

第二章 文獻回顧

2.1 水泥

2.1.1 卜特蘭水泥之組成

卜特蘭水泥之主要成份為矽酸三鈣(tricalcium silicate, C_3S)、矽酸二鈣(dicalcium silicate, C_2S)、鋁酸三鈣(tricalcium aluminate, C_3A)、鋁鐵酸四鈣(calcium aluminoferrite, C_4AF)；另外次要組成為 CaO 、 $CaSO_4 \cdot xH_2O$ 、 Na 、 KSO_4 等^[Jolicoeur and Simard, 1998]，其中石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ；簡寫 $C\bar{S}H_2$) 比例約 4~5%，添加目的在控制鋁酸三鈣反應速度，調節水泥凝結硬化的時間。表 2-1-1 是卜特蘭 I 型水泥之主要成份^[黃兆龍, 1997]。依中國國家標準 CNS61 之規範， C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 含量之不同，卜特蘭水泥可區分為五種類別(表 2-1-2)^[黃兆龍, 1997]。

表 2-1-1 卜特蘭 I 型水泥之主要成份^[黃兆龍, 1997]

成 份	化 學 式	簡 寫*	結晶型態	成份比例(%)
矽酸三鈣	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	單斜體	35~65 (55)
矽酸二鈣	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	單斜體	10~14 (19)
鋁酸三鈣	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	立方體、 長方體	0~15 (10)
鋁鐵酸四鈣	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	長方體	5~15 (7)

*簡寫：C=CaO、S=SiO₂、A=Al₂O₃、F=Fe₂O₃

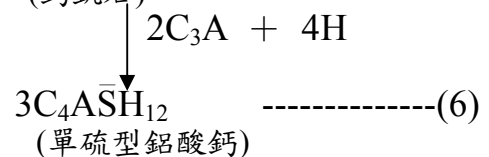
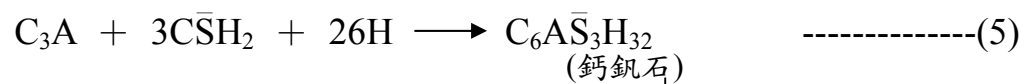
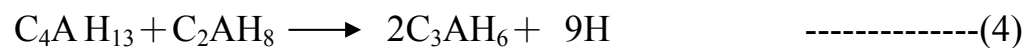
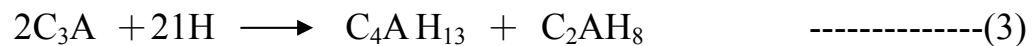
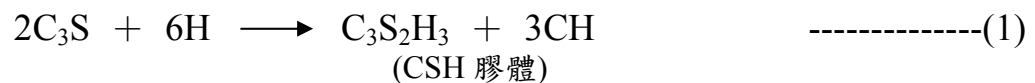
表 2-1-2 典型卜特蘭水泥的成分與性質 [黃兆龍, 1997]

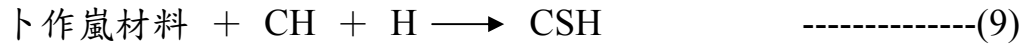
化學成分	普通	中度抗硫 及水化熱	早強	低熱	抗硫
C ₃ S (%)	55	51	56	28	38
C ₂ S (%)	19	24	19	47	43
C ₃ A (%)	10	6	10	4	4
C ₄ AF (%)	7	11	7	12	9
CSH ₂ (%)	5	5	5	4	4
細度(m ² /kg)	370	370	540	380	380
抗壓強度 (1day kg/cm ²)	70	60	140	30	60
水化熱 (7days J/G)	370	250	500	210	250

