PEG 混入ポリマーセメント系複合材料の可塑性に関する基礎的研究[†]

関 野 一 男^{*}

Fundamental Studies on Plasticity of Polymer-Modified Cement Based Composite Materials Using PEG

by

Kazuo SEKINO^{*}

In recent years, polymer-modified cement based materials composites (PMC) have been used for siding, panel, etc. produced by extrusion molding. The purpose of this study is to evaluate plasticity of the PMC using a water-soluble polymer, namely PEG (polyethylene glycol). The PMC were prepared with various water-powder ratios, polymer-cement ratios, replacing ratios of Mg-rich silicate mineral to silica, and conducted by compression test and penetration resistance test. After the compression test, the shape retention and the fluidity in the plasticity of the PMC were discussed by apparent elastic modulus obtained from the initial slope of stress-strain curve, and by work calculated from area under load-displacement curve, respectively.

The results obtained are as follows: (1) The apparent elastic modulus of the PMC was increased with decreasing water-powder ratio, and in particular, provided a noticeable increase with increasing the polymer-cement ratio. (2) The work of the PMC was increased with raising the water-powder ratio, and decreased with an increase in the polymer-cement ratio. (3) The apparent elastic modulus and the work of the PMC were increased with an increase in replacing ratio of Mg-rich silicate mineral to silica. (4) There was a correlation between the apparent elastic modulus and the work of the PMC. (5) The plasticity of the PMC was improved with increasing the polymer-cement ratio. (6) The penetration resistance of the PMC was highly correlated with the apparent elastic modulus tested to the compression. (7) From these results, it was recognized that the plasticity of the PMC produced extrusion molding was able to evaluate by compression test.

Key words: Polymer-modified cement, Plasticity, Shape retention, Fluidity, Polyethylene glycol, Apparent elastic modulus, Work, Penetration resistance

1 緒 言

近年、押出成形で製造されたセメント系製品は、建築物の外壁や、間仕切り壁、プレハブ住宅床等に使用されている。この押出成形法は、型枠成形法や抄造法等の製造方法と比較して、多様な断面形状製品の連続生産が可能な製造技術である。そのセメント系製品の性能は、曲げ強度や、乾燥収縮、吸水性、寸法安定性等に優れている。¹⁾

一般に、押出成形で製造されるセメント系材料（以下、押出成形用セメント系材料と略称）には、成形時に一定圧力でダイス形状に容易に変形し、成形後に圧力を解除しても自重による変形が無く、ダイス形状を維持できる性質が必要とされている。そのため、押出成形用セメント系材料は、成形時に低応力で目的の形状に変形する性質（流動性）と成形後に形状を保持する性質（保形性）の相反する双方の性質を同時に満たす可塑性を有することが重要である。^{2)~4)}しかしながら、セメント系材料は十分な可塑性が得られないため、通常、ポリエチレングリコール、メチルセルロース等の水溶性ポリマーの混和剤を使用して可塑性を付与している。⁵⁾即ち、押出成形用セメント系材料は、水溶性ポリマーを混入したポリマーセ

メント系複合材料の範疇にあり、前述の優れた性能を有している。現在まで、貫入抵抗値、せん断剛性等による保形性や、成形圧力、成形速度による押出成形性に関する検討が行われているものの^{6), 7)}そのポリマーセメント系複合材料の可塑性については、その評価方法が難しく、十分に把握されていない。

一方、最近、押出成形で製造されるセラミックス練土のレオロジー特性には、水溶液ポリマーをアルミナ、カオリン等の無機質微粉末に混入した練土を圧縮試験によって、保形性を見掛けの弾性係数および、流動性を仕事として、その可塑性が評価されている。^{3), 4)}このことから、セラミックス練土と同様に、押出成形用セメント系材料は水溶性ポリマーを混入した無機質微粉末であるため、圧縮試験で可塑性が評価できるものとする。又、建築分野において、押出成形用セメント系材料の保形性は貫入抵抗値で得られているものの、その圧縮試験による見掛けの弾性係数との関係は明らかにされていない。

