



無機聚合物製成防火材料之應用

林凱隆／國立宜蘭大學環境工程系 特聘教授

羅康維／國立臺北科技大學資源工程研究所 博士候選人

鄭大偉／國立臺北科技大學資源工程研究所 特聘教授

許皓翔／國立宜蘭大學環境工程系 碩士

無機聚合物材料具有傳統卜特蘭水泥所不具備的優良性能，比如：早強、體積穩定性佳、耐化學腐蝕、界面結合能力強、抗滲性好、耐高溫性好、耐水熱作用及耐久性佳等特點。此外，從環境的角度來看，過去幾年來，廢棄物中無機聚合物材料的開發和生產越來越受到重視。許多研究顯示出在無機聚合物中使用礦渣和飛灰具有優異的機械和物理性能。無機聚合物不僅可減少卜特蘭水泥之碳足跡，且還可再利用大量的工業廢棄物，如礦渣，飛灰和矽粉。這些矽鋁酸鹽材料因富含鋁酸鹽（Al）和矽酸鹽（Si）可作為摻料。目前國內防火原料與防火建材多為進口之產品，鑒於提升國內防火材料之競爭性，使用無機聚合物可再利用大量的工業廢棄物且解決溫室氣體排放等問題，若將其發展成為新一代環保綠色材料實具有相當的潛力。本文就無機聚合物的基本理論與技術發展，針對其歷史背景、形成的條件、反應過程及防火材料相關的應用等做一整體性的回顧。

前言

無機聚合物（Geopolymer）是種新型的高性能膠凝材料。Davidovits 在 1978 年創建 geopolymer 此名詞來代表藉由地質化學或者地質合成而得到的礦物聚合物^[1]。無機聚合反應是一個涉及矽鋁酸鹽礦物質的化學合成反應。主要係以氧化鋁和二氧化矽為前導物，並溶解於鹼溶液中，由鹼溶液或矽酸鹽來激活以形成低聚體，之後進行縮聚反應形成矽鋁酸鹽的架狀物^[2]。無機聚合物的概念包括所有採用天然礦物或廢棄物製備之矽氧四面體和鋁氧四面體聚合而成的三維網狀凝膠體^[3]。無機聚合物這類膠凝材料具有傳統卜特蘭水泥所不具備的優良性能，比如：早強、體積穩定性佳、耐化學腐蝕、界面結合能力強、抗滲性好、耐高溫性好、耐水熱作用及耐久性佳等特點^[3,4]。其獨特的性能且其在建築材料、高強材料、固核固廢材料、密封材

料和耐高溫材料等方面具應用之潛力^[5]。

此外，在製備過程中與卜特蘭水泥相比，無機聚合物具有很大的優勢。一般而言，製備無機聚合物不需要高溫煨燒或燒結，無機聚合反應在常溫下即可完成，且在生產過程中幾乎沒有 NO_x、SO_x 和 CO 的產生，CO₂ 的排放量亦低^[6]。對於無機聚合物來說，特別是原材料和養護溫度是非常重要的因素，在無機聚合物合成時必須要加以考慮。此外，固液比和使用的金屬矽酸鹽的類型也會對得到的無機聚合物的最終性能有著很大的影響。而目前國內防火原料與防火建材多為進口之產品，鑒於提升國內防火材料之競爭性，無機聚合物具有減少二氧化碳排放、高抗壓強度，優異的易燃性和耐用性，將其發展為防火材料的替代品成為新一代綠色材料深具相當的潛力。本文就無機聚合物的基本理論與技術發展，探討防火材料應用無機聚合物之可行性。

無機聚合物

歷史背景

鹼活化水泥發展於 1965 年代，根據 Davidovits 設立兩種主要鹼活化膠結材系統，第一種為活化爐石 (Si + Ca)，其 CSH 為主要的反應產物，第二種為鹼活化 (Si + Al)，一般例子為鹼活化變高嶺土或 F 級飛灰^[7]。

