

## 第三章 研究計畫與實驗方法

本研究探討強塑劑分子量、單體比例、側鏈長度與側鏈結構等因素對於水泥漿體之擴散直徑、流動性維持；混凝土之坍度、坍度維持、抗壓強度的影響，並以強塑劑對漿體顆粒之吸附行為來解釋之。

### 3.1 實驗流程

本實驗主要分成二大部份，第一部份主要為合成具側鏈改質單體 (PM) 與水溶性具側鏈共聚合物 (PAMP)；第二部份比較各種強塑劑對水泥漿體與混凝土工作性質的影響，並與商用強塑劑做比較，流程如圖 3-1-1。分析各種強塑劑與各種水泥，流程如圖 3-1-2。

### 3.2 實驗方法

1. 以聚乙二醇、馬來酸酐合成具有側鏈之改質單體，再與 2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、甲基丙烯酸，在過硫酸銨為起始劑及 2-甲基丙烷磺酸鈉為鏈轉移劑下，合成各種不同分子量、不同單體比例、不同側鏈長度與不同側鏈結構的共聚物作為強塑劑。
2. 利用 IR、UV、NMR、GPC、EA 等儀器，對各種強塑劑進行性質分析；以粒徑分析儀，對不同廠牌水泥進行粒徑分析。
3. 同水灰比下，固定強塑劑分子量，進行水泥漿體的擴散直徑、流動性維持以及強塑劑在水泥顆粒表面的吸附量測試，探討強塑劑

單體比例對水泥漿體工作性質之影響。

4. 同水灰比下，固定強塑劑單體比例，進行水泥漿體的擴散直徑及強塑劑在水泥顆粒表面的吸附量測試，探討強塑劑分子量對水泥漿體工作性質之影響。
5. 同水灰比下，固定強塑劑單體比例，進行水泥漿體的擴散直徑、流動性維持以及強塑劑在水泥顆粒表面的吸附量測試，探討強塑劑側鏈長度與側鏈結構對水泥漿體工作性質之影響。
6. 以不同水灰比，探討強塑劑量對漿體流變行為的影響。
7. 以不同種類水泥，探討強塑劑量對漿體流變行為的影響。
8. 在相同工作度下，探討強塑劑量對混凝土坍度、坍度維持及抗壓強度的影響。
9. 上述研究結果，並與兩種商用強塑劑：HP-100(羧酸系)、HPC1000(磺酸系)進行分析比較。