そこで、本研究では、ポリエチレングリコールを混入したポリマーセメント系複合材料の可塑性を把握することを目的として、その複合材料の保形性および流動性を圧縮試験による見掛けの弾性係数および仕事で測定し、

[†] 原稿受理 平成 22 年 11 月 10 日 Received Nov. 10, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 太平洋セメント(株)中央研究所 (現 (株)豊産業) 〒285-8655 佐倉市大作, R & D Center Taiheiyo Cement Co., Ltd. (Yutaka Sangyou Co., Ltd.) Osaku, Sakura, 285-8655

両者に及ぼす水粉体比，ポリマーセメント比および，マグネシウムに富むケイ酸塩鉱物粉末混入率の影響，両者の関係および，貫入抵抗値と圧縮試験による見掛けの弾性係数の関係について検討した。

2 試 験 方 法

2・1 使用材料

使用材料には，普通ポルトランドセメント，シリカ粉末，マグネシウムに富むケイ酸塩鉱物粉末（以下，Mg ケイ酸塩粉末と略称）および水溶性ポリマーを用いた。なお，セメント，シリカ粉末および Mg ケイ酸塩粉末 (MSM) の化学成分を Table 1 に，それらの比重，ブレン比表面積および平均粒径を Table 2 に，水溶性ポリマーとしてポリエチレングリコール (PEG) の性質を Table 3 に示す。

2・2 ポリマーセメント系複合材料の調合

ポリエチレングリコールを混入したポリマーセメント系複合材料 (PMC)（以下，ポリマーセメント系複合材料と略称）の調合を Table 4 に示す。使用した粉末は，シリカ単味の粉末（以下，C-Si 系粉末と略称）および，シリカ粉末を Mg ケイ酸塩粉末で置換した粉末（以下，C-Si-Mg 系粉末と略称）の二種類とした。

2・3 練混ぜ

温度 20℃に調整した使用材料を，Table 4 に示した調合でオムニミキサー (10L) を用いて 3 分間練り混ぜた後，すり鉢を用いて手動で 3 分間練り混ぜた。

2・4 供試体の成形

練り混ぜた供試セメント複合材料を，型枠 (φ50mm × 70mm) に入れた後，3 層（突き棒で各層 50 回突く）で突き固めて供試体を作製した。

Table 1 Chemical compositions of cement, silica and Mg-rich layer silicate mineral.

Type of powder	Chemical compositions(%)										
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O
Cement	2.52	20.45	4.94	2.80	64.64	1.15	1.98	0.25	0.22	0.31	0.41
Silica	0.52	96.16	1.52	1.07	0.00	0.12	0.00	0.10	0.00	0.00	0.42
MSM※	10.93	45.01	9.22	1.59	0.62	32.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

※:Mg-rich layer silicate mineral

Table 2 Properties of cement, silica and MSM.

Type of powder	Specific gravity (20℃,g/cm ³)	Blaine's specific surface area (cm ² /g)	Average grain size (μm)
Cement	3.14	3220	18.8
Silica	2.65	4050	26.1
MSM	2.60	5600	11.0

Table 3 Properties of polyethylene glycol.

Chemical component	Density (20℃,g/cm ³)	Mean molecular weight	Viscosity※ (20℃,mP・s)
Polyethylene glycol	1.2	300000	46000

※:2% water solution

Table 4 Mix proportions of polymer-modified cement based composite materials.