第一種膠結材最早是始於 Glukhovsky 所開始發展，主要是以氫氧化鈉作為活化劑，活化爐石 (Blast Furnace Slag) 所產生一具有膠結性之材料，而後，在將此膠結材料用於古代建築上，並且命名為「Soil-Cement」，而又有其它學者稱為「Alkali-Slag Cement」或「Alkali-Activated Slag Cement」。而這種膠結材料可由天然的鋁矽酸鹽礦物與鹼性之工業廢棄物混合產生。這種膠結材料反應的主要產物為矽酸鈣水化物、鋁矽酸鈣水化物與鋁矽酸鈉水化物，其鹼活化物可分為六類 (其中 M 為鹼金屬離子)：(1) 鹼性 (MOH)；(2) 弱酸鹽 (M_2CO_3 、 M_2SO_3 、 M_3PO_4 、MF)；(3) 矽酸鹽 ($M_2O \cdot nSiO_3$)；(4) 鋁酸鹽 ($M_2O \cdot nAl_2O_3$)；(5) 鋁矽酸鹽 ($M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$)；(6) 強酸鹽 (M_2SO_4)^[8]。

第二種膠結材由 Davidovits 所開始發展的，主要是由鹼活化變高嶺土所產生，並且命名這種材料為「Geopolymer」^[9]。這種膠結材料性質類似於古代羅馬建築與埃及金字塔，其主要是由 $CaCO_3$ 、不定形的鋁矽酸鹽和類似於沸石的材料所組成 ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)，其經驗式為 $Mn\{-(SiO_2)_z-AlO_2\}_n \cdot wH_2O$ ，其中 n 為聚合程度；M 為鹼金屬離子；z 為 1、2、3，其各類型的聚合物如圖 1 所示^[10]。

無機聚合物特性

Geopolymer 主要是用於描述鋁矽酸鹽無機聚合物，而通常無機聚合物可以藉由卜作嵐材料或富含鋁矽酸鹽的材料與強鹼性溶液混合產生 (如圖 2)，而生成之無機聚合物以 SiO_4 、 AlO_4 之四面體組成架狀結構，其結構相似於沸石，沸石主要為結晶相，但無機聚合物主要是由不定形所組成。無機聚合物擁有極好的機械特性、低收縮、耐火和抵抗酸能力，這些特性使無機聚合物擁有與卜特蘭水泥建築材料競爭之能力，其耐久性也符合混凝土之耐久性。惟製造卜特蘭

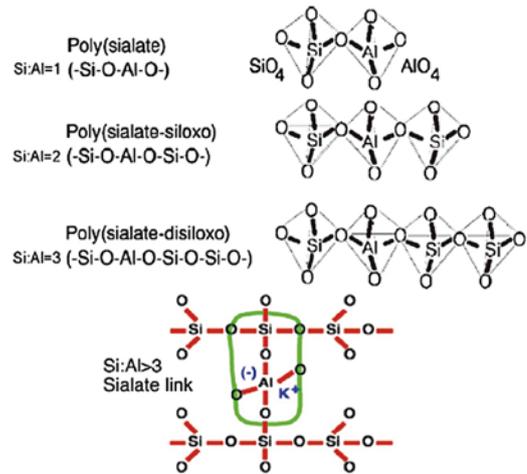


圖 1 不同類型之無機聚合物^[10]

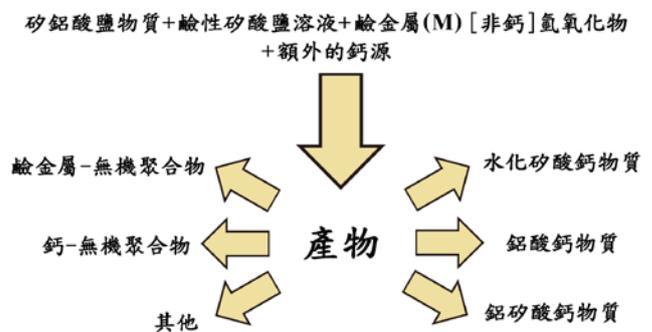


圖 2 鋁矽酸鹽鹼活化可能產物^[12]

水泥在燒製過程中至少需要 1,400°C 的高溫燒製而成，而無機聚合物的製備在低於 100°C 的環境中即可合成，不需花費太多的能量合成；傳統上製造 1 公斤卜特蘭水泥需要消耗 1.6 公斤的石灰石，即產生 0.53 公斤之 CO_2 ，而無機聚合物所排放 CO_2 約比傳統卜特蘭水泥少約 55%^[11]，故無機聚合物為對環境友善的建築材料，如表 1 所示。