2.1.2 卜特蘭水泥之水化反應

A. 水泥水化方程式 [Chandra and Flodin, 1987 ; Jolicoeur and Simard, 1998]

水泥水化後才具有膠結能力，其主要反應方程式如下：





水泥中 C_3S (alite)之水化速度中等， C_2S (belite)之水化速度慢，兩者水化後均生成氫氧化鈣(CH)及非晶形 C-S-H 膠體($C_3S_2H_3$)。其中 CH 的形成是由於水化放出飽和的 Ca^{2+} 離子與 OH^- 離子結合產生，因此水化初期，水泥釋出的 Ca^{2+} 吸附於水泥表面，使水泥表面帶正電荷。CH 可溶於水中，而 C-S-H 膠體 $C_3S_2H_3$ 則形成薄膜沉積於水泥顆粒表面。 C_3S 所生成之 CH 較 C_2S 多出 2 莫耳(式(1)與(2))，而 CH 是一種水溶性化合物，亦為水泥漿體高鹼度的來源，其生成量越多越不利於漿體硬固後之長期耐久性，故目前朝向富-貝萊土水泥的生產。 $Ca(OH)_2$ 可與卜作嵐(pozzolana)材料(如飛灰、矽灰等)進行卜作嵐反應(式(9))，產生額外的 CSH 膠體，而 CSH 膠體是水泥漿體硬固後強度的主要來源，可使硬固漿體孔隙減少，結構更緻密，故於水泥漿體中添加卜作嵐材料，可提高其最終抗壓強度。

水泥中 C_3A 之水化速度極快，在高鹼度環境下， C_4AH_{13} 可以穩定存在，而且數量迅速增加，因而造成閃凝(flash setting)現象 [Hanehara and Yamada, 1999 ; Uchikawa *et al.*, 1984]，故通常在製造水泥時會加入 4~5%

的石膏($\overline{\text{CSH}}_2$)，以調節凝結時間。當石膏存在時， C_3A 會先與石膏之硫酸根離子(SO_4^{2-})反應產生鈣鉞石(ettringite；AFt)，其在足夠的硫酸鹽存在下為穩定的水化產物，若硫酸鹽耗盡，則轉變為不穩定狀態的單硫型鋁酸鈣(mono-sulfoaluminate；AFm)； C_4AF 之反應與 C_3A 相似，但水化速度較慢；水化速度依次為 $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} \doteq \text{C}_4\text{AF}$ ，因此 C_3A 及其水化產物，在早期水化過程中扮演重要角色，而凝結及早期強度發展主要受 C_3S 控制，其各別之水化產物將決定水泥漿體的材料性質，表 2-1-3 為水泥中各成分對水泥水化性質的影響 [Jolicoeur and Simard, 1998]。

表 2-1-3 卜特蘭水泥之主要成份水化反應數據 [Jolicoeur and Simard, 1998]

成份	水 化 反 應				對 水 泥 漿 體	
	產 物	需水量 (g/g _{solid})	水化熱 (J/g _{dry})	動力學	正效能	負效能
C_3S	CSH、CH	0.24	-517	中度	早、晚期強度均強	水化熱高
C_2S	CSH、CH	0.21	-262	慢	水化熱低、晚期強度強	---
C_3A	AFm	0.80	-1144	快速	水化速度快	閃凝、降低工作性
	AFt	2.13	-1672			
C_4AF	$\text{C}_6\text{AFH}_{12}$	0.37	-418	中度	水化熱低、抗硫性佳	早、晚期強度均弱
$\overline{\text{CSH}}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.26	-200	---	延緩凝結時間	局部膨脹

B. 水泥水化模式

水泥水化模式有兩種：Gel model 及 Crystal model^[Yousuf et al., 1995]。Gel model—當水泥與水接觸，CaO 因水解作用從矽酸鈣中溶出，釋出之 Ca^{2+} 再與矽酸殘留物形成膠體膜，此膠體膜包覆水泥顆粒並可供水於其中擴散； Ca^{2+} 與 SiO_4^{4-} 的遷移因不同的滲透位能而有所差異， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在膠體膜的流動面堆積，同時間過量的 SiO_4^{4-} 堆積於水泥顆粒表面，造成膠體膜的滲透壓不同而破裂，再重新形成(圖 2-1-1)。Crystal model—當水泥與水接觸， Ca^{2+} 與 SiO_4^{4-} 由 C_3S 及 C_2S 中釋出， SiO_4^{4-} 於水泥表面聚集成薄膜(silicate-rich layer)，阻礙了水和水泥間的作用，因此降低水泥再釋出 Ca^{2+} 與 SiO_4^{4-} 的能力；初始水化物為水泥化合物之成核反應，並生成六角結晶型的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，填滿於水泥顆粒表面與水泥顆粒之間的空隙，接著 C-S-H 膠體於 silicate-rich layer 上形成針狀堆積，最後被針狀產物包覆的顆粒彼此結合形成 tobermorite(圖 2-1-2)。C-S-H 膠體的結晶型態如圖 2-2-3^[Terrisse et al., 2001] 所示；且其結晶型態與 CaO 及 SiO_2 的比例有相當的關聯性(圖 2-1-4^[Terrisse et al., 2001])。