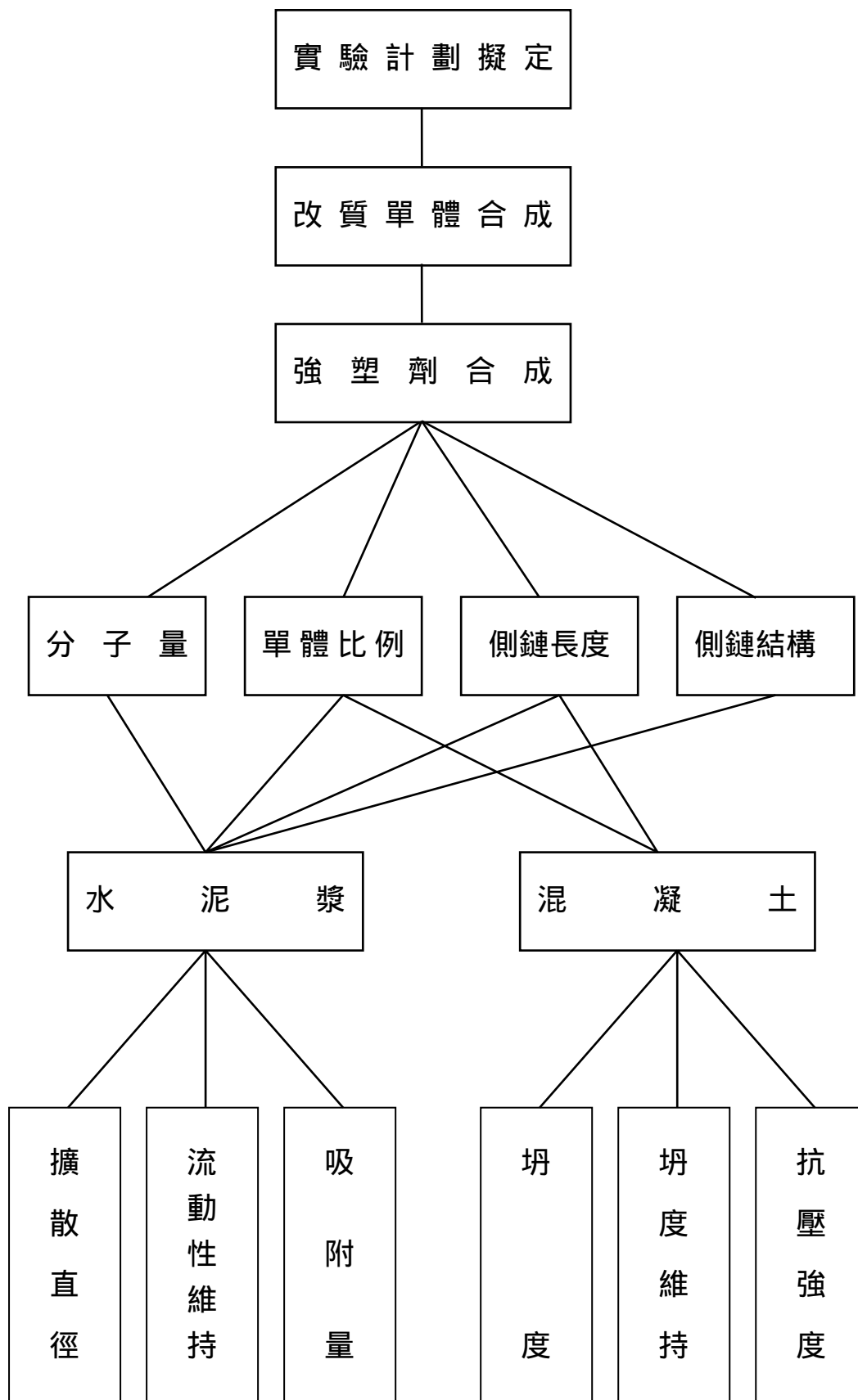


圖 3-1-1 實驗流程圖(一)

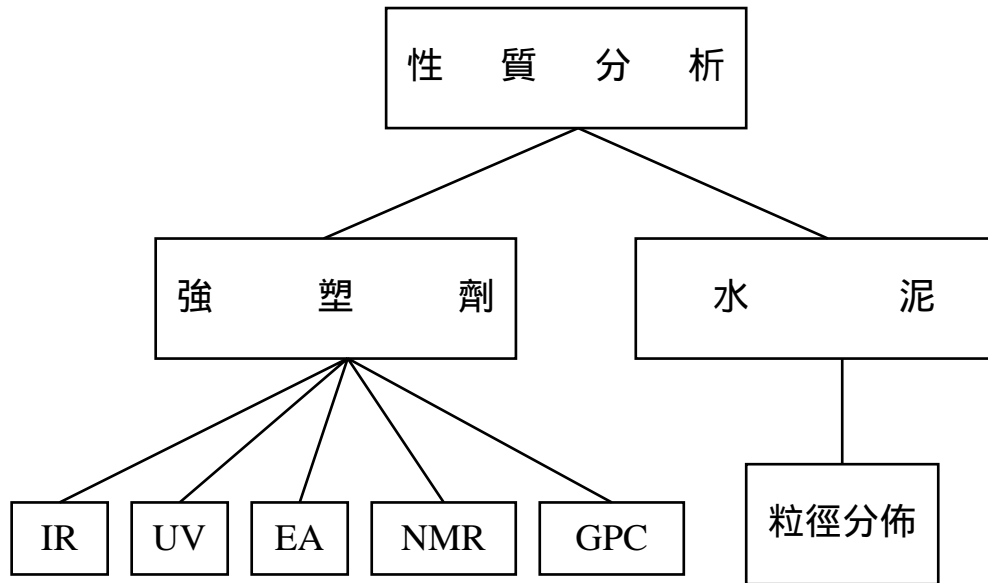


圖 3-1-2 實驗流程圖(二)

### 3.3 實驗變數

表 3-3-1 實驗變數

變數種類	變數範圍
強塑劑劑量(%)	0.1 ~ 1.4
強塑劑重量平均分子量(Mw)	$3.4 \times 10^4 \sim 5.8 \times 10^5$
強塑劑單體比例(%)	20% ~ 100%
強塑劑側鏈結構單元數目	10 ~ 25
水灰比	0.30、0.35、0.45
水泥廠牌	台灣、幸福、東南
流度值(cm)	16 ~ 21
取樣時間(mins)	0、5、10、20、30、60
試體齡期(天)	3、7、28