表 1 無機聚合物和熟料生產過程中的總 CO_2 排放量^[11]

單位	無機聚合物	熟料
kJ/g	0.306	1.059
kWh/kg	0.085	0.294
kg CO_2 (Energy)	0.056	0.192
kg CO_2 (Decarbonation)	0.237	0.342
Total kg CO_2 emitted	0.293	0.534

無機聚合物反應過程

根據 Glukhovsky 所建立 Glukhovsky 模型 (Glukhovsky Model)，當材料主要是由矽酸鹽及鋁酸鹽所組成時，會發生破壞 - 凝結 - 濃縮 - 結晶化

(Destruction-Coagulation-Condensation-Crystallization) 所連結而成的反應；其第一步為共價鍵之 Si-O-Si 和 Al-O-Si 鍵結崩解，而此反應會發生在於鹼性溶液中之 pH 提高時，此官能基物轉變為膠體相 (Colloid phase)，之後當破壞的產物出現時會開始堆積 (Accumulation)，而其之間會相互作用而形成凝固結構 (Coagulated Structure)，導致第三階段的濃縮結構和結晶^[13]。

圖 3 為簡化後之無機聚合反應，其合成鋁矽酸鹽關鍵的步驟為固態的鋁矽酸鹽原料轉變^[14]。由圖中得知，當添加氫氧化鹼時，其 pH 值會上升，致使鋁矽酸鹽之原料於高鹼性環境下，其顆粒表面會開始溶解，而產生鋁矽酸鹽物種，而這些物種主要以類似單體之型式存在於溶液中，使溶液成為過飽和溶液。而後此溶液中這些物質會轉換成為膠體，當物質膠體化後，系統依然會持續的重新排列與組織，而這些膠體會藉由縮合作用 (Condensation) 產生一大的鏈狀結構，導致膠體中之架狀結構增加，因此形成三維架狀構的無機聚合物。而整個反應過程中會逐步將溶解程序中所消耗的水份逐漸排出，因此水在整個反應過程中是扮演反應介質的角色，但部分的水會殘留於於膠體結構中。在整個反應機制中，結構的重組決定材料的微結構、孔徑分佈和物理特性等^[14-16]。

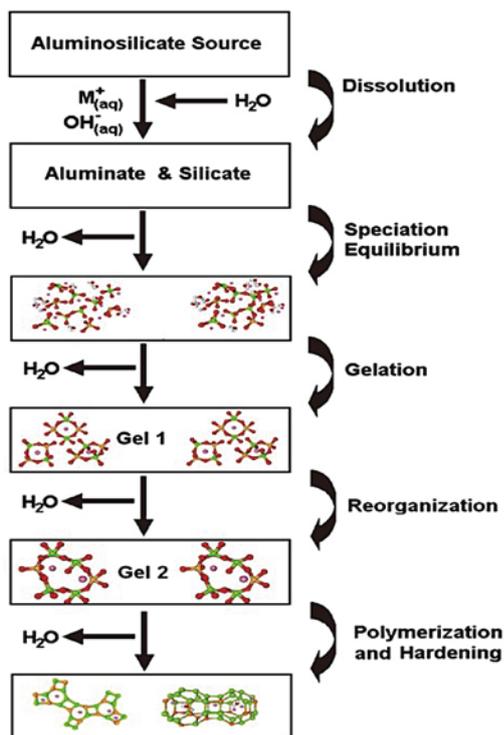


圖 3 無機聚合反應示意圖^[17]

防火隔熱建材隔熱原理

防火隔熱建材是指建材若遇到火源時不會燃燒，且有阻擋火勢蔓延、延遲火源熱能傳遞功效之建材。防火隔熱建材應具備在高溫下能負荷重量、遮擋火焰以及高熱之耐火性能，根據 CNS 國家標準分級，可分為耐燃一級（不燃材料）、耐燃二級（耐火板）與耐燃三級（耐燃材料）等材料。依材料燃燒性能的定義：耐燃一級在火災發生時，不會產生濃煙與氣體，且在高溫火害下不會發生變形、龜裂與熔化等現象，其單位面積發煙係數低於 30 材料稱之；耐燃二級是只在火災初期材料會發生極少燃燒現象，且發煙係數單位面積低於 60 之材料；耐燃三級是只在火災初級發生微燃燒現象，但其燃燒速度緩慢，其發煙係數單位面積低於 120 之材料。根據邱俊萍（2002）實驗結果顯示，無機聚合物於火害過程中皆無發煙之情形，故屬於不發煙材料^[18]。目前市售的常見防火建材，耐燃一級的有纖維石膏板、纖維矽酸鈣板、玻璃纖維強化水泥板等；屬耐燃二級的防火建材有石膏板類、水泥纖維板等；耐燃三級的建材有耐燃合板、木質水泥板等建材。而建築物中使用防火建材的目的主要是增加火災發生時逃生的機會。