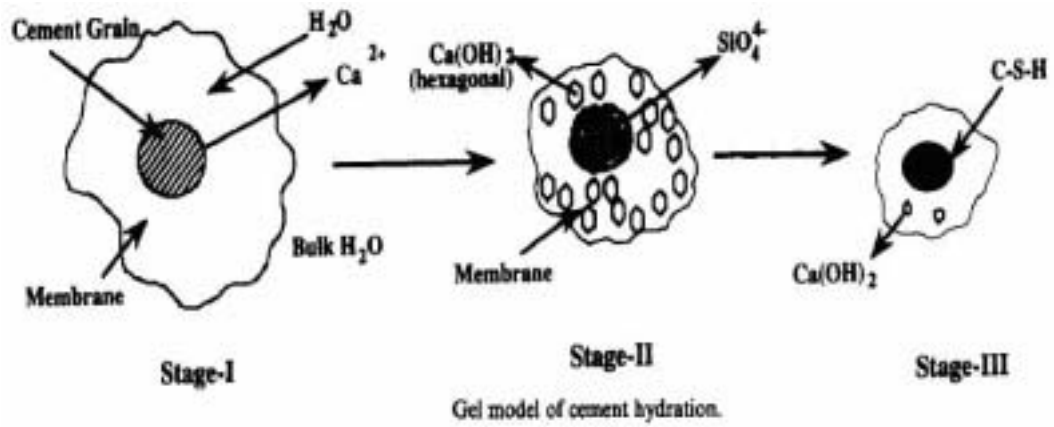


圖 2-1-1 水化模式- Gel model [Yousuf et al., 1995]

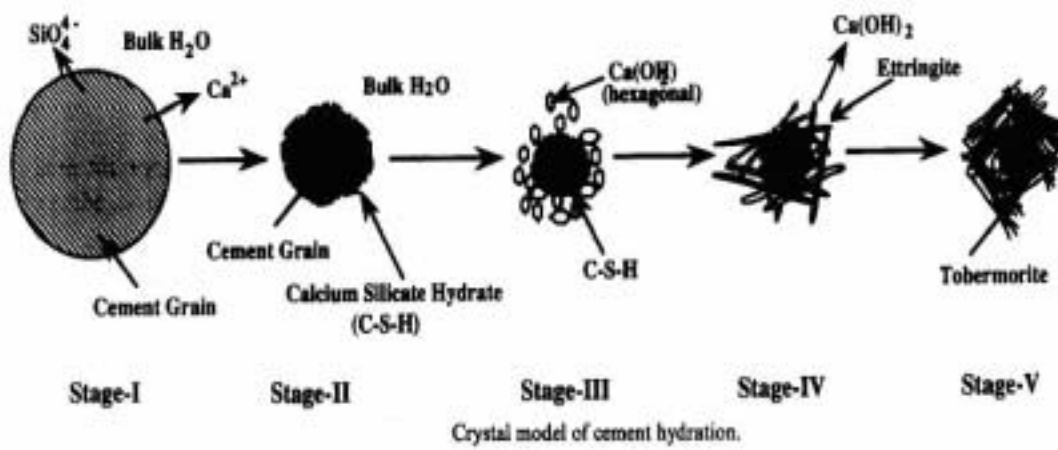


圖 2-1-2 水化模式- Crystal model [Yousuf et al., 1995]

