ポリマー構造から吸着速度を制御したポリカルボン酸系減水剤の効果 THE EFFECT OF POLYCARBOXYLATE-TYPE SUPERPLASTICIZER CONTROLLED ITS ADSORPTION RATE ONTO THE CEMENT PARTICLES BY CHANGING THE POLYMER STRUCTURE

枚田 健*, 名和豊春**
Tsuyoshi HIRATA and Toyoharu NAWA

Polycarboxylate-type superplasticizer (PC), which is controlled its adsorption rate on the cement particles by changing the polymer structure, is proposed. It was found that PC whose adsorption rate is slow shows the excellent slump retentive ability, on the other hand the faster adsorption rate gives the superior water reducing performance. Also we found the adsorption rate depends on the quantity of polycarboxylic acid groups, which are the adsorption groups on the cement particles, per PC molecule. And the last the PC adsorption conformation on the cement particles was discussed based on the hydrodynamic radius and computer simulation of PC.

Keywords: polycarboxylate, slump retention, water reducing, adsorption rate, hydrodynamic radius

ポリカルボン酸, スランプ保持, 減水性, 吸着率, 流体力学的半径

1. はじめに

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は, 減水性能に優れることから, 各種の高性能なコンクリートに応用されている^{1), 2)}。

著者らは, 減水性能とスランプ保持性能のそれぞれに特化した二つのポリカルボン酸 (PC) を開発し, それらのブレンド比を適宜変えて両性能を兼ね備えた高性能 AE 減水剤を開発することを目的として研究を進めてきた。本研究では, セメントへの吸着速度を制御した PC のスランプ保持性能および減水性能が, 吸着速度の遅速に対応して変化することを見出し, その作用機構について検討した。また, セメントペースト中での PC 分子のコンホメーションを, PC の固有粘度測定から求めた流体力学的半径および分子動力学のシミュレーションから推測される分子構造変化をもとに考察した。

2. 使用した PC の化学構造

PC には, 酸化エチレン (EO) 付加モル数が n モルのメトキシポリ(エチレングリコールメタクリル酸エステル (PGM- n E) とメタクリル酸 (MAA) とのコポリマーのナトリウム塩を用いた。使用した PC の構造式を図 1 に示す。ここで, SMAA はメタクリル酸ナトリウムの略称である。

PC 中の MAA 鎖は, 水酸化ナトリウムで中和して, SMAA 鎖に変換して用いた。用いた PC のモノマー組成比, 側鎖の長さ n , GPC

図 1 PC の構造式

法により求めた重量平均分子量 (M_{wGPC}) および PC 1 分子当たりの SMAA 数 (mol) を表 1 に示す。ここで, モノマー組成比は, 重合反応に用いた PGM- n E と SMAA の質量比率である。以下, ことわりのない限り, %は質量%, モルタルやコンクリートへの PC の添加量は, セメント質量に対する固形分百分率 (%) で表す。

表 1 用いた PC の種類と性状

NO.	名称	モノマー組成比 PGM- n E ^{a)} /SMAA ^{b)}	側鎖長 n (モル)	M_{wGPC} ^{c)}	PC1分子当たりの SMAA数 (mol)
1	PC-10	75 / 25	10	35,000	81
2	PC-25 (75/25)	75 / 25	25	22,000	51
3	PC-25 (80/20)	80 / 20	25	23,000	43
4	PC-25 (85/15)・1	85 / 15	25	19,000	26
5	PC-25 (85/15)・2	85 / 15	25	47,000	65
6	PC-25 (85/15)・3	85 / 15	25	77,000	107
7	PC-25 (87.5/12.5)	87.5 / 12.5	25	19,000	22
8	PC-25 (91/9)	91 / 9	25	40,000	33

a) EO付加モル数 n (モル) のメトキシポリ(エチレングリコールメタクリル酸エステル)

b) メタクリル酸ナトリウム, c) GPC法により求めた重量平均分子量

* (株)日本触媒 上席研究員・工修
北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻
博士後期課程

** 北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻
教授・工博

Nippon Shokubai Fellow, Nippon Shokubai Co., Ltd., M. Eng.
Graduate Student, Graduate School of Eng., Hokkaido University

Prof., Division of Solid Waste, Resources and Geoenvironmental Engineering, Hokkaido University, Dr. Eng.

3. PCのキャラクタリゼーション

(1) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

GPCを用いてポリマーの M_{wGPC} を求めた。GPCは、充填材にシリカゲル系を用い、カラム温度は40℃とした。溶離液にはアセトニトリル 6,001g、水 10,999g、酢酸ナトリウム三水合物 115.6gを混合して酢酸でpH6.0に調整したものを用い、流速1.0mL/min.として、サンプル濃度は0.5%、サンプル注入量は100 μ Lとし、検出器にUV検出器（波長220nm）と示差屈折計を用い、サンプルは0.45 μ mのフィルターでろ過し、検量線作成標準物質にはポリエチレングリコールを用いた。

(2) セメントへの吸着率

1) TOC による測定（測定 1）:

PC が固形分で 15mg 溶解した水溶液 100g に、普通ポルトランドセメント（OPC）10g を加えて攪拌し（添加量 0.15%）、所定時間経過後にそれぞれ少量をサンプリングして 0.45 μ m のフィルターでろ過し、全有機炭素濃度測定装置（TOC）を用いてセメントへの吸着率を測定した。

また、PC-10 の吸着等温線を、同様の方法で作成した。所定量の PC-10 の入った水溶液 60g と OPC 100g をホモディスペーを用いて 1,200r.p.m. で 3 分間混練し、10,000r.p.m. で遠心分離して 0.45 μ m のフィルターでろ過し、上澄み液を採取した。注水から要した時間はおおよそ 10 分であった。この上澄み液中の PC の濃度を TOC にて測定し、セメントへの吸着量と水溶液中の PC 濃度を求め、吸着等温線を作成した。

2) GPC による測定（測定 2）:

PC を固形分で 100mg 溶解した水溶液 100g に、ビーライトセメント（Belite）50g を加えて攪拌し（添加量 0.2%）、所定時間経過毎にそれぞれ少量をサンプリングして 0.45 μ m のフィルターでろ過した。吸着率は、ろ液中の PC の濃度を GPC の示差屈折計によるポリマーピークの面積値から求め、その減少量から算出した。

また、セメントを OPC に変えて、PC を固形分で 120mg 或いは 200mg 溶解した水溶液 100g に、OPC 100g を加えたセメントペーストで PC の吸着率を同様の方法で算出した（添加量 0.12%、0.2%）。