Type of mix system	Water-powder ratio, W/P(%)	Water-cement ratio, W/C(%)	Polymer-cement ratio, P/C(%)	Replacing ratio of MSM (%)	Cement:Silica:MSM (By Weight)			Quantity of material per unit volume of PMC (kg/m ³)							
					Cement	Silica	MSM	Water	Cement	Silica	MSM	Polymer			
C-Si	20.0	55.2	0	0.0	1	1.76	0	360	652	1147	0	0			
	22.5	62.1						387	624	1098	0	0			
	25.0	69.0						413	598	1052	0	0			
	20.0	55.2	3					354	641	1128	0	19			
	22.5	62.1						381	614	1081	0	18			
	25.0	69.0						406	589	1037	0	18			
	20.0	55.2	6					348	631	1111	0	38			
	22.5	62.1						376	605	1064	0	36			
	25.0	69.0						401	581	1022	0	35			
C-Si-Mg	20.0	55.2	0	43.2	1	1	0.76	358	649	649	493	0			
	22.5	62.1						386	621	621	472	0			
	25.0	69.0						411	596	596	453	0			
	20.0	55.2	3					353	639	639	486	19			
	22.5	62.1						380	612	612	465	18			
	25.0	69.0						405	587	587	446	18			
	20.0	55.2	6					347	629	629	478	38			
	22.5	62.1						374	603	603	458	36			
	25.0	69.0						399	579	579	440	35			
	25.0	69.0	0					56.8	0.76	1	411	595	452	595	0
								29.5	1.24	0.52	412	597	740	310	0
			3					56.8	0.76	1	405	587	446	587	18
								29.5	1.24	0.52	406	588	729	306	18
			6					56.8	0.76	1	399	578	439	578	35
								29.5	1.24	0.52	400	579	718	301	35

2・5 圧縮試験による仕事および見掛けの弾性係数の測定

万能試験機を用いて、練混ぜ後 15 分に供試体を載荷速度 500mm/min で圧縮し、荷重値に対する変位を測定した。その測定による荷重—変位曲線から、Fig. 1 に示すように、すべての調査で塑性変形を生じた変位 25 から 40mm までの荷重面積を仕事として流動性を算定した。次に、応力—ひずみ曲線に変換し、Fig. 2 に示すように、変形初期の曲線の傾きを見掛けの弾性係数として保形性を求めた。この流動性と保形性の算定方法は、既往の研究によるセラミックス練土の場合と同一とした。^{4), 5)}

2・6 貫入抵抗値の測定

JIS A 1147 (コンクリートの凝結時間試験方法) に従って、練混ぜ後 15 分に、プロクター貫入抵抗試験機を用いて供試体の貫入抵抗値を測定した。なお、貫入抵抗値の測定には、ポリマーセメント比 0 および 6% の C-Si 系粉末の調査を用いた。

Fig. 1 Determination of work obtained from compressive load-displacement curve.

Fig. 2 Determination of apparent elastic modulus obtained from initial slope of stress-strain curve.

3 試験結果および考察

3・1 見掛けの弾性係数

ポリマーセメント系複合材料における水粉体比と見掛けの弾性係数の関係、C-Si 系粉末を用いた場合のポリマーセメント比と見掛けの弾性係数の関係、Mg ケイ酸塩置換率 43.2% の C-Si-Mg 系粉末を用いた場合のポリマーセメント比と見掛けの弾性係数の関係および、水粉体比 25% における Mg ケイ酸塩置換率と見掛けの弾性係数の関係を Fig. 3 ~ 6 に示す。

ポリマーセメント系複合材料において、Mg ケイ酸塩粉末混入およびポリマー混入の有無にかかわらず、水粉体比の増加に伴い見掛けの弾性係数は低下する。既往の研究では、水溶性ポリマーを混入したセラミックス練土において、Spore (径 0.1μm 程度の空隙) 率の増加に伴い見掛けの弾性係数が低下することを明らかにしている。^{3), 4)} このことから、ポリマーセメント系複合材料においても、無機質微粉末を用いたそのセラミックス練土と同様に、その水粉体比 (水セメント比) の増加に伴うペースト中の空隙 (水和物および未水和クリンカー鉱物に占有され

Fig. 3 Relation between water-powder ratio and apparent elastic modulus of PMC.

Fig. 4 Relation between polymer-cement ratio and apparent elastic modulus of PMC (C-Si Type).

Fig. 5 Relation between polymer-cement ratio and apparent elastic modulus of PMC (C-Si-Mg Type) with MSM replacement of 43.2%.

Fig. 6 Relation between replacing ratio of MSM to silica and apparent elastic modulus of PMC (C-Si-Mg Type) at W/P25%.