### 3.4 實驗材料

#### 1. 水泥：

- (1) 台灣水泥公司，卜特蘭第一型水泥。
- (2) 幸福水泥公司，卜特蘭第一型水泥。
- (3) 東南水泥公司，卜特蘭第一型水泥。

#### 2. 藥品：

- (1) 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid  
( $\text{CH}_2\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ; AMPSA) , 98% , Lancaster
- (2) Acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) , 雙進化學
- (3) Ammonium peroxodisulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ; APS) , 95% , SHOWA
- (4) Deuterium oxide ( $\text{D}_2\text{O}$ ) , 99% , CIL
- (5) Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) , SHOWA
- (6) Hydroquinone ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) , TCI
- (7) Maleic anhydride ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$  ; MA) , 99% , ACROS
- (8) Methacrylic acid ( $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ; MAA) , 99% , SHOWA
- (9) Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) , HPLC grade , Mallinckrodt
- (10) Nitrogen ( $\text{N}_2$ ) , 勝益氣體
- (11) Polyethylene glycol ( $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OH}$  ; PEG) ,  $\overline{M}_w=400$ 、  
600、1000 , ACROS
- (12) Potassium bromide (KBr) , IR grade , ACROS

- (13) Potassium chloride (KCl) , ACROS
- (14) Sodium Methallylsulfonate ( $\text{CH}_2\text{:C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  ; SMS) ,  
Wako
- (15) Sodium hydroxide (NaOH) , 96% , SHOWA
- (16) Tetraisopropyl titanate ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  ;  $\text{Ti}[\text{OiP}]_4$ ) , 99% , ACROS
- (17) Triethylamine ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  ; TEA) , 99.9% , Tedia

### 3.5 實驗儀器

1. 粒徑分析儀 (Counter Coulter LS-230 ; USA)
2. 紅外線吸收光譜儀 (IR ; Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR ; USA)
3. 核磁共振儀 (Varian NMR-200 ; USA、BRUKER AV500 ; USA)
4. 紫外線吸收光譜儀 (UV-VIS ; Agilent 8453 ; USA)
5. 元素分析儀 (EA ; Heraeus VarioEL -CHNS ; Germany)
6. 凝膠滲透層析儀 (GPC ; Gel permeation chromatography) :
  - (1) 管柱 (Shodex OHpak KB-802.5、804、806 ; Japan)
  - (2) 幫浦 (Jasco PU-980 ; Japan)
  - (3) 偵測器 (Jasco RI-930 ; Japan)
  - (4) 訊號擷取器 (ABDC MP640 ; Taiwan)
  - (5) 層析軟體 (ABDC Chrom Manager 5.2 ed. ; Taiwan)
  - (6) 恆溫箱 (Sunway 940-CO ; Taiwan)

7. pH 測定儀 (HANNA pH211)
8. 數位式黏度儀 (Brookfield viscometer LVTDV-II)
9. 水浴加熱器 (TKS SHAKING BATH SB301)
10. 真空幫浦 (Tokyo Rikakika Co. A-3S、 GAST 0522-V4F)
11. 超音波振盪器 (Branson 3200)
12. 電子秤 (Nagata 2100、 Electronic Balance FX-200)
13. 真空烘箱 (Risen RUD-40、 Channel DV-902)
14. 電子防潮箱 (NIKKO)
15. 加熱板 (Corning stirrer/hot plate)
16. 四頸反應瓶 (Pyrex 500mL)
17. 進料管 (Pyrex)
18. 冷凝管 (Pyrex)
19. 離心機 (Hettich EBA 8S)
20. 水泥漿體攪拌器 (Hobart、 Hsiangta、 Shin Kwang G-100S)
21. 迷你坍度錐
22. 混凝土坍度測量工具
23. 抗壓試驗機 (ELE AUTO2000 ; UK)

## 3.6 實驗方法

### 3.6.1 具單側鏈及羧基改質單體之合成 [Helene and Bengt, 1995]

取 1.0 mol 聚乙二醇( $M_w=400$ 、600、1000)及 1.0 mol 馬來酸酐置入四頸反應瓶中，於室溫條件下攪拌，溶解後加入催化劑三乙基胺 1.0g，並於氮氣氣氛下將反應溫度慢慢升至 90℃，持續反應 5 小時，即可得到黃色透明的改質單體分別約 470g、660g、1040g，產率皆在 95% 左右，反應流程圖 3-6-1。

