



RRPB88030987

(6.P)

PB8803-0987

單體組合對高分子注膠擬土性質影響之研究

計畫編號：NSC 88-2211-E-019-006

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：黃然

國立台灣海洋大學河海工程研究所

test and carbonation test .

一、中文摘要

本研究係以單體 MMA，配合不同的交聯劑取代量，及不同的起始劑催化聚合後之聚合物對於混凝土力學特性及耐久性之探討。試驗結果顯示：(1)在常溫常壓下注膠，經起始劑 AIBN 催化聚合之聚合物能達到完全注膠的程度；(2)本次注膠之高分子注膠擬土，其抗壓強度、劈裂強度及彈性模數可達到普通混凝土 2~4 倍；(3)聚合物能有效地阻止有害因子侵入，使得高分子注膠擬土具有較佳的耐久性。

關鍵詞：單體、交聯劑、起始劑、高分子注膠擬土、抗壓強度、耐久性

Abstract

MMA was used as monomer with different initiators and crosslinking agents in the polymerization process case. Mechanical properties and durability of polymer impregnated concrete have been investigated.

Test results shows that : complete polymerization was observed in the concrete specimens whenever AIBN was used as initiator in the polymerized process at ambient condition and compressive strength ,elastic modulus and splitting-tensile strength of modified concrete were much better than those of normal concrete .In addition , durability improvement of modified concrete was verified by conducting chloride ion diffusion

Keywords : monomer,crosslinking-agent,initiator,polymer,impregnated,concrete,strength,durability

二、緣由與目的

現代混凝土應用範圍從熱帶氣候地區至寒冷地區，由陸上結構物到海上結構物，足以證明混凝土的普及性〔1〕，然傳統混凝土品質恐不能符合下一世紀之品質需求，所以研發改良混凝土為必然的趨勢。目前混凝土的研發方向有：高性能混凝土、高分子混凝土、高強度混凝土及高分子注膠擬土等。高分子聚合物是廿世紀主要的化學成就之一，自西元 1920 年起即快速地應用在許多科技及工業領域中，複合材料的觀念應用在營建材料中甚為普遍，通常多相複合材料仍可以具有單相材料的性質〔2〕，或可能具有與單相材料不同的性質。高分子在混凝土的應用技術，經過前人數十年的研究，依據聚合物使用於混凝土的型態可分為三類：高分子波特蘭水泥擬土、高分子注膠擬土及高分子擬土〔3,4,5〕。

本研究採用一種單體(甲基丙烯酸甲酯(MMA))、兩種交聯劑：(三羥甲醇丙烷三甲基烯酸甲酯(TMPTMA)及乙二醇二甲基烯酸甲酯(EGDMA))及三種起始劑：(偶氮二異丁睛(AIBN)、過氧化苯甲醯基(BPO)及過氧化十二醯(LOP))組合進行適當注膠。研究中將普通擬土(w/c 0.65)試體經過養護 56 天後，利用設定 150°C 之烘箱將試體烘乾 24 小時，待冷卻至室溫時再將擬土浸漬於不同組合之單體混合液中，浸漬時間設定為 24 小時。浸漬完成後將試體取出以錫箔紙包裹置入 80°C 恆溫熱水槽中 6 小時使單體聚合為聚

