

## 第四章 結果與討論

### 4.1 材料基本性質分析

#### 4.1.1 具單側鏈及羧基改質單體之基本性質

本研究合成之具單側鏈及羧基改質單體(PM-1)，由 PEG : MA = 1 : 1，以 TEA 為催化劑，進行反應而得。(依 PEG  $\overline{M}_w=400$ 、600、1000 之不同，改質單體分別以 PF1、PS1、PT1 為代號)。圖 4-1-1 是 PM-1 之化學結構， $m = 10 \sim 25$ ，由其 IR 吸收光譜(圖 4-1-2)與表 4-1-1 可確認其官能基 [Pavia *et al.*, 1996]。

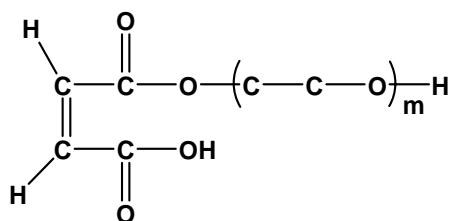


圖 4-1-1 PM-1 之化學結構

表 4-1-1 PM-1 之 IR 吸收峰 [Pavia *et al.*, 1996]

	官能基吸收波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	-OH (3400)	-CH <sub>2</sub> (2853)	-C=O (1730-1700)	-C=C (1600/ 1475)	-C-O-C- (1100)
PM-1	3421	2877	1726	1637 1453	1103

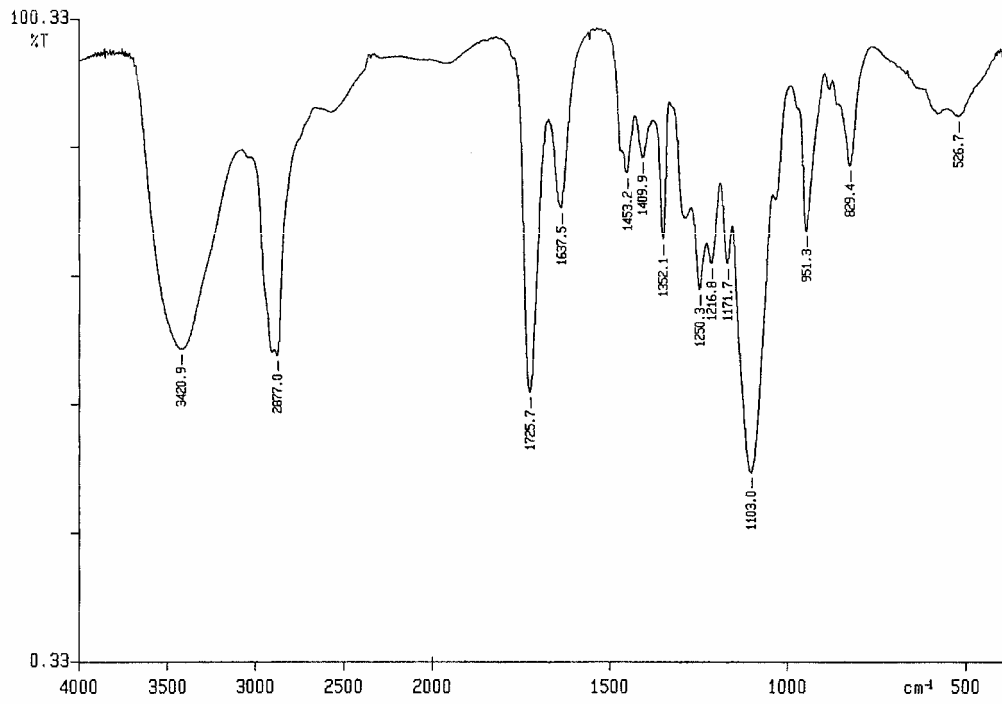


圖 4-1-2 PM-1 之 FT-IR 光譜圖

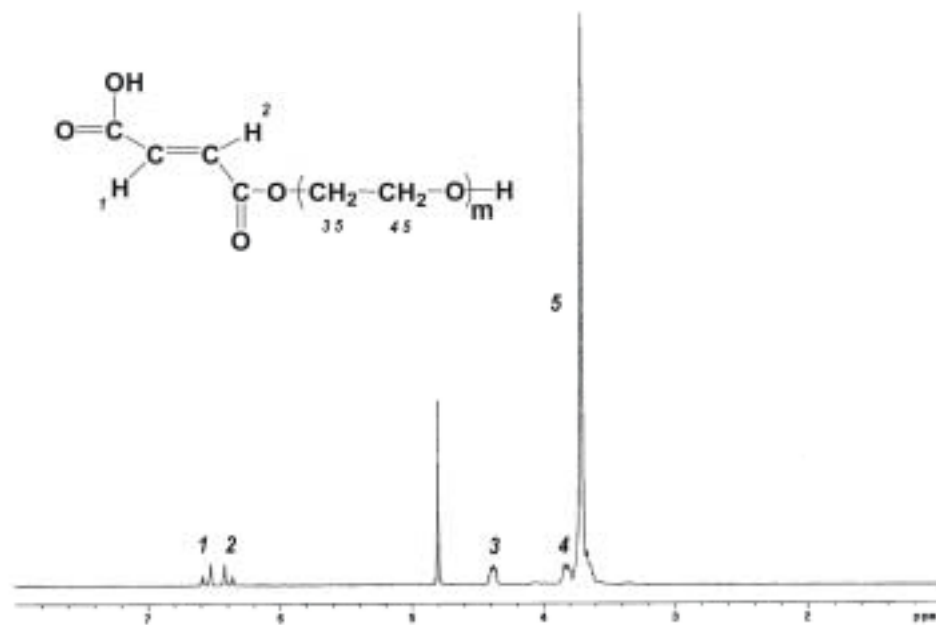


圖 4-1-3 PM-1 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

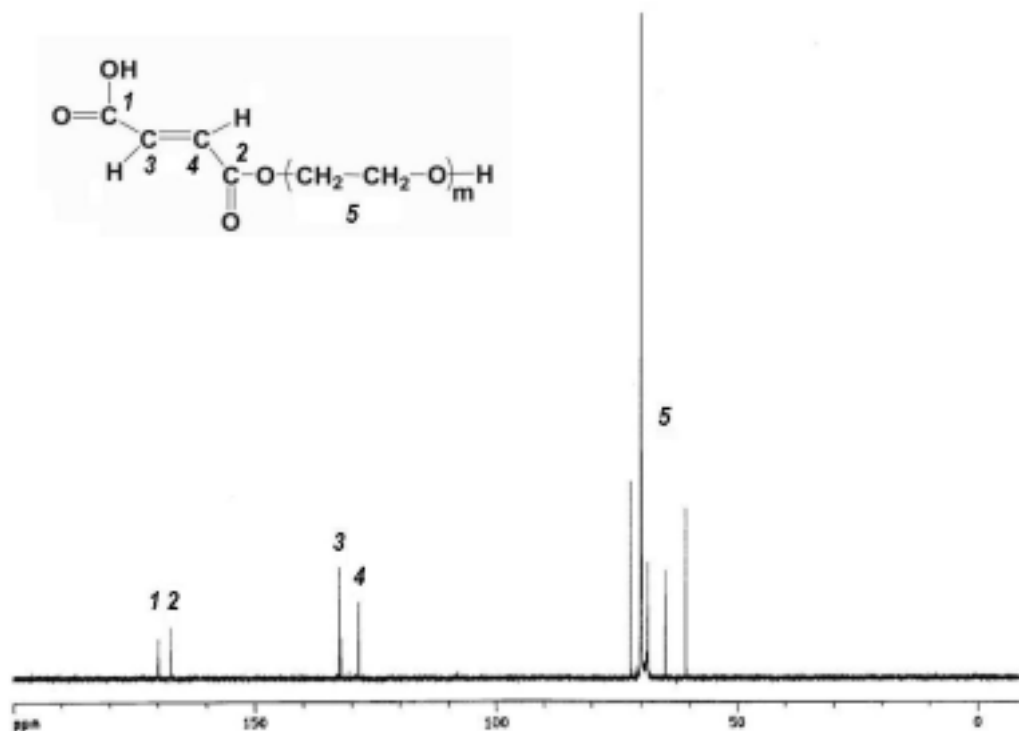


圖 4-1-4 PM-1 之  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜

圖 4-1-3 是 PM-1 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖， $\delta = 6.58$ 、 $6.52\text{ppm}$ (d, 1H)； $\delta = 6.42$ 、 $6.36\text{ppm}$ (d, 1H)； $\delta = 4.38\text{ppm}$ (t, 2H)； $\delta = 3.82\text{ppm}$ (t, 2H)； $\delta = 3.71\text{ppm}$ (t, 2H)。1 號 H 與 2 號 H 互相影響分裂成二重峰；3 號 H 為 $(-\text{C}-\text{C}-\text{O}-)_m$ 重複鏈段上的第一個 C 上的 H；4 號 H 為 $(-\text{C}-\text{C}-\text{O}-)_m$ 重複鏈段上最末端 C 上的 H；5 號 H 為 $(-\text{C}-\text{C}-\text{O}-)_m$ 重複 C 鏈段上的氫。

圖 4-1-4 是 PM-1 之  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖， $\delta = 169.49$ 、 $167.34$ 、 $131.55$ 、 $129.01$ 、 $72.20$ 、 $69.92$ 、 $68.63$ 、 $65.02$ 、 $60.84\text{ppm}$ ，1 號 C 與 2 號 C 因受 C=O 拉電子基影響故化學位移較大。經由 IR、 $^1\text{H}$ -NMR 及  $^{13}\text{C}$ -NMR 鑑定，確認合成之具單側鏈及羧基改質單體與實驗計畫相符。

### 4.1.2 具單側鏈共聚物之基本性質

本實驗合成之羧酸系強塑劑 PAMP-1，其進料單體為 AMPSA、MAA 與 4.1.1 之 PM-1，經由 SMS 為鏈轉移劑，APS 作為起始劑的自由基共聚合反應而製得；在固定 APS 為 1.4mol% 的條件下，SMS 對單體之莫耳比例越高，則 PAMP-1 之分子量越低。

表 4-1-2 是 PAMP-1 代號、性質分析與合成條件之關係，例如 PAMP-1 單體比例為 AMPSA：MAA：PF1 = 2：3：0.5 者，其代號為 OF2305；單體比例相同而分子量不同者，於代號後加註分子量，如 OF2305 中分子量為  $7.5 \times 10^4$  者，其代號為 OF2305 ( $\bar{M}_w = 7.5 \times 10^4$ )。

圖 4-1-5 是 PAMP-1 之化學結構， $m = 10 \sim 25$ ，屬於羧酸系強塑劑。

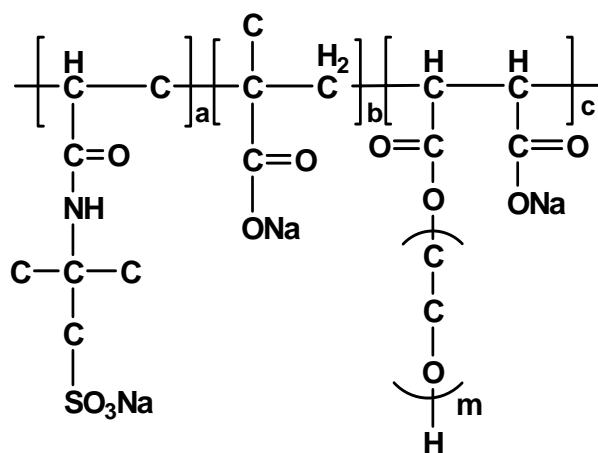


圖 4-1-5 PAMP-1 之化學結構

表 4-1-2 PAMP-1 之代號、性質分析與合成條件

代號	AMPSA (mol%)	MAA (mol%)	PF1/PS1/PT1 (mol%)	SMS (相對單體 mol%)	固含量 (%)	產率 (%)	黏度 (cp)	$\bar{M}_w$ ( $10^{-4}$ )	$\bar{M}_n$ ( $10^{-4}$ )	$\bar{DP}$
OF1405	1	4	0.5	0	28.77	79.91	106.0	21.0	4.9	4.3
				0.7	35.51	86.50	29.3	9.0	3.1	2.9
				1.4	35.34	76.75	30.6	5.5	2.5	2.2
				2.8	34.75	75.30	21.5	3.4	1.6	2.1
OF2305	2	3	0.5	0	32.56	70.05	274.0	31.5	6.7	4.7
				0.7	36.20	76.81	95.2	11.8	4.0	2.9
				1.4	36.80	80.53	38.4	7.5	2.9	2.5
				2.8	30.04	76.82	26.5	6.0	2.6	2.3
OF3205	3	2	0.5	0	32.39	71.56	412.0	37.8	6.5	5.8
				0.7	36.36	73.71	62.1	10.0	2.9	3.4
				1.4	35.94	77.54	33.7	7.8	3.7	2.1
				2.8	37.42	77.94	21.5	6.5	2.7	2.4
OF4105	4	1	0.5	0	38.87	78.32	873.0	57.5	14.5	4.0
				0.7	30.77	73.32	58.6	32.3	7.4	4.3
				1.4	36.76	77.89	30.9	8.1	3.7	2.2
				2.8	47.50	79.36	19.7	6.2	2.5	2.4
OF141	1	4	1	1.4	37.61	57.13	26.4	5.3	2.4	2.2
OF142	1	4	2	1.4	41.19	37.02	20.2	9.0	3.7	2.4
OF231	2	3	1	1.4	36.37	63.11	27.7	6.5	2.8	2.3
OF232	2	3	2	1.4	40.87	42.29	25.4	5.8	2.7	2.1
OS1405	1	4	0.5	1.4	36.11	70.20	21.4	4.7	2.6	1.8
OS141	1	4	1	1.4	27.64	54.66	21.0	4.5	2.3	1.9
OS142	1	4	2	1.4	43.33	47.70	19.5	2.7	1.6	1.7
OT1405	1	4	0.5	1.4	38.44	59.88	23.7	4.4	2.6	1.7
OT141	1	4	1	1.4	39.52	35.68	21.0	3.4	2.2	1.5
OT142	1	4	2	1.4	44.96	15.45	15.6	2.3	1.6	1.4

圖 4-1-2 是 PAMP-1 之 IR 吸收光譜與文獻值對照可確認其官能

基(表 4-1-3)<sup>[Pavia et al., 1996]</sup>。

表 4-1-3 PAMP-1 之 IR 吸收峰<sup>[Pavia et al., 1996]</sup>

	官能基吸收波數 (cm <sup>-1</sup> )					
	-OH (3400)	-NH (1550/3300)	-COO <sup>-</sup> (1400/1600)	-C-O-C- (1100)	-S=O (1030)	-S-O (650)
<b>PAMP-1</b>	3435	1554 3435	1654 1406	1193	1045	628

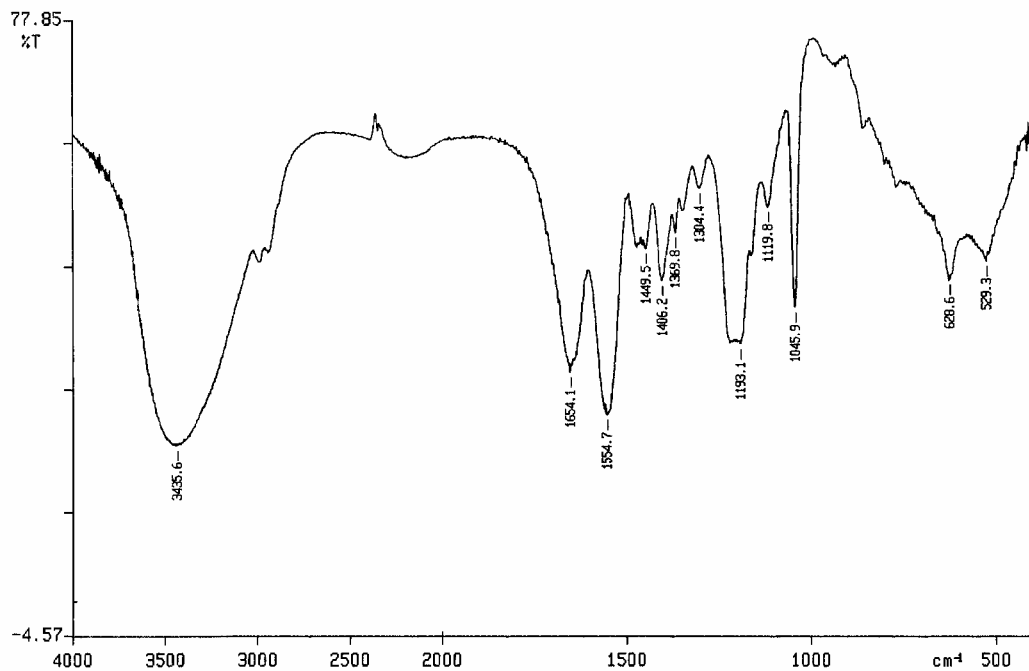


圖 4-1-6 PAMP-1 之 FT-IR 光譜圖

圖 4-1-7 是 PAMP-1 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜，1 號 H 受鄰近 C=O 拉電子基影響，位於 1.51ppm；2 號 H 因沒有拉電子團的基影響故位於 0.95ppm；3 號 H 鄰近之醯胺基因共振而帶正電，故使其往 downfield 處偏移而與 1 號 H overlape，位於 1.51ppm；4 號 H 與 2 號 H overlape，位於 0.95ppm；5 號 H 位於 3.7ppm。圖 4-1-8 是 OF2305/OF1405/OT1405 羧基之  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖，結果顯示隨著 AMPSA 比例增加，1 號 C 訊號亦增強。表 4-1-4 為 OF2305/OF1405/OT1405 之元素分析結果，實驗值與理論值接近。由  $^{13}\text{C-NMR}$  及 EA 可確認所合成之 OF2305/OF1405/OT1405 單體進料比與出料比十分相近，對照第二章文獻所述之圖 2-3-1，推測其為 alternating 型式 [Malcolm, 1990]。

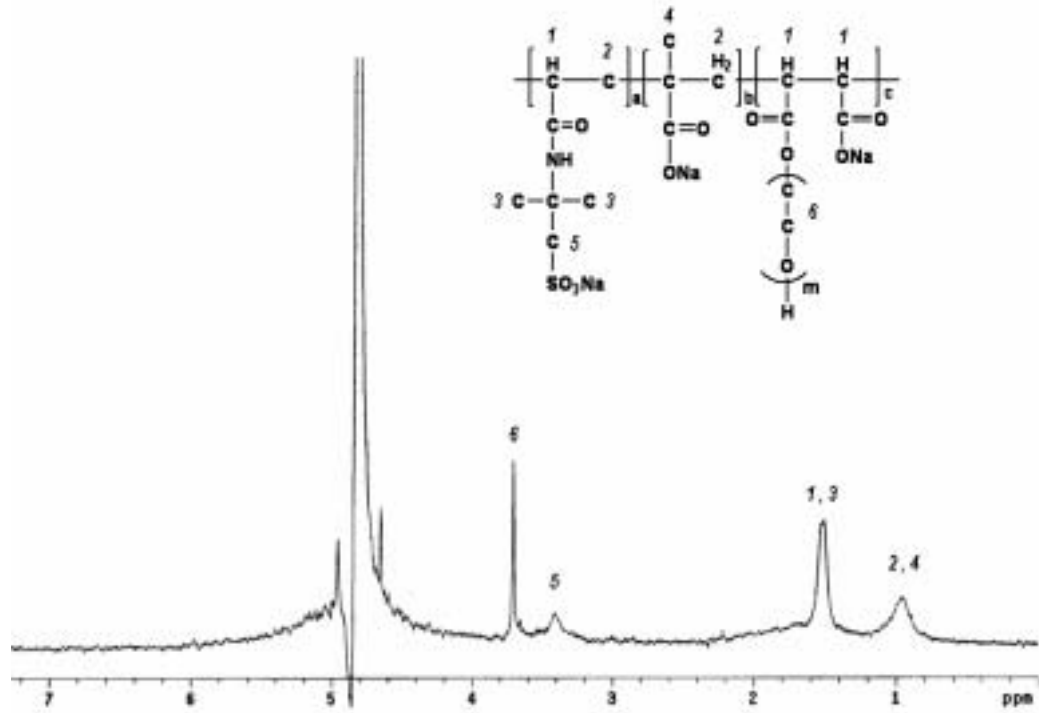


圖 4-1-7 PAMP-1 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜

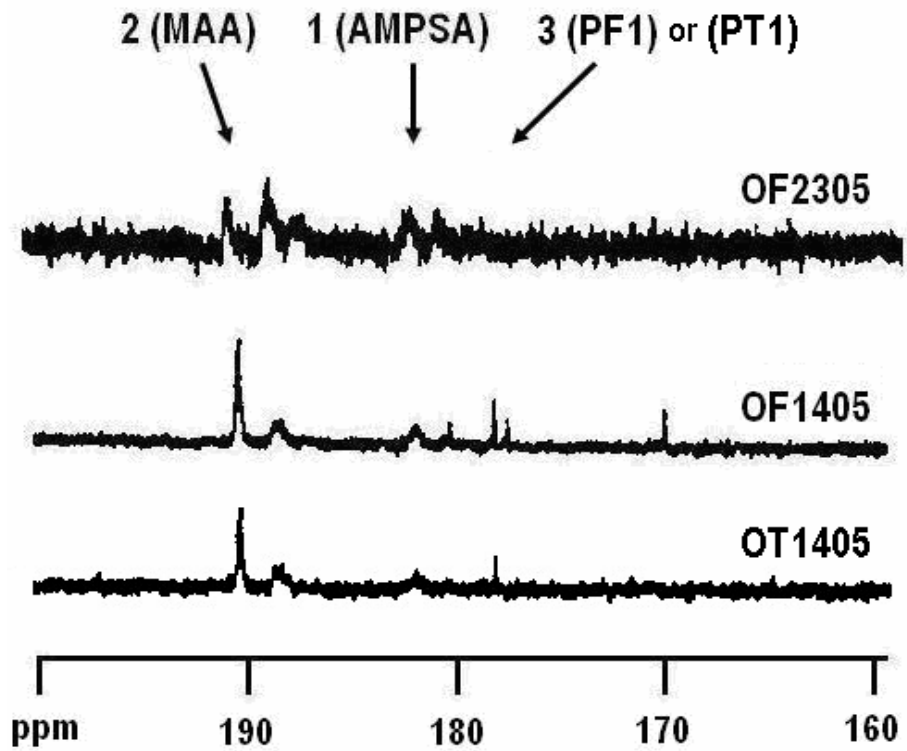


圖 4-1-8 OF2305/OF1405/OT1405 羰基之 <sup>13</sup>C-NMR 光譜

表 4-1-4 OF2305/OF1405/OT1405 元素分析結果

	N %		C %		S %		H %	
	理論值	實驗值	理論值	實驗值	理論值	實驗值	理論值	實驗值
OF2305	2.76	2.72	42.58	34.41	6.31	6.28	5.57	5.78
OF1405	1.54	1.56	44.96	35.96	3.52	3.13	5.66	5.93
OT1405	1.16	1.41	48.96	36.64	2.65	2.60	6.75	6.53

### 4.1.3 具雙側鏈及羧基改質單體之基本性質

本實驗合成之具雙側鏈改質單體(PM-2)，由 PEG : MA = 2 : 1，以  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  為催化劑的條件下，進行反應而得。(依 PEG  $\overline{M}_w$  = 400、600、1000 之不同，改質單體分別以 PF2、PS2、PT2 為代號)。

圖 4-1-9 為 PM-2 之化學結構， $m = 10 \sim 25$ ，由其 IR 吸收光譜(圖 4-1-10)

與表 4-1-5 可確認其官能基 [Pavia et al., 1996]。

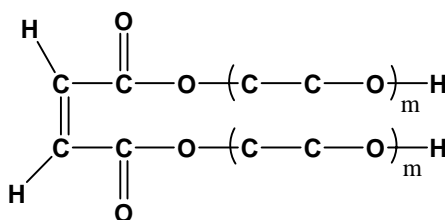


圖 4-1-9 PM-2 之化學結構

表 4-1-5 PM-2 之 IR 吸收峰 [Pavia et al., 1996]

	官能基吸收波數 ( $cm^{-1}$ )				
	-OH (3400)	-CH <sub>2</sub> (2853)	-C=O (1730-1700)	-C=C (1600/ 1475)	-C-O-C- (1100)
PM-2	3406	2873	1727	1643 1454	1106