ていない水隙を含む自由水空間、以下、空隙と称す)量の増加によるものと考えられる。

ポリマーセメント系複合材料では、C-Si系およびC-Si-Mg系のいずれの粉末も、水粉体比にかかわらず、ポリマーセメント比の増加に伴い見掛けの弾性係数は増加する。通常、水溶性ポリマーは、分散媒との結合(分子間の結合)等の相互作用により架橋したゲルの3次元網目状凝集構造を形成して、粘弾性状態になり、増粘や、ゲル化、粘結、接着、金属イオン捕捉、凝集等の作用を有している。^{8)~12)}このことから、このポリマーをセメントペーストに混入した場合、セメントから溶出した金属イオンを含有した水(セメント分散水)とポリマーの相互作用で架橋したゲル(高分子ゲル)により空隙を充填し、ゲルの分子間結合で凝集力が向上したものと推察される。

シリカ粉末をMgケイ酸塩粉末で置換したポリマーセメント系複合材料において、ポリマー混入の有無にかかわらず、Mgケイ酸塩粉末置換率の増加に伴いその見掛けの弾性係数は増加する。Mgに富むケイ酸塩鉱物は、

凝集作用を有すると共に、セメント水和反応を促進する多量なマグネシウムを含有している。^{8), 13)}このことから、Mgケイ酸塩粉末は、この粉末から溶出したイオンとセメント水和反応で形成したゲル(セメント水和物の生成により絡み合ったセメントゲル)や、セメントのみならず、その粉末から溶出した金属イオン含有水とポリマーの相互作用で架橋したゲルによって、空隙の充填性を高め、凝集力を増加させたものと推察される。

以上のことから、ポリマーセメント系複合材料における見掛けの弾性係数は、水粉体比、ポリマーセメント比およびMgケイ酸塩粉末置換率に影響されることが分かった。そこで、Table 4のすべての調合で得られた見掛けの弾性係数を目的変数に、水粉体比、ポリマーセメント比およびMgケイ酸塩粉末置換率を説明変数として重回帰分析を行い、得られた実験定数a, b, c, dおよび重回帰係数をTable 5に示す。

$$E = a(W/P) + b(P/C) + cR + d \quad (1)$$

ここに、E：見掛けの弾性係数(N/mm²)

W/P：水粉体比(%)

P/C：ポリマーセメント比(%)

R：Mgケイ酸塩粉末置換率(%)

a, b, cおよびd：回帰係数

ポリマーセメント系複合材料の見掛けの弾性係数と水粉体比、ポリマーセメント比およびMgケイ酸塩粉末置換率の間には相関性が認められる。したがって、ポリマーセメント系複合材料の見掛けの弾性係数は、水粉体比、ポリマーセメント比およびMgケイ酸塩粉末置換率を組み込んだ算定式として式(1)を用いることにより求めることができる。

3・2 仕事

ポリマーセメント系複合材料における水粉体比と仕事の関係、C-Si系粉末を用いた場合のポリマーセメント比と仕事の関係、Mgケイ酸塩置換率43.2%のC-Si-Mg系粉末を用いた場合のポリマーセメント比と仕事の関係および、水粉体比25%におけるMgケイ酸塩粉末置換率と仕事の関係をFig. 7~10に示す。

ポリマーセメント系複合材料において、Mgケイ酸塩粉末混入およびポリマー混入の有無にかかわらず、水粉

Table 5 Regression coefficient and multiple correlation coefficient.

Regression coefficient				Multiple correlation
a	b	c	d	
-2.99×10^{-1}	1.79×10^{-1}	1.17×10^{-2}	7.29	0.91 [*]

※: Significant condition by significance level 1%

Table 6 Regression coefficient and multiple correlation coefficient.

Regression coefficient				Multiple correlation
e	f	g	h	
-2.56×10^{-2}	-5.02×10^{-2}	2.47×10^{-3}	1.25	0.85 [*]

※: Significant condition by significance level 1%

Fig. 7 Relation between water-powder ratio and work of PMC.

Fig. 9 Relation between polymer-cement ratio and work of PMC (C-Si-Mg Type) with MSM replacement of 43.2%.

Fig. 8 Relation between polymer-cement ratio and work of PMC (C-Si Type).

Fig. 10 Relation between replacing ratio of MSM to silica and work of PMC (C-Si-Mg Type) at W/P25%.