合體。然後依序進行力學及耐久性試驗。

三、結果與討論

本研究單體組合對高分子注膠混凝土的各種性質影響試驗結果分述如下：

吸水率

本研究係參考 ASTM 642-90 的吸水率試驗規定來進行，將注膠完成的 PIC 試體經過烘乾、浸水等步驟，以測得試體之平均吸水率如圖 1 所示。

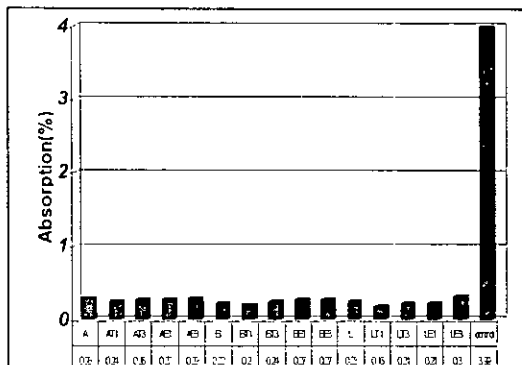


Fig. 1-Water absorption of specimens

由圖 4.1 中可以發現，本研究使用不同的起始劑與不同的交聯劑及取代量之混合單體，經聚合所形成之 PIC 其吸水率較控制組為低，而平均吸水率約在 0.16%-0.30% 之間。由最高與最低和控制組比較，發現不同組合之單體經注膠完成的 PIC 試體，其吸水率均很接近。此可見單體所形成的聚合物，業將混凝土的孔隙填滿，水份已無法經由毛細孔隙滲入混凝土之內部，即注膠層確實能夠有效地阻止水份進入混凝土中。

含膠量

含膠量 (polymer loading) 乃表示 PIC 中高分子聚合物在混凝土中的重量百分比，當混凝土經過注膠後，混凝土所增加之重量除以乾燥的混凝土重，即為含膠量 (如 1 式所示)，亦即孔隙被聚合物填充的程度。本研究各組試體之平均含膠量如圖 2 所示。

$$PL = (W_p - W_d) / W_d \times 100\% \quad (1)$$

式中 PL=polymer loading

W_p =Weight of PIC

W_d =Weight of dry concrete

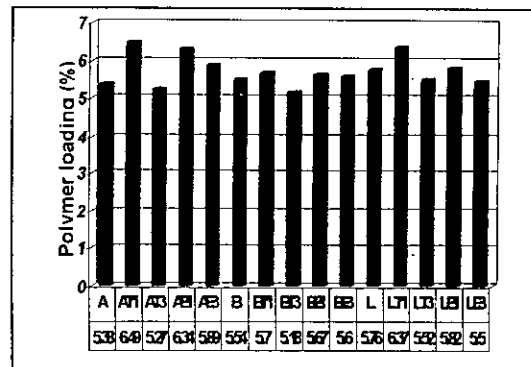


Fig. 2-Polymer loading of specimens

由圖 2 可知，本研究各組合單體，經聚合製成之 PIC 試體其含膠量平均值介於 5%-6% 之間。表示在常溫常壓注膠條件下，聚合之 PIC 其含膠量差異大約為 1% 左右。此可能係在浸漬過程中單體隨機由混凝土的四面進入，而單體的黏性影響滲入量，此將使含膠量達到臨界量。由上圖可看出：(a) 無添加交聯劑時，依起始劑分子量大小，所提供之聚合點之大小與含膠量之多寡有關 (大者量多)；(b) 添加交聯劑時，起始劑濃度高者其含膠量亦高，唯受限黏度；(c) TMPTMA 及 EGDMA 適量時有益含膠量之上昇，唯過量時較無實質益處；(d) TMPTMA 及 EGDMA 相比較時，黏度影響將使含膠量下降。

注膠深度

本試驗係將 PIC 試體以抗壓機劈裂後利用測微尺直接量測高分子聚合物在混凝土中所滲入之深度，結果如圖 3 所示。

本研究顯示使用起始劑 AIBN 可以在常溫常壓不需抽真空的浸漬條件下，單體能完全滲入混凝土之孔隙中。而使用 BPO 及 LOP 之單體組合滲入深度可能受限於單體之黏性，於在常溫常壓下注膠深度已達臨界 (15~18mm)。且隨著交聯劑取代量 (黏性) 之增加其注膠深度隨之減少。

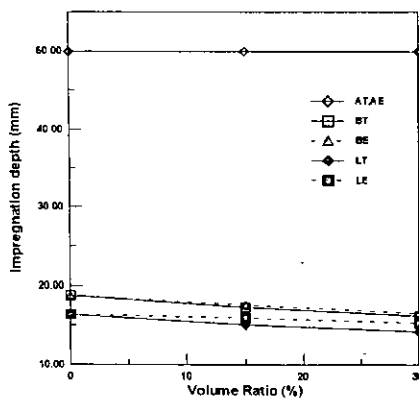


Fig. 3-Impregnation depth vs. cross-linking agents volume ratio for various initiators

