで表面の光沢がなくなり表面が炭化したようになる。480 hrで浅いキ裂が発生する。こ

図3 風化時間と重量減少との関係

表8 促進風化によって生じた水溶性物質の分析試験結果

元素分析値						灰分	ケン化価
C %	H %	N %	S %	O %	C/H		
34.89	4.55	1.84	2.88	31.24	0.639	24.66	251.11

のキ裂は風化時間の増加にともない深くなり、1,080 hrにおいてアルミニウムの下地板にキ裂が達した。この風化時間の経過にともない試料は図2のAra. 線に示す硬度変化をした。この硬化の速度は600 hrまでは早く、それ以後は徐々に進行して、キ裂発生時の硬さはへこみ量0.03ないし0.04 mmの範囲内であった。一方針入度既知のアスファルトの硬度を測定し、へこみ量と針入度との関数関係を最小自乗法で求めると式(1)のようになる。

$$y = 56.8x + 1.51 \quad \dots\dots\dots (1)$$

x = へこみ量

y = 針入度

式(1)よりキ裂時のへこみ量0.03~0.04 mmは針入度3.2~3.7 (25°C, 100 g, 5 sec)に相当する。アスファルトは硬化すると延伸性が減少して、本実験に用いたブローンアスファルトの場合、針入度3~4の硬さになると前報5.4 Cに述べたよう

図4 ブローンアスファルトおよび風化生成物の赤外線吸収スペクトル

に冷却時の収縮に応じられる限度に達しついにキ裂が起るものと思われる。次に表3より風化時間と各成分の含有率との相関係数を求めると次のようになる。パラフィン分 % は相関係数 $r = -0.698$, 芳香族分 % $r = -0.706$, レジン分 % $r = 0.773$, 以上いずれも危険率 5% で有意, アスファルテン分 % $r = 0.607$, 危険率 10% で有意であった。この結果は促進風化試験によりパラフィン分と芳香族分は減少しアスファルテン分, レジン分は増加する傾向があることを示している。なお表5の戸外バケ露による結果はすべての試料についてアスファルテン分は増加し, パラフィン分, 芳香族分は減少している。レジン分は増加する場合と減少する場合とがある。各組成成分の状態は, アスファルテン分は黒色の粉末状, パラフィン分は白色グリース状, 芳香族分はカッ色の水アメ状で, レジン分は固形の松ヤニ状を呈している。これら4成分の組成割合によりアスファルトの硬さが左右される。すなわち風化によってアスファルテン分が増大しパラフィン分, 芳香族分が減少するとアスファルトは, 硬化するが原油の種類によってその進行速度は異なる。次に各組成の風化による変化を検討すると4成分のうち, パラフィン芳香族, アスファルテンの3成分の分子量はそれぞれ減少し, レジン分の分子量は増大した。しかし元素分析値は風化前と後の間に差がほとんど認められない。さらに表7から風化時間とアスファルトの各元素の含有率との相関係数 r を求めた。C: $r = 0.083$, N: $r = -0.102$, O: $r = 0.612$ 以上いずれも危険率 10% でも有意とはいえない。H: $r = -0.746$, 危険率 10% で有意, S: $r = -0.870$, 危険率 5% で有意, C/H: $r = 0.724$, 危険率 10% で有意, 以上の結果はアスファルトは風化時間の経過とともに水素とイオウ分が減少し, C/H は大なることを示している。この結果はまた風化とともに炭素の多いアスファルテン含有量が増大することを裏付けている。

5.2 風化生成物について

風化時間による重量減少を図3に示したが, この範囲では直線関係で重量が減少している。風化による重量減少の原因としてまず炭酸ガスと水の発生²⁾やアスファルトの風化によって生成された水溶性の酸化生成物の散水による流出が考えられる。次に採取した水溶性の物質と重量減少より変質の機構について考察を行なう。この水溶液は赤カッ色で, その pH は 150 hr 後 4.40, 390 hr 後 3.98 となり風化とともに漸次低下した。水溶性物質の生成量は紫外線照射 500 hr 後 11.80 g/m², 1,000 hr 後 22.60 g/m² を得た。この間試料の重量減少は 500 hr で 9.54 g/m², 1,000 hr では 15.99 g/m² であった。したがって水溶性物質の生成量は試料の減量より大きい。両者間に差の生ずる原因はまずアスファルトが酸素と結合したことが考えられるが, 一方水溶性物質の灰分が多いことから外部よりの異物混入が推測されこれを確認するためアルミ板を抽出液に約1カ月浸セキしたところその一部に腐食が見られ, 重量がわずかに減少した。したがって明らかに Al の混入が考えられる。これを除外して風化による試料の重量減少と水溶性物質, 水および炭酸ガスの生成量との関係を求めてみる。紫外線を 500 hr 照射したとき試料の重量が 9.54 g/m² 減少し, 水溶性物質は 11.80 g/m² 生じた。水溶性物質の成分中の灰分 24.66% と酸素の 31.24% は試料アスファルト以外から, 成分中に添加されたとしてアスファルト中に含まれている酸素を考慮せずに差し引くと計算上