防火隔熱建材

防火隔熱建材通常具有孔隙率高、體密度低與熱傳導率低等特性。一般防火隔熱材料為多孔結構且為不均勻體。基本上皆是於材料內部留置孔洞，以降低熱傳遞。隔熱材料一般應具備下列基本條件：(1) 低熱傳導率、(2) 較低之熱膨脹係數、(3) 具防水性或低吸濕性、(4) 大的熱容量材料（熱容量大的材料，溫度上升緩慢，其下降亦依時間而遲延，亦即溫度改變之幅度較小）、(5) 氣泡以密閉性最佳、(6) 質輕、(7) 易施工與 (8) 物美價廉等特性。

隔熱材料應用甚廣目前市售的常見防火建材有纖維石膏板、纖維矽酸鈣板、玻璃纖維強化水泥板、石膏板類、水泥纖維板、耐燃合板、木質水泥板等建材，其市售各防火建材性質比較表如表 2 所示。而一般絕熱材料之熱傳導係數約為 0.034 ~ 0.173 W/m · K。

表 2 市售各種防火板性質^[19]

	矽酸鈣板	石膏板	水泥板	合板
耐燃性	不燃	不燃	不燃	可燃
比重 (g/cm ₃)	0.5 ~ 0.7	1.5 ~ 2.5	1.5 ~ 2.0	0.5 ~ 0.8
抗彎強度 (kgf/cm ₂)	50 ~ 70	50	100	20
吸水率 (48 小時)	0.15	0.3	0.2	> 30%
隔音 (dB)	35	65	65	10
礦物分解最高溫度 (°C)	1120	1040	-	150
石綿含量 (%)	0 ~ 3	0 ~ 3	3 ~ 5	0

無機聚合物應用於防火材料

一般營建材料皆利用卜特蘭水泥製成，但因卜特蘭水泥於溫度為 300°C ~ 400°C 時，結構會開始瓦解，故火災發生後，利用卜特蘭水泥建造之建築物皆須拆除重建；而無機聚合物因所含有的孔隙為奈米孔洞，且其構造為構造鋁矽酸鹽三維網狀結構 (Tacto-Alumino-Silicate 3D Network)，可讓物理鍵結水與化學鍵結水以非破壞方式進出孔洞，使無機聚合物整體結構保持完整，並於高溫時仍保持一定強度，與卜特蘭水泥特徵明顯不同 (如圖 4)。

目前國內研發成果

邱俊萍^[18]利用爐石添加變高嶺土再利用鹼性溶液 (KOH、矽酸鈉) 合成無機聚合物，其實驗結果顯示抗壓強度約為 80 MPa、抗彎強度約為 15 MPa，且防火絕熱試驗顯示，於 1,100°C 火焰噴燒 30 分鐘後，薄板後方溫度最高僅為 350°C，代表以爐石製成之無機聚合物不僅擁有極佳之機械性質且具有隔熱效果，可應用結構與防火材料上。

林孟暉^[21]利用燃煤底灰添加變高嶺土與鹼性溶液 (NaOH、矽酸鈉) 製成無機聚合物。利用燃煤底灰製成之無機聚合物，於火害試驗中顯示以鹼性溶液 SiO₂ / Na₂O = 1.0 所製成之無機聚合物，在火害溫度 300°C、500°C 及 700°C 中其抗壓強度皆維持在室溫下抗壓強度之 70% 以上；而當火害溫度為 1,100°C 時，為室溫下之二分之一，表示利用燃煤底灰之無機聚合物具有抵抗火害之能力。