抗壓強度

本研究為減少齡期影響混凝土之性質，乃將試驗中之混凝土養護至第 56 天，俟強度發展較為成熟時再行注膠。而高分子注膠混凝土抗壓強度試驗結果如圖 4 所示。

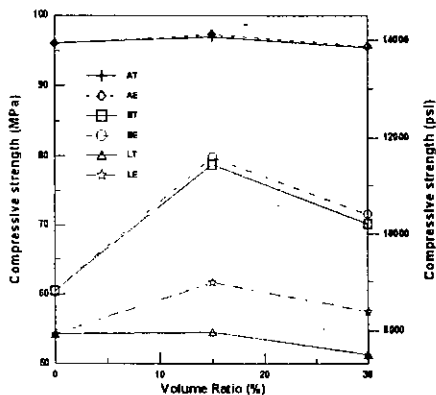


Fig. 4-Compressive strength vs. volume ratio of cross-linking agents for various initiators

本研究在使用不同的起始劑與交聯劑單體組合，經聚合所形成之 PIC 試體抗壓強度可分為三群。其中使用起始劑 AIBN 的 PIC 試體在常溫常壓之自然條件下進行注膠高分子注膠混凝土的抗壓強度高達 100 MPa，BPO 組介於 60~80MPa 之間，而 LOP 組 PIC 試體其抗壓強度最低約 51 MPa，三組與控制組抗壓強度相較約介於 3.97~1.94 倍。另適當使用交聯劑對於抗壓強度有助益，而 EGDMA 之表現比 TMPTMA 好。

彈性模數

本研究單體組合注膠對 PIC 試體彈性模數的結果如圖 5 所示。

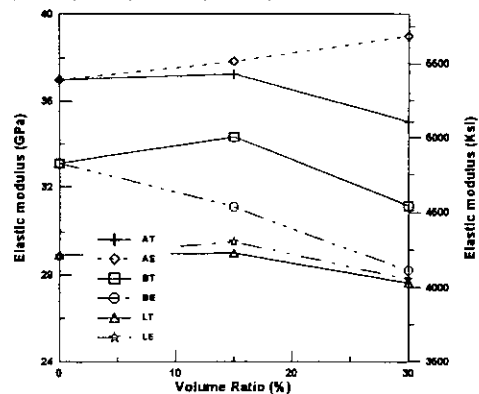


Fig. 5-Elastic modulus vs. volume ratio of cross-linking agents for various initiators

由圖 5 顯示本研究 PIC 試體彈性模數以使用 AIBN 起始劑催化者為最高（最高為 AE3 其彈性模數 39.01 GPa），使用 BPO 起始劑催化者居中，而使用 LOP 起始劑則最差但亦較控制組高。混凝土注膠後聚合物填塞了孔隙而增加材料之勁性故提高彈性模數，其中 LOP 組之聚合物較不均勻其彈性模數因而表現較差。

劈裂強度

本研究單體組合注膠對 PIC 試體劈裂強度的結果如圖 6 所示。圖中顯示劈裂強度可分為三類即 AIBN>BPO>LOP，AIBN 組係完全注膠聚合物分佈較均勻，以 A 組最高其劈裂強度為 7.63 MPa。最低為 LE3 組其劈裂強度為 3.3 MPa 亦較控制組高，可見混凝土經過注膠後其在抗拉強度之表現亦佳。

氯離子擴散試驗

本研究氯離子擴散試驗係施以 1000v/m 電場強度經 600 小時加速氯離子擴散，其結果如圖 7 所示。

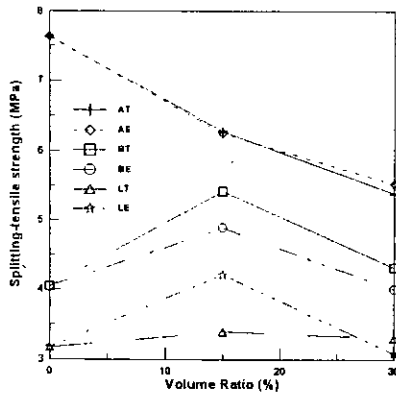


Fig. 6-Splitting-tensile strength vs. volume ratio of cross-linking agents for various initiators