表 2 に、測定での試験条件を整理したものを示す。そして、OPC と Belite の化学成分と構成化合物を表 3 に示す。

(3) PC の吸着状態

吸着したPCがセメント上でどのようなコンホメーションを取っているのかを知る手がかりとして、光散乱法を用いて求めたPCの絶対重量平均分子量（ M_{wLS} ）と固有粘度から求められる流体力学的半径（hydrodynamic radius, R_h ）、および分子力場法と分子動力学法の二つの方法で求めたポリマーの広がりを用いた。

1) 光散乱法

装置は、VISCOTEK社製のGPC/SECシステムを用い、ポンプ、オートサンプラー、デガッサーから成るGPC送液システムViscotek GPCmax VE2001 GPC SOLVENT/ SAMPLE MODULEに、示差屈折計、キャピラリー粘度検出器および光散乱検出器を備えたTDA302 TRIPLE DETECTOR ARRAYを接続して用いた。

溶離液には、水 7,934.5g、 H_3BO_3 49.5g、NaOH 16.0gを混合した pH9.1の100mMホウ酸ナトリウム緩衝液8,000gにアセトニトリル 2,000gを加えて用いた。カラムは東ソー株式会社製のTSK guard

表 2 吸着率試験

測定	PC添加量 ^{a)} (%)	W/C (質量比)	測定方法	セメントの種類
1	0.15	100/10	TOC	OPC
	0.05~0.4	60/100		
2	0.2	100/50	GPC	Belite
	0.12, 0.2	100/100		OPC

a) セメントに対する固形分%

表 3 セメントの化学成分と構成化合物

セメントの種類	比重	比表面積 (cm^2/g)	化学成分(%)					構成化合物(%)			
			ig.loss	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Cl ⁻	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	3.16	3,410	0.6	1.6	2.0	0.4	0.004	53	20	8	9
Belite	3.20	4,210	0.6	0.8	2.6	0.2	0.004	33	49	4	9

column α に、TSKgelシリーズの α -5000、 α -4000、 α -3000をつないで用い、カラム温度40℃、流速0.8mL/min.とした。サンプル濃度は1.0 vol.%, サンプル注入量250 μ Lとし、サンプルは0.45 μ mのフィルターでろ過した。

2) 分子力場法³⁾

真空中でポリマーが自由に伸びた状態を見るため、Accelrys Software Inc.製Materials Studioのpolymer builderを用いてポリマー構造を作成し、分子力場法による構造最適化を行った^{4), 5), 6)}。

3) 分子動力学法⁷⁾

真空中に存在するポリマーの周囲に圧力をかけ、ポリマーが一定の密度になる非晶構造を構築した（Materials studioのAmorphous Cell⁸⁾を使用）。次に、COMPASS力場^{9), 10), 11), 12)}にてこの非晶構造を最適化した後、原子数（N）、温度（T）、体積（V）が一定の条件（NVTアンサンブル¹³⁾）で100 psecの間ポリマーに運動を与え、ダイナミクス計算を実施した。このダイナミクス計算により、ポリマー0.8 gが1mLの空間に存在している時の状態を求め、それを視覚化した。

4. モルタル・コンクリートによるPCの性能試験

(1) モルタル試験

セメントにOPC、砂に豊浦産標準砂を用いた。表4にモルタル調合を示す。モルタルは、室温下で、セメント、砂をモルタルミキサで30秒間空練りした後、PCを含んだ水を加えて3分間混練して作製した。練り上がったモルタルを静置し、所定時間後に練り返してフロー値を測定した。フロー試験は、水平なステンレス板上に置いた内径50mm、高さ50mmの塩化ビニル製中空円筒を用いて行い、モルタルをすり切りまで充填し、これを静かに持ち上げて広がったモルタルの直交する長径と短径の平均値をフロー値とした。

表 4 モルタル調合

W/C (%)	水 (g)	OPC (g)	砂 (g)
30	180	600	600

(2) コンクリート試験

コンクリートは、温度20 $\pm$ 2℃、湿度60 $\pm$ 5%の恒温恒湿室で、温度20℃に調整した材料（骨材は表乾状態）を用い、容量100Lの強制練りミキサで練り混ぜた。コンクリートの調合を表5に示す。セメントは、OPCまたはBeliteを用いた。

セメント、細骨材を10秒間空練りした後、PCを含んだ水を加えてコンクリート調合 (1) では30秒、コンクリート調合 (2), (3) ではモルタルが均一になるまで混練し、少なくとも60秒間混練した。そして粗骨材を投入後さらに90秒間混練して排出し、スランブ、スランブフローと空気量を測定した。その後、バットに静置し、所定時間ごとに繰り返して、スランブ、スランブフローと空気量を測定した。なお、スランブ、スランブフロー、空気量は、それぞれJIS A 1101, JIS A 1150, JIS A 1128の方法に準じて測定した。

表5 コンクリート調合

調合	W/C (%)	s/a (vol.%)	セメントの種類	単位量(kg/m ³)			
				セメント	水	細骨材 ^{a)}	粗骨材 ^{b)}
(1)	51.5	49	OPC	320	165	887	955
(2)	30	51	Belite	533	160	867	862
(3)	25	40	OPC	660	165	633	982

a) 大井川系川砂, b) 青梅産砕石

5. 実験結果と考察

5. 1 PC の分子量とスランブ保持性能の関係

図2に、モノマー組成比(PGM-25E/SMAA)が85/15で、 M_{wGPC} を19,000, 77,000と変えたPC-25(85/15)-1, PC-25(85/15)-3を添加したコンクリートのスランブ保持性能を示す。試験は、減水率18%のコンクリート調合(1)で行い、セメントはOPCを用いて、添加量は0.2%で行った。図2から、PCの分子量が低くなれば、スランブ保持性能が高くなることわかる。

図3では、モノマー組成比が図2と同じ85/15で、 M_{wGPC} を19,000, 47,000, 77,000と変えたPC-25(85/15)-1, PC-25(85/15)-2, PC-25(85/15)-3のセメントへの吸着率を測定した。吸着率の測定は、セメントにOPCを用い、添加量0.15%, W/C=1000%で、表2の測定1の方法で行った。図3から、分子量が高いほど吸着率は高く、しかも注水後1~15分で吸着率は大きく立ち上がることがわかる。そして15分以降の吸着速度は緩やかになった。一方、分子量が最も低いPC-25(85/15)-1では、注水後15分以降も、吸着率は頭を打つことなく継続的に増大した。図2でPC-25(85/15)-1が高いスランブ保持性能を示した理由は、このように長い時間にわたって吸着が継続的に続くためであろうと考えられる。