は, 5.20 g/m² となる。この量と重量減少との差の 4.34 g が水と炭酸ガスおよびその他の揮発物となって失われた量とみなせば風化生成物の生成割合は水溶性になるもの約 55%, 水および炭酸ガスその他となって, 本実験では捕捉されなかったもの約 45% となる。乾燥した水溶性物質はベンゾール, 四塩化炭素, クロロホルム等の溶剤に不溶である。図4の赤外線吸収スペクトルからこの水溶性物質の官能基を解析すると 2.88 μ に強い OH の吸収, 3.40 μ CH, 5.70 μ および 5.80 μ に強い C=O (Ketone Aldehydes) の吸収, 6.25 μ に芳香族の吸収がみられる。一方風化前のアスファルトは 2.88 μ に弱い OH の吸収, 3.50 μ に CH, 6.02 μ に C=O (COOH), 6.30 μ に弱い芳香族の吸収, 6.90 μ , 7.25 μ に Alkane Groups の吸収がみられ 11.55 μ , 12.35 μ に弱いアミン類と芳香族の吸収がみられる。風化後のアスファルトは風化前より 2.88 μ の OH と 6.02 μ の C=O が増加する。また 6.90 μ の Alkane Groups の吸収が特にみられない。水溶性物質は, アスファルトに比較し OH および C=O が多い。したがってこれが水溶性および酸性の原因になったと考えられる。

5.3 風化機構の検討

風化によるアスファルトの成分変化についてレジン分と Naphtene oil 分はアスファルテン分, Paraffinic oil 分より酸化が速い³⁾。したがって Oil 分のアスファルテン分への変換が考えられるが, 一方 Oil 分からは水溶性分ができるので次にこれらの変化する比率を検討してみる。表2 C法により Abqaiq アスファルトを 531 hr 風化し, 風化前後のアスファルトの重量と組成分析から組成の変化を示すと, 表9のようになる。これによるとアスファルテン分は多く増し, レジン分はやや増し, 芳香族分は最も多く減り, パラフィン分はやや減少する。酸化生成物は図3に示すように風化時間とともに増す。このような変化はパラフィン分と芳香族分は風化によりレジン分あるいはアスファルテン分に変化したものと思われる。表4より芳香族分の変質はパラフィン分に比較し大きい。またイソオクタン不溶分はアスファルテン分とみなせるゆえ, 主として芳香族分, レジン分はアスファルテン分に変換するといえる。パラフ

表9 風化による各成分含有量の変化

試料	アスファルテン	レジン	芳香族	パラフィン	重量減少
Abq. 原組成	39.74%	7.36%	34.60%	18.30%	—
風化後の組成	46.55	10.64	18.77	15.40	8.64
増減 %	+ 6.81	+ 3.28	-15.83	+ 2.90	—

(注) 組成変化の計算方法

風化前アスファルトの重量	4.965 g
531 hr 風化後の重量	4.535 g
重量減少	0.430 g
風化前の組成	<div> <div>アスファルテン</div> <div>レジン</div> <div>芳香族</div> <div>パラフィン</div> </div>
風化後のアスファルトのクロマトグラフィーによる分析結果	<div> <div>アスファルテン</div> <div>レジン</div> <div>芳香族</div> <div>パラフィン</div> </div>
	<div> <div>39.74 %</div> <div>7.36 %</div> <div>34.60 %</div> <div>18.30 %</div> </div> <div> <div>50.96 %</div> <div>11.64 %</div> <div>20.55 %</div> <div>16.85 %</div> </div>

以上の実測値より計算すると次のようになる。

例 アスファルテン

$$4.5350 \text{ g} \times \frac{50.96}{100} = 2.311 \text{ g}$$

$$\frac{2.311 \text{ g} \times 100}{4.9650 \text{ g}} = 46.55\%$$

以下風化前のアスファルトに対し風化後の各組成が占める割合を計算した。

イン分はわずかに変化するがアスファルトの変質の主体は芳香族分, レジン分の変質が支配的であるとみなされる。次にアスファルトの風化反応を考察する。炭化水素化合物の光酸化反応機構⁹⁾よりアスファルトの酸化機構を類推すると下記の反応が考えられる。