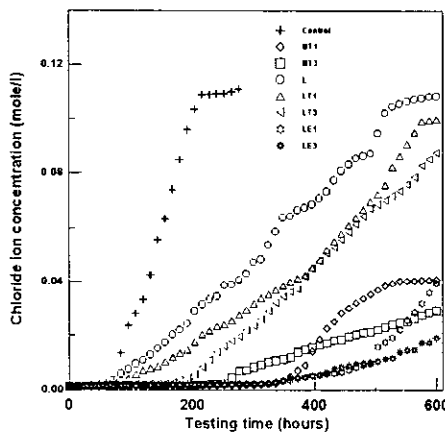


Fig. 7-Accumulated chloride ion concentration vs. testing curve

圖 7 可看出經過本次注膠後高分子注膠混凝土確能延緩經電場加速之氯離子侵入混凝土中。本試驗初期氯離子被抑制較不輕易經由擴散作用而到達擴散槽的另一槽，故其折線變化較為平緩；而當氯離子突破抑制臨界點後，即迅速滲透行擴散行為，故折線呈上揚之趨勢，然此趨勢則依各聚合物之特性，有迅速攀昇者亦有上揚不明顯者；俟後經過一段時間之擴散，其折線之發展皆趨平緩，表示氯離子皆往陽極擴散而達飽和，故氯離子之濃度變化不明顯。又由該圖中顯示 (a) 控制組需經約 60 小時後其折線使快速攀昇，而在近 200 小時後趨平緩；(b) 本試驗各聚合物之抑制擴散效果之序為：BT1>LE1>LE3>BT3>LT3>LT1>L>control，而 A, AT1, AT3, AE1, AE3, B, BE1, 及 BE3, 等則為完全抑制，會有此結果，可能是 A 組群及 B, BE1, BE3 等，係由起始劑 AIBN

及 BPO 其分子量較小，所催化聚合之聚合物個體亦小，且於高分子注膠混凝土中分佈較均勻，故能有效地抑制氯離子之擴散；(c) BT1 及 BT3 抑制氯離子擴散能力雖比不上 BE1 及 BE3，唯其聚合物仍可延緩氯離子擴散行為，即約需 250~300 小時氯離子始能穿透試片；(d) 使用起始劑 LOP 所催化聚合之每一組聚合物，雖均可被加速氯離子穿透，而以表現最差的 L 組言，其聚合物抑制氯離子擴散之能力亦較控制組高，約需 500 小時後氯離子濃度變化不明顯（為控制組 2.5 倍）。另 LE1、LE3 的抑制效果又較 LT1、LT3 佳，可能是 EGDMA 之分子量及黏度均小於 TMPTMA，致使其聚合物分佈較均勻。

中性化試驗

本研究中性化試驗之過程，首先將高分子注膠混凝土及控制組之試體（齡期 56 天）置入中性化設備，於 23°C、相對濕度 70%、二氧化碳 50% 之環境中及 23°C、相對濕度 50%、二氧化碳 50% 之環境中，經過 7 天、14 天及 21 天後，分別將試體劈裂噴灑酚酞，用目視配合測微尺量測其碳化之深度。結果發現均未有被碳化的跡象。由此可發現單體組合經三種起始劑催化聚合後其聚合物將混凝土之孔隙填塞，聚合物並可抑制二氧化碳進入混凝土。

綜合分析

本研究 PIC 試體抗壓強度、彈性模數及劈裂強度等均較普通混凝土好。本研究發現使用起始劑 AIBN 所催化聚合之 PIC 試體其力學各方面之表現較為突出。以下之分析僅就三種起始劑（不考慮交聯劑之種類及取代量）參與催化聚合，其聚合物之物理性質和 PIC 力學特性之關係，並將 PIC 力學特性以成長倍率之方式來分析，即將抗壓強度、彈性模數及劈裂強度等各除以其控制組所得之比率，如圖 8-12 所示。