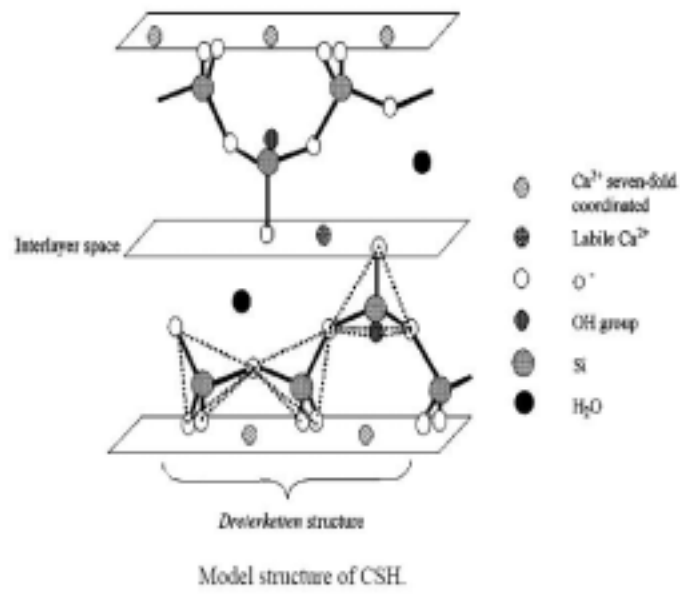
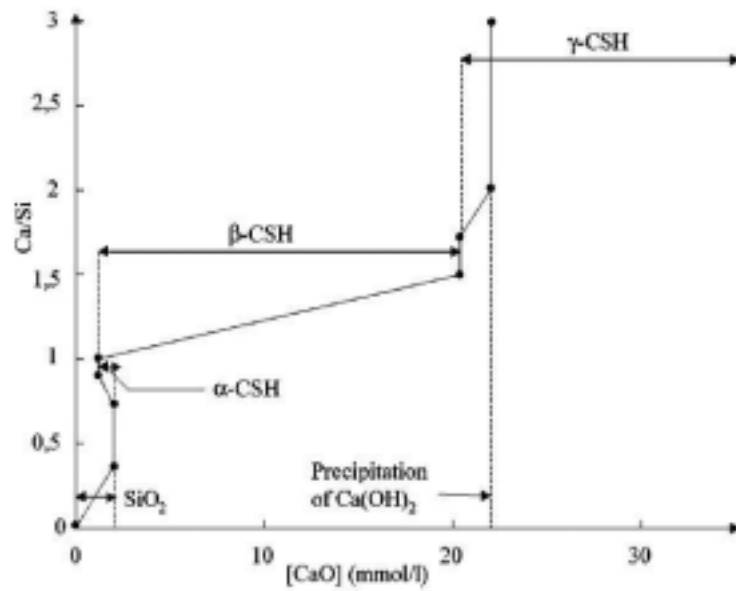


圖 2-1-3 C-S-H 之結構 [Terrisse *et al.*, 2001]



Evolution of the Ca/Si molar ratio of CSH as a function of the calcium hydroxide concentration in solution, revealing various phases of CSH.

圖 2-1-4 Ca/Si 比例與 C-S-H 相結構變化之關係 [Terrisse *et al.*, 2001]