分子量が低いほど吸着速度が遅くなるのは、PC 1分子当たりのSMAA数が少なくなるので(表1のNO.4, 5, 6参照)、ポリマー鎖がセメントに安定して吸着する確率が低くなるためであろうと推察される。

次に、吸着速度を遅くするとスランブ保持が上がることの理由を、セメント化学から考察する。セメントは水と接触するとアルミネート相、ユーライトで水和反応による急激な発熱が起こり、それらの発熱は、それぞれ10~15分、または15分以内でおさまる¹⁴⁾。OPCの発熱速度曲線は図4で示され¹⁴⁾、このような初期発熱期(第1段階)の後には、反応がほとんど休止してしまう誘導期と呼ばれる期間があり(第2段階)、溶液中のイオン濃度が、結晶核生成に十分な値になるまで増大する。そして、注水後1~3時間で凝結の始発となり、そのころ誘導期が終わって、再び活発な水和反応が始まる。その後、反応が加速的に進行する第3段階、反応が減速する第4段階を経て、12~24時間以後の第5段階になると反応が非常に遅くなる。

図2 PCの分子量とスランブ保持性能
コンクリート調合(1):
セメント, OPC; PC添加量, 0.2%.

図3 PCの吸着速度と分子量の関係(1)
吸着率の測定: (測定1), W/C=1000%;
セメント, OPC; PC添加量, 0.15%.

図4 OPCの水和に伴う発熱速度¹⁴⁾

第1段階と第2段階におけるコンクリートは、レディーミクストコンクリートプラントで製造されて工事現場へ運搬され、打設にいたるまでのコンクリートで、流し込み成形が可能な時期のコンクリートである。したがって、この期間のスランブを保持するには、セメントに吸着したPC(の側鎖)が第1段階でのエトリンガイト等の水和生成物に埋没しないように、第1段階で絶えず新しいPCがセメントに供給され吸着していることが必要である。

また、著者らは、PCの側鎖原料であるメトキシポリエチレングリコールが高塩濃度水溶液中で塩析を受けて疎水化することを見出した¹⁵⁾。第1段階、第2段階を通じて、セメントの主要化合物であるC₃S, C₂S, C₃A, C₄AFの表面からは主にカルシウムイオン(Ca²⁺)が溶出する。そのため、セメントに吸着したPCは、セメント表面から現れるこのような非常に高い塩濃度に晒されているので、側鎖は、疎水化されて立体反発作用と浸透湿潤作用を次第に無くして行くものと考えられる。したがってスランブを保持するには、第2段階の期間においても、新鮮なPCが絶えずセメント表面に供給されることが必要である。

分子量を下げたPCは、セメントへの吸着速度を遅く制御でき(図3)、その結果、第1段階、第2段階のセメントへ継続的にPCが供給されてスランブ保持性能を発現するのでであろうと考えられる。

次に、図3のデータから、セメント1g当たりに吸着したPCの質量(mg/g)を計算した。その結果を図5に示す。PC-25(85/15)-1, PC-25(85/15)-2, PC-25(85/15)-3の吸着量は、例えば60分後でそれぞれ、1.14, 1.17, 1.28mg/gであった。

図5のように時間とともに吸着量は増えるので、次に、PCが最大

でどのくらいセメントに吸着するのかを、PC の飽和吸着量から調べた。PC には PC-10 を用い、吸着率の測定は、表 2 の測定 1 の方法で行い、セメントに OPC を用いて、添加量は 0.05 から 0.4% と変え、W/C は 60% で行った。得られたデータを表 6、吸着等温線を図 6 に示す。図 6 から、PC の飽和吸着量はおよそ 1.5mg/g 付近であった。また、W/C が 60% から 1000% と大きく変わっても、吸着率は大きな影響を受けなかった。

5.2 モノマー組成比とスランプ保持性能の関係

図 7 に、モノマー組成比 (PGM-25E/SMAA) を 80/20, 85/15, 87.5/12.5, 91/9 と変えた PC-25(80/20), PC-25(85/15)-1, PC-25(87.5/12.5), PC-25(91/9) を添加したコンクリートのスランプフローの経時変化を示す。コンクリート試験は、表 5 の調査 (2) でを行い、セメントには Belite を用いた。ここでは、スランプよりもスランプフローの方が変化が大きくて分かりやすいので、スランプフローでスランプ保持性能を評価した。図 7 から、スランプ保持性能は、SMAA 比率が小さくなるにしたがって向上し、PC-25 (87.5/12.5) や PC-25 (91/9) では、混練直後のスランプを 90 分後も維持した。

この時、混練直後のスランプフロー値を例えば 650~750mm に合わせるのに必要な添加量は、PC-25(80/20), PC-25(85/15)-1 で 0.2%, PC-25(87.5/12.5) で 0.23%, PC-25(91/9) で 0.36% であり、SMAA 比率が小さいと、多くの添加量が必要であった。

図 8 は、セメントを OPC に変えて、PC-25(80/20), PC-25 (87.5/12.5), PC-25(91/9) のスランプ保持性能を示したものである。コンクリート試験は表 5 の調査 (1) で行った。スランプ保持性能の傾向は図 7 と同様で、SMAA 比率が小さくなるにしたがって向上し、PC-25 (87.5/12.5), PC-25(91/9) では、混練直後のスランプを 60 分からそれ以上の間維持した。

また、混練直後のスランプを 18~20cm に合わせるのに必要な PC の添加量は、PC-25(80/20), PC-25 (87.5/12.5) で 0.12%, PC-25(91/9) で 0.2% であり、図 7 と同様、SMAA 比率が小さいと増大した。

以上から、SMAA 比率が小さくなると、スランプ保持性能が向上すること、一方、所定の初期スランプを得るには添加量が多く必要になることがわかった。

次に、モノマー組成比が変わることでセメントへの吸着率がどのように影響を受けるかを調べた。PC には、PC-25(75/25), PC-25 (80/20), PC-25(87.5/12.5), PC-25(91/9) を用いた。吸着率の測定は、表 2 の測定 2 の方法で行い、セメントに Belite を用い、添加量 0.2%, W/C は 200% で行った。ここでは、測定の精度を上げるため、GPC にて吸着率を測定した。図 9 に結果を示す。図 9 から、いずれの PC も時間とともに吸着率が上がることで、SMAA 比率が大きいほど吸着率が高いこと、そして SMAA 比率の大きい PC-25(75/25), PC-25 (80/20) の吸着率は注水から 30 分以降では頭を打つのにに対し、SMAA 比率の小さい PC-25(87.5/12.5), PC-25(91/9) では、注水から 30 分後以降も徐々に吸着率が增大する。このように、吸着速度は、SMAA 比率で制御できることがわかった。