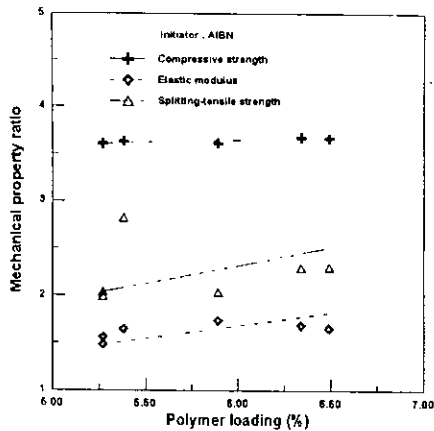


Fig. 8-Mechanical property ratio vs. polymer loading for AIBN initiator

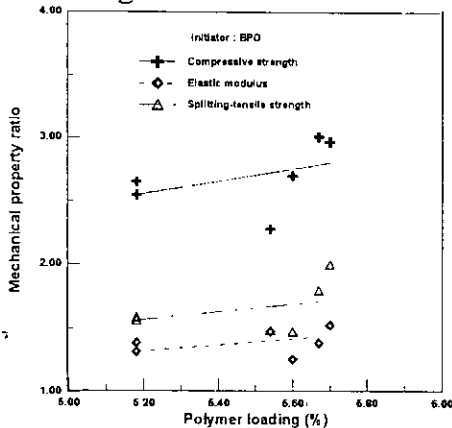


Fig. 9-Mechanical property ratio vs. polymer loading for BPO initiator

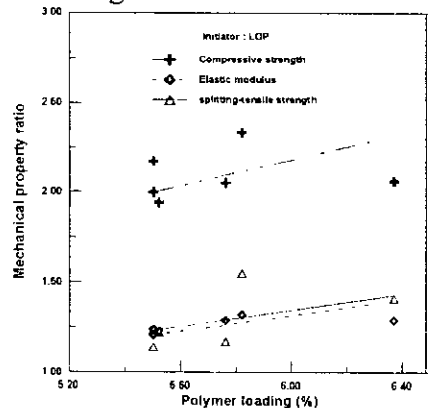


Fig. 10-Mechanical property ratio vs. polymer loading for LOP initiator

圖 8 為起始劑 AIBN 催化之 PIC 試體力學特性 (抗壓強度、彈性模數及劈裂強度) 之成長倍率與含膠量之關係。圖中顯示 (a) PIC 試體其力學特性成長倍率, 均隨含膠量增加而成長, 其倍率以抗壓強度為最高、劈裂強度居中而彈性模數稍差; (b) 抗壓強度成長倍率是乎較為平緩, 表示交聯劑參與反應其在含膠量之表現與抗壓強度試驗較無實質益處; (c) 彈性模

數及劈裂強度成長倍率隨含膠量之增加而有發展之趨勢且相似; (d) 彈性模數稍差係可能聚合物在混凝土內部有較不均質之現象。圖 9 為起始劑 BPO 催化 PIC 試體力學特性之成長倍率與含膠量之關係。圖中顯示 (a) PIC 試體力學特性成長倍率, 均隨含膠量增加而成長, 其倍率以抗壓強度為最高、劈裂強度居中而彈性模數稍差; (b) 抗壓強度成長倍率隨含膠量之增加而較彈性模數及劈裂強度有發展趨勢。圖 10 為起始劑 LOP 催化 PIC 試體力學特性之成長倍率與含膠量之關係。圖中顯示 (a) PIC 其力學特性成長倍率, 均隨含膠量增加而成長, 其倍率以抗壓強度為最高, 彈性模數及劈裂強度成長倍率則很接近; (b) 抗壓強度、彈性模數及劈裂強度成長倍率仍有發展趨勢。