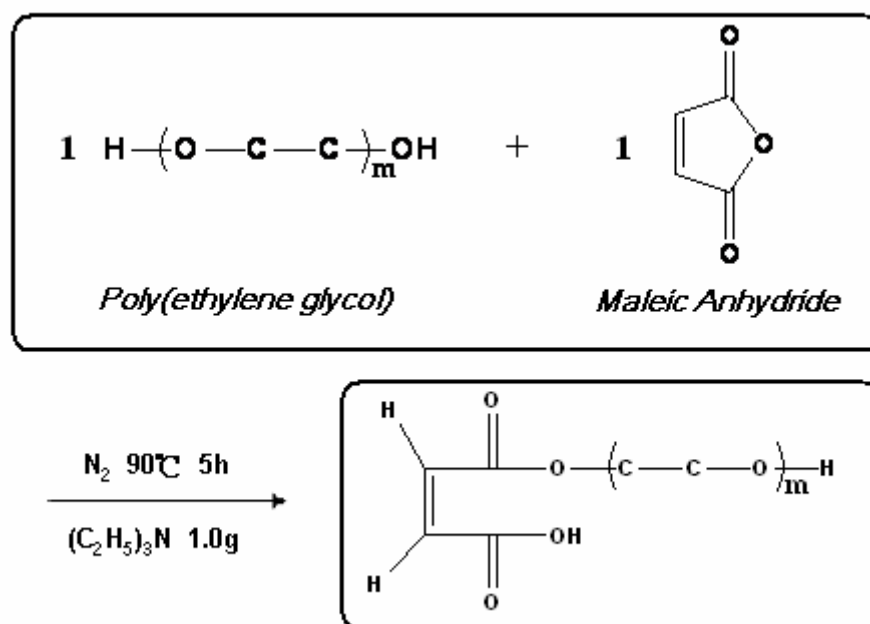


圖 3-6-1 具單側鏈及羧基改質單體之合成

### 3.6.2 具單側鏈共聚物之合成 [Erich et al., 1996 ; Mitsukami et al., 2001 ;

Mitsuo et al., 1995 ; Yoshiro et al., 2001]

取 3.6.1 所述之具單側鏈及羧基改質單體 2-丙烯醯胺-2-甲基丙



烷磺酸及甲基丙烯酸，依特定單體比例(如表 4-1-2)加入 275ml 的去離子水中，單體總濃度為 1.4M，並以 5N 氫氧化鈉將溶液 pH 值調至 7~8 後，置入四頸反應瓶中，於氮氣氣氛下將反應溫度慢慢升至 70，然後逐滴加入 1.4mol% 過硫酸銨及 0~2.8mol% 2-甲基丙烯酸磺酸鈉，持續反應 2 小時。反應後以 5N 氫氧化鈉將溶液之 pH 值調至 10.0~10.5，以適量的丙酮進行萃取，純化後加入 3~5 滴對-苯二酚，置於 50 的真空烘箱下 24 小時，即可得褐色透明的共聚物約 45~60g，產率約 70~80%。反應裝置圖 3-6-2；流程圖 3-6-3。