図 10 では、セメントを OPC に変えて、PC-25(80/20), PC-25 (87.5/12.5), PC-25(91/9) の吸着率を調べた。吸着率の測定は表 2 の測定 2 の方法で行い、添加量は図 8 のコンクリート試験の結果と比較するために PC-25(80/20), PC-25(87.5/12.5) は 0.12%, PC-25(91/9) は 0.2% と 0.12% で行った。添加量が 0.12% の SMAA 比率と吸着率の

図 5 PC の吸着速度と分子量の関係 (2)
吸着率の測定: (測定1), W/C=1000%;
セメント, OPC; PC 添加量, 0.15%.

図 6 PC-10 の吸着等温線
吸着率の測定: (測定1), W/C=60%; セメント, OPC;
PC-10 添加量: 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.4%.

表 6 PC の飽和吸着量データ (W/C=60)

NO.	添加量 (%)	吸着率 (%)	吸着量 (mg/g)	水側濃度 (%)
1	0.05	87	0.435	0.011
2	0.1	79	0.790	0.035
3	0.2	57	1.140	0.143
4	0.4	33	1.320	0.447

セメント: OPC

図 7 モノマー組成比とスランプ保持性能
コンクリート調査 (2): セメント, Belite.

図 8 モノマー組成比とスランプ保持性能
コンクリート調査 (1): セメント, OPC.

図 9 モノマー組成比と吸着率の経時変化
吸着率の測定: (測定2), W/C=200%; セメント,
Belite; PC 添加量, 0.2%.

図 10 モノマー組成比と吸着率の経時変化
吸着率の測定: (測定2), W/C=100%; セメント, OPC.
Belite; PC 添加量, 0.2%.

関係は図 9 と同じ傾向であった。すなわち、PC-25(80/20) の吸着率はやはり 30 分以降で頭打ちになり、PC-25(87.5/12.5) や PC-25 (91/9) のように SMAA 比率が小さい PC では吸着率は低いながらも継続的に吸着した。このように、吸着が継続的に続く PC-25(87.5/12.5), PC-25(91/9) がスランプを長く保持するのは、図 2, 図 3 で分子量が低い PC-25 (85/15)-1 が、吸着が継続的に続いてスランプを保持したのと同じ現象であった。

一方で、PC-25(80/20) は、吸着が添加後 30 分で止まるので、発熱速度曲線 (図 4) における第 2 段階の初期までしかセメント表面に

供給されない。したがって、吸着した PC-25(80/20)は、第1段階で生じる水和生成物に埋没したり、吸着後に生成する水和層分だけ吸着厚みが薄くなる。また、セメント表面から溶出する高塩濃度に晒される。これらの理由のため、PC-25(80/20)は分散性能が時間とともに大きく低下したと推察される（図7、図8）。これに対してPC-25(87.5/12.5)、PC-25(91/9)およびPC-25(85/15)-1は、吸着が継続的に続くので、水和生成物ができてもその新しい面に順次吸着して、分散性能を維持したのであると考えられる。

図11では、図10の吸着率をPCの側鎖であるポリエチレングリコール(PEG)の質量に換算し、縦軸はセメント表面に付いたPEG量を表す。混練直後(注水後5分)のスランブは図8からPC-25(80/20): 19.5cm、PC-25(87.5/12.5): 20.0cm、PC-25(91/9): 18.5cmでほぼ同等であった。しかしこの時に吸着したPEGの量には違いがあり、図11からPC-25(80/20): 0.45mg/g、PC-25(87.5/12.5): 0.29mg/g、PC-25(91/9): 0.28mg/g(■印)であった。PC-25(80/20)では吸着したPEGの量が他の二つのPCに比べると倍近く多いので、スランブはセメント表面に付いたPEGの量からは説明できないことが考えられた。しかし、PC-25(87.5/12.5)とPC-25(91/9)で注水後5分に吸着したPEGはほぼ同じ量であったので、PC-25(80/20)は注水後5分までの間でスランブに関係しない成分に吸着している可能性も考えられた。

5.3 吸着速度と減水性能の関係

図7のコンクリート試験では、用いたPCの種類によって、モルタルが均一に練り上がるまでの時間に違いが見られた。その試験結果を表7に示す。PC-25(91/9)からPC-25(80/20)へと、SMAA比率が上がり、したがって吸着速度が速くなるほど、モルタルが均一になるまでに要する時間は短くなり、添加量も下がった。

表7 モノマー組成比を変えたPCの減水性能

PC	添加量 (%)	スランブフロー値 (mm)	モルタルが均一になるまでに要した時間(秒)
PC-25(80/20)	0.20	740	15
PC-25(85/15)-1	0.20	750	30
PC-25(87.5/12.5)	0.23	690	40
PC-25(91/9)	0.36	675	90秒以上

コンクリート調査(2)

魚骨は、図12に示したような粒子と水が存在する場合、水の表面張力等によって粒子どうしが付着し、この付着力は粒子径が小さいほど大きく粒子径に反比例するので、たとえばセメント粒子どうしが付着しているとき、セメント粒子を引き離すためには粗骨材の場合の何百倍もの力を必要とすることを示している¹⁶⁾。そして、ミキサでの練りまぜは、粒子-水系がペンジュラーまたはファニキュラー状態を経てキャピラリー状態またはスラリー状態となることが重要で、そのためにはある一定量以上のエネルギーをミキシングによって与える必要があると指摘している(図13)¹⁶⁾。

また、太田らは、粉体に少量の水を加えたときに粉末状から団子状となり、さらに水を加えて得られるセメントペーストの流動性が、水膜厚さとPC添加量の関数とブリーディング水量の関数から推定できている¹⁷⁾。

そこで、表7でモルタルを混練した時に起こった外観変化の理由を、凝集粒子間における水の存在状態に着目して以下のように考察した。まず、表7で用いたコンクリート調査(2)は水量が少ないの

図11 モノマー組成比と吸着量の経時変化
吸着率の測定: (測定2), W/C=100%; セメント, OPC.