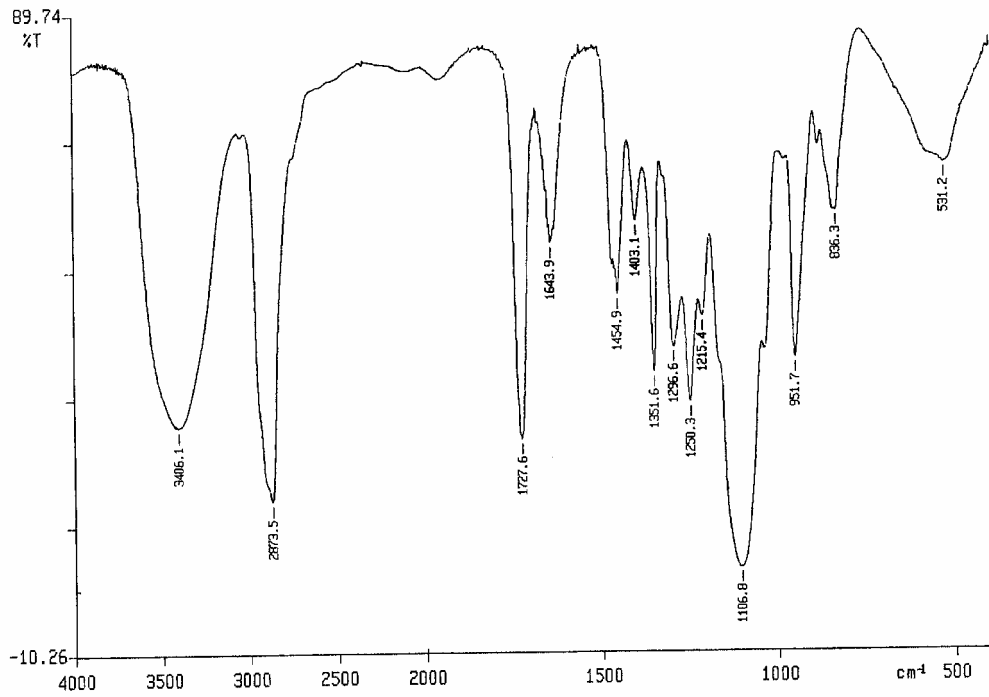


圖 4-1-10 PM-2 之 FT-IR 光譜圖

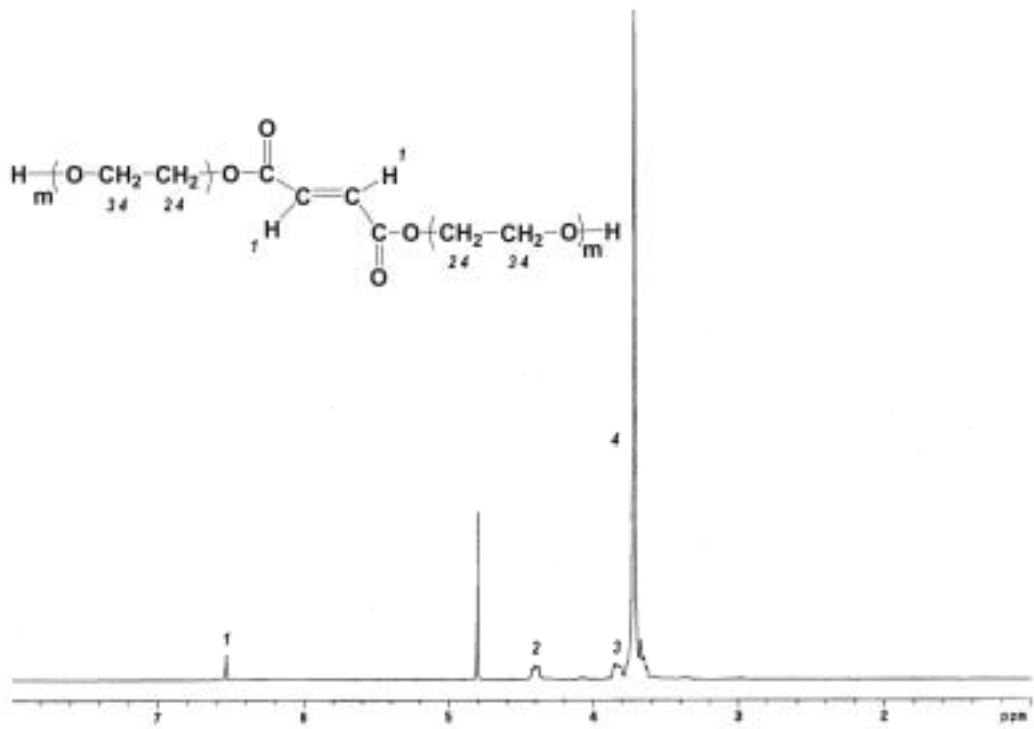


圖 4-1-11 PM-2 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

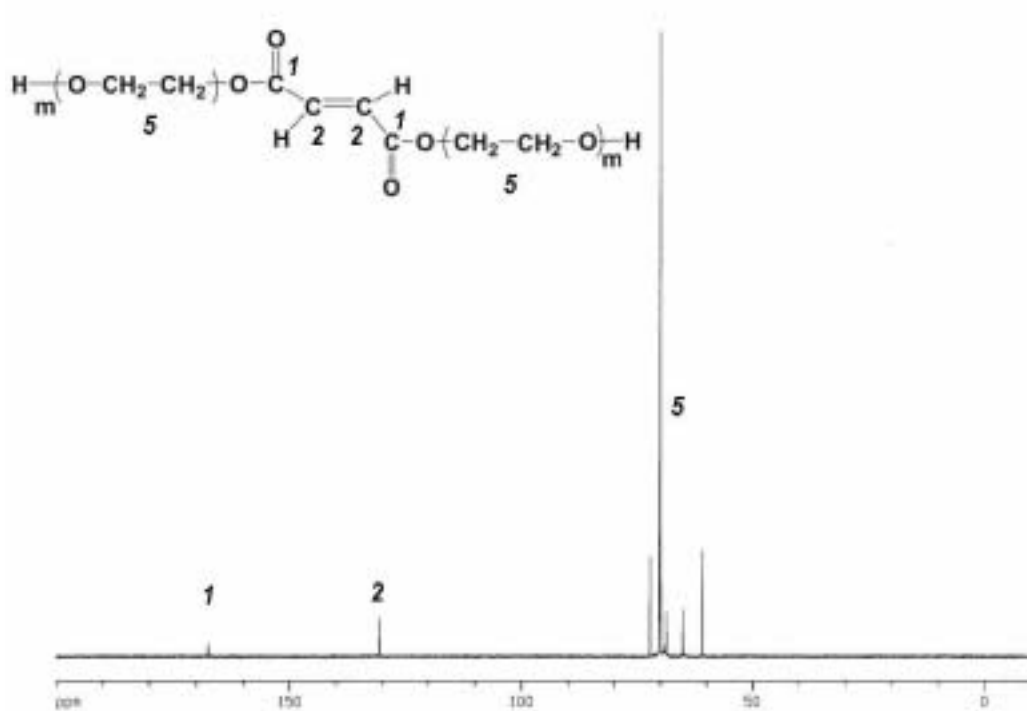


圖 4-1-12 PM-2 之  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜

圖 4-1-10 是 PM-2 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖， $\delta = 6.53(\text{s}, 1\text{H})$ ； $\delta = 4.40(\text{t}, 2\text{H})$ ； $\delta = 3.83\text{ppm}(\text{t}, 2\text{H})$ ； $\delta = 3.72(\text{t}, 1\text{H})$ 。兩個 1 號 H 因環境相同，所以為單重峰；2 號 H 為  $(-\text{C}-\text{C}-\text{O}-)_m$  重複鏈段上的第一個 C 上的 H；3 號 H 為  $(-\text{C}-\text{C}-\text{O}-)_m$  重複鏈段上最末端 C 上的 H；4 號 H 為  $(-\text{C}-\text{C}-\text{O}-)_m$  重複 C 鏈段上的氫。

圖 4-1-11 是 PF2 之  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖， $\delta = 167.47、130.62、72.20、69.92、68.65、65.11、60.82\text{ppm}$ ，1 號 C 因受  $\text{C}=\text{O}$  拉電子基影響故化學位移較大。經由 IR、 $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  鑑定，確認合成之具雙側鏈改質單體與實驗計畫相符。

#### 4.1.4 具雙側鏈共聚物之基本性質

本實驗合成之羧酸系強塑劑 PAMP-2，其進料單體為 AMPSA、MAA 與 4.1.3 之 PM-2，經由 SMS 為鏈轉移劑，APS 作為起始劑的自由基共聚合反應而製得；在固定 APS 為 1.4mol% 的條件下，SMS 對單體之莫耳比例越高，則 PAMP-2 之分子量越低。

表 4-1-6 是 PAMP-2 代號、性質分析與合成條件之關係，例如 PAMP-2 單體比例為 AMPSA：MAA：PF2 = 2：3：0.5 者，其代號為 EF2305；單體比例相同而分子量不同者，於代號後加註分子量，如 EF2305 中分子量為  $7.0 \times 10^4$  者，其代號為 EF2305 ( $\overline{M}_w = 7.0 \times 10^4$ )。圖 4-1-13 是 PAMP-2 之化學結構， $m=10\sim 25$ ，屬於羧酸系強塑劑。

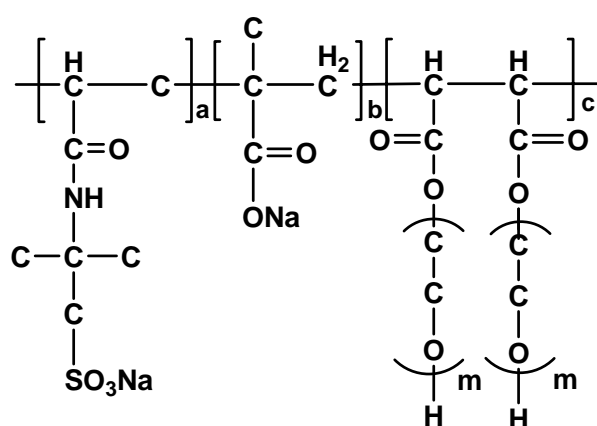


圖 4-1-13 PAMP-2 之化學結構

表 4-1-6 PAMP-2 之代號、性質分析與合成條件

代號	AMPSA (mol%)	MAA (mol%)	PF2/ PS2/ PT2 (mol%)	SMS (相對單體 mol%)	固含量 (%)	產率 (%)	黏度 (cp)	$\bar{M}_w$ ( $10^{-4}$ )	$\bar{M}_n$ ( $10^{-4}$ )	$\bar{DP}$
EF1405	1	4	0.5	0	42.44	83.97	41.1	9.1	3.2	2.8
				0.7	31.03	75.65	30.9	6.7	2.7	2.5
				1.4	29.01	71.25	24.0	5.1	2.1	2.4
				2.8	30.72	69.36	16.7	3.5	1.7	2.0
EF2305	2	3	0.5	0	27.78	81.48	165.0	32.5	5.9	5.5
				0.7	28.29	72.00	51.8	12.0	4.4	2.7
				1.4	28.65	61.71	38.1	7.0	2.9	2.4
				2.8	31.47	50.71	17.4	4.5	2.0	2.2
EF3205	3	2	0.5	0	28.50	87.57	356.0	55.5	8.0	6.9
				0.7	34.79	71.82	53.8	20.1	6.0	3.3
				1.4	31.80	63.28	40.9	8.5	3.4	2.5
				2.8	35.56	60.63	18.5	5.4	2.4	2.2
EF4105	4	1	0.5	0	27.06	76.18	612.0	69.2	8.0	8.6
				0.7	28.33	76.18	54.4	19.1	5.3	3.6
				1.4	31.90	71.48	25.5	8.7	3.6	2.4
				2.8	41.21	67.05	14.8	5.5	2.5	2.2
EF141	1	4	1	1.4	27.23	61.90	16.6	4.4	2.0	2.2
EF231	2	3	1	1.4	34.08	54.83	21.3	6.5	2.7	2.4
ES1405	1	4	0.5	1.4	38.61	61.38	12.6	4.7	2.3	2.0
ET1405	1	4	0.5	1.4	47.25	52.18	10.0	4.7	2.7	1.7

圖 4-1-14 是 PAMPF2 之 IR 吸收光譜與文獻值對照可確認其官能基(表 4-1-7) [Pavia *et al.*, 1996]。

表 4-1-7 PAMP-2 之 IR 吸收峰 [Pavia *et al.*, 1996]

	官能基吸收波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	-OH (3400)	-NH (1550/ 3300)	-COO <sup>-</sup> (1400/ 1600)	-C-O-C- (1100)	-S=O (1030)	-S-O (650)
<b>PAMP-2</b>	3422	1577 3422	1637 1405	1101	950	593

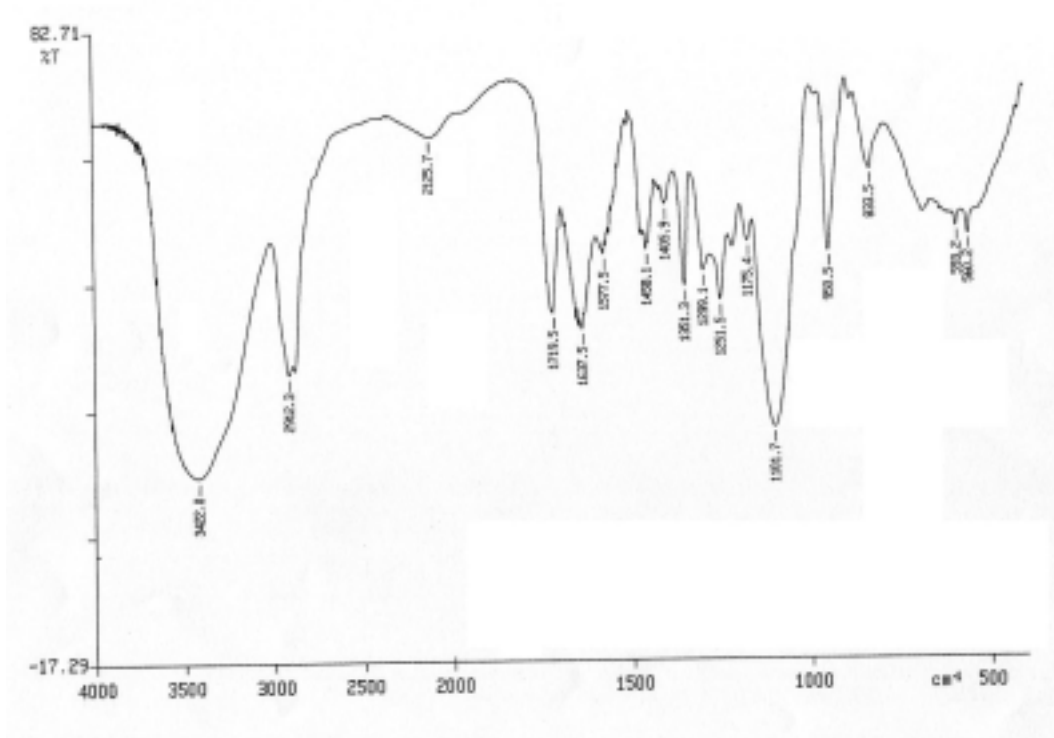


圖 4-1-14 PAMP-2 之 FT-IR 光譜圖

圖 4-1-15 是 PAMP-2 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜，1 號 H 受鄰近 C=O 拉電子基影響，位於 1.50ppm；2 號 H 因沒有拉電子團的基影響故位於 0.95ppm；3 號 H 鄰近之醯胺基因共振而帶正電，故使其往 downfield 處偏移而與 1 號 H overlape，位於 1.50ppm；4 號 H 與 2 號 H overlape，位於 0.95ppm；5 號 H 受磺酸根影響而位於 3.40ppm；6 號 H 位於 3.71ppm。圖 4-1-16 是 PAMP-2 羰基之  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖，結果顯示隨著 AMPSA 比例增加，1 號 C 訊號亦增強。表 4-1-8 為 EF2305/EF1405 之元素分析結果，實驗值與理論值接近。由  $^{13}\text{C-NMR}$  及 EA 可確認所合成之 EF2305/EF1405 單體進料比與出料比十分相近，對照第二章文獻所述之圖 2-3-1，推測其為 alternating 型式 [Malcolm, 1990]。

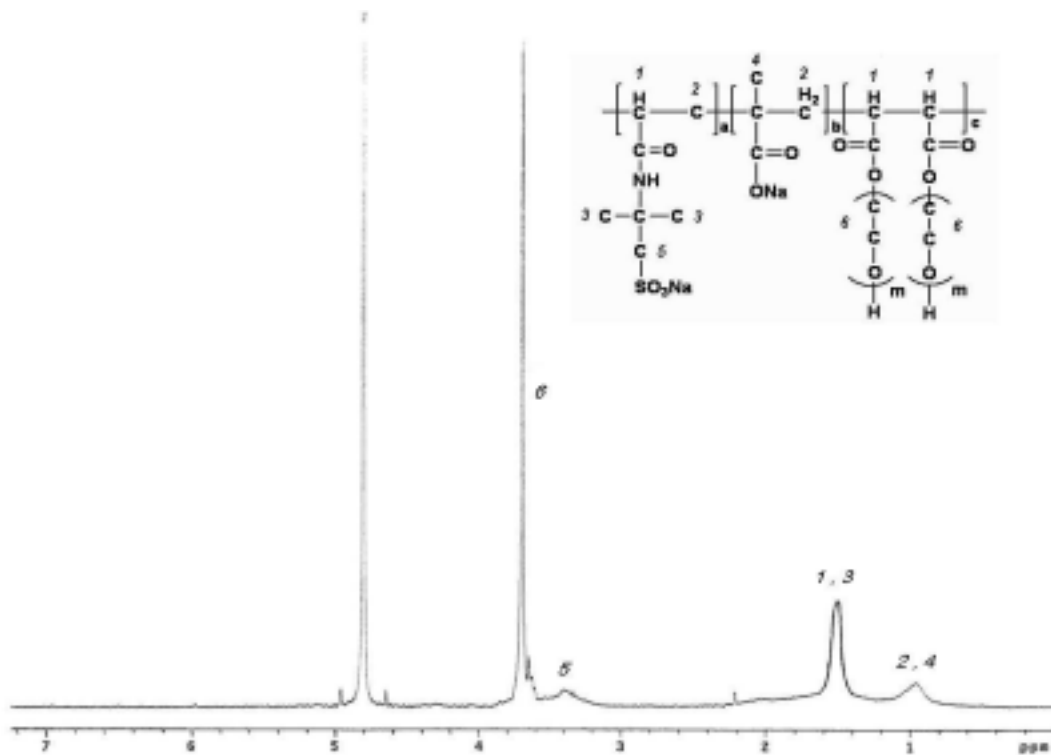


圖 4-1-15 PAMPF2 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜

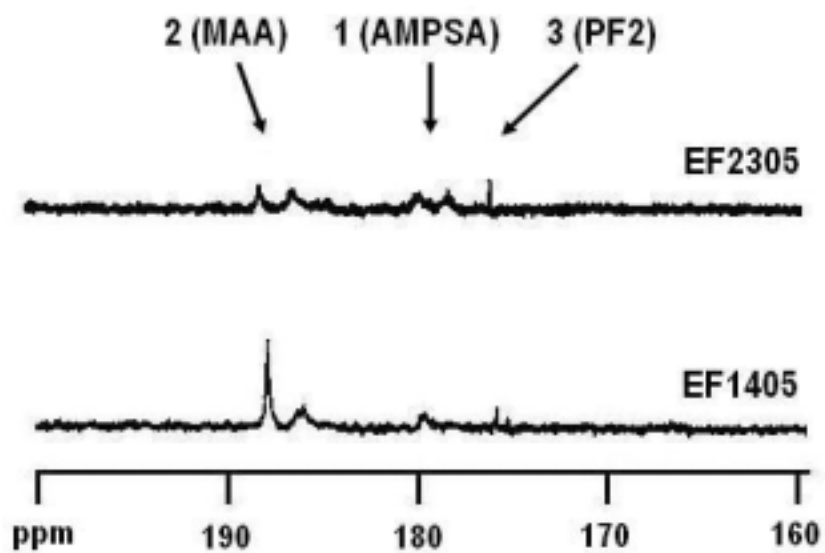


圖 4-1-16 EF2305/EF1405 羰基之  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜

表 4-1-8 EF2305/EF1405 元素分析結果

	N %		C %		S %		H %	
	理論值	實驗值	理論值	實驗值	理論值	實驗值	理論值	實驗值
EF2305	2.34	2.36	46.19	35.20	5.35	3.66	6.03	6.82
EF1405	1.28	1.26	31.98	37.86	2.94	2.71	6.62	6.89

圖 4-1-17 是 GPC 之校正曲線，以磺化聚苯乙烯(sulfonated polystyrene) 為標準品，分子量為  $1.1 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^3$  等五種。圖 4-1-18 是 OF1405 之分子量分布圖，其單體比例相同但分子量不同，結果顯示分子量較大者其分子量分布範圍也較廣。圖 4-1-19 是 OF1405、OF2305、OF3205 與 OF4105 之分子量分布圖，其單體比例不同但分子量相近，結果顯示各強塑劑分子量分布範圍均相近。

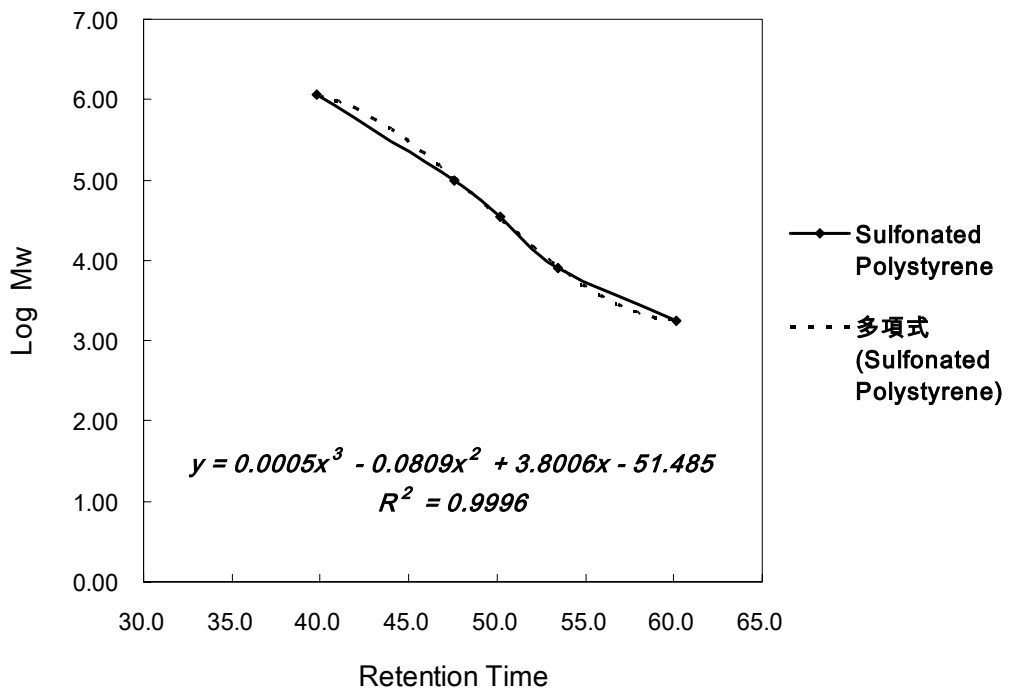


圖 4-1-17 GPC 之標準品校正曲線

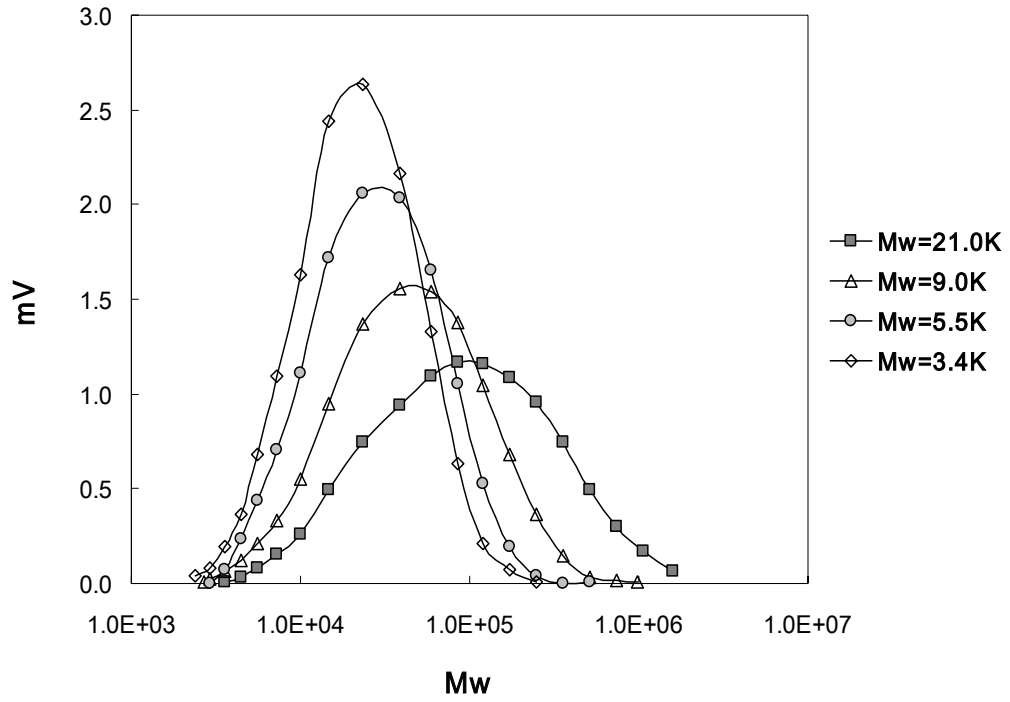


圖 4-1-18 OF1405 系列之分子量分佈圖(SP=0.5wt%)