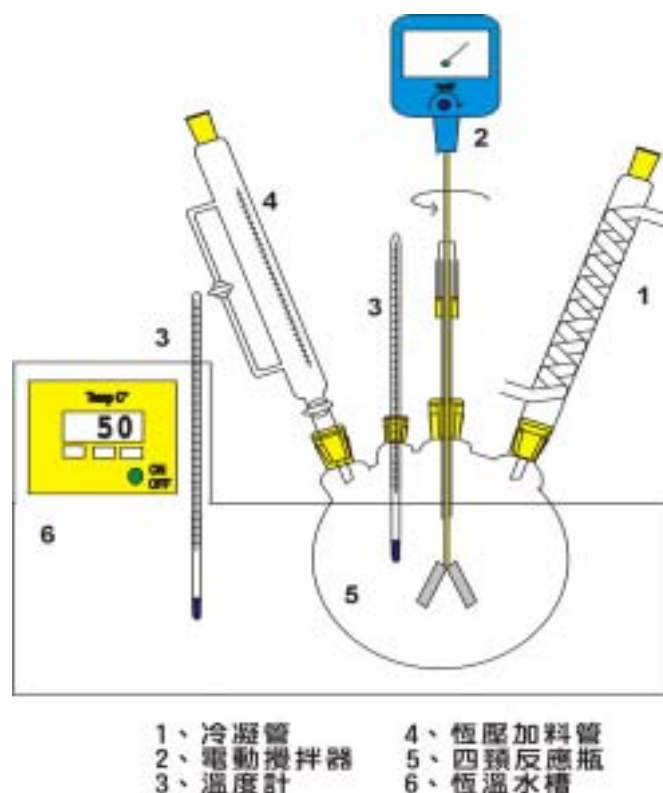


圖 3-6-2 反應裝置圖

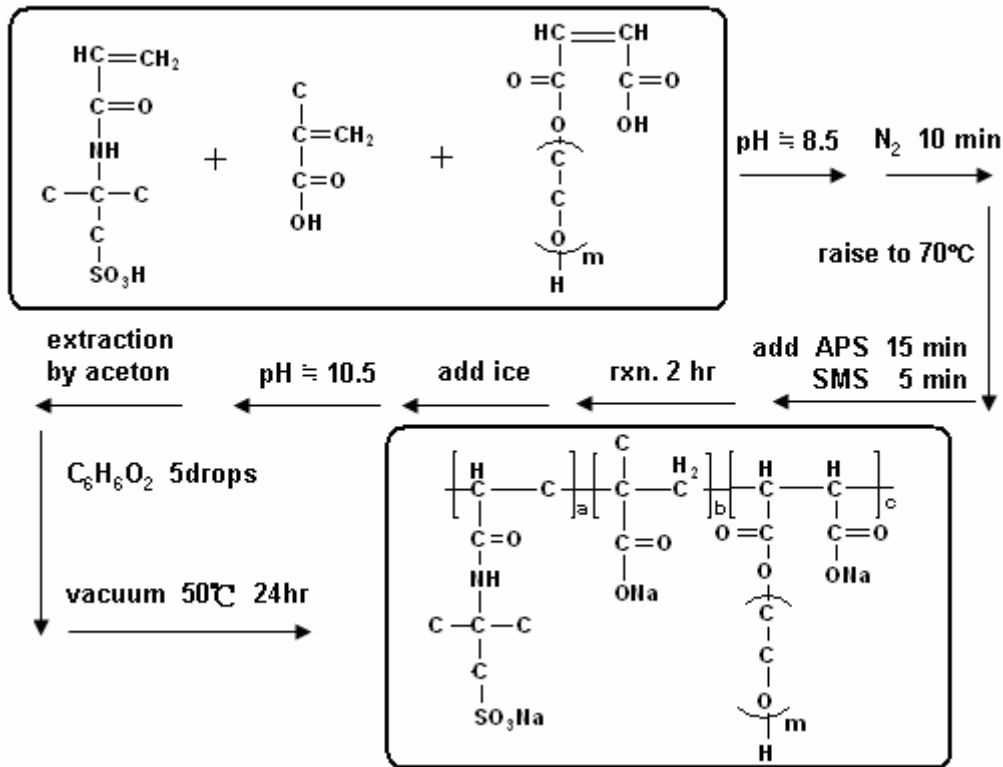


圖 3-6-3 具單側鏈共聚物之合成

### 3.6.3 具雙側鏈改質單體之合成<sup>[Chen and Tsai, 1988]</sup>

取 1.0 mol 聚乙二醇( $M_w=400$ 、600、1000)及 0.5 mol 馬來酸酐置入四頸反應瓶中(加裝除水裝置)，於室溫條件下攪拌，溶解後加入催化劑四異丙基鈦酸酯 1.0g，並於氮氣氣氛下將反應溫度慢慢升至 180~190，持續反應 4 小時，即可得到橘色透明的改質單體約 420g、610g、990g，產率約 95%，流程圖 3-6-4。

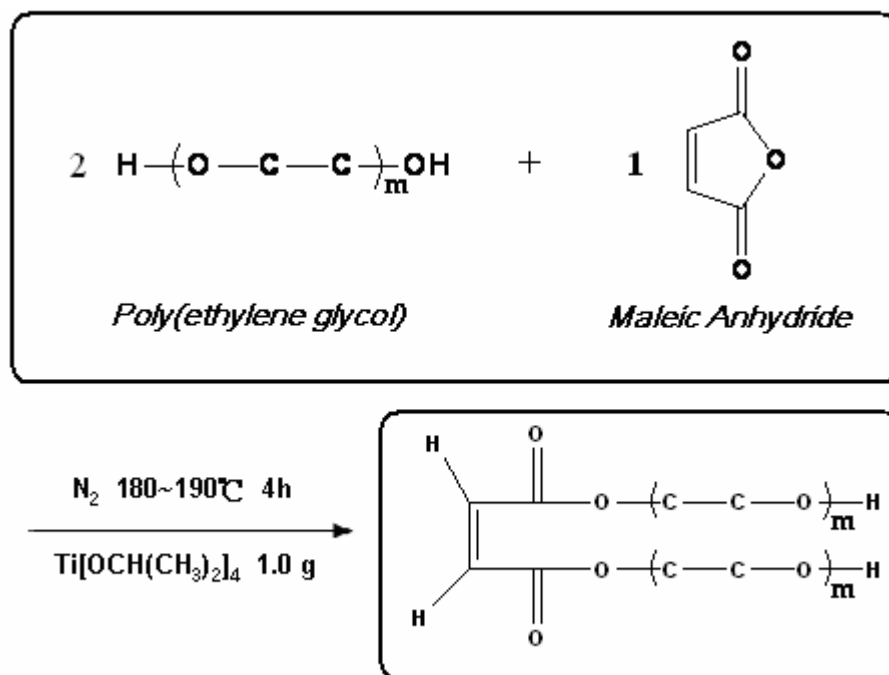


圖 3-6-4 具雙側鏈改質單體之合成

### 3.6.4 具雙側鏈共聚物之合成 [Erich *et al.*, 1996 ; Mitsukami *et al.*, 2001 ;

Mitsuo *et al.*, 1995 ; Yoshiro *et al.*, 2001]