図12 固体粒子と液体(水)が存在する場合に働く引張り力¹⁶⁾

図13 粒子間における液体の存在状態¹⁶⁾

で、セメントと砂に水を添加したときに、水は凝集したセメント粒子間に収蔵されてしまっていて見えなくなる。このときの凝集粒子は、水で十分に濡れておらず内部に空気を内包している状態(ペンジュラーまたはファニキュラー)である。

ミキサでの混練を続けると凝集粒子はPCの分散作用によって一部が分散を始め、収蔵されていた水がセメントペーストとなって表面に滲み出る。そして、このセメントペーストが糊となって凝集粒子どうしをお互いに付着させる。この繰り返しで凝集粒子は、直径数mmの無数の細かい粒状からそれらが集まった団子状の巨大な塊に成長し、やがて余剰のセメントペーストがこれらの凝集粒子表面にとどまり、表面がしつとりと粘性を帯びるようになる。この間に、凝集粒子は内部に水を拘束する状態(キャピラリー)に進む。

最後は1個のもち状のかたまりに集結し、収蔵されていた水(セメントペースト)で覆われるにつれて固さが解れて流動し始める。その流動性が一定の状態(スラリー)になるまでの時間を目視で測り、モルタルが均一になるまでに要する時間とした。

モルタルが均一になるまでに要する時間は、コンクリートを製造する際の生産性を左右する。特に、W/Cの低い高強度コンクリートほどモルタルが均一になるまでの時間が長くなるので、減水剤にはその改善が求められる。本研究では、これまでに述べてきたように、PCの化学組成の変化により吸着速度の遅延が可能となるので、練り上がりまでの時間をコントロールすることが可能となる。したがって、以下ではそれを実験で確認した。

図14にPC-25(75/25)、PC-25(80/20)、PC-25(87.5/12.5)およびPC-10を添加してモルタルを製作する際に、モルタルが均一になるまでに要した混練時間と得られたモルタルのフロー値との関係を示す。モルタルは表4の調合で製作し添加量は0.3%で行った。側鎖長が25モルの一連のPCの中では、SMAA比率が大きいほどモルタルが均一になるまでの時間が短くなり、モルタルフロー値も大きくなった。これは、図9、図10で示したように吸着速度が速くなるためと考えられる。一方、SMAA比率が最も小さいPC-25(91/9)を同じく0.3%添加したモルタルでは、10分間混練しても均一なモルタルを得ることはできず、セメントペーストが凝集粒子の表面に浮き出て全体を一体化するまでには到らずパサパサのままであった。

また、PC-10は、モノマー組成比がPC-25(75/25)と同じ75/25であるにもかかわらず、モルタルが均一になるまでの時間はPC-25(75/25)よりも長く、モルタルフロー値も低かった。

表8では、PC-10とPC-25(75/25)の減水性能をコンクリートでも比較した。コンクリート試験は、セメントにOPCを用い、W/C=25%のコンクリート調合(3)で行った。側鎖長が長いPC-25(75/25)の方が、図14のモルタル試験と同様に高いフロー値が少量の添加量で得られ、モルタルが均一になるまでの時間も短かった。

PC-10とPC-25(75/25)の吸着速度は、図15に示したようにPC-10の方がPC-25(75/25)に比べてやや遅いようである。モノマー組成比が同じであり、分子量も大きいにもかかわらず吸着速度が遅い理由は後で考察するが、側鎖の長さ以外に吸着速度の遅さもPC-10の減水性能を低くしている理由であろうと考えられた。なお、吸着速度の測定は表2の測定2の方法で行い、セメントにOPCを用い、添加量0.12%、W/Cは100%で行った。

以上から、SMAA比率が大きいほど、また、側鎖が長いほど、所定の流動性を得るのに添加量は少なく済み、モルタルが均一になるまでの時間も短くて生産性良くコンクリートを製造できることがわかった。

5.4 PCの吸着状態のシミュレーション

前節まででPCの吸着速度とスランプ保持性能、減水性能との関連について述べてきた。なお、PCによるセメントの分散効果は基本的には吸着したポリマーの重なり合いに起因するため、吸着したPCが実際にセメントペースト中でどのようなコンホメーションを取っているのかを知ることは重要である。吸着したPCのコンホメーションの視覚化については、これまでに、太田¹⁸⁾、¹⁹⁾や山田²⁰⁾らによって多くの試みがなされており、PCはセメント上で側鎖が水中に配向しながら主鎖と側鎖は広がった状態で吸着しているとされている。本研究では、PC水溶液がセメントペーストに添加された時、実際のコンホメーションにどのような変化があり、どのようにセメントに吸着しているのかを探ることを目的とした。

(1) 光散乱法

図14 各種PCの減水性能
モルタル調合(表4):セメント,OPC;
PC添加量,0.3%.

図15 PC-10とPC-25(75/25)の吸着速度
吸着率の測定:(測定2), W/C=100%;セメント,OPC;

表8 側鎖長が異なるPCの減水性能

PC	側鎖長 n (モル)	添加量 (%)	フロー値 (mm)	モルタルが均一になるま でに要した時間(秒)
PC-10	10	0.25	550	140
PC-25(75/25)	25	0.20	720	50

コンクリート調合(3)

まず、光散乱法によるPCの重量平均分子量(M_{wLS})と固有粘度から流体力学的半径(R_h)を測定した。

光散乱法で測定される M_{wLS} は、ポリマーの絶対重量平均分子量であり、PCの中和率が変化して溶離液中でポリマーの広がり方が変化しても影響を受けることはない。

一方、糸まり状のポリマーが溶媒の中を運動する時、糸まり内部の溶媒はポリマーとともに運動するので、糸まり外部の溶媒分子にとっては、ポリマーはあたかも剛体球のように見える。この球の半径は、流体力学的半径(R_h)と呼ばれる²¹⁾。