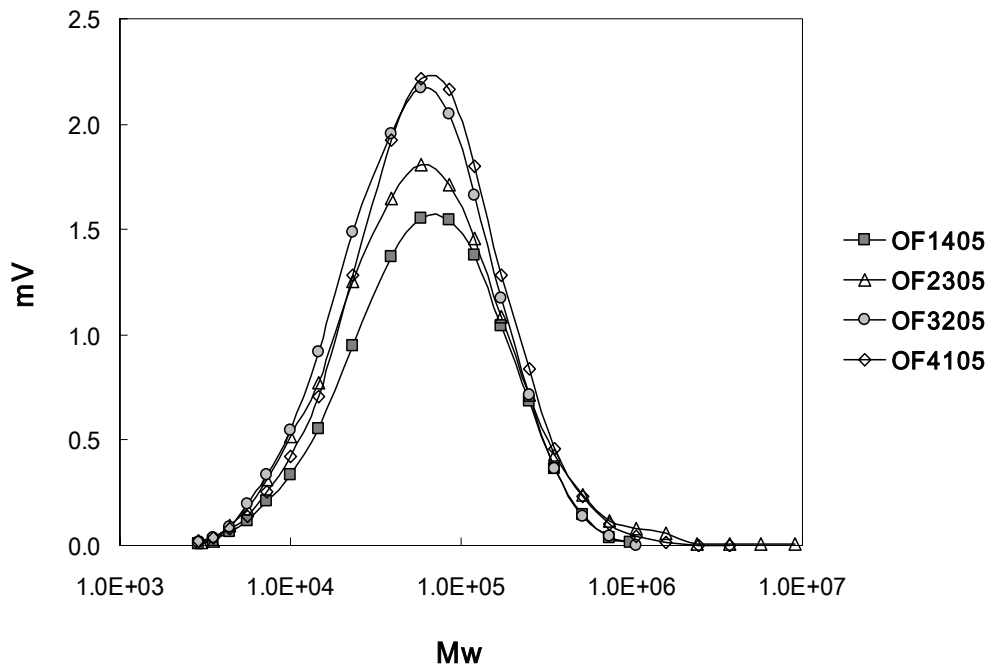


圖 4-1-19 OF1405/2305/3205/4105( $M_w \approx 8.0 \times 10^4$ )之分子量分佈圖  
(SP=0.5wt%)



圖 4-1-20 為 PAMP 之 UV 圖，吸收波長為 194nm，對照文獻值  $R_2CO$  吸收波長為 180nm、 $RCOOR'$  吸收波長為 205nm<sup>[Pavia et al., 1996]</sup>；圖 4-1-21 為商用強塑劑 HP-100 之 UV 圖，吸收波長為 197nm、282nm，推測其 282nm 吸收波長可能因 HP-100 具共振官能基結構之故。圖 4-1-22 為商用強塑劑 HPC1000 之 UV 圖，吸收波長為 228nm、296nm，與文獻值 228nm、293nm 相符，證實屬於磺酸化萘甲醛系強塑劑。

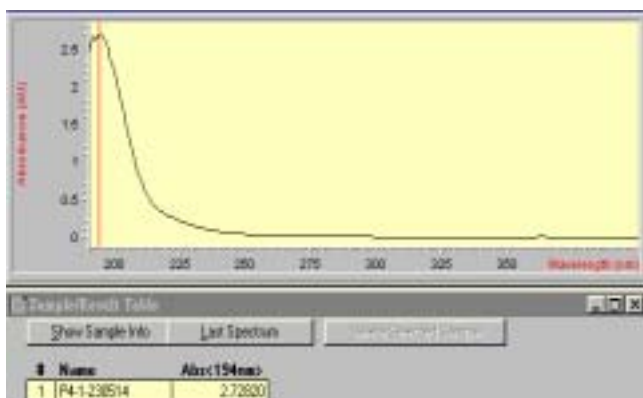


圖 4-1-20 PAMP 之 UV 光譜

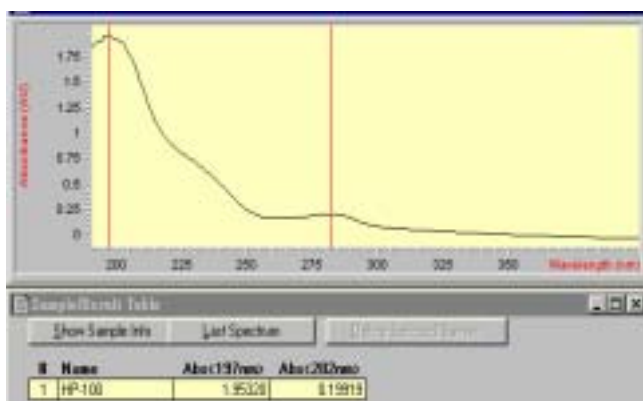


圖 4-1-21 HP-100 之 UV 光譜

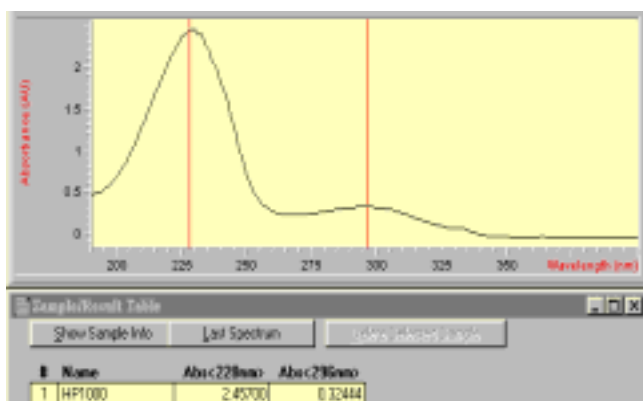


圖 4-1-22 HPC1000 之 UV 光譜

#### 4.1.5 水泥之基本性質

表 4-1-9 是台灣水泥/幸福水泥/東南水泥之性質比較，結果顯示，三者之  $C_3S$  與  $C_2S$  含量相當， $C_3A$  含量以幸福水泥 4.31% 為最少。

圖 4-1-23、圖 4-1-24、圖 4-1-25 分別為台灣、幸福、東南水泥之粒徑分佈圖，結果顯示，粒徑分佈寬窄三者相當，平均粒徑則以台灣水泥  $16.85\mu\text{m}$  為最小。

表 4-1-9 台灣水泥/幸福水泥/東南水泥之性質比較

		台灣水泥	幸福水泥	東南水泥
化學成份 (%)	$\text{SiO}_2$	20.0	21.52	--
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.35	4.12	--
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.44	3.91	--
	CaO	63.16	62.83	63.39
	MgO	2.31	3.22	1.14
	$\text{SO}_3$	2.03	2.09	2.76
	free-CaO	0.99	1.09	--
	LOI	0.90	1.01	0.68
	$C_3S$	48.0	48.56	47.29
	$C_2S$	24.0	25.06	25.13
	$C_3A$	8.4	4.31	9.94
	$C_4AF$	10.5	11.90	8.82
物理性質	平均粒徑( $\mu\text{m}$ )	16.85	21.26	22.85
	d-50 粒徑( $\mu\text{m}$ )	11.16	12.23	14.44

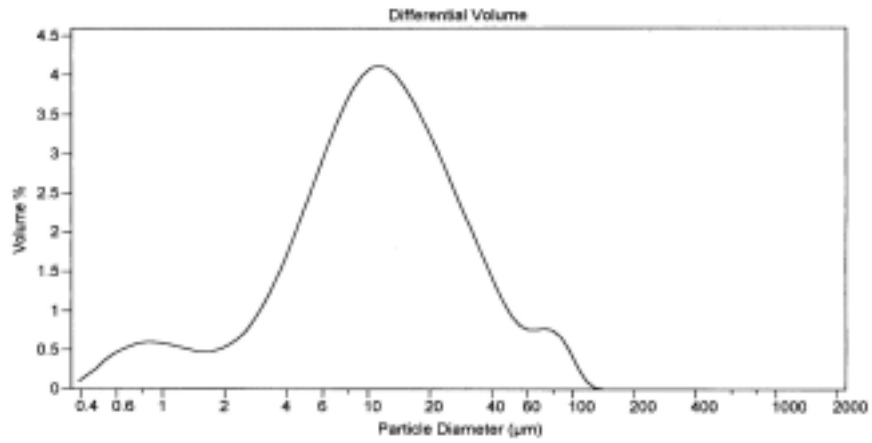


圖 4-1-23 台灣水泥之粒徑分佈圖

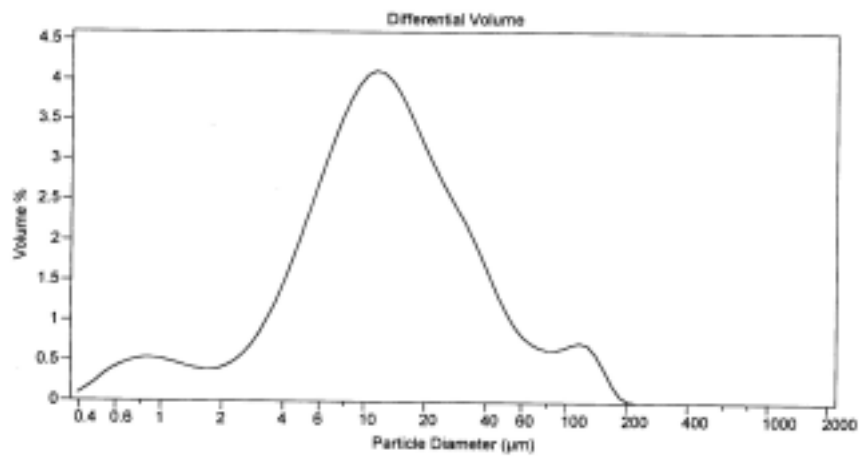


圖 4-1-24 幸福水泥之粒徑分佈圖

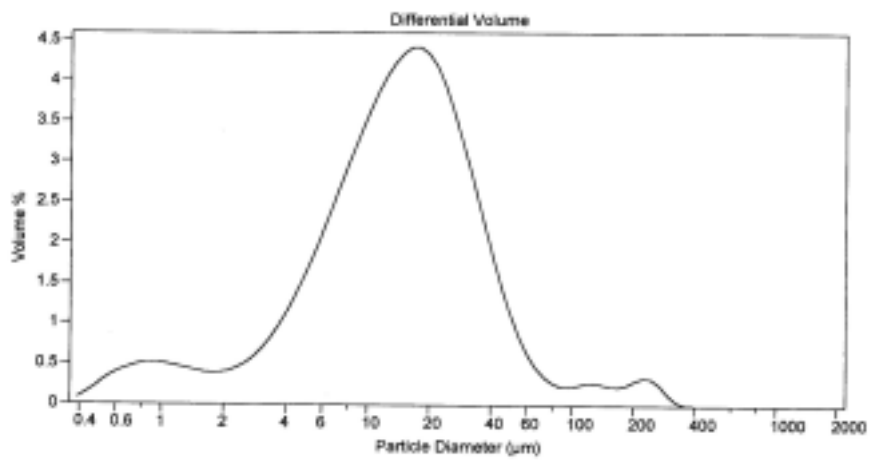


圖 4-1-25 東南水泥之粒徑分佈圖

## 4.2 強塑劑單體比例對水泥漿體流動性之影響

### 4.2.1 強塑劑單體比例對水泥漿體擴散直徑之影響

強塑劑對水泥漿體的分散機制主要來自靜電斥力與立體障礙，由文獻可知磺酸系強塑劑的分散作用主要來自於前者，而羧酸系強塑劑則來自於後者<sup>[Lewis et al., 2000 ; Uchikawa and Sawaki, 1997]</sup>；Lim 等人之研究結果指出，添加羧酸系強塑劑(MA-co-AA)於磺酸系強塑劑(NSF)中，可有效控制水泥漿的坍度損失<sup>[Lim et al., 1999]</sup>。PAMP-1 同時具有磺酸根與羧酸根提供靜電斥力，立體障礙則由側鏈改質單體提供，本實驗在探討強塑劑單體比例對水泥漿體流動性之影響，並依實驗結果找出最佳的單體比例。

圖 4-2-1 為添加不同 AMPSA/MAA 比例的 PAMP-1(PF1：9.1%； $M_w = 8.0 \times 10^4$ )之水泥漿擴散直徑比較圖，結果顯示在水灰比(W/C) = 0.3 的情況下，水泥漿之初始流動性以 OF2305 為最佳，OF1405 次之。OF2305 飽和劑量為 0.5wt% (19.2cm)，效果優於商用羧酸系 HP-100 及磺酸系 HPC1000，其飽和劑量分別為 1.0wt% (19.5cm)與 0.8wt% (16.9cm)；OF1405 飽和劑量為 0.8wt% (18.8cm)，與商用強塑劑效果相當。

圖 4-2-2 為添加不同 PF1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA = 1/4； $M_w = 5.0 \times 10^4$ )之水泥漿擴散直徑比較圖，結果顯示在擴散直徑

18.8cm 時，OF142 之添加劑量較 OF1405 減少了 50%，此因當單側鏈單體 PF1 比例增加時，立體障礙效應亦隨之增加所致。圖 4-2-3 為添加不同 PF1 比例的 PAMP-1( $\text{AMPSA/MAA} = 2/3$ ； $\overline{M_w} = 6.0 \times 10^4$ )之水泥漿擴散直徑比較圖，結果顯示在擴散直徑 18.2cm 時，OF232 之添加劑量與 OF231 相當，較 OF2305 減少了 62.5%，原因為當單側鏈單體 PF1 比例增加時，立體障礙效應亦隨之增加所致。

綜合上述，改質單體提供側鏈之立體障礙力及 AMPSA 與 MAA 提供磺酸基、羧酸基之靜電排斥力比例，將主宰水泥的初始分散效果，尤以 AMPSA 上的磺酸基含量多寡為主要影響因子，此現象與 Yamada 等先前之研究相符，其研究結果指出，在相同劑量下，強塑劑有適當的磺酸根含量者，其流動性愈佳 [Yamada *et al.*, 2000]。本研究以 OF2305 系列為最佳的單體比例。

#### 4.2.2 強塑劑單體比例對水泥漿體迷你坍度維持之影響

圖 4-2-4 為添加不同 PF1 比例的 PAMP-1( $\text{AMPSA/MAA} = 1/4$ ； $\overline{M_w} = 5.0 \times 10^4$ )之坍度損失率，結果與圖 4-2-2 相較，雖然 OF1405/OF141 添加量只需 0.3~0.5wt%，水泥漿擴散直徑即可達 15.3cm，但經一小時後卻不利於水泥漿之坍度維持，其坍損值高達 75%；當添加量增為 0.6wt% 時，坍損值降為 50%；添加量需 0.8wt% 以上，OF1405/

OF141 始發揮坍度維持效果，坍損值大幅下降至 10~20%。當改質單體 PF1 比例隨之增加時，其坍度維持表現上並無太大之差距，乃因每單位的強塑劑劑量中，主鏈上帶有負電荷的 AMPSA 比例相對下降，導致磺酸根所提供的靜電排斥力降低所致，以及強塑劑之側鏈鏈長不足，當水泥水化後，表面吸附之 PF1、短鏈的 AMPSA 與 MAA 被水化產物包覆，所以無法提供預期的立體障礙力及靜電排斥力。圖 4-2-5 為添加不同 PF1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA = 2/3;  $\overline{M_w}$  6.0  $\times 10^4$ )之坍度損失率，結果與圖 4-2-3 相較，OF2305/OF231/OF232 添加量只需 0.3~0.5wt%，水泥漿擴散直徑即可達 16~20cm，經一小時後水泥漿之坍損值為 10~20%，尤以 OF231/OF232 表現最佳。原因為隨著改質單體 PF1 比例的增加，其立體障礙效應增加，且 AMPSA 之磺酸根含量適當，發揮靜電斥力之故。

#### 4.2.3 強塑劑單體比例對水泥漿體吸附行為之影響

Yoshioka 等人曾研究 MT(BNS type)、HP(PC type)、C(Polysulfonic acid)、MH(PC type)四種強塑劑分別於  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3A$ +gypsum、 $C_4AF$ +gypsum 之吸附<sup>[Yoshioka et al., 2002]</sup>，結果指出不論何種類型的強塑劑於  $C_3A$  及  $C_4AF$  的吸附量皆遠大於  $C_3S$  及  $C_2S$ ，當添加石膏於  $C_3A$  及  $C_4AF$  時，因鈣鈦石的形成，吸附量明顯下降。本研究探討強塑劑不同單體比例下吸附量及吸附行為對水泥漿體流動

性及坍度維持性之影響。

圖 4-2-6 為添加不同 AMPSA/MAA 比例的 PAMP-1 (PF1:9.1% ; Mw  $8.0 \times 10^4$  ; SP=0.5wt%) 在水泥表面的吸附量，結果顯示四者皆為 Langmuir 單層吸附 [Laidler and Meiser, 1995]，其飽和吸附量由大至小依次為：2.6mg/g > 2.3mg/g > 1.9mg/g > 1.3mg/g ( OF2305 > OF1405 > OF3205 > OF4105 )，在吸附 5~10min 時，OF1405、OF2305 與 OF4105 之吸附量無太大變化，而 OF3205 吸附量明顯較上述三者多出 1.5 倍，亦即 OF3205 於 C<sub>3</sub>A 的吸附上較其他三者多，並與 C<sub>3</sub>A 共同形成鈣鈣石，相對為無效之添加；吸附 10min 後 OF1405 與 OF2305 吸附量快速增加，而 OF3205 與 OF4105 則呈現緩慢增加趨勢，尤以 OF4105 吸附量最少，乃因後二者的單體比例磺酸根大於羧酸根，而強塑劑的磺酸根易與水泥本身解離出的磺酸根產生競爭吸附 [Nakajima and Yamada, 2004]，故不利吸附於水泥顆粒表面，因此不足以發揮立障及靜電斥力；Uchikawa 等人研究指出，強塑劑 PC 利用 COO<sup>-</sup>官能基吸附於水泥表面，可降低與水泥本身解離出之 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>與 COO<sup>-</sup>官能基所造成之競爭吸附反應 [Uchikawa *et al.*, 1997]。Chandra 及 Flodin 指出高分子之 COO<sup>-</sup>與 Ca<sup>2+</sup>之離子鍵若產生交聯作用時，則強塑劑失去分散力 [Chandra and Flodin, 1987]。歸納上述結果與圖 4-2-1 相較可知，本研究強塑劑以磺酸基(AMPSA)：羧酸基(MAA) = 2：3 為最適當單體比例，磺酸根與羧

酸根比例之控制相當中重要，含量過多或過少皆不利於水泥漿體之初始流動性及坍度維持。

圖 4-2-7 為 OF1405( $\overline{M}_w=9.0 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知在分子量約  $2.3 \times 10^4 \sim 5.9 \times 10^4$  時，其波峰面積減少最多，因此可推論 OF1405 在此分子量範圍時於水泥粒子上有最多的吸附量；於 30min 時其吸附行為無明顯變化，達飽和吸附；隨著吸附時間增加，OF1405 的波峰面積些微往右偏移減少，表示吸附情形為先吸附小分子再吸附大分子。圖 4-2-8 為 OF2305( $\overline{M}_w=7.5 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知 OF2305 於 30min 時達飽和吸附，隨著吸附時間增加，OF2305 各重量平均分子量的波峰面積皆平均減少，無偏移現象，因此可推論 OF2305 於水泥粒子上，AMPSA、MAA 及 PF1 皆平均吸附於水泥顆粒表面，使得立障與靜電斥力同時發揮效應，故坍度維持效果明顯比 OF1405 優異。圖 4-2-9 為 OF3205( $\overline{M}_w=7.8 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由波峰面積可知最初吸附 5min 時，分子量大者先吸附於水泥粒子表面，5~10min 小分子再慢慢吸附，10min 即達飽和吸附，波峰面積無明顯變化。圖 4-2-10 為 OF4105( $\overline{M}_w=8.1 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由波峰面積可知最初吸附 5min 時，分子量大者先吸附於水泥粒子表面，5~10min 小分子再慢慢吸附，10min 即達飽和



吸附，波峰面積無明顯變化。OF3205 及 OF4105 皆因初始吸附時大分子佔了多數吸附位置，使得其他分子不易再吸附，因此吸附量少，無法發揮靜電斥力及立體障礙力，故流動性差。

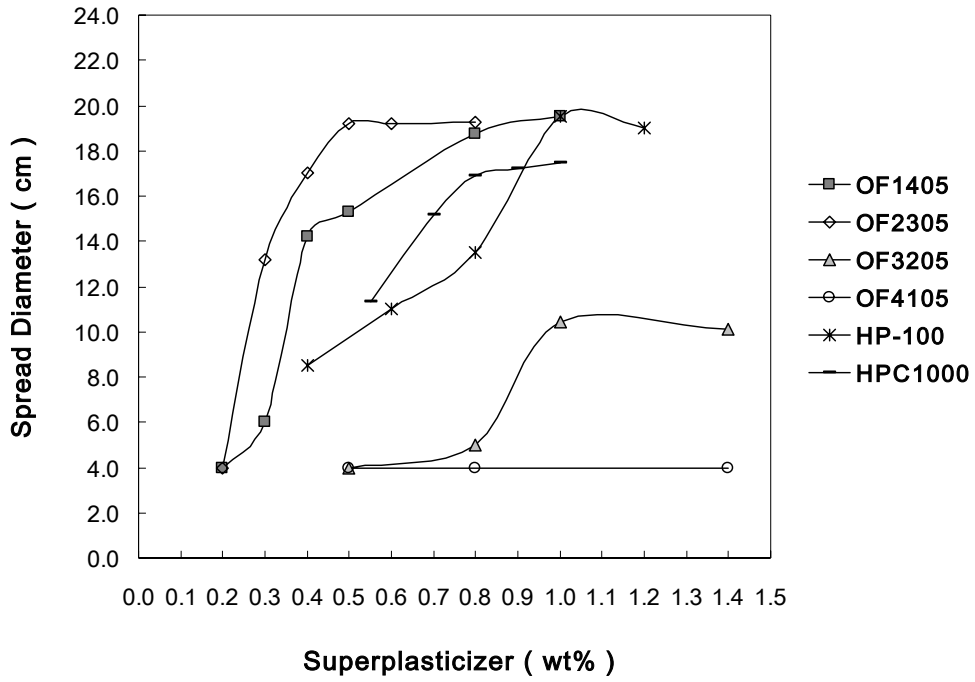


圖 4-2-1 添加不同 AMPSA/MAA 比例的 PAMP-1(PF1: 9.1% ;  
 $\bar{M}_w$   $8.0 \times 10^4$ ) 之水泥漿擴散直徑