$R\cdot OOH$ は比較的不安定で, 脱炭酸反応,

と同時に自動酸化をする。

以上の酸化機構を図4の風化前のアスファルトと水溶性物質の赤外線吸収スペクトルの関連性から考えてみる。水溶性物質は 5.70μ と 5.80μ に吸収が見られる。これはケトン型のカルボニル基に加えて酸、アルデヒド型のカルボニル基の存在を表している。風化前のアスファルトには、この吸収が認められない。

この結果はアスファルトが光酸化によって、あらたにケトン、アルデヒドを生成していることを示している。したがって風化により生ずる水溶性物質はこれらを含む芳香族分, レジン分の酸化分解した低分子量の物質より成り立っていると思われる。一般にパラフィンの酸化生成物は、有機酸, ケトン, アルデヒド, アルコール, またはヒドロパーオキシド, これらよりもさらに複雑な化合物が最終生成物中に常に見いだされる⁹⁾ ことと以上の結果と一致する。風化による脱硫の機構は不明であるが酸化のさいアスファルト中のイオウの一部は水溶性物質に移行している。以上を総合すると光酸化によって脱水素, 脱水, 脱炭酸, 脱硫が起る。その結果, 酸化物(水溶性物質, 水, 炭酸ガス)が生成する。アスファルト内では主として芳香族分およびレジン分は重合してアスファルテン分に変換する。この酸化物の生成と重合は芳香族分が他の成分より多く起り風化の初期においては紫外線の照射される表層の油分が減少し, 硬化し収縮してまず表面に浅いひびがはいる。風化が進むと表層の主として芳香族分, レジン分が減少した部分に内部から芳香族分, レジン分が移動し, 失われて漸次に硬化すると考えられる。さらに風化によるひびは風化時間とともに深くなり硬化が針入度 3~4 の範囲に達したときアルミ板に達するキ裂となると考えられる。各種原油より得たブローンアスファルトの風化状態の相違についてはさらに検討を要する。

6 総 括

促進風化試験によるブローンアスファルトの風化過程において, 硬化, 重量減少, 酸化物質の生成, 各組成分間の変動などの変質現象が認められるが, これらの変質経過より次の結論を得た。

1) 風化による硬化はアスファルト成分中の主として芳香族分, レジン分が重合してアスファルテン分になると同時に一方では酸化物質(水溶性物質, 水, 炭酸ガス)となってアスファルトより脱離する結果, まず直接紫外線を受ける表層より芳香族分, レジン分が減少し硬化する。風化が進むと内部まで硬化してくる。芳香族分は他の成分より紫外線照射による減量が大である。この酸化重合, 分解による変質が進んで, ブローンアスファルトが針入度 3~4 に相当する硬さに達するとアスファルトの全層にキ裂が生ずる。

2) 風化によって酸化物が作られ, アスファルトより脱離するためアスファルトの重量減少がおこる。アスファルトは脱水素, 脱イオウをおこし C/H 比が増加する。この重量減少は酸化生成物として抽出され, 約 55% が水溶性物質として得られる。

3) アスファルトの風化によって生じた水溶性物質はベンゾール, 四塩化炭素, クロロホルムに不溶で, 酸素を 31.24% 含み, 赤外線吸収スペクトル分析によると OH 基, アルデヒド, ケトンを多く含む物質より成り立っており, 芳香族分, レジン分より分離したものである。したがって芳香族分とレジン分の酸化分解および脱水素重合が変質の主体をなすと考えられる。

本研究において日本大学教授市川良正博士の御指導に対し, 深く感謝の意を表する。また赤外線吸収スペクトル分析において理化学研究所の御指導を得たことを感謝する。

引 用 文 献

- 1) H. Abraham, "Asphalt and Allied Substances", 2 (1945).
- 2) 田島, 伏間, 石油誌, 3, (11), 888 (1960).
- 3) R.R. Thurston and E.C. Knowles, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 320 (1941).
- 4) L.R. Kleinschmidt and H.R. Snook, *J.R.N. Bull. Stds.*, 63 C, 1 (1959).
- 5) ASTM D 749~43 T (1955).
- 6) Standard Oil Co. New Jersey, "Asphalt Chromatographic Method of Analysis" (1954).
- 7) G.W. Echert and B. Weetman, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 11 (1947).
- 8) 電気学会, 高分子材料の劣化, 5 (1957).
- 9) B. Boord and K. Schmerling, 石油炭化水素化学, 5, 49 (1957).