一般に、還元散乱強度 $R(\theta)$ と M_{wLS} の間には、次の関係がある²²⁾、²³⁾。

$$Kc/R(\theta) = (1/M_{wLS}) + 2A_2c \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 K は数値因子をまとめた光学定数、 c は単位体積中のポリマーの質量濃度、 A_2 は溶液中のポリマー分子の第2ビリアル係数を表す。本研究で行ったGPC条件下ではポリマー濃度は非常に希薄なので、(1)式の第2ビリアル係数は無視されて次式のように簡略化できる。

$$R(\theta) = KcM_{wLS} \quad \cdots \cdots (2)$$

本研究では、 $R(\theta)$ をゼロ散乱角($\theta=7^\circ$)でのレイリー比から測定し、 M_{wLS} を求めた。

一方、 R_h はポリマーの固有粘度($[\eta]$)から次式により求めた²³⁾。

$$R_h = [\{3/(4\pi)\}([\eta]M_{wLS}/0.025)]^{1/3} \quad \cdots \cdots (3)$$

M_{wLS} と R_h の測定結果を表9に示す。

表9に示す占有面積は、PCの1分子が占める面積であり、次式(4)から求めた。

$$\text{占有面積 (nm}^2/\text{分子)} = \pi R_h^2 \quad \cdots \cdots (4)$$

PCの重量平均分子量には、表9では光散乱法によって求めた絶対

図16 PC-10のコンホメーション予想図

図17 PC-25(80/20)のコンホメーション予想図

重量平均分子量 (M_{wLS}) を用い、表 1 では GPC から求めた重量平均分子量 (M_{wGPC}) を用いた。両者の値を比較すると、 M_{wLS} は M_{wGPC} の約 3 倍の大きさであった。これは、 M_{wGPC} が PEG を検量線に用いて計算された換算分子量であることに起因すると考えられる。

田所ら^{2,4)}によると、EO 付加モル数 n が 7 のポリエチレングリコールの長さは 1.93nm であり、この値をもとに n が 10, 25 の PC-10, PC-25 の側鎖の長さを、末端のメチル基を無視して計算すると、それぞれ 2.8nm, 6.9nm となる。表 9 では、 $n=25$ でモノマー組成比を変えた NO.2~5 のいずれの PC-25 も、 R_h は 6.4~8.5nm で、ほぼ側鎖長 (6.9nm) に近い値を示している。すなわち、これらの PC-25 は、主鎖を中心にして、その周りを側鎖が広がって漂っており、かつ主鎖の広がりが小さいコンホメーションを取っている可能性がある。一方、PC-10 では逆に、主鎖の広がりが大きいものと推察される。その模式図を図 16, 図 17 の左側の“光散乱法の結果”に示す。

ここで、これまでに得られた吸着データと表 9 で得た PC 1 分子当たりの占有面積とから、PC のセメント被覆率を求め、PC がセメント表面で取っているコンホメーションを推察した。吸着データには、OPC で PC-10 の吸着等温線を求めた図 6, ならびに Belite で各種 PC-25 の吸着量を調べた図 9 を用いた。なお、セメント被覆率は次式 (6) から計算した。

$$\text{セメント被覆率 (\%)} = \{ \text{吸着量} / (1,000 \times M_{wLS}) \} \times N_A \times \{ \text{占有面積} / (\text{比表面積} \times 10^{14}) \} \times 100 \quad \dots\dots (6)$$

単位は、吸着量 mg/g ; 占有面積 nm²/分子 ; 比表面積 cm²/g であり、 N_A はアボガドロ数を表し 6.02×10^{23} である。

結果を表 10 に示す。セメント被覆率は、100% を大きく超えてセメント表面を数倍も覆う結果になった。しかし、吸着率と時間の関係を表した図 5, 図 9, 図 10, 図 15 からは、多段吸着が起きているとは考えられない。したがって、太田らも提案している単分子吸着^{1,9)}が妥当と考えられる。

表 10 の NO.1 で、PC-10 が OPC に飽和吸着したときのセメント被覆率は、吸着量を 1.50mg/g と仮定すれば 593% であった。そこで、セメント表面を 1 層で覆うには、PC 1 分子当たりの占有面積は表 9 の光散乱法で求めた 227nm² の 1/5.93 の 38nm² でなければならず、そのときの PC-10 の半径は 3.5nm と計算される。別途、光散乱法で求めた PC-10 の R_h は 8.5nm なので (表 9), PC-10 はセメント表面で長さで 41%, 体積で 7% まで収縮して吸着していることになる。

また、Belite を用いた各種 PC-25 のセメント被覆率も、表 10 から

表 9 光散乱法による M_{wLS} と R_h の測定

NO.	PC	M_{wLS}	R_h (nm)	占有面積 (nm ² /分子)
1	PC-10	101,300	8.5	227
2	PC-25 (75/25)	61,100	7.4	172
3	PC-25 (80/20)	74,100	7.1	158
4	PC-25 (87.5/12.5)	57,800	6.4	129
5	PC-25 (91/9)	119,200	8.5	227

表10 光散乱法によって計算されたPCの吸着状態

NO.	PC	吸着実験			セメント被覆率 (%)
		添加量 (%)	吸着率 (%)	吸着量 (mg/g)	
1	PC-10	—	—	1.50	593
2	PC-25(75/25)	0.20	83	1.66	668
3	PC-25(80/20)		71	1.42	434
4	PC-25(87.5/12.5)		54	1.08	344
5	PC-25(91/9)		39	0.78	212

注) PC-10の吸着量(1.50mg/g)は、図6で得た吸着等温線からの飽和吸着量の推定値。
セメント:NO.1はOPC, NO.2~5はBeliteを使用。

668~212% と高い。図 7 のコンクリート試験でスランプ保持性能を比較したときの PC-25(80/20)の吸着率は、表 10 の NO.3 と同じ添加量 (0.2%) であったので、71%, 吸着量 1.42mg/g, セメント被覆率 434% であったと推定される。そこで、PC 1 分子当たりの占有面積は、表 9 に示した 158nm² の 1/4.34 の 36nm² でなければセメントを 1 層で覆うことはできず、半径は 3.4nm と計算される。PC-25(80/20) の R_h は 7.1nm なので、これも、上述した OPC を用いた PC-10 の吸着実験と同様に、長さで 48%, 体積で 11% まで収縮している。

このように PC-10 は OPC の 100nm² 当たり に 2.6 個、PC-25(80/20) は Belite の 100nm² 当たり に 2.7 個吸着しており、これは太田ら^{1,9)} がセメントに OPC を用いた時の PC (M_{wGPC} 26,000) の吸着個数が 2.71 個/100nm² であった結果と合う。

以上の考察から予想されるセメントペースト中での PC-10, PC-25(80/20)の模式図を、それぞれ図 16, 図 17 の右側の“セメントペースト中”に示す。このように PC が大きく収縮しているとすれば、PC はセメント上で側鎖と主鎖が一緒になって丸まり、両者でセメントを分散させている可能性もある。一方で、OPC の場合は、表面積は接水直後に 2~2.5 倍に増大するという報告がある^{2,5)}。その場合には PC は運動するスペースが確保でき、しだいに側鎖が水中に配向して立体反発作用と浸透湿潤作用を示すに到ると考えられる^{2,6)}。