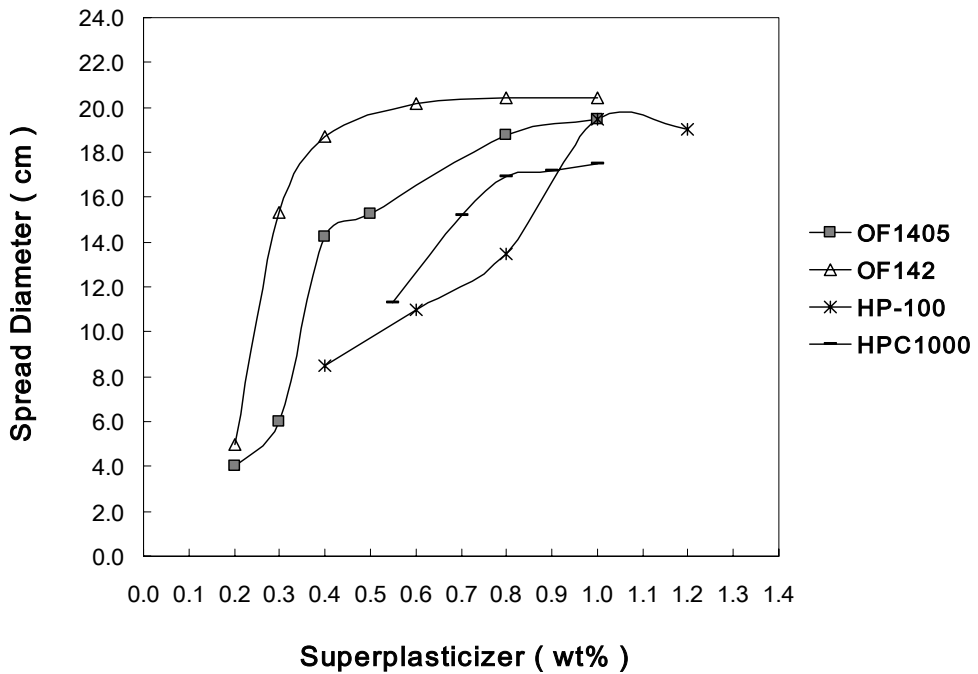


圖 4-2-2 添加不同 PF1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4 ;  
 $\bar{M}_w$   $9.0 \times 10^4$ ) 之水泥漿擴散直徑

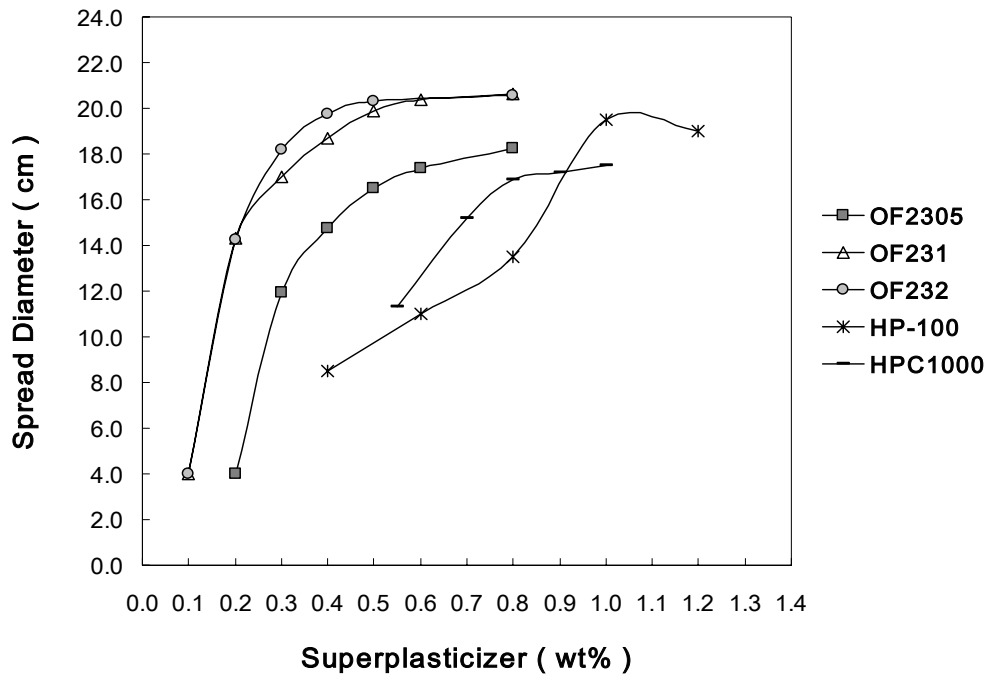


圖 4-2-3 添加不同 PF1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA = 2/3 ;  
 $\bar{M}_w$   $6.0 \times 10^4$ ) 之水泥漿擴散直徑

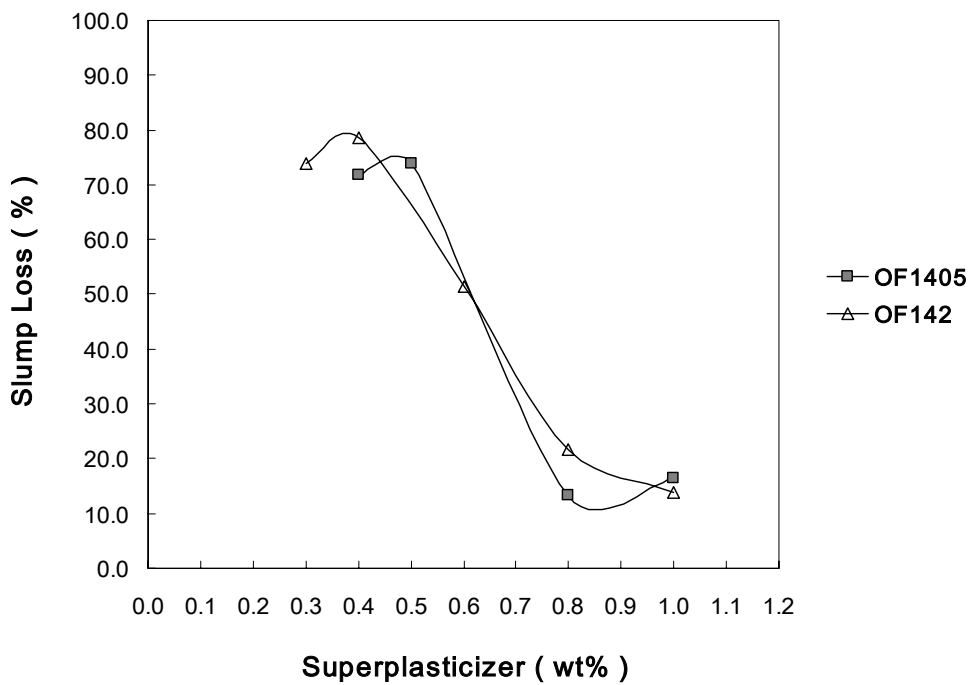


圖 4-2-4 添加不同 PF1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1:4 ;  
 $\bar{M}_w$   $9.0 \times 10^4$ ) 之坍度損失率

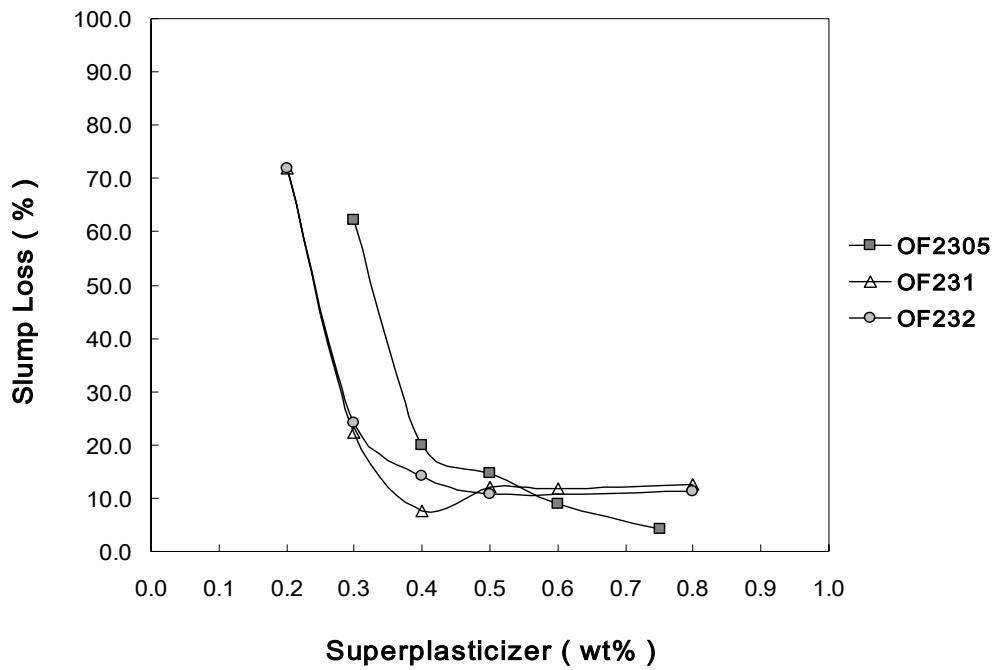


圖 4-2-5 添加不同 PF1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA = 2/3 ;  
 $\bar{M}_w$   $6.0 \times 10^4$ )之坍度損失率

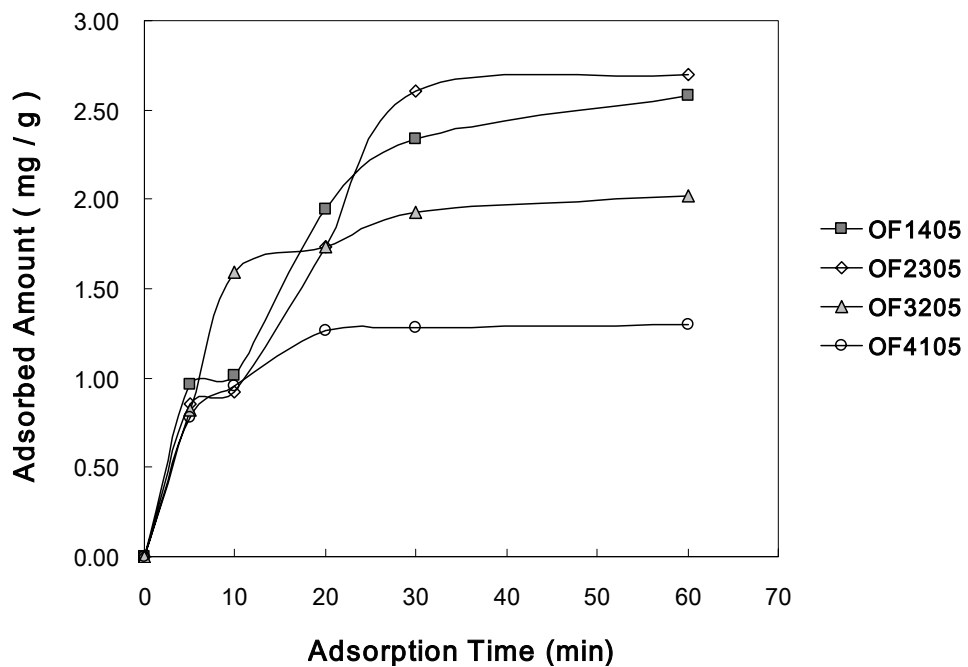


圖 4-2-6 添加不同 AMPSA/MAA 比例的 PAMP-1 (PF1 : 9.1% ;  
 $\bar{M}_w$   $8.0 \times 10^4$  ; SP = 0.5wt%)在水泥表面的吸附量

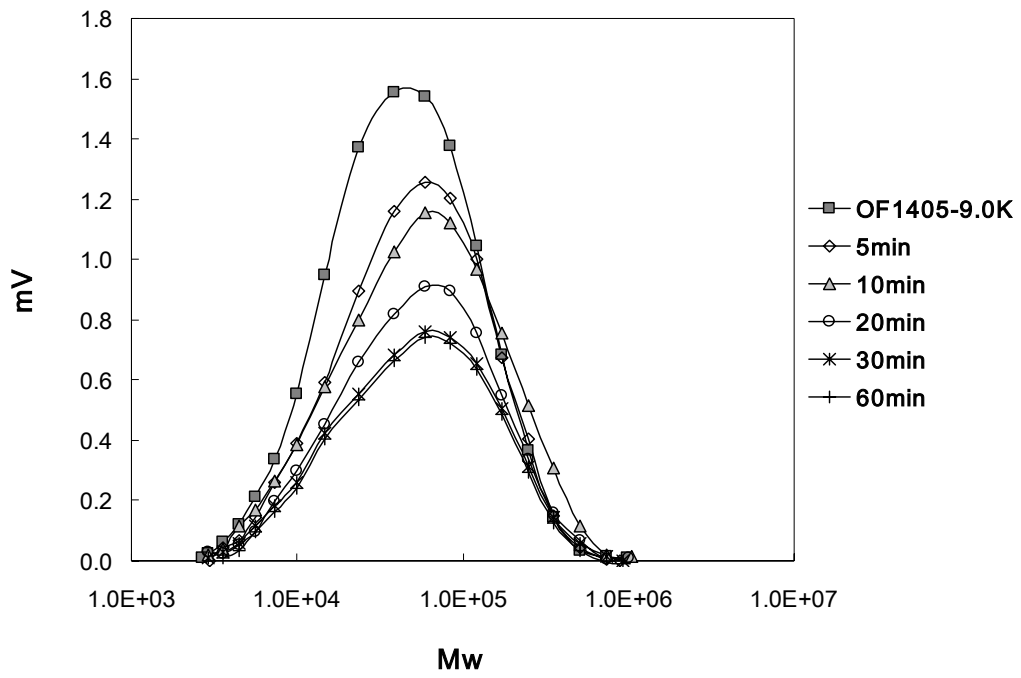


圖 4-2-7 OF1405( $M_w=9.0 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

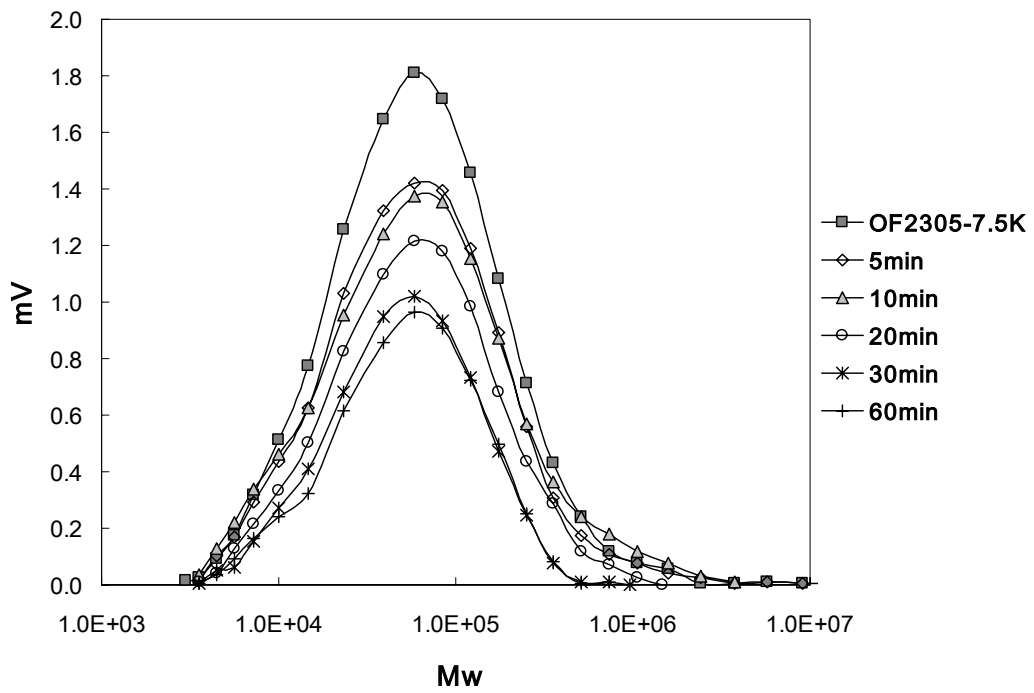


圖 4-2-8 OF2305( $M_w=7.5 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

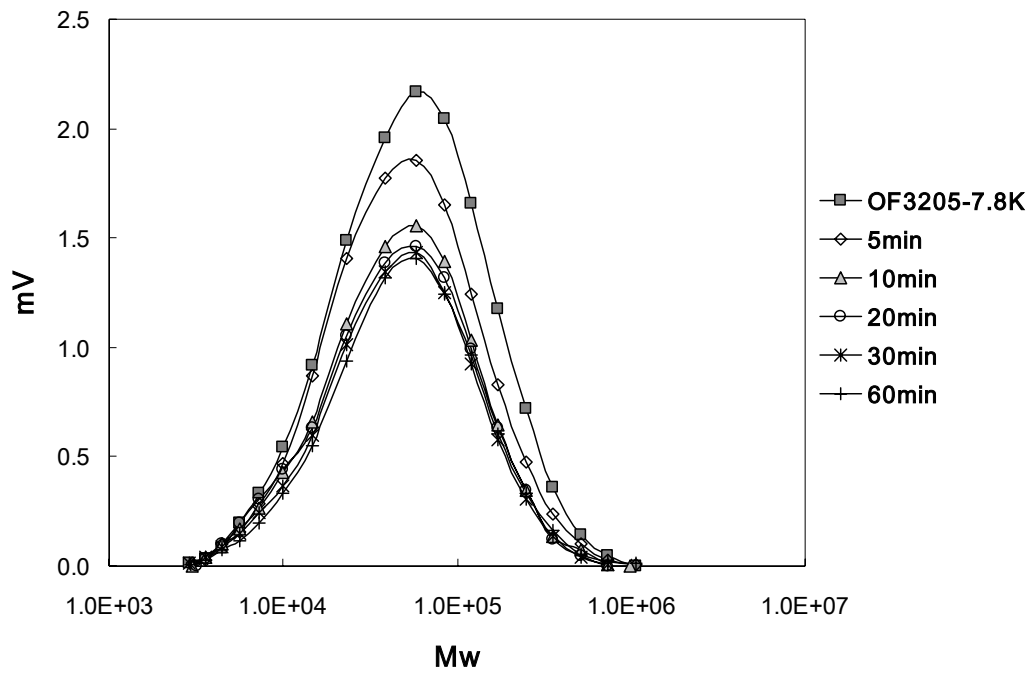


圖 4-2-9 OF3205( $M_w=7.8 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

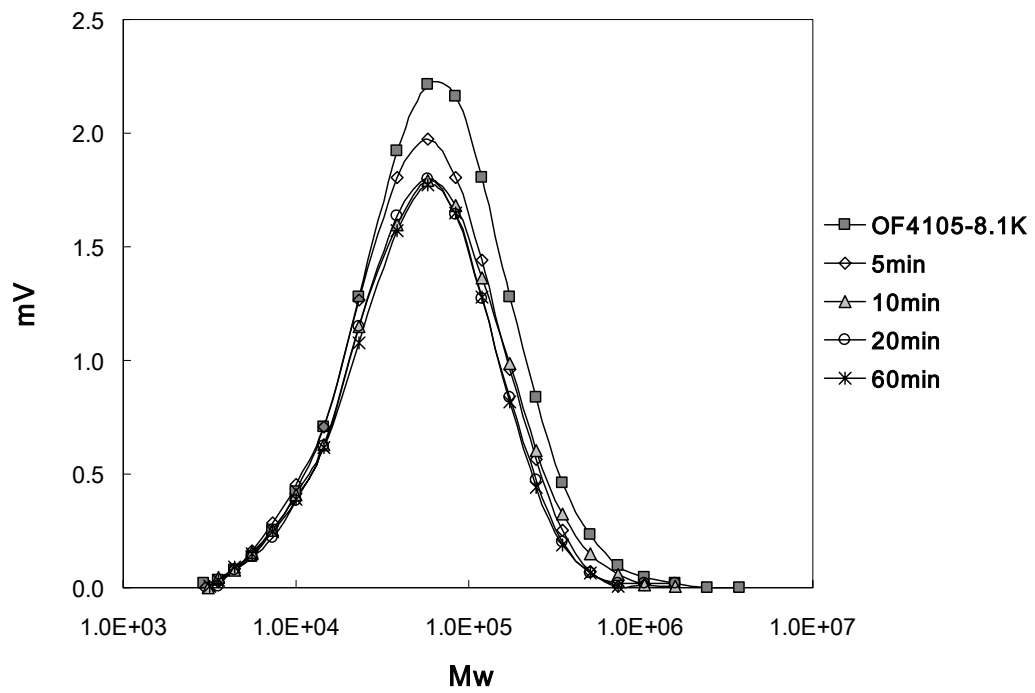


圖 4-2-10 OF4105( $M_w=8.1 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

## 4.3 強塑劑分子量對水泥漿體流動性之影響

### 4.3.1 強塑劑分子量對水泥漿體擴散直徑之影響

Andersen 與 Roy 之研究結果顯示聚苯乙烯之  $\overline{M}_w$  為  $7.0 \times 10^4$  者，其水泥漿體之流動性高於  $\overline{M}_w$  為  $4.0 \times 10^3$  者 [Andersen and Roy, 1988]；Yamada 等人之研究結果則顯示在側鏈(PEO)長度相同的情況下，PC 之  $\overline{M}_w$  為  $3.6 \times 10^4$  者，其水泥漿體之流動性高於  $\overline{M}_w$  為  $2.2 \times 10^4$  與  $8.6 \times 10^4$  者 [Yamada, 2000]，故強塑劑有其最適分子量存在；Moukwa 等人的研究亦指出，若是分子量太大，可能會造成水泥顆粒間的架橋作用，或者強塑劑分子彼此糾纏，使得水泥漿體的分散效果降低 [Moukwa, 1993]。本實驗在探討水泥漿體中，強塑劑分子量大小對擴散直徑之影響。

圖 4-3-1 為添加不同分子量的 OF1405 之水泥漿擴散直徑，W/C = 0.3，結果顯示強塑劑添加劑量越高，漿體流動性越佳，於飽和劑量之後則呈定值；強塑劑分子量為  $5.5 \times 10^4$  時，漿體有最佳流動性，而隨著分子量增加，漿體流動性降低，當分子量為  $2.1 \times 10^5$  時，漿體流動性最差。圖 4-3-2 添加不同分子量的 OF2305 之水泥漿擴散直徑，結果顯示強塑劑分子量為  $7.5 \times 10^4$  時，漿體有最佳流動性，而隨著分子量增加，漿體流動性降低，當分子量為  $3.1 \times 10^5$  時，漿體流動性最差。綜合其原因為強塑劑分子量太小時，其所能提供的立體障礙不

足，使漿體流動性降低<sup>[Kim et al., 2000]</sup>，而強塑劑分子量太大時，則會同時吸附於許多漿體顆粒上，且過長的分子鏈可能會彼此糾結在一起，造成凝聚現象，使漿體流動性降低<sup>[Andersen and Roy, 1988]</sup>。

#### 4.3.2 強塑劑分子量對水泥漿體吸附行為之影響

分子量小者吸附速度快，但為不穩定的吸附狀態，故分子量大者會逐漸取代分子量小者達到穩定的吸附狀態，但若分子量小者對被吸附物為功能終止聚合物(end functionalized polymer)，則分子量小者會取代分子量大者達到吸附平衡<sup>[Morrison and Ross, 2002]</sup>；故不同強塑劑分子量與顆粒表面性質會影響強塑劑的吸附量與吸附行為。

圖 4-3-3 為添加不同分子量的 OF1405(SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量，結果顯示不同分子量皆為 Langmuir 單層吸附<sup>[Laidler and Meiser, 1995]</sup>，飽和吸附量由大至小依次為： $2.9\text{mg/g} > 2.3\text{mg/g} > 1.9\text{mg/g}$   $1.9\text{mg/g}$  ( $5.5 \times 10^4 > 9.0 \times 10^4 > 2.1 \times 10^5$   $3.4 \times 10^4$ )；理論上分子量大者( $M_w=2.1 \times 10^5$ )應有較多的吸附量，但因大分子相對移動速度慢，不利於吸附，因此吸附量少<sup>[Pei et al., 2000]</sup>，且其吸附模式可能為 Loop-form，故吸附量少<sup>[Andersen and Roy, 1987]</sup>。實驗結果得知 OF1405 吸附最適分子量為  $5.5 \times 10^4$ ，其流動性亦最佳(圖 4-3-1)。圖 4-3-4 為添加不同分子量的 OF2305(SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附



量，結果顯示飽和吸附量由大至小依次為： $2.6\text{mg/g} > 2.4\text{mg/g} > 2.1\text{mg/g} > 1.7\text{mg/g}$  ( $7.5 \times 10^4 > 3.1 \times 10^5 > 1.2 \times 10^5 > 6.0 \times 10^4$ )。 $\bar{M}_w = 3.1 \times 10^5$  其初始吸附量多，容易被水化產物包覆，為無效之添加故流動性較差； $\bar{M}_w = 1.2 \times 10^5$  因大分子易同時吸附於許多水泥顆粒上，可能產生架橋造成凝聚現象，使漿體流動性降低。實驗結果得知 OF2305 吸附最適分子量為  $7.5 \times 10^4$ ，其流動性亦最佳(圖 4-3-2)。