2.1.3 混凝土

混凝土為一種由水泥、水、骨材及摻料等四種不同性質之材料組合而成的複合材料^[黃兆龍, 1999]，如圖 2-1-5 所示。

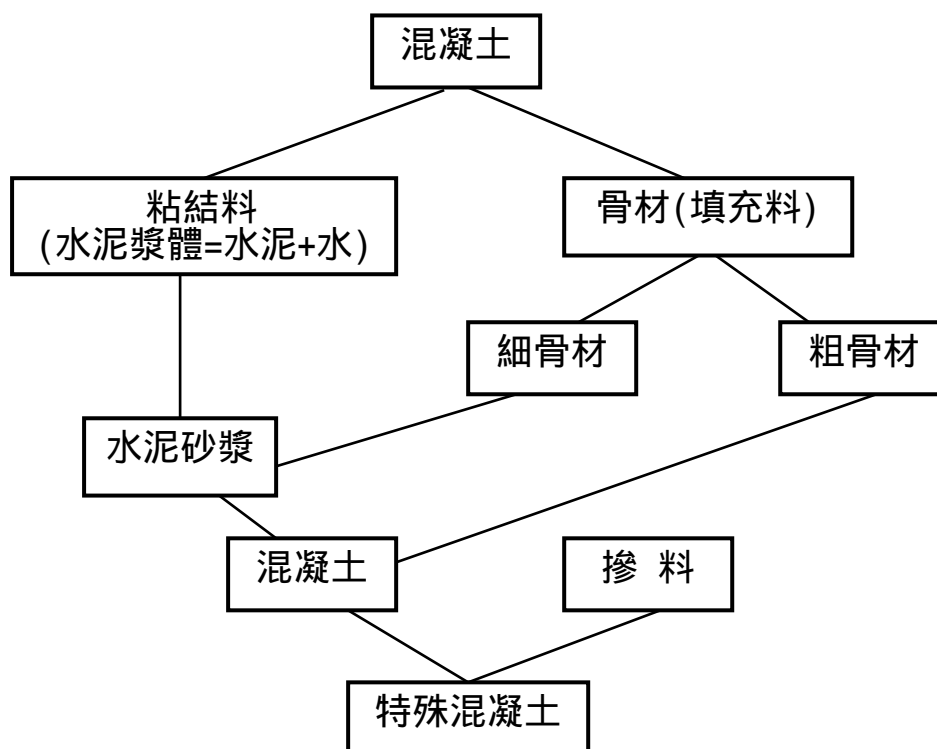


圖 2-1-5 混凝土之定義及組成^[黃兆龍, 1990]

傳統混凝土主要以調整水灰比來控制混凝土材料的強度，強塑劑的出現進入了高性能混凝土(High Performance Concrete, HPC)時代，台灣地區 HPC 之特色如下^[蘇南, 1998]：

- (1) 28 天圓柱試體抗壓強度為 $280 \sim 350 \text{ kgf/cm}^2$ 。
- (2) 添加強塑劑使初始混凝土坍度為 $22 \pm 2 \text{ cm}$ ，坍流度為 $50 \pm 10 \text{ cm}$ ，且免振搗、自密實混凝土，但不得有析離現象。

- (3) 水灰比需大於 0.42，水膠比不拘。
- (4) 混凝土中水泥比例不得超過 300kg/cm²。
- (5) 提高耐久性，需添加飛灰及爐石。
- (6) 降低水泥量，以減少製造水泥而排放二氧化碳，污染環境。
- (7) 早期強度不得過低，故飛灰及爐石取代水泥量不得超過 30%。

傳統混凝土與高性能混凝土所選用的材料相同，但 HPC 更強調材料特性，兩者的差異如表 2-1-4 所示^[陳慶宏, 2000]。

表 2-1-4 傳統混凝土與高性能混凝土的差異^[陳慶宏, 2000]

性質	傳統混凝土	高性能混凝土
應用地點	一般建築物	高層建築、跨長距樑、剪力牆
水泥	細度 2800cm ² /g，28 天強度達 27.6Mpa	C ₃ S 含量較多，細度 3500-4000cm ² /g，28 天強度達 29Mpa
骨材	洗淨即可，砂 FM 在 2.3-3.0 即可，粗骨材最大粒徑 1.0 或 1.5 英吋	骨材表面需徹底洗淨，不可有粒土雜質，砂採粗砂(FM3.0)，骨材粒徑 3/8-3/4 英吋最佳
化學摻料	無限制	使用減水劑、減水緩凝劑或強塑劑
卜作嵐材料	不限定使用(除 ACI318 耐久性考慮)	飛灰、矽灰、爐石、稻殼灰取代水泥量約 5-20%
配比	水灰比 0.4-0.7，水泥用量 320kg/m ³ 以上，視坍度、強度、耐久性而定	坍度 23.5cm 以上，水灰比在 0.3-0.4，水泥用量在 390-520 kg/m ³
流動性及養護	稠度良好需振動，過量振動會析離，一般情況養護	稠度極佳，不需搗實、振動，養護作業特別重要
品質管制	一般品質管制	從材料儲存至施工階段需嚴密控制，需有範圍較廣的管制

2.2 強塑劑(Superplasticizer)