著者らは前述の文献 15) で、PC の側鎖原料であるメトキシポリエチレングリコールが高塩濃度水溶液中で塩析を受けて疎水化すること、そしてその液温が 30℃ 以上になると会合が始まってあたかも分子量が増大したように観察されること、特に鎖長が $n \leq 10$ のよう

PC-10: Mw_{GPC} 35,000

PC-25(75/25): Mw_{GPC} 22,000

図18 分子力場法で計算されたPCのコンフォメーション

PC-10: Mw_{GPC} 35,000

PC-25(75/25): Mw_{GPC} 22,000

図19 分子動力学法で計算されたPCのコンフォメーション

に短いほど疎水化の度合いが大きいことを示した。図 15 で PC-10 が PC-25(75/25)に比べて吸着速度が遅かった理由は、PC-10 の側鎖同士が疎水化によってより強く会合し、吸着基であるカルボキシル基の多くがそれらの内部に包まれるためであろうと推察される。また、実際には、そのような PC は複数個集まって、側鎖および主鎖が絡まり、一つの塊を形成していると考えるのが妥当であろうとも考えられる。

以上から本研究では、セメントペースト中で PC が大きく縮んでいる可能性のあることが示唆された。これは、塩の多いセメントペースト中での塩析によるものと考えられる。

(2) 分子力場法と分子動力学法

前節において、PC は溶液中では広がっているものの、セメントペースト中では塩析によって収縮していると考えられた。本節では、セメントペースト中での PC の広がりについてのこれまでの推察を検証するために、真空中での PC のコンホメーションを視覚的に捉えることを試みた。分子の形態をシミュレートするためにはまず各 PC の構成原子間に作用するファン・デル・ワールス相互作用や静電作用などに基づくポテンシャルを決定しなければならない。本研究では分子力場法を用いて各ポテンシャルを決定し、そのポテンシャルを用いて分子動力学法により分子に運動を与えたときの形態を求めた。表 1 に示したモノマー組成比と Mw_{GPC} とから、PC 1 分子当たりの PGM-*n*E と SMAA の個数を、これらの比重を 1.0 と仮定して計算し (表 11 に結果を示す)、それらの値をもとに、PC のポリマー構造をコンピューターを用いて計算した。

分子力場法では静的なポリマーの形態が得られ、本研究では PC 1 分子が自由に伸びた状態が画像化された。図 18 に、分子力場法で得た PC-10、PC-25(75/25)のコンホメーションを示す。図からわかるように、分子力場法の PC は、主鎖も側鎖も剛直に伸びきっている。また、側鎖の長さは、*n* が 10 モルの PC-10 が 2.8nm であり、*n* が 25 モルの PC では、PC-25(75/25)が 6.9nm、PC-25(87.5/12.5)が 7.0nm、PC-25(91/9)は 6.8nm で、平均して 6.9nm であった。これらの値は、文献 24) から求めた *n* が 10、25 のポリエチレングリコールの長さ

表11 PCのポリマー構造を作製するための基礎データ

NO.	PCの種類	Mw_{GPC}	PC 1分子あたりの個数	
			PGM- <i>n</i> E	SMAA
1	PC-10	35,000	49	81
2	PC-25(75/25)	22,000	14	51
3	PC-25(87.5/12.5)	19,000	14	22
4	PC-25(91/9)	40,000	30	33

注) 各種PC、およびPGM-*n*E、SMAAの比重は1.0として計算した。

2.8nm、6.9nm と一致していた。

一方、PC は、セメントペースト中では図 16、図 17 に示したように、塩析の効果であたかも周囲から圧力がかかったように圧縮されていると推察される。そこで、PC が、周囲から力を受けた時に、どのようなコンホメーションを取るかを、分子動力学法で計算した。本研究では、PC 1 分子が空間に濃度 0.8g/mL で存在するときの状態を求めた。一般にポリマーの比重は 1 よりも大きい。PC の構成要素である PEG やポリアクリル酸の比重もそれぞれ 1.13g/mL、1.35g/mL なので、濃度 0.8g/mL で PC が空間に広がった状態は、PC が圧縮されて完全に固体化するまでの途中段階である。なお、分子動力学法では、主鎖のカルボン酸ナトリウムからすべてのナトリウムを外し、カルボキシル基に変換して計算した。図 19 に、分子動力学法で得られた PC-10、PC-25(75/25)のコンホメーションを示す。図の黄色の線は主鎖の炭化水素鎖を表し太く誇張してあり、それ以外の線は側鎖を表す。

分子力場法では PC は円柱状であったのが、分子動力学法では球状に縮まっており、コンピューター上でポリマー分子を回転させても、その様子は変わらなかった。これは、表 9 の R_g から予想された PC のコンホメーション (図 16、17) を裏付ける結果であった。そして図 19 から明らかなように、PC-25 (75/25)は中心部で主鎖の全体と側鎖の一部が絡み合ってその周囲を多くの側鎖が漂っているのに対して、PC-10 では主鎖の全体と側鎖の大部分が中心部で絡み合っている。PC-10 の側鎖はセメントペースト中で塩析を受けて疎水化しお互いに強く会合している¹⁵⁾ので、図 19 のようにカルボキシル基はその中に包まれて中心部の電荷密度が低くなっていると推察さ

れる。また、この結果は、図 15 での PC-10 と PC-25(75/25)の吸着速度の違いを、PC-10 の主鎖は中心部にあって PEG に内包されている（したがって電荷密度が低い）為に吸着が遅いとした推察を説明するものであった。

一方、図 18 から図 19 へのダイナミクス計算に要した時間は PC-25(75/25)の方が PC-10 よりも短かった。そこで、この緩和時間は、逆にセメントペースト中で図 19 のように球状に縮まった PC がセメントに吸着しながら徐々に解けて広がり、セメントを覆うまでの時間と相関するものと考えられた。

すなわち、緩和時間が短くて中心部の電荷密度が大きい PC ほど、PC-25(75/25)が PC-10 よりも混練時間が短く添加量が少なく済んだように（表 8）、高い減水性能があることを示唆し予測する可能性がある。