吳冠龍^[22]利用變高嶺土、標準砂、玻璃粉與玻璃纖維為原料，再利用鹼性溶液 (NaOH、矽酸鈉) 溶液催化，以製成無機聚合樹脂 (Geopolymeric Resin) 修補混凝土裂縫。當無機聚合樹脂中添加玻璃粉與玻璃纖維時，修補劈裂強度可達 0.73 MPa，且當養護天數拉長時，強度也有上升的趨勢，表示無機聚合數只可做為水泥砂漿體之黏結材。

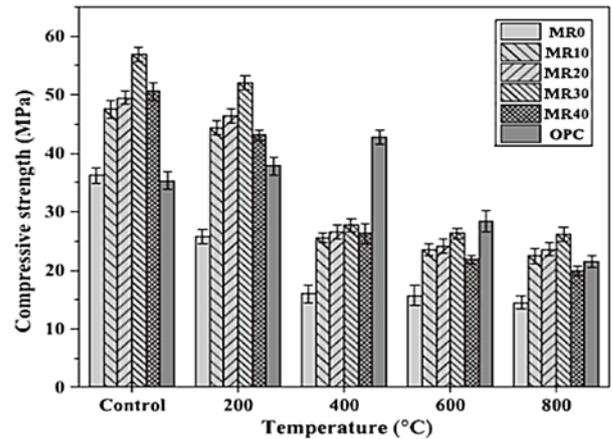


圖 4 無機聚合物火害後強度變化^[20]

枋吟霞^[23]利用水淬熔渣與鹼性溶液 (鋁酸鈉、矽酸鈉與氫氧化鈉溶液) 製成無機聚合物，於製備無機聚合物過程中額外添加發泡劑 (KMnO₄ 與 H₂O₂) 以提升隔熱效果。研究結果發現當添加發泡劑量愈多時，其孔洞量變大、變多，致使無機聚合物之熱傳導係數愈低；當添加是為 1.6 wt.% 時，其熱傳導係數約為 0.23 W/m·K。

陳志賢^[24]分別利用含矽質廢棄物 (水庫淤泥、廢容器玻璃、TFT-LCD 玻璃) 以鹼激發的方式製備無機聚合物。若以 30% 爐石與 70% 水庫淤泥製成無機聚合物，在養護齡期 91 天時抗壓強度可達 132 MPa；另外，以鈉石灰玻璃為原料時，利用鹼當量為 3% 時所合成之無機聚合物，經長時間養護後其抗壓強度可達 115 MPa；而製作 TFT-LCD 無機聚合物時，以鹼當量為 15% 下催化，於 70°C 養護 24 小時後，抗壓強度即可達 64 MPa。

目前國外研發成果

Liang 等人^[20]利用稻殼灰取代變高嶺土製備無機聚合物探討其熱穩定性的影響，添加稻殼灰 30% 之無機聚合物相對強度，顯示出最高的相對強度，在 200°C、400°C、600°C 和 800°C 下，無機聚合物的相對強度

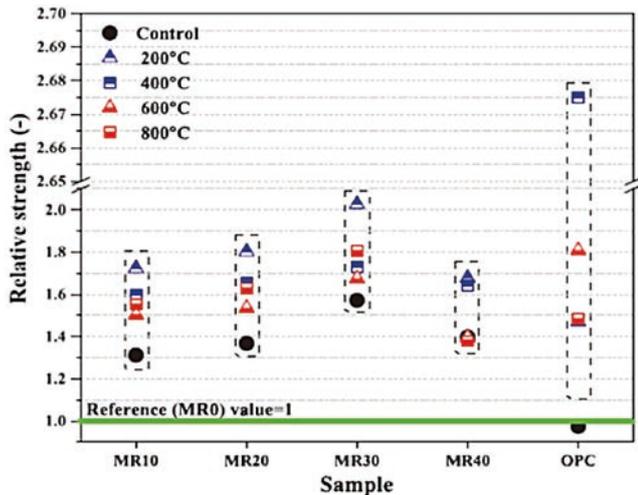


圖 5 無機聚合物火害後強度變化^[20]

分別為 2.03、1.73、1.68 和 1.81，比 OPC 相對增加 103%，73%，68% 和 81%，進一步顯示，稻殼灰在無機聚合物的熱穩定性中扮演重要作用（如圖 5）^[20]。