圖 4-3-5 為 OF1405( $\bar{M}_w = 2.1 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知其分子量分佈範圍寬廣，吸附行為較不單純，故初始流動性不佳；隨吸附時間增加，波峰面積逐漸減少且往右偏移，於 10min 時達吸附平衡，60min 時會再吸附少許強塑劑；由波峰面積的改變對照 X 軸分子量座標，可知強塑劑集中在分子量  $2.3 \times 10^4 \sim 8.4 \times 10^4$  於水泥粒子上有最多的吸附量；分子量大於  $2.5 \times 10^5$  或小於 9000 者其波峰面積皆無顯著變化，可知強塑劑分子量過大或過小皆不利於吸附於水泥粒子表面。OF1405( $\bar{M}_w = 9.0 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖已於 4.2.3 節討論。圖 4-3-6 為 OF1405( $\bar{M}_w = 5.5 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知其分子量分佈範圍較窄，吸附行為較單純，故初始流動性佳；隨吸附時間增加，波峰面積逐漸減少且無偏移現象，於 30min 時達吸附平衡，60min 時會再吸附少許強塑劑；在分子量  $2.3 \times 10^4 \sim 5.9 \times 10^4$  的範圍波峰面積減少最

多，因此可推論強塑劑 OF1405 於水泥粒子的吸附上，此為最適之分子量範圍；圖 4-3-7 為 OF1405( $\overline{M}_w=3.4\times 10^4$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知其分子量分佈範圍較窄，吸附行為較單純，故初始流動性佳；隨吸附時間增加波峰面積逐漸往左偏移減少；對照分子量座標，可知強塑劑在分子量  $2.3\times 10^4\sim 3.9\times 10^4$  於水泥粒子上有最多的吸附量；強塑劑分子量小於 9000 者其波峰面積皆無顯著變化，可知強塑劑分子量過小吸附速度快，但為不穩定的吸附狀態，故分子量大者會逐漸取代分子量小者達到穩定的吸附狀態。圖 4-3-8 為 OF2305( $\overline{M}_w=3.1\times 10^5$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知，其分子量分佈範圍寬廣，吸附行為較不單純，故初始流動性不佳；隨吸附時間增加，波峰面積逐漸減少且明顯往右偏移，可知強塑劑分子量過大不利於吸附於水泥粒子表面；由波峰面積的改變可知強塑劑在分子量  $1.5\times 10^4\sim 2.5\times 10^5$  於水泥粒子上有較多的吸附量；20min 時達吸附平衡。圖 4-3-9 為 OF2305( $\overline{M}_w=1.2\times 10^5$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知隨著吸附時間增加，波峰面積些微往右偏移減少，於 30min 時達飽和吸附，其吸附行為無明顯變化；由波峰面積的改變可知強塑劑在分子量  $2.3\times 10^4\sim 8.4\times 10^4$  於水泥粒子上有較多的吸附量。OF2305( $\overline{M}_w=7.5\times 10^4$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附已於 4.2.3 節討論。圖 4-3-10 為 OF2305( $\overline{M}_w=6.0\times 10^4$ ；SP=0.5wt%)

在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知 30min 時達飽和吸附，且隨著吸附時間增加，各分子量的波峰面積皆平均減少，無偏移現象，因此可推論其大小分子量皆平均吸附在水泥粒子上。

歸納上述實驗結果可知，水泥顆粒在分子量  $2.3 \times 10^4 \sim 8.4 \times 10^4$  時有明顯的吸附變化；分子量在  $4.5 \times 10^4 \sim 7.5 \times 10^4$  時，其動態吸附面積平均減少無偏移，顯示強塑劑所提供之靜電及立障皆能充分發揮作用，故流動性亦最佳；動態吸附面積若往右偏移減少者，顯示強塑劑分子量過大時，不僅不利於吸附，且易產生架橋現象，使得添加強塑劑反而造成水泥漿體凝結，分散不易；動態吸附面積若往左偏移減少者，顯示小分子吸附速度快，但其為不穩定的吸附狀態，故分子量大者會再逐漸取代分子量小者達到穩定的吸附狀態。

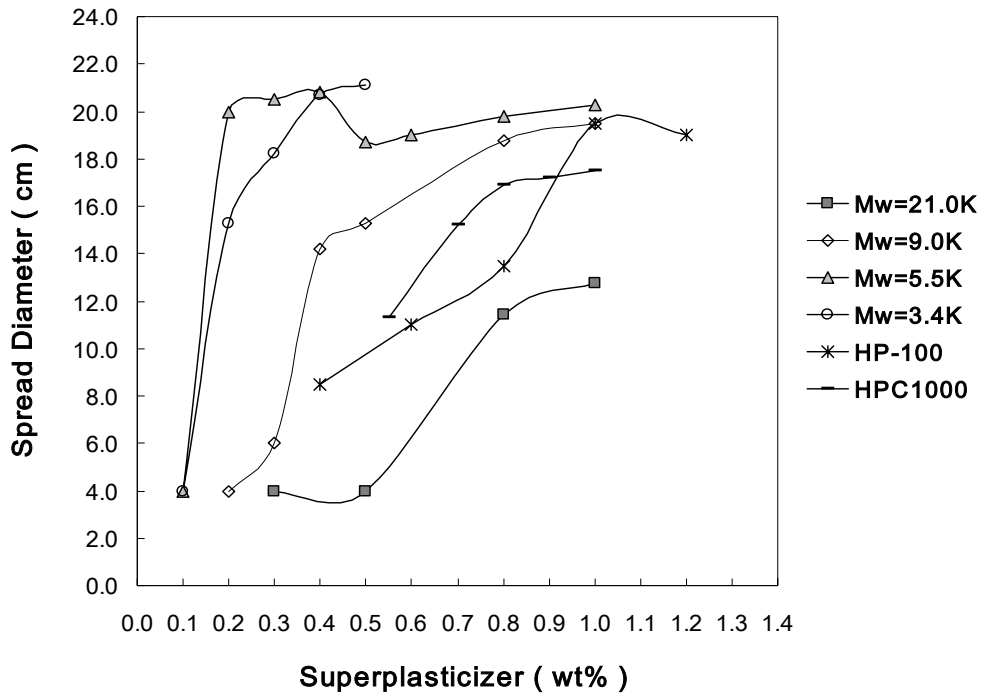


圖 4-3-1 添加不同分子量的 OF1405 之水泥漿擴散直徑

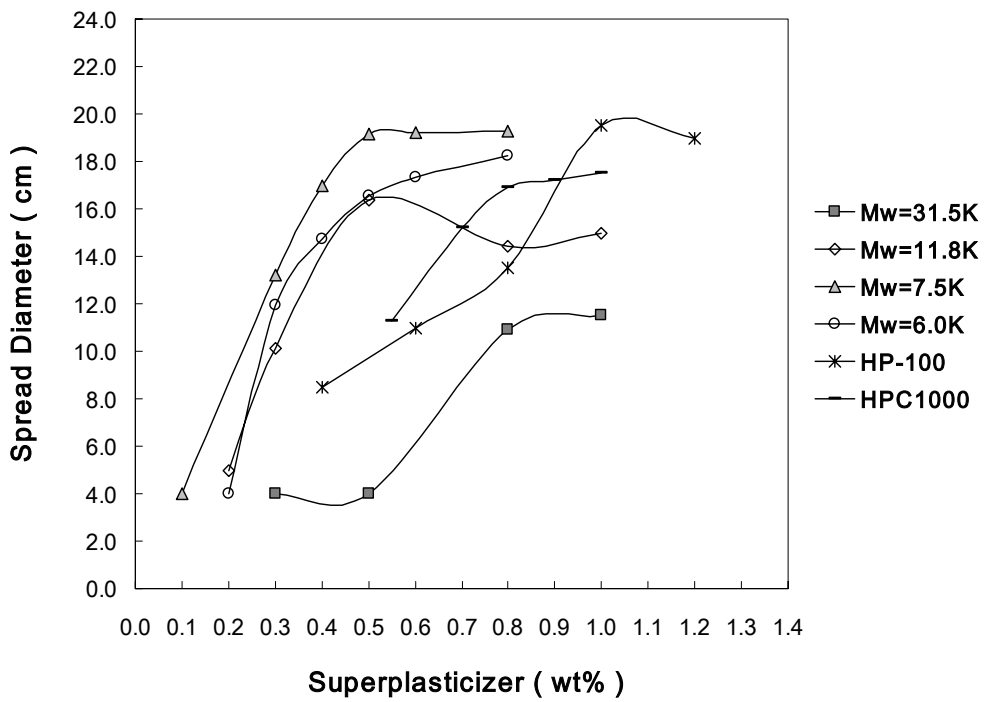


圖 4-3-2 添加不同分子量的 OF2305 之水泥漿擴散直徑

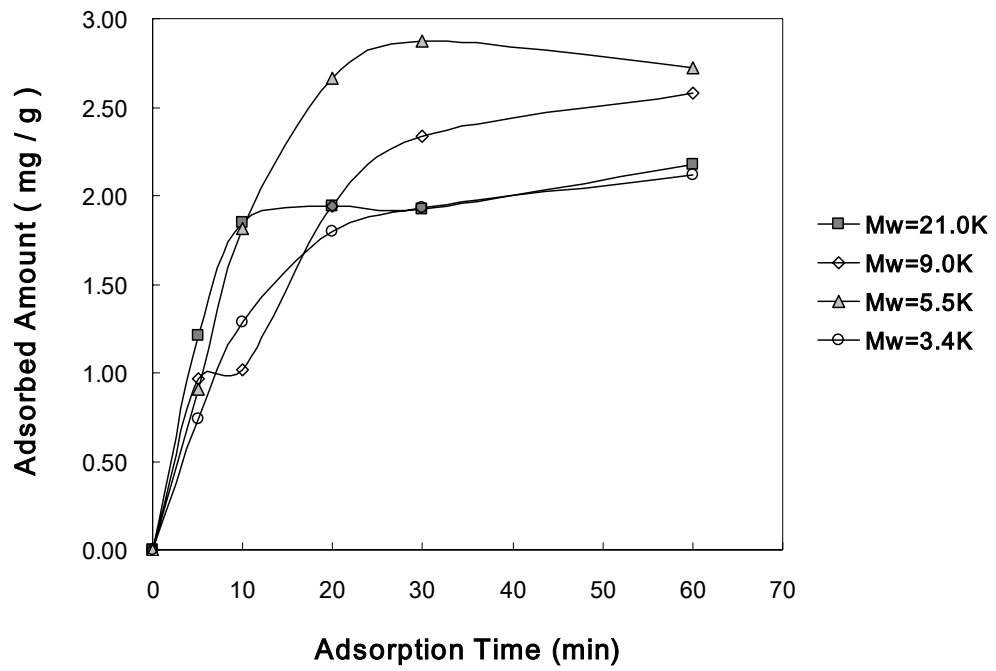


圖 4-3-3 添加不同分子量的 OF1405(SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量

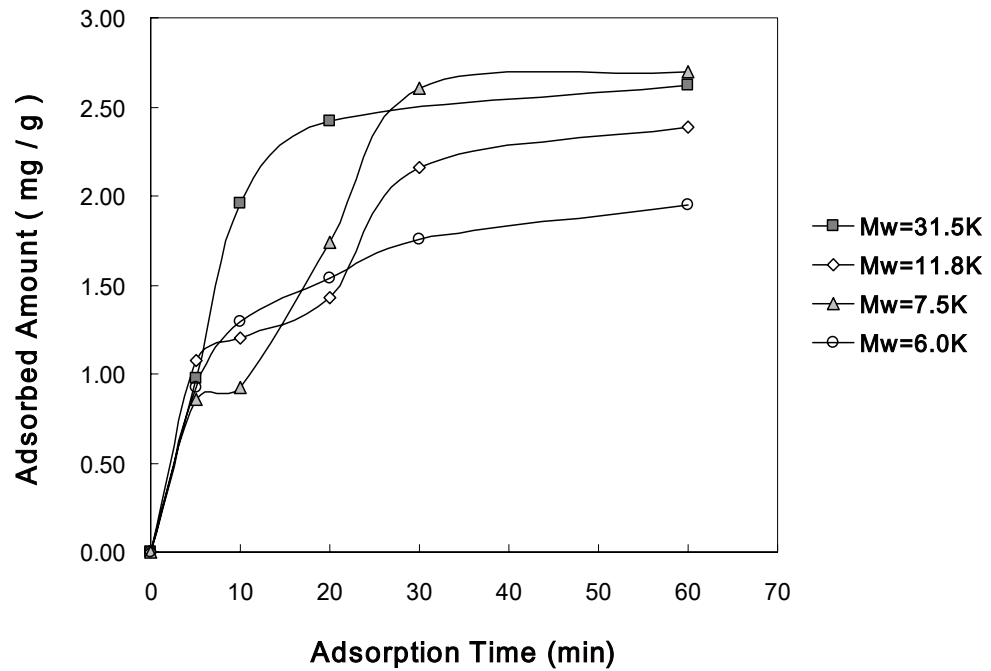


圖 4-3-4 添加不同分子量的 OF2305(SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量

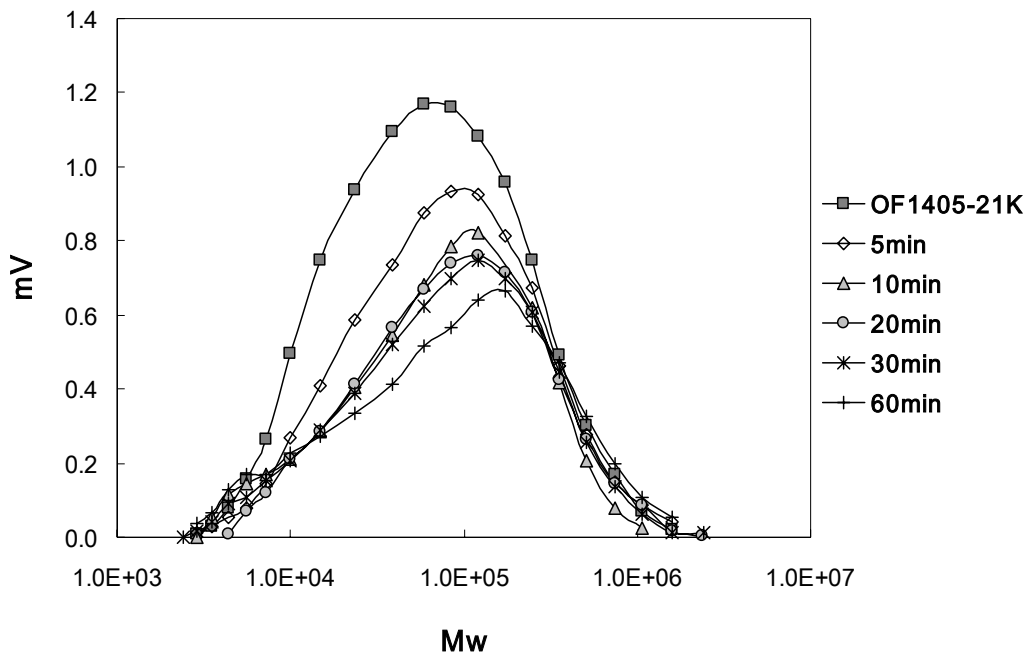


圖 4-3-5 OF1405( $M_w=2.1 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

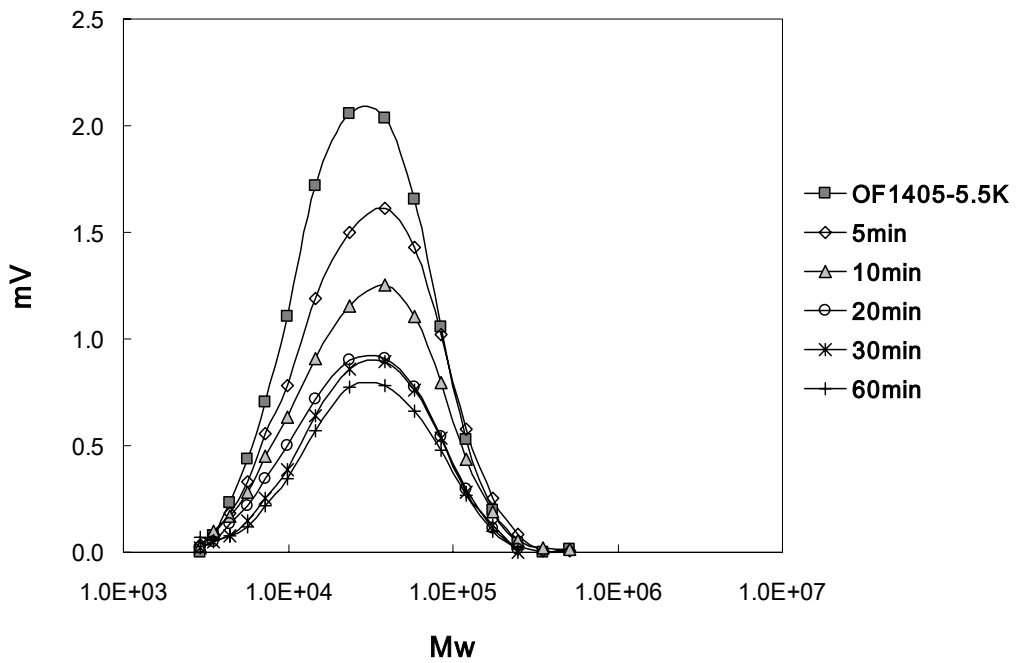


圖 4-3-6 OF1405( $M_w=5.5 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

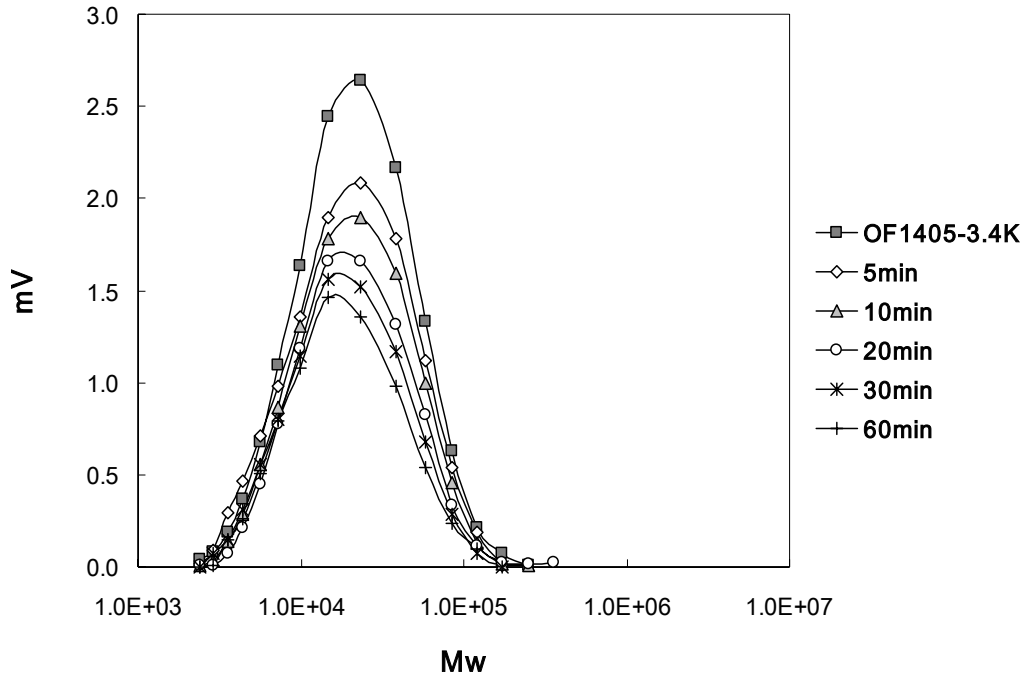


圖 4-3-7 OF1405( $M_w=3.4 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

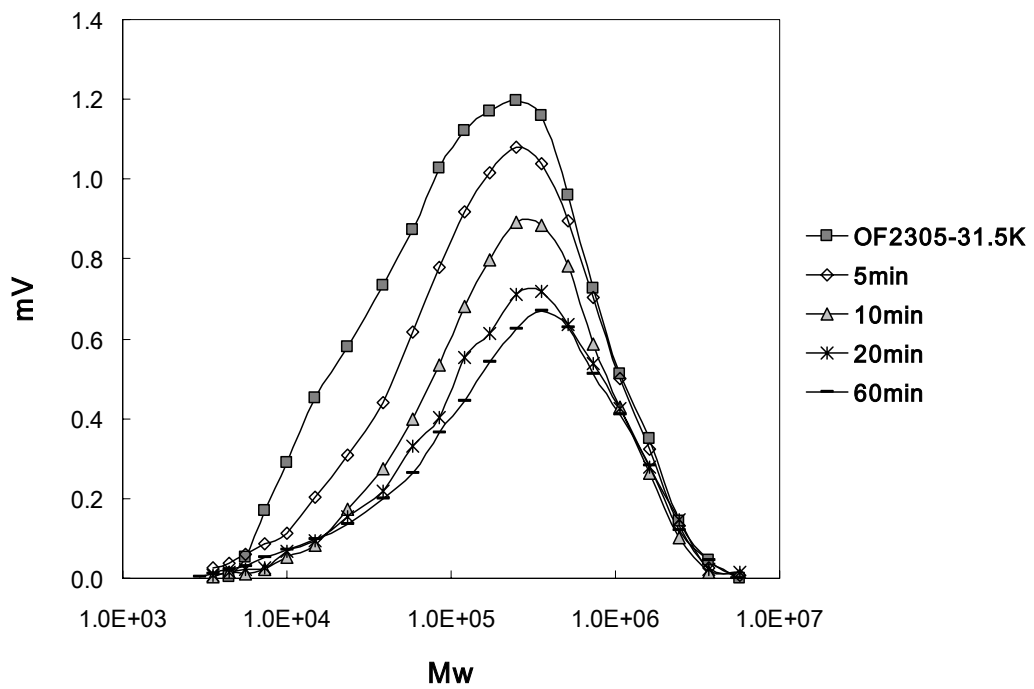


圖 4-3-8 OF2305( $M_w=3.1 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

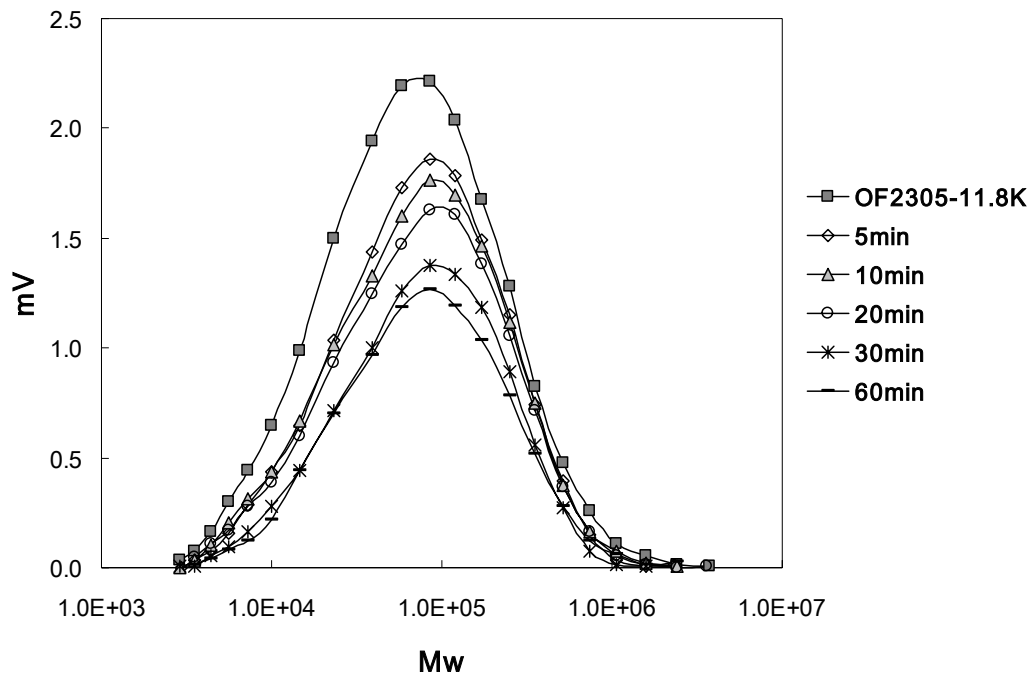


圖 4-3-9 OF2305( $M_w=1.2 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

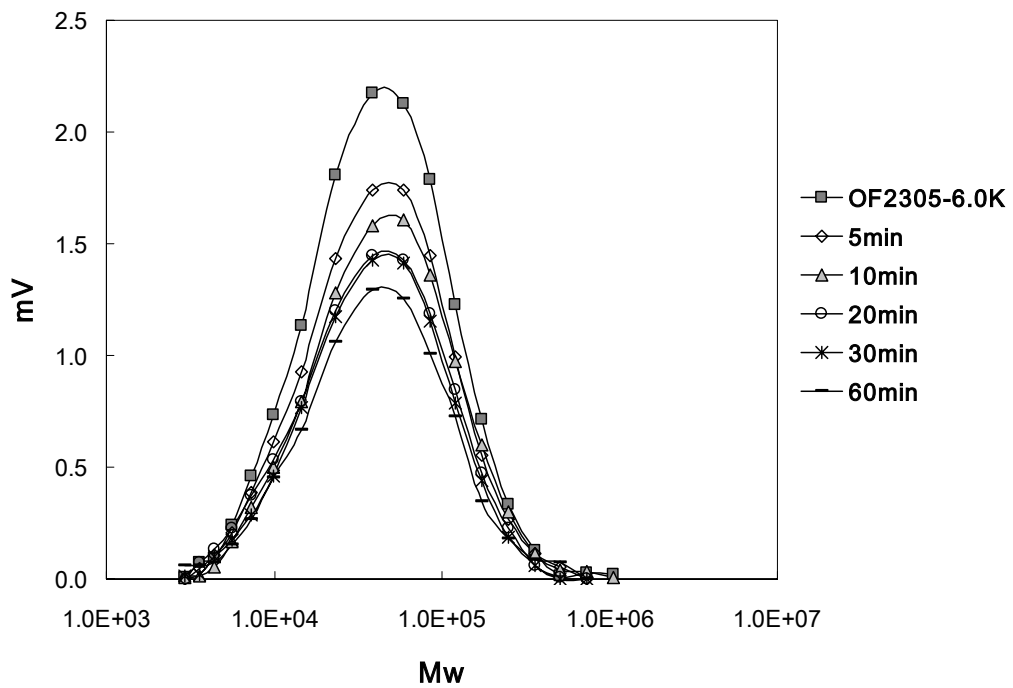


圖 4-3-10 OF2305( $M_w=6.0 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附



## 4.4 強塑劑側鏈長度/結構對水泥漿體流動性之影響

### 4.4.1 強塑劑側鏈長度/結構對水泥漿體擴散直徑之影響

Yoshioka 等人的研究結果指出，具 Poly(ethylene oxide)側鏈官能基的羧酸系強塑劑運用於水泥漿體時，主要作用機制為立體障礙力，故只需少量添加即能提供高度流動性；其研究並深入探討側鏈的分子量(Mw)、每單位面積所吸附的側鏈量( $\nu$ )、有效側鏈長度與兩鄰接側鏈間距離的比值(K)及有效側鏈長度( $\langle r_o^2 \rangle^{1/2}$ )等因素對水泥漿分散力之影響<sup>[Yoshioki, 1997]</sup>。本節藉著改變 PAMP 側鏈長度，探討此因素對水泥漿體擴散直徑的影響。圖 4-4-1 為添加不同側鏈長度的 PAMP-1(AMPSA/MAA/PM-1=1/4/0.5;  $\overline{M_w} = 5.0 \times 10^4$ )之水泥漿擴散直徑，結果顯示在 W/C = 0.3 的情況下，OF1405、OS1405、OT1405 之飽和劑量分別為：0.2wt%、0.4wt% 及 0.3wt%，流動特性上仍以 OF1405 為最佳，乃因當改質單體鏈長增加時，每單位的強塑劑劑量中，主鏈上帶有負電荷的 AMPSA 與 MAA 比例相對下降，導致粒子靜電排斥的效應降低所致，但 OT1405 之飽和劑量卻較 OS1405 低，原因為改質單體之鏈長貢獻之立體障礙效應抵消主鏈上帶有負電荷的 AMPSA 與 MAA 比例下降時，粒子靜電排斥之降低效應。