体比の増加に伴い仕事は低下し、即ち、塑性変形して流動性は高くなる。一般に、フレッシュセメントペーストの流動性は、粒子周囲の水膜厚さに依存し、水膜厚さが薄い場合、粒子間摩擦抵抗が大きくなるため、低下する。¹⁴⁾ この粒子周囲の水膜厚さ ($d = \rho (W/P)/M$, ρ : 練混ぜ水の密度, W/P : 水粉体比, M : プレーン比表面積) は、水粉体比の低下や粉末の比表面積の増加で薄くなる。^{14), 15)} このことから、水粉体比の増加に伴う仕事の低下は、粒子周囲の水膜厚さの増加によるものと考えられる。

ポリマーセメント系複合材料では、C-Si 系および C-Si-Mg 系のいずれの粉末も、ポリマーセメント比の増加に伴い仕事は低減する。又、シリカ粉末を Mg ケイ酸塩粉末で置換した場合、その仕事は、ポリマー混入の有無にかかわらず、Mg ケイ酸塩粉末置換率の増加に伴い増加するものの、ポリマーを混入すると、その増加が抑制される。これは、Mg ケイ酸塩粉末におけるプレーン比表面積がシリカ粉末より大きく、その置換で粒子周囲の水膜厚さの低減によるものと考えられる。通常、水溶性ポリマーは、前述の作用の他に、ポリマー自体の保水性や

粒子周囲の水膜（高分子ゲル）厚さの増加で潤滑作用を有している。^{8), 16), 17)} このことから、ポリマーセメント系複合材料における流動性は、Mg ケイ酸塩粉末置換で水膜厚さの低減により低下するものの、ポリマー混入による潤滑能や変形能（分子間の滑りや再結合等）の付与で改善されたものと推察される。

以上のことから、ポリマーセメント系複合材料の仕事は、見掛けの弾性係数と同様に、水粉体比、ポリマーセメント比および Mg ケイ酸塩粉末置換率に影響されることが分かった。そこで、Table 4 のすべての調合で得られた仕事を目的変数に、水粉体比、ポリマーセメント比および Mg ケイ酸塩粉末置換率を説明変数として重回帰分析を行い、得られた実験定数 e , f , g , h および重相関係数を Table 6 に示す。ポリマーセメント系複合材料の仕事と水粉体比、ポリマーセメント比および Mg ケイ酸塩粉末置換率の間には相関性が認められる。つまり、ポリマーセメント系複合材料の仕事は、見掛けの弾性係数と同様に、水粉体比、ポリマーセメント比および Mg ケイ酸塩粉末置換率で一義的に求められる。

3・3 見掛けの弾性係数と仕事の関係

ポリマーセメント系複合材料における見掛けの弾性係数と仕事の間を Fig. 11 に示す。

ポリマーセメント系複合材料における見掛けの弾性係数（対数）と仕事の間には、いずれのポリマーセメント比においても、直線関係となり、相関性が認められる。特に、ポリマー無混入の場合には、それらの相関性は高い。既往の研究では、セラミックス練土における可塑性は、Fig. 11 に示すように、直線の傾きが小さい程大きいことを明らかにしている。^{4), 5)} 本研究においても、PEG 混入ポリマーセメント系複合材料の可塑性は、ポリマーセメント比の増加に伴い向上している。このことから、PEG はセメント系材料の可塑性を付与する混和剤と言える。

3・4 貫入抵抗値と見掛けの弾性係数の関係

ポリマーセメント系複合材料（C-Si 系粉末）における水粉体比と貫入抵抗値の関係および、貫入抵抗値と見掛けの弾性係数の関係を、それぞれ、Fig. 12 および Fig. 13 に示す。