結語

本文根據無機聚合物其基本理論與技術發展，針對其歷史背景、形成的條件、反應過程及防火材料相關應用結果。無機聚合物這類膠凝材料具有卜特蘭水泥所不具備的優良性能，比如：早強、體積穩定性佳、耐化學腐蝕、界面結合能力強、抗滲性好、耐高溫性好、耐水熱作用及耐久性佳等各項優點，是一種環保型綠色材料。目前國內防火原料與防火建材多為進口之產品。而無機聚合材料的研究在國內尚屬起步階段，基礎研究較少。未來應針對國內材料及設備，對無機聚合物的配比、反應過程及相關應用開發等方面進行有系統的研究。這對於以無機聚合物提升國內防火材料之競爭性是未來可行發展的應用技術，技術最佳化應整合無機聚合物系統的反應機制，經濟效益應著重於工業廢棄物再利用，以促進技術產業化與落實循環經濟之發展方向。

參考文獻

- Davidovits, J. (1991), Geopolymers-inorganic polymerie new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633-1656.
- Khale, D. and Chaudhary, R. (2007), Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials Science*, 42, 729-746.
- Zheng, G.J., Cui, X.M., Zhang, W.P., and Zhang, F.T. (2009), Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization. *Journal of Materials Science*, 44, 3991-33996.
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., and Lorenzen, L. (1999), The potential use of geopolymer materials to immobilize toxic metals: part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10, 659-669.
- 孫道勝等人 (2005)，無機聚合物的研究與應用發展前景，材料導報，第 7 卷，第 61-65 頁。
- Provis, J.L., Duxson, P., Harrex, R.M., Yong, C.Z., and Van Deventer J.S.J. (2008), Valorisation of fly ashes by geopolymerisation. *Global Nest Journal*, 11, 147-154.
- Bakharev, T., Sanjayan, J.G., and Cheng, Y.B. (1999), Alkali activation of Australian slag cements. *Cement and Concrete Research*, 29, 113-120.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. and Jalali, S. (2008), Alkali-activated binders: a review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, 22, 1305-1314.
- Davidovits, J. (1979), Synthesis of New High-Temperature Geopolymers for Reinforced Plastics/Composites. SPE PACTFC 79, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA, 151-154.
- Singh, N.B., Saxena, S.K., Kumar, M., and Rai, S. (2019), Geopolymer cement: Synthesis, Characterization, Properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 15, 364-370.
- Carreño-Gallardo, C., Tejada-Ochoa, A., Perez-Ordóñez, O.I., Ledezma-Sillas, J.E., Lardizabal-Gutierrez, D., Prieto-Gomez, C., Valenzuela-Grado, J. A., Robles Hernandez, F.C., and Herrera-Ramirez, J.M. (2018), In the CO₂ emission remediation by means of alternative geopolymers as substitutes for cements. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4878-4884.
- Yip, C.K., Lukey, G.C., and Van Deventer, J.S.J. (2005), The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 35, 1688-1697.
- Li, C., Sun, H., and Li, L. (2010), A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40, 1341-1349.
- Park, S. and Pour-Ghaz, M. (2018), What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin. *Construction and Building Materials*, 182, 360-370.
- Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., and Van Deventer, J.S.J. (2005), Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44, 832-839.
- Duxson, P., Lukey, G.C., and Van Deventer, J.S.J. (2006), Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 7781-7788.
- Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., and Van Deventer, J.S.J. (2007), The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292, 8-20.
- 邱俊萍 (2002)，利用高爐渣製成無機聚合材料之研究，國立臺北科技大學材料及資源工程系碩士論文
- 蔡文傑 (1996)，防火建材之現況與未來發展方向，工業簡訊
- Liang, G.W., Zhu, H.J., Zhang, Z.H., and Wu, Q.S. (2019), Effect of rice husk ash addition on the compressive strength and thermal stability of metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 222, 872-881.
- 林孟曄 (2006)，利用燃煤底灰製成無機聚合材料之研究，國立臺北科技大學材料及資源工程系碩士論文。
- 吳冠龍 (2008)，以變高嶺土製成無機聚合樹脂應用於混凝土裂縫修補之研究，國立臺北科技大學材料及資源工程系碩士論文。
- 枋吟霞 (2008)，利用焚化灰渣之水淬渣製成無機聚合材料之研究，國立臺北科技大學材料及資源工程系碩士論文。
- 陳志賢 (2009)，含矽質廢棄物之無機聚合物，國立成功大學土木工程學系博士論文。