圖 4-4-2 添加不同 PT1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4)之水泥漿擴散直徑，結果顯示 OT1405、OT141、OT142 飽和劑量依次為：

0.5wt%(20.3cm)、0.3wt%(20.3cm)及 0.2wt%(19.4cm)，發現流動性隨著改質單體的比例增加，流動性愈佳，證實強塑劑中之單側鏈比例提升，能有效發揮立障障礙力，使水泥顆粒均勻分散。

圖 4-4-3 為添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 1/4/0.5;  $\overline{M_w}$   $5.0 \times 10^4$ )之水泥漿擴散直徑，由圖可知 OF1405、EF1405 飽和劑量分別為：0.2wt%(20.0cm)、0.5wt%(21.1cm)。圖 4-4-4 為添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 2/3/0.5;  $\overline{M_w}$   $7.0 \times 10^4$ )之水泥漿擴散直徑，由圖可知飽和劑量皆為：0.5wt%，但擴散直徑 EF2305 比 OF2305 少了 4cm。綜合此兩者實驗結果，發現流動性並沒有隨側鏈改質單體的結構改為雙側鏈，貢獻其立障障礙力而愈佳，乃因單側鏈改質單體不僅有長側鏈提供立體阻障力，亦有羧酸基提供靜電斥力之故。

#### 4.4.2 強塑劑側鏈長度/結構對水泥漿體迷你坍度維持之影響

圖 4-4-5 為添加不同側鏈長度的 PAMP-1(AMPSA/MAA/PM-1 = 1/4/0.5;  $\overline{M_w}$   $5.0 \times 10^4$ )之坍度損失率，依結果顯示，在添加劑量同為 0.5wt%的情況下，OF1405 與 OS1405 坍度損失率分別為 77.0%、80.0%，而 OT1405 坍度損失率為 28.1%；雖然圖 4-4-1 之結果顯示，流動性以 OF1405 最佳，但經一小時以後，OF1405 的坍度維持性明

顯比 OT1405 差，原因在改質單體鏈長為  $m = 9\sim 15$  的情況下，其側鏈鏈長不足，當水泥水化後，表面吸附之聚合體以及短鏈的 AMPSA、MAA 被水化產物包覆，所以無法提供預期的立體障礙力及靜電排斥力。是故當改質單體側鏈長度增加至  $m=24\sim 25$  時，水化後可提供足夠立體障礙力，所以坍塌度維持性較佳。

圖 4-4-6 添加不同 PT1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4)之坍塌度損失率，結果顯示在添加劑量同為 0.5wt% 的情況下，OT1405、OT141、OT142 坍塌度損失率分別為 28.1%、15.2%、7.3%，以 OT142 為最佳；與圖 4-2-4 相較坍塌度損失率表現上皆比 OF1405/OF141/OF142 佳，乃因適當之側鏈長度，提供了足夠的立體障礙力，彌補側鏈鏈長不足時被水化產物包覆造成坍塌度維持不佳的缺點。

圖 4-4-7 為添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM=1/4/ $\overline{M}_w$  5.0 $\times 10^4$ )之坍塌度損失率，由圖可知添加劑量 0.8wt% 時，坍塌度損失率皆由 80.0% 降至約 17.0%；與圖 4-4-3 相較，雖然初始流動性以 OF1405 表現較佳，但坍塌度維持上兩者表現相當。圖 4-4-8 為添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM=2/3/0.5; $\overline{M}_w$  7.0 $\times 10^4$ )之坍塌度損失率，由圖可知添加劑量在 0.3wt%、0.5wt% 時，OF2305 坍塌度損失率為 62.1%、14.6%；EF2305 坍塌度損失率為 0.7%、-12.2%，且 EF2305 在 0.4~0.5wt% 劑量下，一小時後的擴散直徑有些許放大效果；與圖 4-4-4 相較，雖然初始流動性因 OF2305 的單側鏈含羧基而

表現較佳，但坍度維持上 EF2305 明顯優於 OF2305。究其原因為雙側鏈改質單體在水化後仍能提供足夠的立障障礙力，彌補單側鏈結構、AMPSA 及 MAA 被水化產物包覆造成坍度維持不佳的缺點。

#### 4.4.3 強塑劑側鏈長度/結構對水泥漿體吸附行為之影響

Yoshioka 等人的研究結果指出，當分子量小時，達穩定分散需吸附較多有效側鏈；當分子量大時，吸附少量有效側鏈即可達穩定分散 [Yoshioka *et al.*, 1997]。

圖 4-4-9 為添加不同側鏈長度的 PAMP-1(AMPSA/MAA/PM-1=1/4/0.5； $M_w = 5.0 \times 10^4$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量，結果顯示達飽和吸附前兩者吸附量相當，因此在水泥漿的初始流動性上，兩者表現亦相當(圖 4-4-1)；OF1405 與 OT1405 分別於 20min、60min 達吸附平衡，飽和吸附量分別為 2.7mg/g、3.9mg/g，乃因 OT1405 其側鏈長度較長，故吸附達平衡需長時間，吸附量亦較多。由吸附量與吸附平衡時間證明在固定磺酸基：羧酸基=1：4 的情況下，側鏈長度增至  $m = 24 \sim 25$ ，其立體障礙力有助於彌補羧酸基比例過高與鈣離子產生交聯所造成的坍度損失(圖 4-4-5)。

圖 4-4-10 添加不同 PT1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4；SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量，結果顯示兩者皆因具長側鏈之

故，需 60min 始達吸附平衡；飽和吸附量 OT1405 > OT142 ( 3.9mg/g > 3.3mg/g )，推其原因為 OT142 分子量較小，因此相對比較下吸附量亦較少，雖然吸附量小於 OT1405，但在坍度維持上 OT142 優於 OT1405 (圖 4-4-6)，因此可以證實水泥漿體的坍度維持確實是經由改質單體 PT1 比例的增加，發揮了立體障礙效益所致。

圖 4-4-11 為添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 1/4/0.5； $\overline{M_w}$   $5.0 \times 10^4$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量，由圖可知達飽和吸附前，吸附量 EF1405 > OF1405，起初吸附於水泥粒子表面的強塑劑，於水泥進行水化作用後即被包覆，無法有效發揮靜電斥力及立體障礙力，為無效之添加，因此可解釋在水泥漿的初始流動性上，OF1405 優於 EF1405 (圖 4-4-3)；OF1405 與 EF1405 分別於 20min、30min 達吸附平衡，乃因 EF1405 其改質單體為雙側鏈結構，故吸附達平衡需較長時間；飽和吸附量分別為 2.7mg/g、3.8mg/g。圖 4-4-12 為添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 2/3/0.5； $\overline{M_w}$   $7.0 \times 10^4$ ；SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量，由圖可知達飽和吸附前，吸附量 EF2305 > OF2305，起初吸附於水泥粒子表面的強塑劑，於水泥進行水化作用後即被包覆，無法有效發揮靜電斥力及立體障礙力，為無效之添加，因此可解釋在水泥漿的初始流動性上，OF2305 優於 EF2305 (圖 4-4-4)；OF2305 與 EF2305 皆於 30min 達吸附平衡，飽和吸附量分別為 2.6mg/g、2.9mg/g；由吸附量可證明後者在 60min 後的

坍塌度維持上優於前者。

圖 4-4-13 為 OT1405( $M_w=4.4 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知隨著吸附時間增加，波峰面積平均減少，且無偏移現象，顯示各分子量平均吸附於水泥粒子表面，故流動性佳。圖

4-4-14 為 OT142( $M_w=2.3 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，結果顯示隨著吸附時間增加，OT142 的波峰面積逐漸往左偏移減少，即 OT142 於水泥粒子表面，分子量小於  $1.5 \times 10^4$  者吸附速度快，但為不穩定的吸附狀態，故有助於發揮立體障礙力效益的大分子再逐漸取代小分子，達到穩定的吸附狀態。

圖 4-4-15 為 EF1405( $M_w=5.1 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，由圖可知吸附時間 10min 後，波峰面積隨逐漸往左偏移減少與 OF1405( $M_w=5.5 \times 10^4$ )的動態吸附情形不同，乃因 EF1405 改質單體為雙側鏈結構，因立障的阻礙故不利於小分子之吸附。圖 4-4-16

為 EF2305( $M_w=7.0 \times 10^5$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附圖，隨吸附時間增加，波峰面積逐漸往左偏移減少，與 OF2305( $M_w=7.5 \times 10^4$ )的動態吸附情形不同，乃因 EF2305 改質單體為雙側鏈結構，因立障的阻礙故不利於小分子之吸附，亦即 EF2305 於水泥粒子表面的吸附行為主要是吸附有助於發揮立體障礙力效益的大分子，不利於立障力的小分子( $M_w < 9000$ )幾乎沒有吸附作用，是故坍塌度維持性佳。

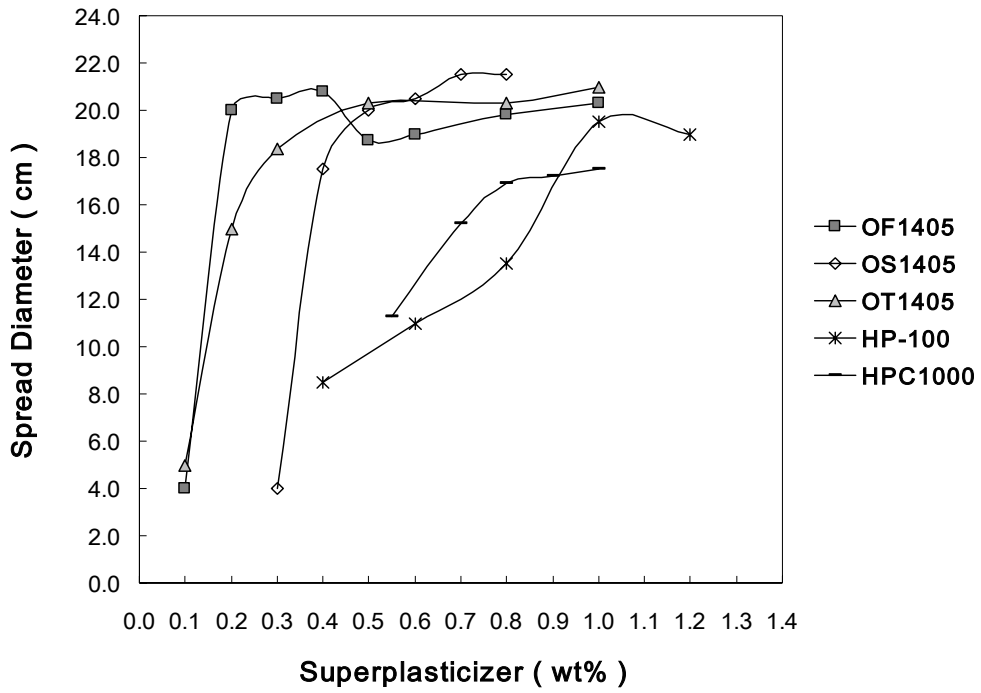


圖 4-4-1 添加不同側鏈長度的 PAMP-1(AMPSA/MAA/PM-1=1/4/0.5 ;  $\bar{M}_w = 5.0 \times 10^4$ ) 之水泥漿擴散直徑

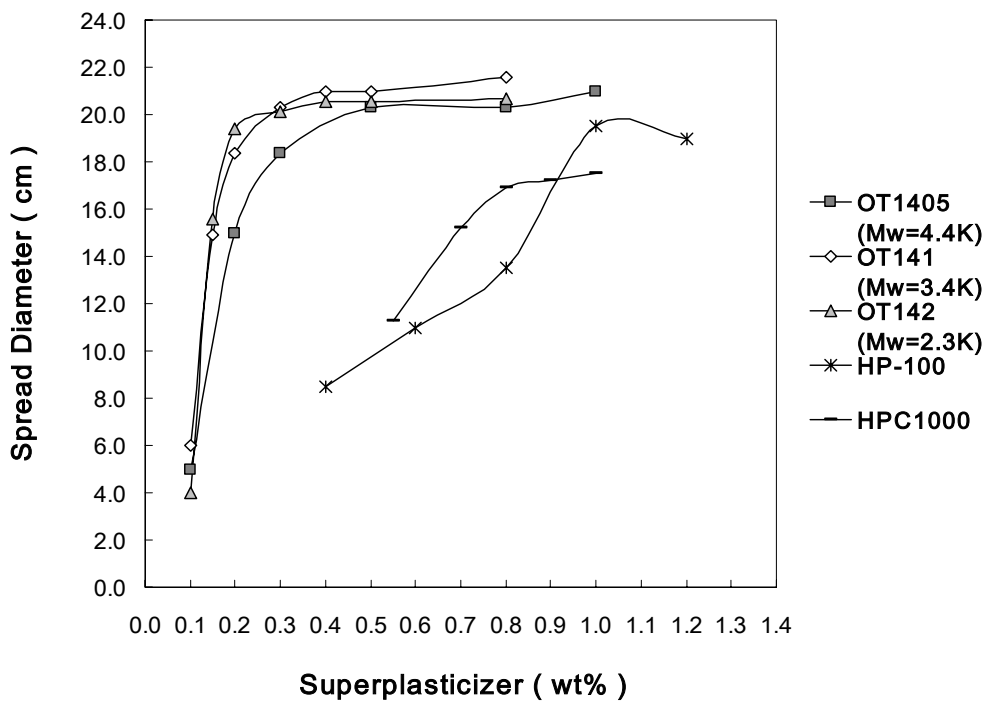


圖 4-4-2 添加不同 PT1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4) 之水泥漿擴散直徑

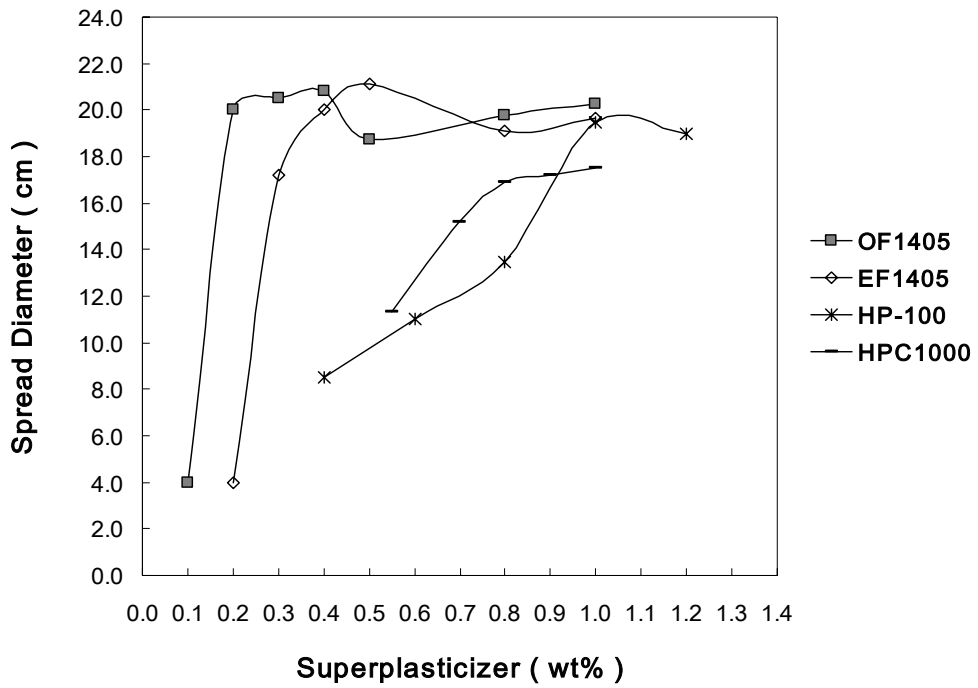


圖 4-4-3 添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 1/4/0.5 ;  $\overline{M}_w$   $5.0 \times 10^4$ ) 之水泥漿擴散直徑

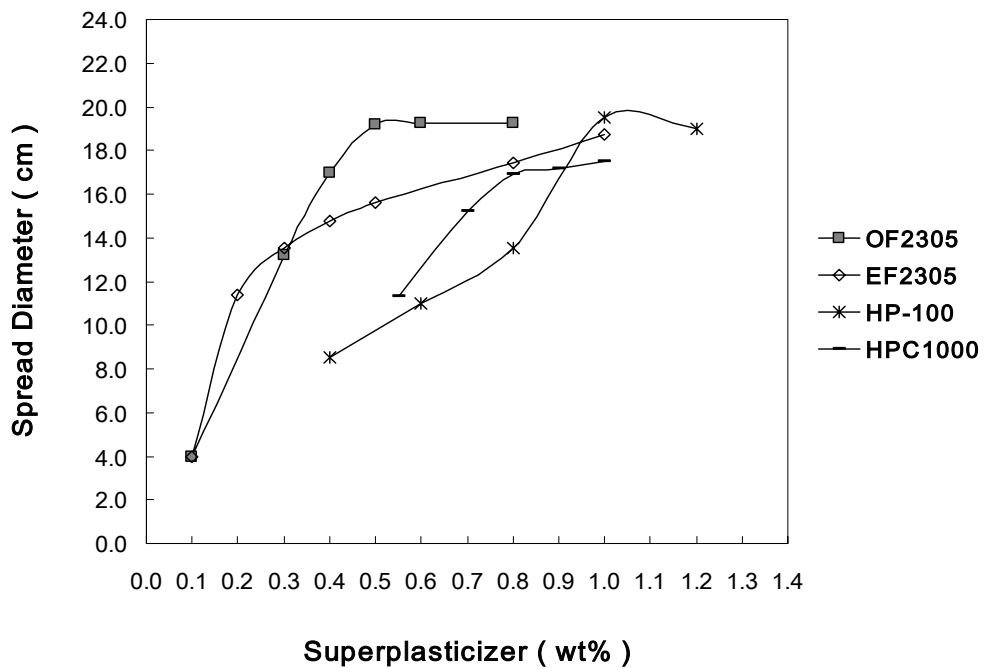


圖 4-4-4 添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 2/3/0.5 ;  $\overline{M}_w$   $7.0 \times 10^4$ ) 之水泥漿擴散直徑



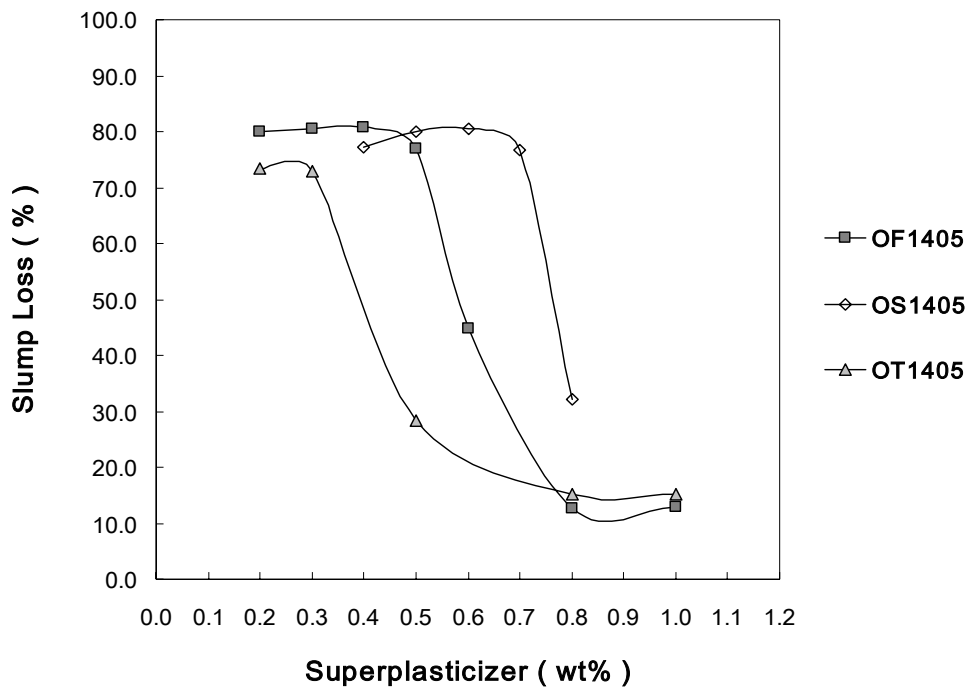


圖 4-4-5 添加不同側鏈長度的 PAMP-1(AMPSA/MAA/PM-1 = 1/4/0.5;  
 $\bar{M}_w = 5.0 \times 10^4$ )之坍度損失率

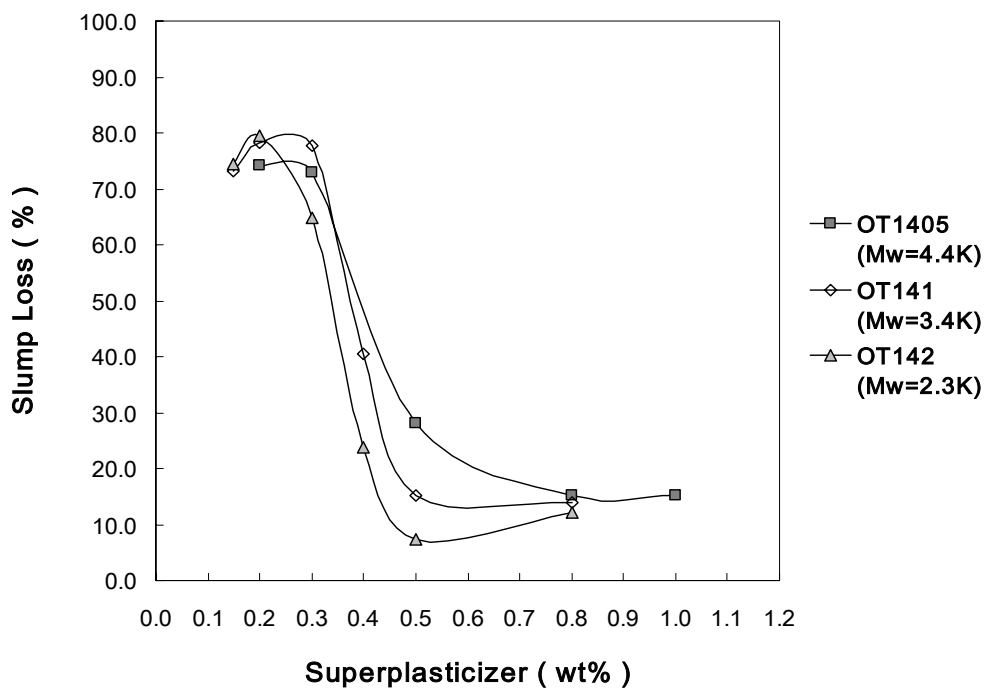


圖 4-4-6 添加不同 PT1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4)  
 之坍度損失率