ポリマーセメント系複合材料における貫入抵抗値は、

ポリマー混入にかかわらず、水粉体比の増加に伴い低下する。この貫入抵抗値は、通常、セメントと水の練混ぜ後から次第に粘性を失って固化・硬化する過程の硬さを示すものである。セメントの水和が更に進行して得られる機械的な強さと同様に、固化・硬化過程における凝集力による硬さは、セメント水和物の生成量（種類、形態の相違も含む）、空隙量等に影響される。^{15), 18)~20)} 又、一般に、水セメント比の増加に伴って、初期のセメント水和で生成されるエトリンガイトや水酸化カルシウム水和物の生成量が低減する、即ち空隙量が増加するため、硬さおよび強さは小さくなる。^{15), 18)~21)} このことから、水粉体比（水セメント比）の増加に伴いペースト中の空隙量が増加するため、貫入抵抗値は小さくなるものと推察される。

一方、P/C6%の貫入抵抗値は、いずれの水粉体比においても、ポリマー無混入の場合よりも3～4倍程度増加している。これは、前に述べたように、ポリマー混入により凝集力が向上したためと考えられる。^{8)~12)} 既往の研究では、建築分野において、押出成形用セメント系材料

Fig. 11 Relation between apparent elastic modulus and work of PMC.

Fig. 12 Relation between water-powder ratio and penetration resistance of PMC (C-Si Type) with P/C 0 and 6%.

Fig. 13 Relation between penetration resistance and apparent elastic modulus of PMC (C-Si Type) with P/C 0 and 6%.

の保形性は貫入抵抗値で評価されている。^{3), 6), 7)}本研究では, Fig. 13 に示すように, 貫入抵抗値と見掛けの弾性係数の間には, 高い相関性が認められるため, 本圧縮試験による見掛けの弾性係数は, 貫入抵抗値と同様な保形性の評価が得られるものと考ええる。

4 結 言

本研究の範囲で得られた結果をまとめると, 以下の通りである。

(1) ポリエチレングリコール (以下, PEG と称す) 混入ポリマーセメント系複合材料において, その保形性は, 水粉体比の増加に伴い低下するものの, PEG 混入によって, いずれの水粉体比においても, ポリマーセメント比の増加に伴い増加する。

(2) PEG 混入ポリマーセメント系複合材料において, その流動性は, 水粉体比の増加に伴い高くなる。特に, PEG 混入によって, いずれの水粉体比においても, ポリマーセメント比の増加に伴い流動性は向上する。

(3) PEG 混入ポリマーセメント系複合材料において, シリカ単味の粉末に対するマグネシウムに富むケイ酸塩鉱物粉末置換率の増加に伴って, 保形性および流動性が, それぞれ, 増加および低下するものの, PEG 混入により, 保形性は顕著に増加し, 流動性は改善される。

(4) PEG 混入ポリマーセメント系複合材料において, その保形性と流動性の間には, ポリマーセメント比別に相関性が認められる。

(5) PEG 混入ポリマーセメント系複合材料における可塑性は, ポリマーセメント比の増加に伴い向上する。

(6) PEG 混入ポリマーセメント系複合材料における貫入抵抗値は, シリカ粉末を用いた場合, ポリマーセメント比 0 および 6% のいずれも, 水粉体比の増加に伴い低下する。又, その貫入抵抗値と見掛けの弾性係数の間には, 高い相関性が認められるため, 本圧縮試験による見掛けの弾性係数は, 貫入抵抗値と同様な保形性の評価が得られるものと考ええる。

(7) 以上のことから, PEG 混入ポリマーセメント系複合材料において, PEG が可塑性を付与する混和剤であり, その可塑性は圧縮試験により評価できることが分った。

お わ り に

押出成形で製造されるセメント系材料は, 石綿の使用規制に伴い, その代替品としてパルプ繊維や有機繊維等を混入した繊維補強ポリマーセメント系複合材料が開発され, 建築分野において普及されている。筆者は, その開発の一環で, 本基礎的研究の成果を基にし, 押出建材 (繊維補強ポリマーセメント系複合材料) の製造工場において, 連続式二軸混練機における負荷電流値と押出成形機で成形したその材料の可塑性 (見掛けの弾性係数および仕事) の関係について検討し, 可塑性を用いた品質試験方法が有用であることを見出している。

今後, 優れた性能を有する押出成形によるセメント系材料の製造には, ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマーを用いて, 可塑性に及ぼすセメント溶出イオンを含有した高分子ゲルの物性および環境温度の影響につい