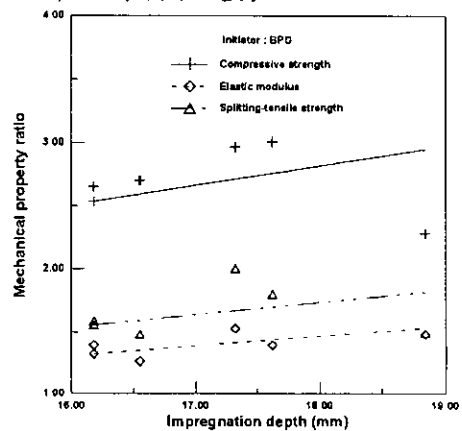


Fig. 11-Mechanical property ratio vs. impregnation depth for BPO initiator

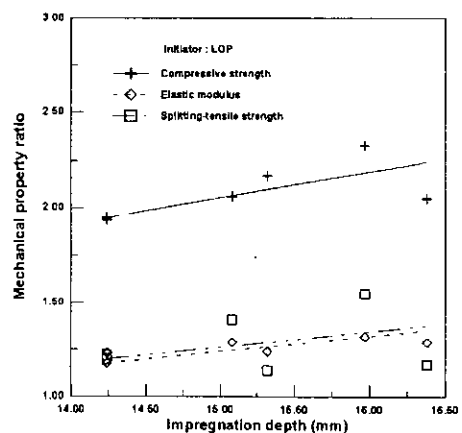


Fig. 12-Mechanical property ratio vs. impregnation depth for LOP initiator

圖 11 為起始劑 BPO 催化 PIC 試體力學特性之成長倍率與注膠深度之關係圖。圖中顯示 (a) PIC 試體力學特性成長倍率,

均隨注膠深度增加而成長，其倍率以抗壓強度為最高、劈裂強度居中而彈性模數稍差；(b) 抗壓強度成長倍率隨注膠深度之增加而較彈性模數及劈裂強度有發展趨勢。圖 12 為起始劑 LOP 催化 PIC 試體力學特性之成長倍率與注膠深度之關係圖。圖中顯示 (a) PIC 試體力學特性成長倍率，均隨注膠深度增加而成長，其倍率以抗壓強度為最高，彈性模數及劈裂強度成長倍率則很接近；(b) 抗壓強度、彈性模數及劈裂強度成長倍率均隨注膠深度增加仍有發展趨勢。

四、結論與建議

結論

1. 本研究使用起始劑 AIBN 於常溫常壓及不抽真空的條件下試體 ($\phi 10 \times 20$ cm) 能全部注膠。
2. 本研究各單體組合之高分子注膠混凝土，試體之吸水率均下降，顯示聚合物確實能將混凝土表層孔隙填塞。
3. 使用 AIBN 起始劑對於高分子注膠混凝土的力學性質有顯著效益。試體抗壓強度約提高 3-4 倍，劈裂強度約增加 2-3 倍。而 BPO 起始劑次之。
4. 本研究各單體組合之高分子注膠混凝土試體置於加速環境中皆未發生碳化，顯示注膠層確實能夠有效地阻隔二氧化碳入侵混凝土。
5. 本研究各單體組合之聚合物可有效抑制氯離子擴散，使用 AIBN 起始劑催化聚合之聚合物經過 600 小時之電場加速仍未測出氯離子穿透，顯示在試驗範圍內聚合物能完全抑制氯離子。使用 BPO 起始劑之試體依交聯劑的種類而有完全抑制之現象或延緩擴散。使用 LOP 起始劑抑制或延緩氯離子擴散速度較另兩種為差，但與控制組比較仍然使擴散進行時間加長。
6. EGDMA 交聯劑對 PIC 試體力學性質及耐久性之影響較 TMPTMA 為佳，唯二者之取代 MMA 之體積比宜恰當，試驗結果顯示 15% 替代體積比應為適當。

建議

1. 本研究使用 AIBN 起始劑催化聚合為全部注膠且能阻止有害因子侵入混凝土，可研發補強施工技術，以推廣高分子聚合物在土木建築上之應用範圍。
2. 未來高分子聚合物的研究方向，應著重於不同單體組合並評估聚合之效能，使高分子聚合物有效益的應用於混凝土。

五、參考文獻

1. P. K Mehta, P. J. M. Monteiro, "Concrete", 2nd edition, Prentice Hall, pp. 1, (1983)
2. C. C. Yang and R. Huang, "Double Inclusion Model for Approximate Elastic Moduli of Concrete Material", Cement and Concrete Research, Vol.26, No. 1, pp. 83-91, (1996)
3. 高健章, 李敏達, "注膠混凝土在國內工程應用之研究", 科學發展月刊, Vol. 5, No. 6, pp. 458-477, (1977)
4. 鄭偉宏, "高分子波特蘭水泥混凝土強度特性及耐久性之研究", 海洋大學河海工程研究所碩士論文, (1993)
5. 林維明, "美國高性能混凝土研究計畫概說", 營建知訊, 第 119 期, 第 38-61 頁, (1992)