取 3.6.3 所述之具雙側鏈改質單體 2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及甲基丙烯酸，依特定單體比例(如表 4-1-5)加入 275ml 的去離子水中，單體總濃度為 1.4M，並以氫氧化鈉將溶液 pH 值調至 7~8 後，置入四頸反應瓶中，於氮氣氣氛下將反應溫度慢慢升至 70，然後逐滴加入 1.4mol% 過硫酸銨及 0~1.4mol% 2-甲基丙烯酸磺酸鈉，持續反應 2 小時。反應後以氫氧化鈉將溶液之 pH 值調至 10.0~10.5，以適量的丙酮進行萃取，純化後加入 3~5 滴對-苯二酚，置於 50

的真空烘箱下 24 小時，即可得褐色透明的共聚物約 60~70g，產率約 70 ~ 80%，流程圖 3-6-5。

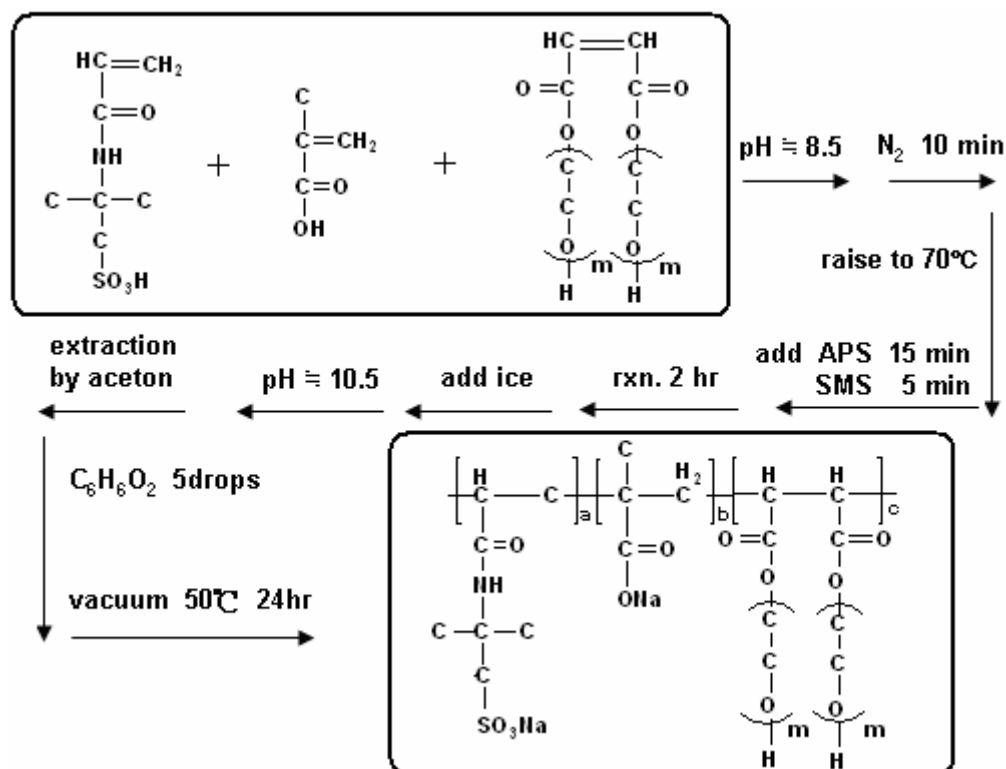


圖 3-6-5 具雙側鏈共聚物之合成

### 3.6.5 粒徑分析

粒徑分析儀是以平行雷射光入射懸浮在分散相中的粒子，其散射光經透鏡聚焦於一特定點上並由偵測器測出其強度，再經數據處理換算成粒徑分佈。實驗方法為將樣品懸浮於酒精或水溶液中，以 Coulter LS-230(0.4 ~ 2000 $\mu$ m)測定粒徑分布，本實驗以甲醇為溶媒。

### 3.6.6 紅外線(IR)光譜分析

紅外線吸收光譜儀是以波數在  $400\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$  間的紅外光照射樣品，因其可被有機分子吸收並轉換為分子動能，而不同分子會吸收不同波數之紅外光，故可分析分子之官能基。實驗方法為將強塑劑完全乾燥，磨碎後與 KBr 均勻混合，以打片機加壓至約  $300\text{kg} / \text{cm}^2$  製成圓薄片，置入 Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR 內以  $4\text{cm}^{-1}$  之解析度掃描 16 次，由其吸收光譜圖分析強塑劑內所含官能基種類。