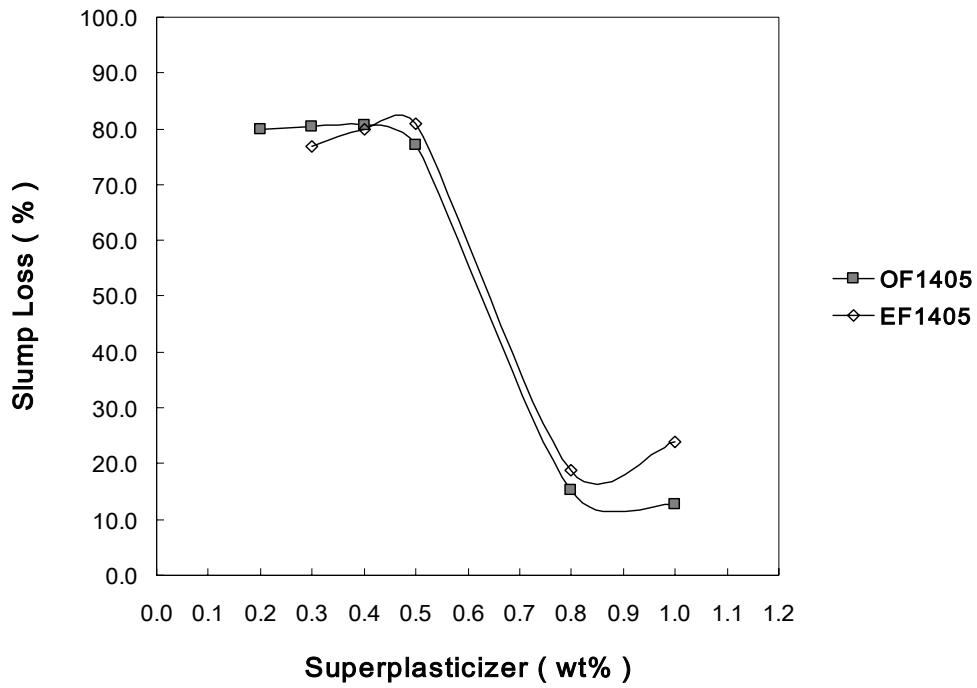


圖 4-4-7 OF1405/EF1405( $\overline{M}_w = 5.0 \times 10^4$ )之坍度損失率

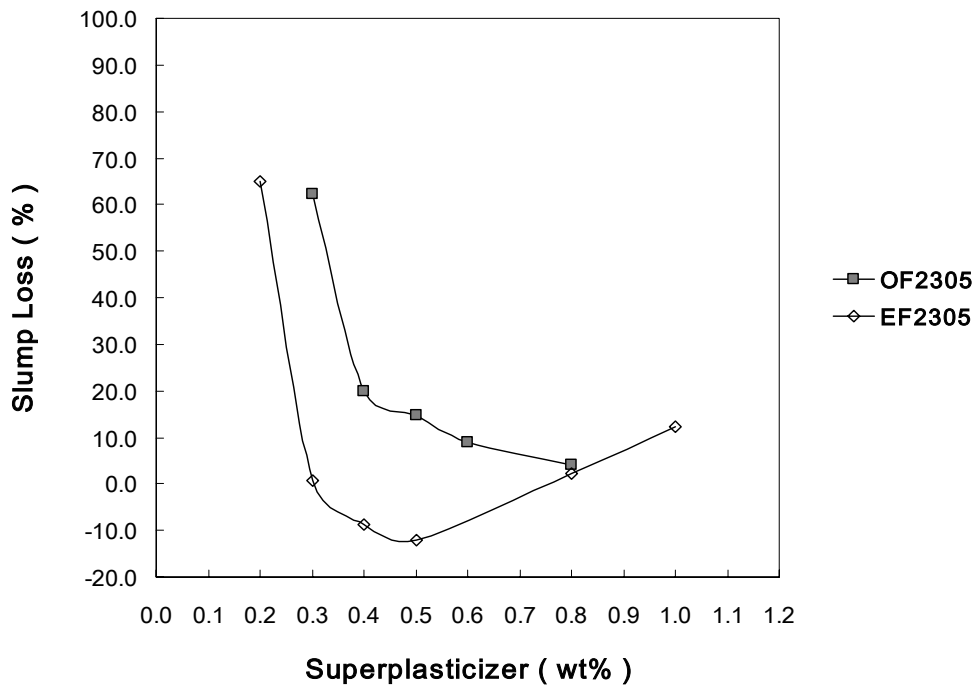


圖 4-4-8 添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM=2/3/0.5 ;  
 $\overline{M}_w = 7.0 \times 10^4$ )之坍度損失率

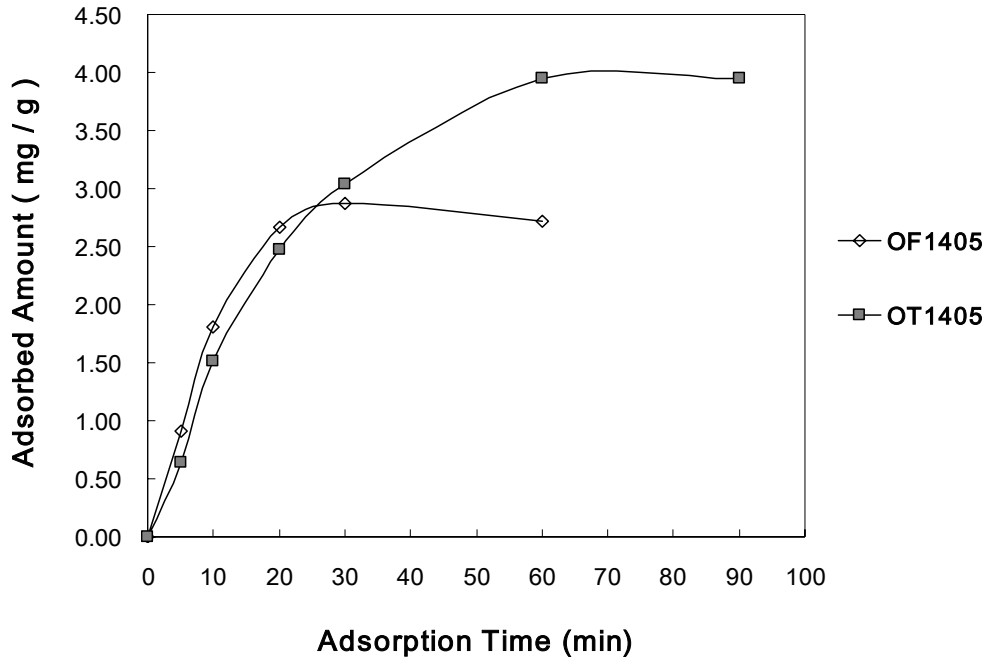


圖 4-4-9 添加不同側鏈長度 PAMP-1(AMPSA/MAA/PM-1=1/4/0.5 ;  
 $\bar{M}_w$   $5.0 \times 10^4$  ; SP=0.5wt%)之水泥漿吸附量

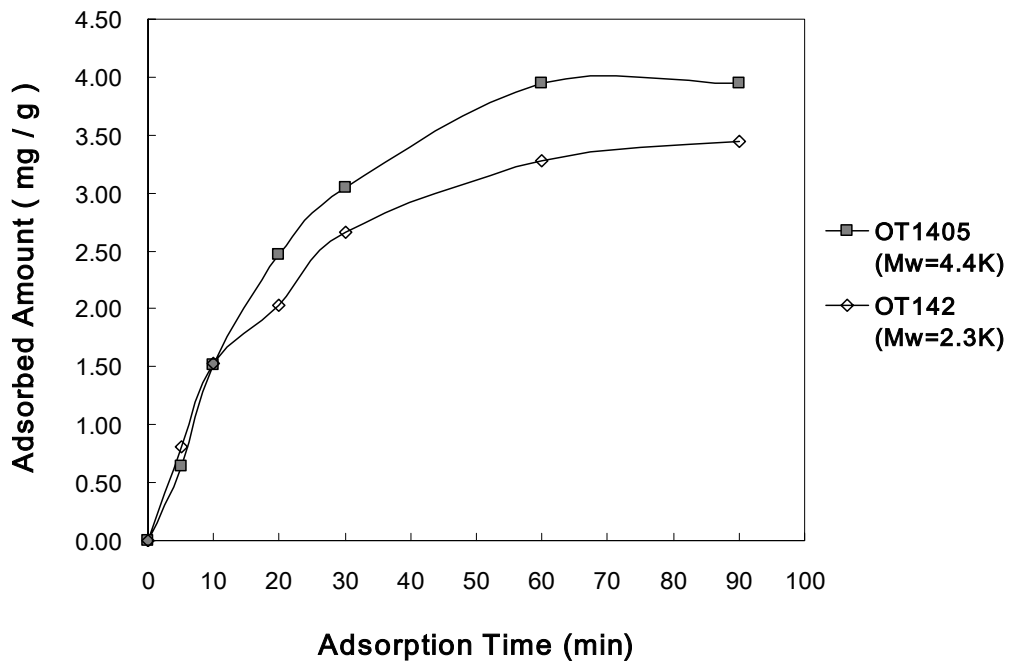


圖 4-4-10 添加不同 PT1 比例的 PAMP-1(AMPSA/MAA=1/4 ;  
 SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量

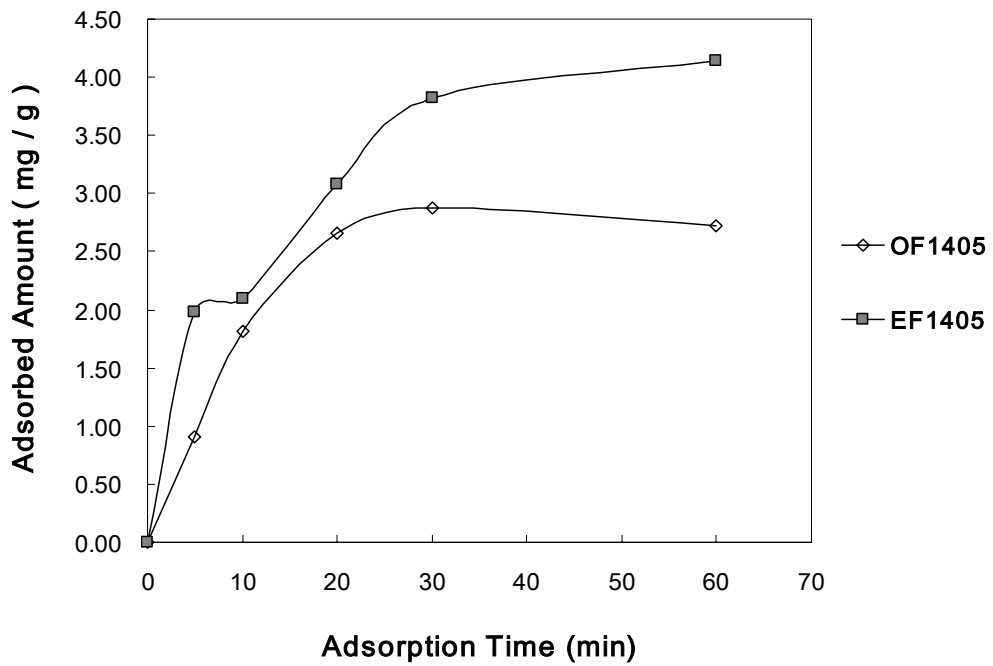


圖 4-4-11 添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 1/4/0.5 ;  $\overline{M}_w$   $5.0 \times 10^4$  ; SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量

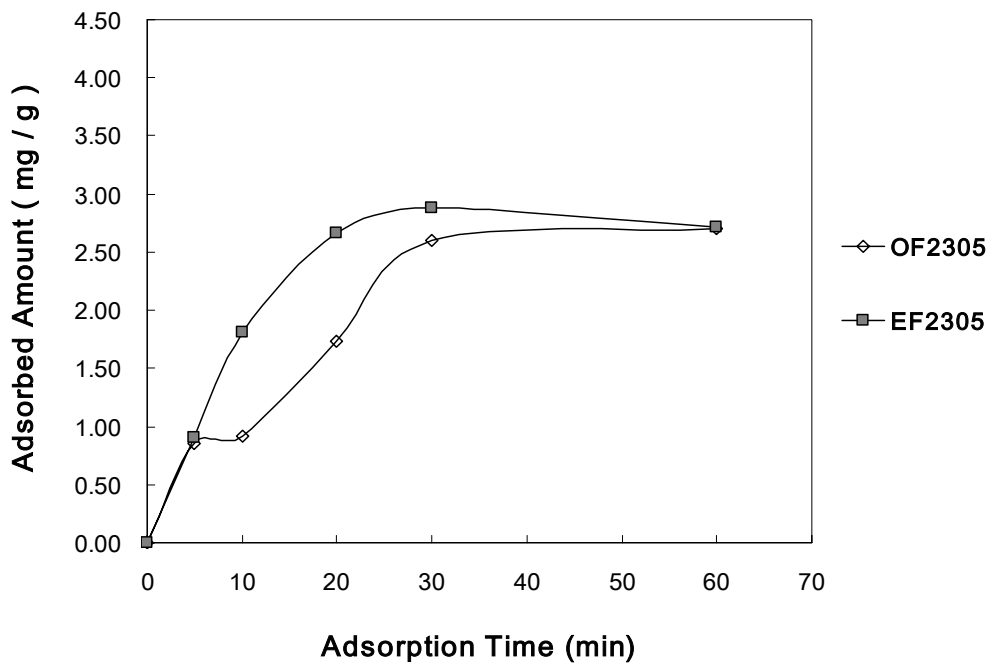


圖 4-4-12 添加不同側鏈結構的 PAMP(AMPSA/MAA/PM = 2/3/0.5 ;  $\overline{M}_w$   $7.0 \times 10^4$  ; SP=0.5wt%)在水泥表面的吸附量

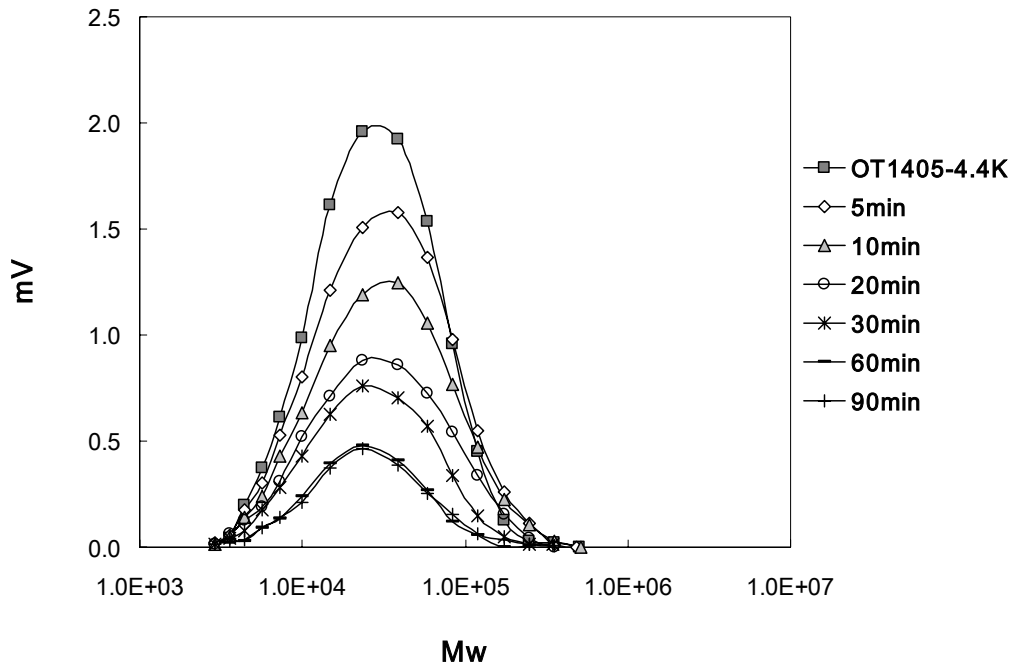


圖 4-4-13 OT1405(M<sub>w</sub>=4.4×10<sup>4</sup> ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

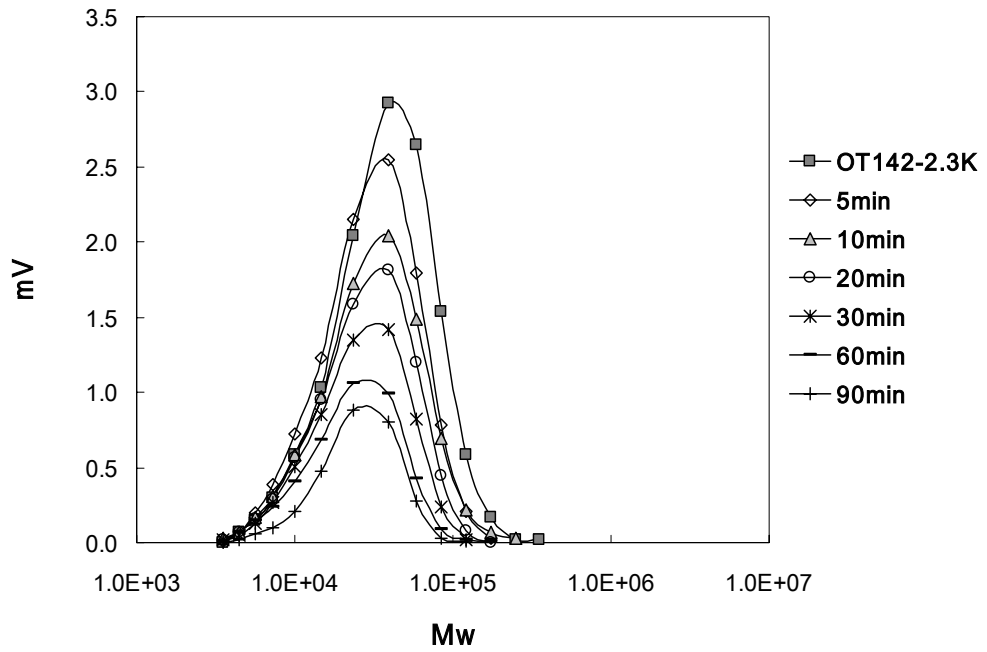


圖 4-4-14 OT142(M<sub>w</sub>=2.3×10<sup>4</sup> ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

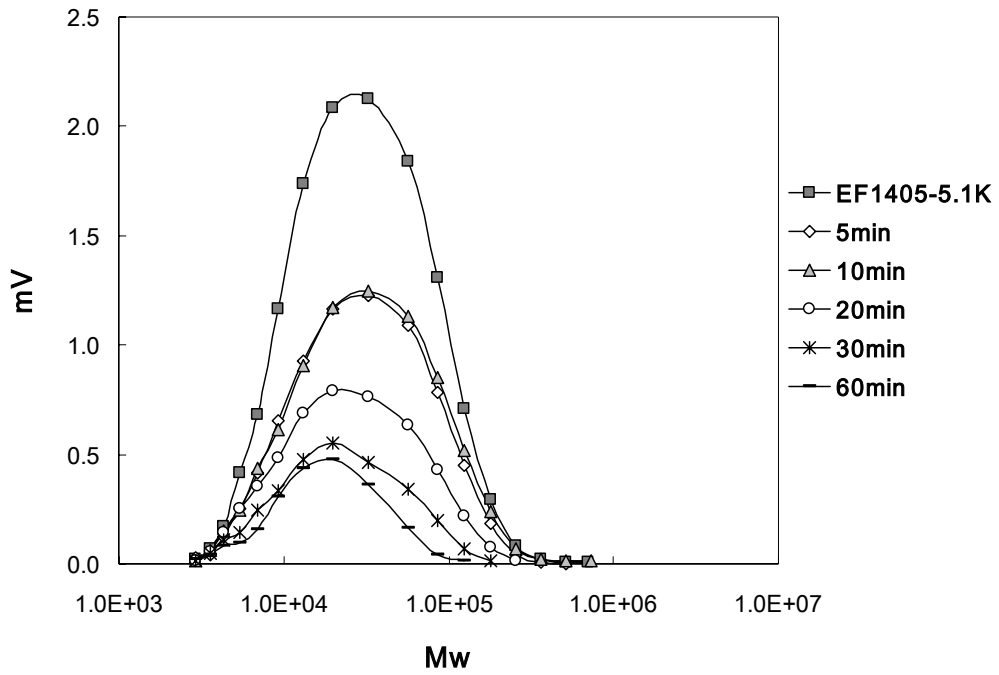


圖 4-4-15 EF1405( $M_w=5.1 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

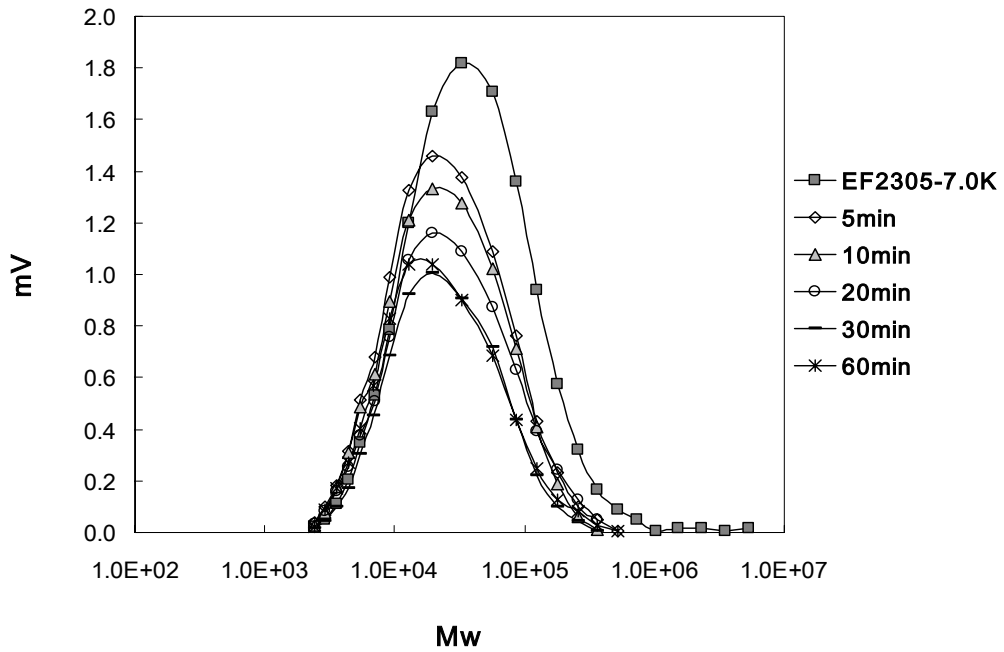


圖 4-4-16 EF2305( $M_w=7.0 \times 10^4$ ; SP=0.5wt%)在水泥表面的動態吸附

## 4.5 強塑劑對水泥漿流動性或混凝土工作性之影響

### 4.5.1 各強塑劑於不同水灰比、不同廠牌水泥漿工作性比較

Yamada 等人研究結果提出，混凝土在低水灰比時，只要水量稍微變動，流動性變化就會很顯著，而高水灰比時，水量的些微變動則可以忽略，但當添加強塑劑於高水灰比的混凝土時，強塑劑添加量的些微變化卻對流動性有著顯著性的影響，因此在實際預拌混凝土時，要確切掌握強塑劑的添加量有著其困難度，同時也要考慮到砂石表面所含些微水量所造成的流度影響[Yamada *et al.*, 2000]。