6. まとめ

本研究で、以下のことが明らかとなった。

(1) PC の M_w が低くなると、また、モノマー組成比の SMAA 比率が低くなると、スランプ保持性能が向上する。これは、PC がセメントに吸着する速度が遅く制御され、その結果、飽和吸着に向かって長く吸着現象が続くためである。

(2) SMAA 比率が高いと、また、側鎖の PEG の長さが長いと減水性能が高くなる。すなわち、少ない添加量で所定のスランプが得られ、コンクリート製造時にモルタルが均一になるまでの時間も短くなる。これは、吸着速度が速く、注水後に吸着率が急激に上がるためである。

(3) スランプを長く保持するためには、セメントの発熱速度曲線に見られる初期発熱期（第 1 段階）と誘導期（第 2 段階）において、PC が継続的に吸着することが必要である。

(4) PC は塩析の作用により流体力学的半径の 4～5 割まで縮んでセメントに吸着している。

(5) PC の 1 分子が真空中に濃度 0.8g/mL で存在するときのコンホメーションを分子動力学法から求め、それによってセメントペースト中で PC が受ける塩析の作用を視覚化した。その結果 PC は主鎖を中心に球状に縮まることがわかり、PC-25(75/25)は中心部に占めるカルボキシル基の濃度が高く、PC-10 では多くの側鎖に主鎖が絡まってカルボキシル基の濃度が低くなっていることがわかった。また、このダイナミクス計算にかかった時間は PC-25(75/25)の方が短かった。この緩和時間と中心部の電荷密度の大きさは、逆にセメントペースト中で球状に縮まった PC がセメントに吸着しながら徐々に解けてセメントを覆うまでの時間と相関するものと考えられた。

謝辞

実験の全般にわたっては、株式会社日本触媒、機能性化学品研究所第 1 研究グループ湯浅務氏にご協力をいただきました。また、分子力場法と分子動力学法による PC のコンホメーションを計算するにあたり、株式会社日本触媒、基盤技術研究所第 2 研究グループ石田知史氏から全面的にご協力とご助言をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大川裕: 高性能 AE 減水剤の特徴・種類および性能, コンクリート工学, Vol.37, No.6, pp. 15-20, 1999. 6.
- 2) 河井徹: 高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの適用の現状, コンクリート工学, Vol.37, No. 6, pp. 21-26, 1999. 6.
- 3) (社)日本化学会: 第 5 版 実験化学講座 12, 丸善, pp. 248-314, 2004.
- 4) Accelrys Inc.: “Material Studio Data sheet Forcite”. Accelrys Inc. (on line), available from <http://accelrys.co.jp/products/accelrys/ms/images/forcite.pdf> , (accessed 2008-06-23).
- 5) Accelrys Inc.: “Material Studio MS-Forcite Plus”. Accelrys Inc. (on line), available from <http://accelrys.co.jp/products/accelrys/ms/images/forciteplus.pdf> , (accessed 2008-06-23).
- 6) (社)日本化学会: 第 5 版 実験化学講座 12, 丸善, pp. 248-253, 2004.
- 7) (社)日本化学会: 第 5 版 実験化学講座 12, 丸善, pp. 249-250, 2004.
- 8) Accelrys Inc.: “Material Studio MS-Amorphous Cell”. Accelrys Inc. (on line), available from <http://accelrys.co.jp/products/accelrys/ms/images/amorphouscell.pdf> , (accessed 2008-06-23).
- 9) Accelrys Inc.: “Material Studio MS-COMPASS”. Accelrys Inc. (on line), available from <http://accelrys.co.jp/products/accelrys/ms/images/compass.pdf> , (accessed 2008-06-23).
- 10) (社)日本化学会: 第 5 版 実験化学講座 12, 丸善, pp. 253, 2004.
- 11) (社)日本化学会: 第 5 版 実験化学講座 12, 丸善, pp. 336-339, 2004.
- 12) Michael j. Mcquaid, Huai Sun, David Rigby: Development and Validation of COMPASS Force Field Parameter for Molecules with Aliphatic Azide Chains, J. Comput. Chem., Vol. 25, No. 1, pp. 61-71, 2004.
- 13) 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる: コンピュータ・シミュレーションによる物質科学—分子動力学とモンテカルロ法, 共立出版, p. 15, 1997.
- 14) 大門正機編訳: セメントの科学—ポルトランドセメントの製造と硬化—, JME 材料科学, 内田老鶴圃, pp. 47-57, 東京(1989).
- 15) 枚田健, 名和豊春: ポリメタクリル酸—ポリエチレングリコールグラフトコポリマーを主剤とするコンクリート用高性能 AE 減水剤, 高分子論文集, Vol. 65, No. 11, pp. 659-669, 2008. 11.
- 16) 魚本健人: コンクリートの練りまぜ技術の現状と問題点, コンクリート工学, Vol. 26, No. 9, pp. 5-11, 1988.
- 17) 太田顕, 名和豊春, 大沼博志: セメント粒子の凝集構造とセメントペーストの流動性の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 2, pp. 271-276, 2001.
- 18) 太田晃, 魚本健人: ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 138-143, 1998.
- 19) 太田晃, 杉山知己, 魚本健人: ポリカルボン酸系分散剤の分散作用効果に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No. 53, pp. 122-127, 1999.
- 20) 山田一夫, 高橋智雄, 小川彰一, 羽原俊祐: 硫酸イオン濃度の影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分子構造, セメント・コンクリート論文集, No. 54, pp. 79-86, 2000.
- 21) 高分子学会, 高分子辞典編集委員会: 新版高分子辞典, 朝倉書店, p. 484, 東京(1988).
- 22) 高分子学会: 高分子科学の基礎, 東京化学同人, p. 86, 東京(1979).
- 23) Viscotek: Model 302 TDA Detectors – Instrument Manual 0601 Revision 1.21, Viscotek, pp. 12-21, Texas, USA.
- 24) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi: Structural Studies on Polyethers, $[-(CH_2)_m \cdot O-]_n$. II. Molecular Structure of Polyethylene Oxide, Makromol. Chem. Vol. 73, pp. 109-127, 1964.
- 25) 内川浩 他: Influence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, $CaSO_4$ on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree, 小野田研究報告, 第 36 巻, 第 2 冊, 第 112 号, pp. 55-67, 1984.
- 26) 名和豊春, 一坊寺英夫, 大沼博志: ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とするくし形高分子高性能 AE 減水剤のセメントの分散作用に及ぼす練混ぜ時間の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 56, pp. 64-71, 2002.

(2008年11月28日原稿受理, 2009年2月13日採用決定)