### 3.6.7 紫外線(UV)光譜分析

當紫外線照射到物質時，會使其價電子遷移到較高能量的激發態，單鍵電子欲遷移到較高能階所需的能量很大，需吸收波長短於 180nm 的真空紫外線才能提昇到激發態。因此一般 UV 吸收光譜儀為偵測共軛系統(conjugated system)分子之電子遷移，強塑劑分子結構中某些含有低能量價電子的官能基，稱為發色團(chromophores)，而不同種類的強塑劑所含的發色團也不同，UV 光譜儀即利用此特性，當其吸收紫外線後將產生不同的光譜圖，藉以鑑定強塑劑的種類。本實驗將強塑劑溶於去離子水中，濃度控制在 0.5wt% 以下，置入石英槽中，波長範圍設定 190~400nm 測得。

### 3.6.8 核磁共振(NMR)光譜分析

核磁共振儀是將樣品放置於強磁場下，使原子能階分裂，造成其電磁波吸收頻率改變，因吸收頻率為各物質的特性，故可分析樣品之結構。實驗方法為將強塑劑完全乾燥，置入 NMR 試管並以  $D_2O$  溶解，以 Oxford NMR-200 掃描 16 次，由其光譜圖分析強塑劑結構。

### 3.6.9 元素分析(EA)

以垂直式燃燒管，將欲分析之物質盛於錫金屬容器內，置於樣品自動供給器上，利用重力原理，定期投入  $1150^\circ C$  左右高溫燃燒管中，在錫之助燃下使樣品燃燒溫度高達  $1800^\circ C$ ，促使樣品完全燃燒，再經過銅還原處理後，生成之  $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$  混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氫、氮之重量百分比。

氧、硫之定量分析則利用石墨與待測物混合，在  $1100^\circ C$  左右將氧完全轉換生成  $CO$  或  $SO_2$ 、 $S$ ，再利用熱傳導偵檢器(TCD)測定  $CO$  或  $SO_2$ 、 $S$  之濃度，以測量氧及硫之重量百分比。

本實驗將強塑劑完全乾燥，約取 10mg 樣品，以 sulfanilic acid 為標準物進行測試分析化合物中 C、H、N、S 元素的含量。

### 3.6.10 凝膠滲透層析(GPC)分析

凝膠滲透層析儀被廣泛應用於高分子聚合物之分子量分佈與大小的測量上，在其管柱內充填矽膠粒，沖提液與被沖提物由孔隙中流過，因沖提物之分子量大小不同，其滯留時間(retention time)也不同，分子量大者先被沖提出，分子量小者則較慢被沖提出(圖 3-6-6)。將樣品之滯留時間與標準品磺化聚苯乙烯(sulfonated polystyrene；分子量為  $1.3 \times 10^6$ 、 $1.0 \times 10^5$ 、 $3.5 \times 10^4$ 、 $8.0 \times 10^3$  與  $1.8 \times 10^3$ )之滯留時間對分子量校正曲線比較，即可得樣品之相對分子量分佈及大小，重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )及數目平均分子量( $\overline{M}_n$ )可由下式求得：

$$\text{數目平均分子量 } \overline{M}_n = \frac{\sum(A_i)}{\sum(A_i/M_i)}$$

$$\text{重量平均分子量 } \overline{M}_w = \frac{\sum(M_i \times A_i)}{\sum A_i}$$

$M_i$ ：GPC 校正曲線之分子量 ( $i$ ：滯留時間)

$A_i$ ：GPC 測得之訊號相對面積 ( $i$ ：滯留時間)

實驗方法為將強塑劑溶液稀釋及過濾後，以 microsyringe 取 15 $\mu$ L 注入 GPC，使用 0.06M  $\text{KCl}_{(\text{aq})}$  為沖提液，流速為 0.45mL/min，積分時間為 35 ~ 60min，管柱恆溫 40 ，壓力 26~28kg/cm<sup>2</sup>。

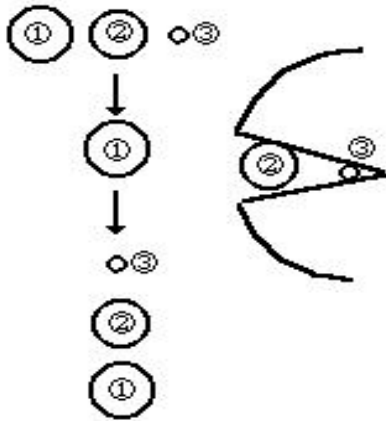


圖 3-6-6 GPC 原理

[<http://www.sdk.co.jp/shodex/japanese/da060308.htm>]