圖 4-5-1 為 OF2305( $\overline{M}_w = 7.0 \times 10^4$ )於不同水灰比之水泥漿擴散直徑，由圖可知當  $W/C = 0.35 \sim 0.45$  時，添加劑量在 0.3wt% 即達飽和，擴散直徑無明顯變化。圖 4-5-2 為 OT1405 ( $\overline{M}_w = 4.4 \times 10^4$ ) 於不同水灰比之水泥漿擴散直徑，由圖可知當  $W/C = 0.35 \sim 0.45$  時，添加劑量在 0.15wt% 即達飽和，擴散直徑無明顯變化。兩者實驗結果皆顯示在高水灰比時，強塑劑添加劑量只要少量即可達飽和，且添加劑量只要稍微改變一些，擴散直徑變動就很明顯；在低水灰比時，隨著強塑劑添加劑量的增加，擴散直徑增加效果不顯著，此結果與 Yamada 等人研究結果相符[Yamada *et al.*, 2000]。

Tanaka 等人曾針對水泥顆粒的圓球度、粒徑大小及粒徑分佈對水泥漿體分散性的影響作探討，研究指出圓球度大者(SC)，相對其比

表面積小，與圓球度小/比表面積大者相較(NPC)，所需水量為 NPC 的一半，因此只需添加少量強塑劑於水泥漿體即可達穩定分散；而相同圓球度下，粒徑小且粒徑分佈窄者(NPC-S)，在相同添加劑量下，其流度值明顯比粒徑大且粒徑分佈廣者(NPC)高出 10~20%，原因為  $3\mu\text{m}$  以下的粒徑非常容易進行水化反應，造成水泥漿體凝集，且粒徑大者其表面積大，需添加較多的強塑劑才能使漿體達穩定分散<sup>[Tanaka et al., 1998]</sup>。本研究探討不同廠牌水泥其粒徑大小及粒徑分佈對分散性之影響。

圖 4-5-3 為添加不同強塑劑於三種水泥漿之擴散直徑( $W/C=0.3$ ； $SP=0.3\text{wt}\%$ )，如圖所示本研究強塑劑運用在台灣水泥與幸福水泥的擴散直徑表現上皆比商用強塑劑佳，其中 OT1405 與 OF1405 添加於台灣水泥時表現最優異，OF2305 添加於幸福水泥時表現最優異；當添加於東南水泥時，OF2305 與 EF2305 表現比商用強塑劑佳，但 OT1405 與 OF1405 表現則比商用強塑劑差；整體比較可知，低添加量時( $0.3\text{wt}\%$ )，OF2305 與 EF2305 於不同廠牌的水泥分散效果皆優異。圖 4-5-4 為添加不同強塑劑於三種水泥漿之擴散直徑( $W/C=0.3$ ； $SP=0.5\text{wt}\%$ )，如圖所示本研究強塑劑依序添加在台灣水泥、幸福水泥與東南水泥時，其擴散直徑表現皆呈現漸降趨勢，尤以 OT1405 與 OF1405 添加於東南水泥時，其擴散直徑值下降最明顯，乃因東南水



泥的粒徑明顯大於台灣水泥與幸福水泥，相對其表面積大，故欲達到良好的分散性，強塑劑添加量需大於 0.5wt%(表 4-1-7；圖 4-1-24)。

表 4-5-1 為添加不同強塑劑於三種水泥漿之 0min/60min 擴散直徑表，使用台灣水泥時本研究強塑劑用量約添加 0.5~1.0wt% 便可使水泥漿之初始(0min)與晚期(60min)擴散直徑均達到 16cm 以上，商用強塑劑(HP-100, HPC1000)則需添加較高劑量，即約添加 0.9~1.0wt% 才可使水泥漿之初始(0min)與晚期(60min)擴散直徑均達到 16cm 以上；當使用幸福水泥時，本研究強塑劑用量約 0.4~0.8 wt% 便可使水泥漿之初始(0min)與晚期(60min)擴散直徑均達到 16 cm 以上，商用強塑劑(HP-100, HPC1000)則需添加較高劑量，約添加 0.8wt% 才可使水泥漿之初始(0min)與晚期(60min)擴散直徑均達到 16 cm 以上。因此添加本研究共聚物作為強塑劑可使水泥漿體擴散直徑值大為增加，且與商用強塑劑(HP-100, HPC1000)相較下，只需添加較少劑量便能達到同樣的分散效果以及坍度維持性。當使用東南水泥時，本研究強塑劑與商用強塑劑在添加劑量 0.8~1.0wt% 下，初始(0min)與晚期(60min)擴散直徑皆表現相當，乃因三廠牌水泥顆粒粒徑及表面積不同之故。

#### **4.5.2 OT1405/OF1405/OF2305 對水泥漿體吸附行為之比較**

圖 4-5-5 為 OT1405/OF1405/OF2305 不同劑量下之水泥漿吸附

量，如圖所示 OT1405 與 OF2305 分別於 0.6wt%、0.5wt% 即達飽和，飽和劑量後其吸附量成穩定值，即水泥顆粒表面此時已無位置再進行吸附反應，未吸附的強塑劑呈現自由移動形式於水泥漿體中，故流動性與坍度維持性表現優異；此實驗結果與 Kim 等人的研究結果相符，其研究結果指出，當有自由的強塑劑於水泥漿體時，更能發揮其立體障礙力，促進水泥漿體達穩定分散<sup>[Kim et al., 2000]</sup>；OF1405 則隨添加劑量增加，吸附量呈現緩和上升趨勢，推其添加劑量約需大於 0.8wt% 才能達到飽和，顯示水泥顆粒仍有部份面積未吸附到強塑劑，因此不利於坍度維持；由此可說明何以三者之坍度損失率 OF1405 最高，當強塑劑添加劑量同為 0.5wt% 時，OT1405、OF2305、OF1405 其坍度損失率分別為 28.4%、20.0%、77.0% (圖 4-4-5、圖 4-4-8)。圖 4-5-6 為 OT1405/OF1405/OF2305 之  $C_e/A_s$  對  $C_e$  之關係，依 Langmuir 單層吸附公式： $C_e/A_s = C_e/C_m + k/C_m$  作圖<sup>[應國良, 2003]</sup>，其中  $C_e$  為強塑劑在水中之平衡濃度； $A_s$  為強塑劑之吸附量； $C_m$  為單層吸附之強塑劑量； $k$  為常數。由斜率  $1/C_m$  即可推算出單層吸附之強塑劑量，OT1405、OF1405、OF2305 之  $C_m$  分別為 3.85mg/g、3.33 mg/g、2.76 mg/g。OT1405 與 OF1405 吸附量皆大於 OF2305，顯示磺酸基：羧酸基=1：4 時，羧酸基與鈣離子之離子鍵可能產生交聯情況，另外由前幾節的實驗結果可知吸附 10min 時，OT1405 與 OF1405 之初始吸附

量皆大於 OF2305，為無效之添加，故坍度維持性較差；而 4.4 節證實藉由改善側鏈長度，其立障力有助於彌補官能基比例不當所造成的坍度損失，故本研究最佳的強塑劑為 OF2305，OT1405 次之，接著進行混凝土測試。

### 4.5.3 OT1405 與 OF2305 對混凝土工作度之比較

表 4-5-2 為各強塑劑於混凝土的坍流度及抗壓強度，結果顯示 OT1405 與 OF2305 約添加 0.29~0.50 wt% 便可使混凝土之初始(0min)坍度與晚期(60min)坍度均達到 25cm 以上；商用強塑劑(HP-100，HPC1000)則需添加 0.29~0.72 wt%，才可使混凝土之初始坍度與晚期坍度均達到 25cm 以上；因此添加本研究共聚物作為強塑劑可促進混凝土的流動性，增加坍度值，且與商用強塑劑(HP-100，HPC1000)相較，添加較少劑量便能達到同樣的分散效果以及坍度維持性。證實本研究的共聚物表現出優越的分散性能，而能增進混凝土坍度值與坍度維持性。圖 4-5-7 OF2305 之混凝土坍流度圖(0min，SP=0.29wt%)；圖 4-5-8 OF2305 之混凝土坍流度圖(60min，SP=0.29wt%)。抗壓強度方面，齡期 3 天的強度值，OT1405 與 OF2305 皆小於商用強塑劑(HP-100，HPC1000)；7、28 天的強度值則與商用強塑劑表現相當。

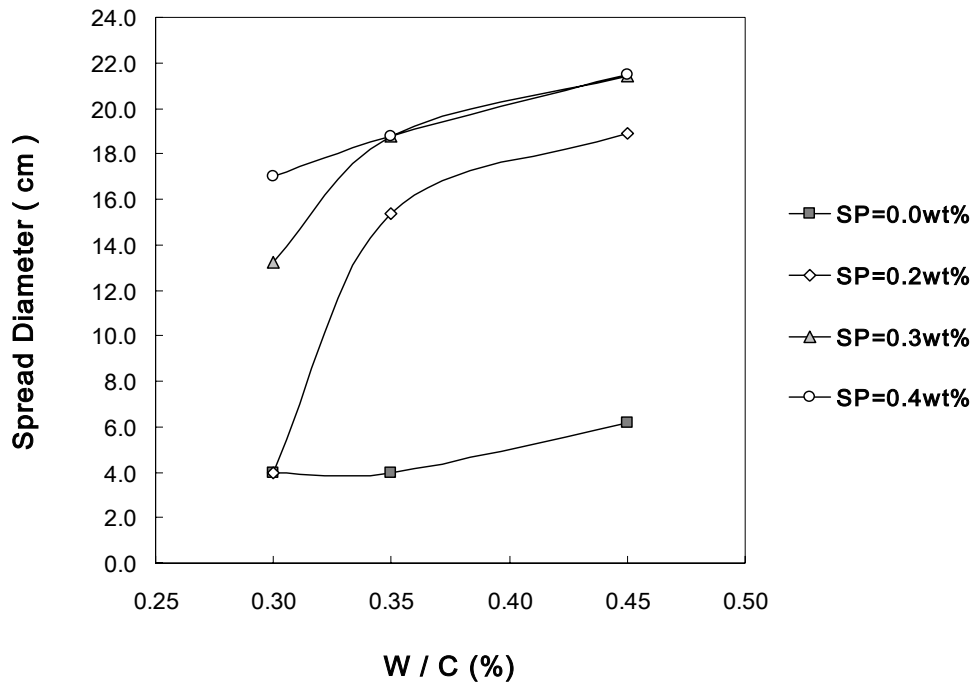


圖 4-5-1 OF2305( $M_w=7.5 \times 10^4$ )於不同水灰比之水泥漿擴散直徑

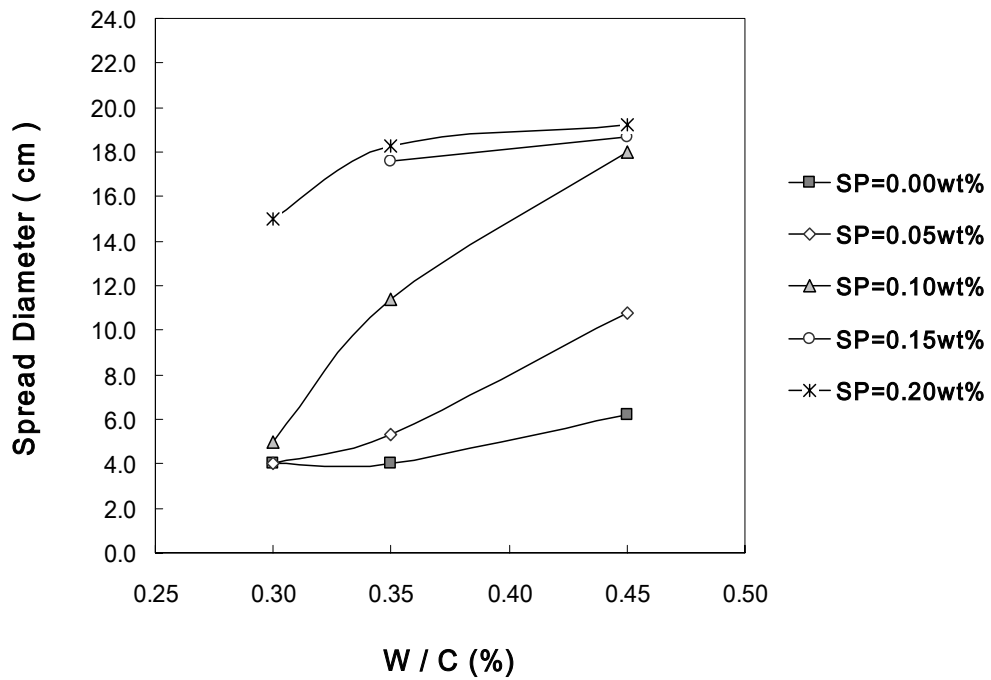


圖 4-5-2 OT1405( $M_w=4.4 \times 10^4$ )於不同水灰比之水泥漿擴散直徑

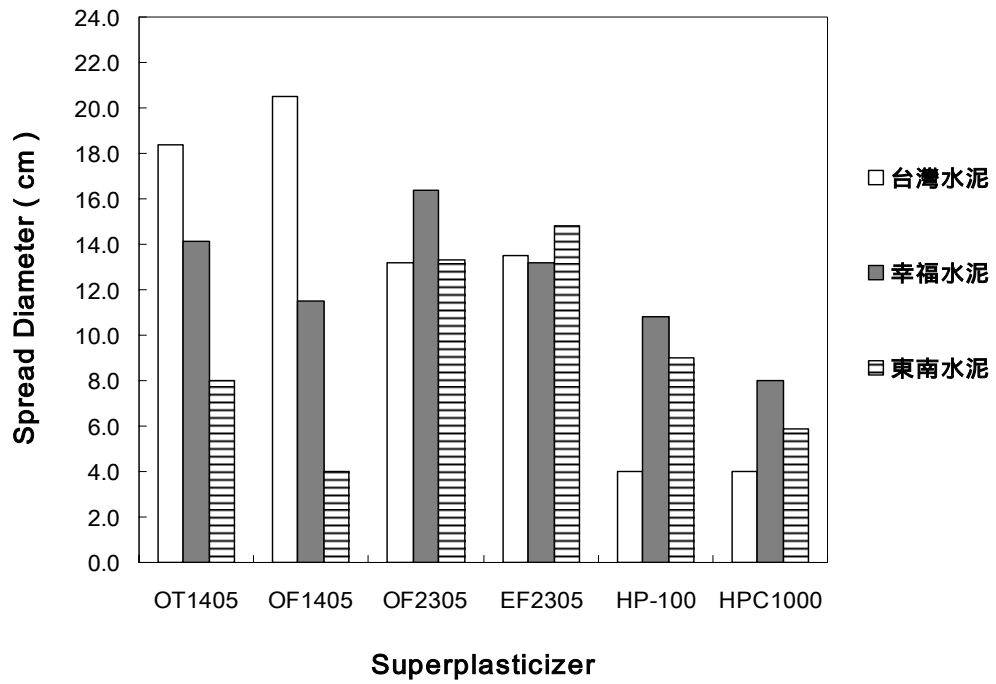


圖 4-5-3 添加不同強塑劑於三種水泥漿之擴散直徑(W/C=0.3；SP=0.3wt%)

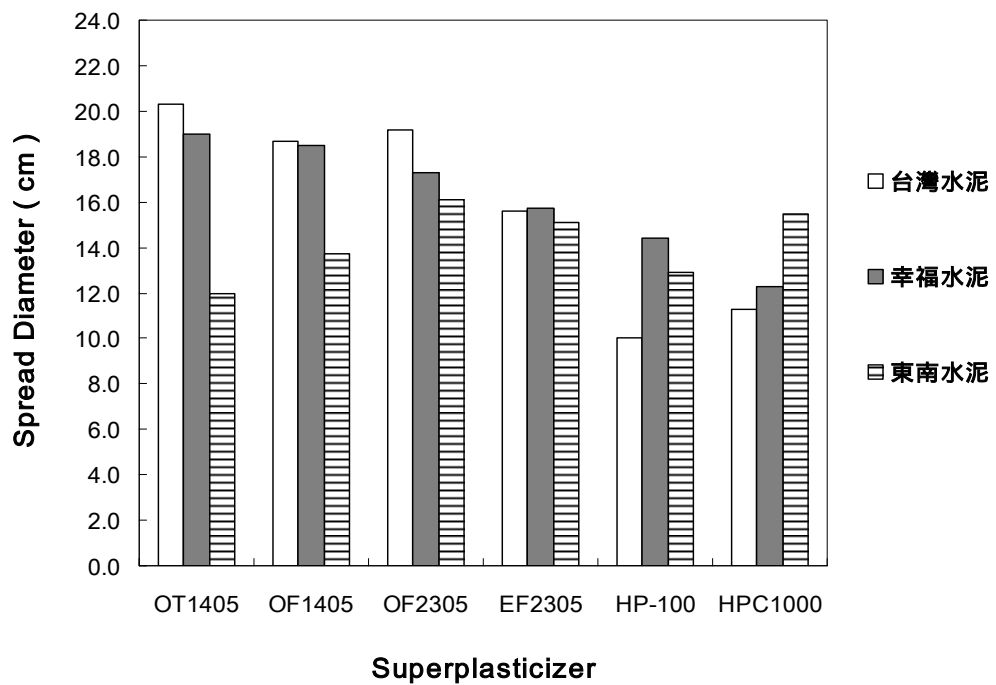


圖 4-5-4 添加不同強塑劑於三種水泥漿之擴散直徑(W/C=0.3；SP=0.5wt%)

表 4-5-1 添加不同強塑劑於三種水泥漿之 0min/60min 擴散直徑

	Admixture		Test Results of Cement		
	SP Type	Dosage (wt%)	Cement Type	Spread diameter ( cm )	
				0 min	60 min
本研究強塑劑	OT1405	0.80	台灣	20.1	17.2
		1.00		21.0	17.8
		0.65	幸福	19.8	17.0
		0.80	東南	17.6	14.4
	OF1405	0.80	台灣	19.8	17.3
		1.00		20.3	17.7
		0.65	幸福	19.2	16.0
		0.80		20.0	17.1
		0.80	東南	17.1	13.8
	OF2305	0.50	台灣	19.2	16.4
		0.60		19.2	17.5
		0.40	幸福	17.0	16.0
		0.50		17.3	16.9
		0.80	東南	17.4	13.6
	EF2305	0.65	台灣	18.5	17.0
		0.80		18.8	17.0
0.65		幸福	16.8	17.2	
0.80			17.0	17.3	
1.00		東南	18.8	17.8	
商用強塑劑	HP-100	0.80	台灣	13.5	19.2
		0.90		16.4	19.5
		1.00		19.3	19.8
		0.80	幸福	16.0	21.0
		1.00		19.0	21.0
		1.00	東南	18.9	17.8
	HPC1000	0.80	台灣	16.9	15.4
		0.90		17.2	16.8
		1.00		17.5	18.4
		0.80	幸福	17.7	15.7
0.80		東南	17.5	13.5	

表 4-5-2 各強塑劑於混凝土的坍流度及抗壓強度

	Admixture		Test Results of Concrete				
	SP Type	Dosage (wt%)	Slump (cm)		Compressive Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
			0 min	60 min	3d	7d	28d
本研究強塑劑	OT1405	0.39	27	26	210	287	408
			64*67	58*58			
		0.50	27	28	153	219	354
			63*65	64*68			
		0.56	25.5	26	158	231	379
			59*61	55*57			
	0.62	27	28	153	219	435	
		63*65	64*68				
	OF2305	0.29	27.5	26.5	184	270	432
			67*68	61*56			
		0.35	28.5	27	177	281	440
			67*68	63*64			
0.41		28	28	169	269	423	
		64*68	67*68				
商用強塑劑	HP-100	0.24	26	26	219	303	437
			44*45	49*51			
		0.29	25	27.5	206	306	478
			49*50	64*65			
		0.32	26.5	27.5	194	299	464
			52*55	68*70			
	0.34	27.5	27	172	243	402	
		67*73	66*72				
	HPC1000	0.59	27	16	200	270	378
			59*61	28*28			
		0.68	26.5	25.5	254	367	467
			63*64	57*57			
		0.72	28	27	211	318	415
			71*69	65*66			
0.76		27	27	197	282	375	
		69*69	66*67				

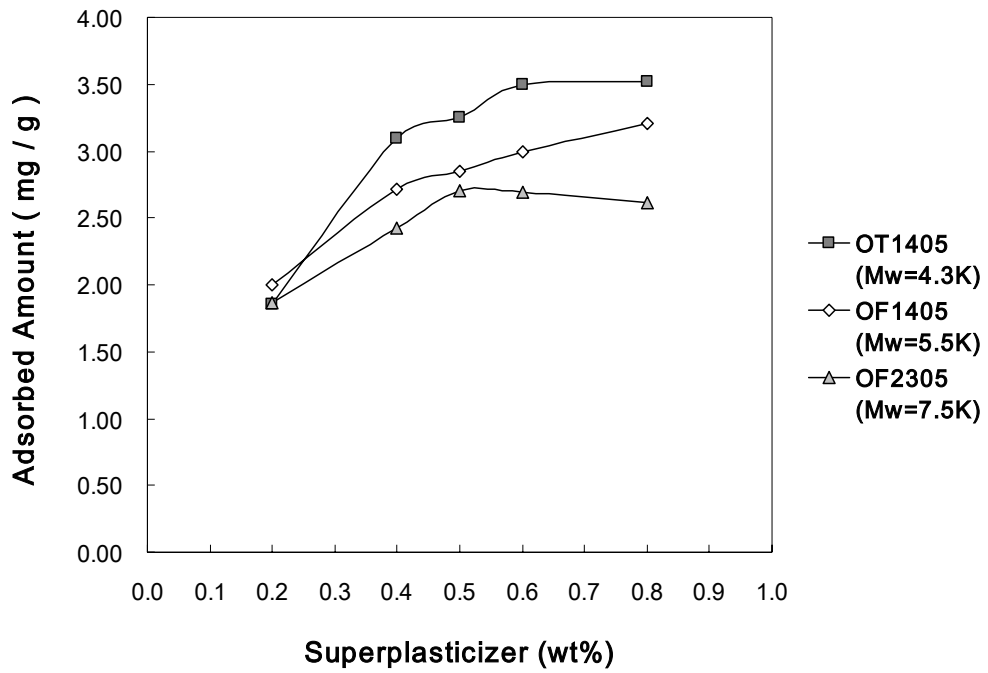


圖 4-5-5 OT1405/OF1405/OF2305 於不同劑量下在水泥表面的吸附量

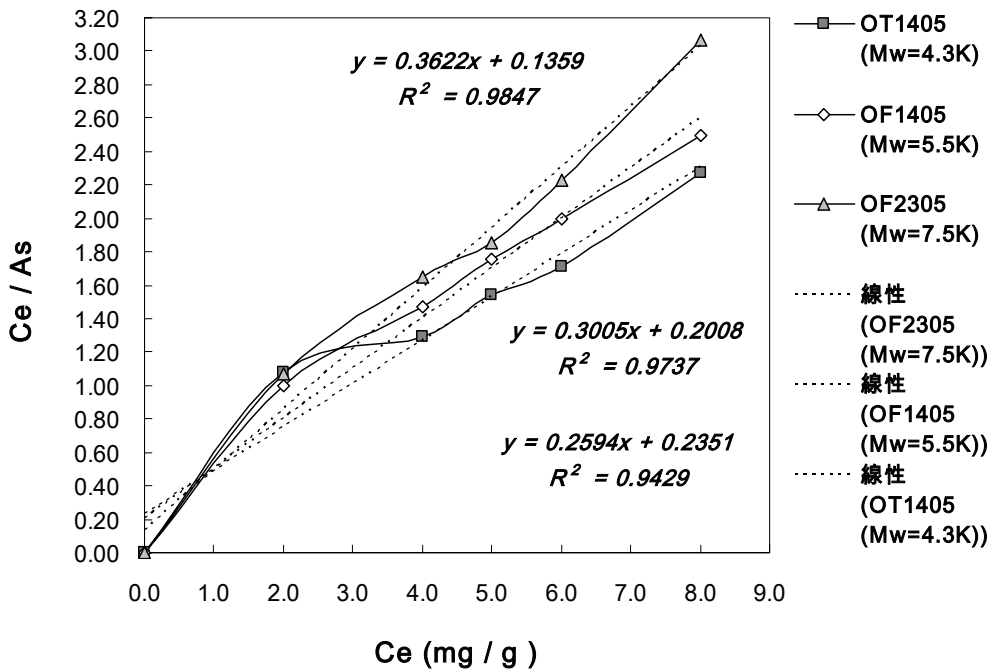


圖 4-5-6 OT1405/OF1405/OF2305 之 Ce/As 對 Ce 關係圖





圖 4-5-7 OF2305 之混凝土坍流度(0min，SP=0.29wt%)



圖 4-5-8 OF2305 之混凝土坍流度(60min，SP=0.29wt%)