での検討や, その調合設計法の確立が望ましいものと考ええる。更に, 本論文の基礎的研究が押出成形用セメント系材料で不可欠な可塑性の理論構築に一助となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) A. Baba, "Feature II production and use of cementitious building materials by extrusion moulding", pp.97-140 (1995) The Kenchiku Gijutsu.
- 2) The Editorial Committee of Ceramic Society of Japan, "Ceramic processing : powder preparation and forming", pp.175-176 (1988) The Ceramic Society of Japan.
- 3) S. Kawai, Y. Ichikawa, H. Ishida, Y. Shibasaki and K. Oda, "Mechanism of plasticity development for ceramic dough (Part 2) Investigation on plasticity by particle packing structure", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.107, No.1241, pp.54-59 (1999).
- 4) K. Oda, Y. Shibasaki, S. Sano, T. Banno, Y. Hotta, H. Kawai, Y. Ichikawa and H. Ishida, "Forming technology for fine-ceramics in application of traditional ceramic forming. Mechanism of the plasticity of ceramic doughs", Reports of the National Industrial Research Institute of Nagoya, Vol.48, No.4, pp.337-346 (2000).
- 5) W. Riedel and D. Roth, "Asbestzementformgebung nach dem strangpressverfahren (Asbestos-cement forming by extrusion process)", Baustoffindustrie, Vol.23, No.6, pp.27-29 (1980).
- 6) H. Tanano, Y. Masuda, Y. Shigekura, T. Kage, K. Takahashi and F. Hakuta, "Study on short cut fiber reinforced material : part. 1 property of stability in shapes by extruded materials", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting Architectural Institute of Japan A-1, Materials and Construction, pp.407-408 (1995).
- 7) A. Mori, A. Baba, M. Horiguchi, M. Makatayama and M. Tokihisa, "Comprehensive method for predicting extruding velocity under extrusion moulding of cementitious components", Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ), No.511, pp.1-8 (1998).
- 8) T. Horiuchi, "Function & application of water soluble polymer", pp.1-343 (2005) CMC.
- 9) Kroschwitz and I. Jacqueline, "Concise encyclopedia of polymer science and engineering", pp.122-129 (1994) Maruzen.
- 10) Y. Osada and K. Kajiwara, "Gel handbook", pp.1-808 (2003) NTS.
- 11) T. Nishi, "Physical chemistry of crosslinking", Journal of the Society of Rubber Industry, Japan, Vol.75, No.2, pp.48-54 (2002).
- 12) J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston and R. D. Rogers, "Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media", Green Chemistry, Vol.7, pp.64-82 (2005).
- 13) H. Harada, T. Shirai and S. Sotokawa, "Hydration restarting

- mechanism of metallic salts added to retarded cement pastes", *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.50, pp.44-49 (1996).
- 14) T. Izumi and K. Maekawa, "Influence of paste on the frictional resistance between solids", *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol.10, No.2, pp.309-314 (1988).
 - 15) H. Uchikawa, "Effect of blending components on the hydration and structure formation of blended cement-No.3", *Cement and Concrete*, No.486, pp.35-47 (1987).
 - 16) K. Miyano, Y. Masuda, S. Nakamura and M. Takahashi, "The Influence of cement paste on rheological properties of high fluidity concrete", *Summaries of Technical Papers of Annual Meeting Architectural Institute of Japan. A-1, Materials and Construction*, pp.407-408 (2000).
 - 17) Y. Furusawa and H. Yamamoto, "Properties of fresh mortar containing water-soluble polymer", *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol.11, No.1, pp.415-420 (1989).
 - 18) H. Uchikawa, "Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture", *Journal of Research of the Chichibu Onoda Cement Corporation*, Vol.46, No.129, pp.18-21 (1995).
 - 19) S. Uchida, "Fundamental researches on characters of cement and its hydration", *Doctor Thesis*, pp.119-226 (1991).
 - 20) Y. Otabe and T. Kishi, "Evaluation of strength development based on the formation of hydration products in initial pore", *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol.27, No.1, pp.571-576 (2005).
 - 21) M. Roßler and I. Odler, "Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes I. effect of porosity", *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.320-330 (1985).