### 3.6.11 pH 值測量

pH meter 先以 pH = 7.0 及 pH = 10.0 之 buffer solution 校正，再用  
來測定待測溶液之 pH 值。

### 3.6.12 強塑劑固含量測量

秤取適量強塑劑樣品，置於 100 烘箱中，烘乾 24 小時後取出，  
置於電子防潮箱中冷卻後稱重，由樣品於烘乾前後之重量差即可得固  
含量。

$$\text{固含量 (wt \%)} = \frac{\text{烘乾後重量}}{\text{烘乾前重量}} \times 100\%$$

### 3.6.13 強塑劑視黏度測量

調配強塑劑固含量在 20wt% ，置入黏度杯內，選擇#4 Spindle ，



以 Brookfield viscometer LVTDV-II 測量其在不同轉速下的視黏度值，溫度固定為 25 。

### 3.6.14 水泥漿體拌製

取650g的水泥，加入水及強塑劑於拌合碗中，靜置30sec，而後慢速攪動30sec，再靜置30sec，最後以中速攪動1min後製得水泥漿體。

### 3.6.15 水泥漿體擴散直徑與流動性維持測量

測試方式為將玻璃平板置於水平桌面上，再將迷你坍度錐(圖 3-6-7)置於玻璃平板中央，倒入拌合好的水泥漿體使之填滿，於迷你坍度錐的兩側各敲5下，以確保填實後，迅速將迷你錐垂直拉起，量測漿體平均擴散直徑，此即水泥漿體的初始(0min)流度值，而後將水泥漿體靜置60min後再次量測其擴散直徑，此即水泥漿體的晚期(60min)流度值。當晚期流度值與初始流度值越接近，表示漿體的坍度維持越好。

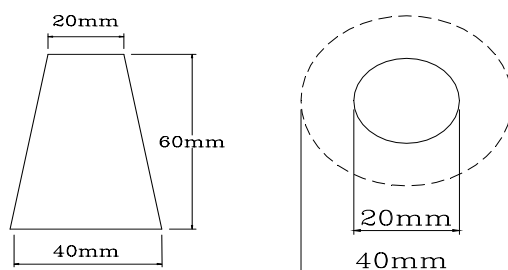


圖 3-6-7 迷你坍度錐示意圖

### 3.6.16 強塑劑於水泥漿體吸附量之測量

在水灰比(W/C) = 0.6 的情況下，加入 0.5wt% 不同種類的強塑劑，經過 0、5、10、20、30 及 60min 的吸附時間(其間每 10min 手動攪拌 10sec)，而後利用離心機將固液分離(4000rpm，20min)，取上層澄清液並過濾，利用 GPC 測強塑劑吸附前後積分面積變化，進而推算於水泥顆粒表面的吸附量，瞭解吸附平衡時間和動態吸附情形。

在 W/C = 0.6 的情況下，加入不同濃度的強塑劑溶液，經過 60min 的吸附時間(其間每 10min 手動攪拌 10sec)，而後利用離心機將固液分離(4000rpm，20min)，取上層澄清液並過濾，利用 GPC 測強塑劑吸附前後積分面積變化，進而推算於水泥顆粒表面的飽和吸附量。

### 3.6.17 混凝土拌製

表 3-6-1 為混凝土的配比組成，混凝土拌合條件依據 ASTM C 192，坍度值則以坍度錐依據 ASTM C 143 測量。將拌合好之混凝土置入坍模中，再以刮刀刮平最上層，將坍模迅速往上垂直拉起，量取其坍下之高度與擴散直徑，設計的混凝土在 0min 與 60min 的坍度達到 25 cm 以上。

表 3-6-1 混凝土配合比例設計表

W / C (%)	S / A (%)	Unit weight of quantity (kg/m <sup>3</sup> )						
		W	B			S	G	
36.6	49.0	150	410			943		890
			C	Sg	Fa	S1	S2	
			246	49	115	377	566	
<p><b>Materials</b></p> <p><b>W</b> : Pure water ; Specific gravity : 1.00</p> <p><b>C</b> : Portland cement(Type1) ; Specific gravity : 3.15 ; 台泥</p> <p><b>Sg</b> : Slag ; Specific gravity : 2.92 ; 亞泥</p> <p><b>FA</b> : Fly ash ; Specific gravity : 2.15 ; 麥寮</p> <p><b>S1</b> : Sand(粗) ; Specific gravity : 2.69 ; Absorption:1.8%</p> <p><b>S2</b> : Sand(細) ; Specific gravity : 2.61 ; Absorption:1.2% ; 大陸閩江砂</p> <p><b>G</b> : Crush stone (Gmax:19mm) ; Specific gravity : 2.70 ; Absorption:1.2%</p>								

### 3.6.18 混凝土抗壓強度測試

依 ASTM C39 之規定製作試體,利用抗壓試驗機(ELE AUTO2000)測試體在 3、7、28 天齡期的抗壓強度 ; 抗壓強度即為試體破壞時之最大荷重(kg) / 混凝土試體承壓面(cm<sup>2</sup>) , 測試三個樣品後取平均值。