2.2.1 添加強塑劑之目的

強塑劑為一種高分子量的陰離子介面活性劑，又稱為高效能減水劑(high range water reducer)，藉其吸附於水泥表面，進行各種作用機制，促使水泥顆粒彼此分散，添加於混凝土有以下三個目的，對於工程品質的影響如圖 2-2-1 所示^[Colleparidi, 1998]。

(1) 相同水灰比下，增加工作度：

強塑劑能促進水泥或骨材間的分散，進而增加工作度，且不會影響混凝土強度、耐久性及其他硬固性質。

(2) 相同工作度下，降低水灰比：

由於強塑劑之分散作用，混凝土在較少需水量下即能達到相同工作度，且由於使用較少水量，所以混凝土具有較高強度及水密性。

(3) 同時減少水及水泥用量

強塑劑的添加可使得混凝土在相同工作度、強度及耐久性下，同時降低水及水泥用量，因此可減少混凝土因水化熱產生的乾縮、潛變及熱應變等。

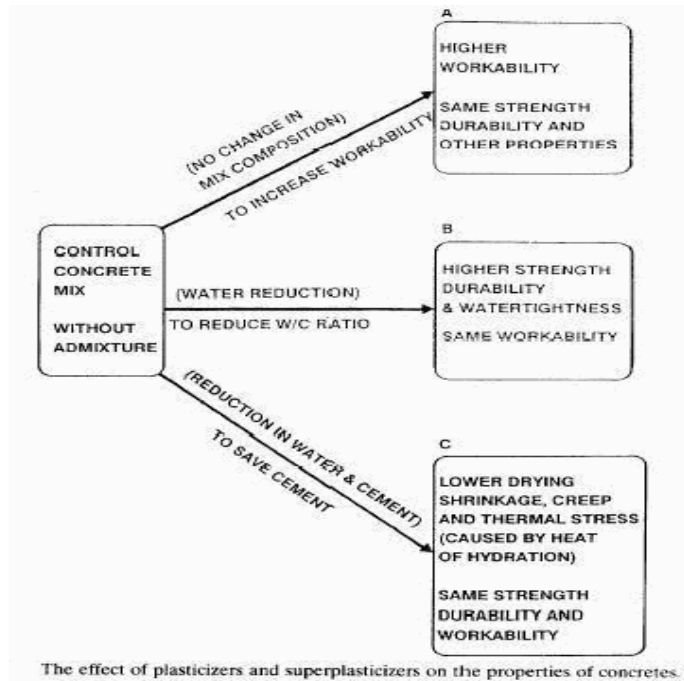


圖 2-2-1 添加強塑劑於混凝土的影響 [Colleparidi, 1998]

2.2.2 強塑劑之種類

一般商用強塑劑依其化學成份與結構，可分為下列五種，其分子結構如圖 2-2-2 所示 [Colleparidi, 1998 ; Ohama, 1998 ; 黃宏隆, 2003] :

(1) 改良型磺化木質素及其鹽類(modified lignosulphonates ; MLS) :

MLS 分子結構複雜，相對分子量分佈較寬，製造上會再經由化學、物理方法，改變其分子基團、分子量，以提高分散效果，外觀成棕褐色。

(2) 磺化萘甲醛縮合物 (sulphonated naphthalene formaldehyde

condensate ; SNF) : 聚合單體數為 5~10，分子量約 2000，分散效果佳，但坍度維持效果差，外觀呈暗棕色。

- (3) 磺化美耐皿甲醛縮合物(sulphonated melamine formaldehyde condensate ; SMF)：聚合單體數為 50~60，分子量約 20000，早期強度好，但於高溫環境下易變質，外觀呈乳白色。
- (4) 壓克力酸鹽或共聚物(salt or copolymer of carboxylic acrylic acid with acrylic ester ; CAE)：為新型強塑劑，因具側鏈分子，於吸附後除了靜電斥力外尚可提供立體阻障力，作用機理與 SNF 與 SMF 不同，坍度維持效果佳，不易因溫差而影響混凝土強度，惟緩凝現象明顯。
- (5) 其它型如磺化胺基樹脂、酚醛樹脂或共聚物(sulphonated phenol formaldehyde ; SPF)

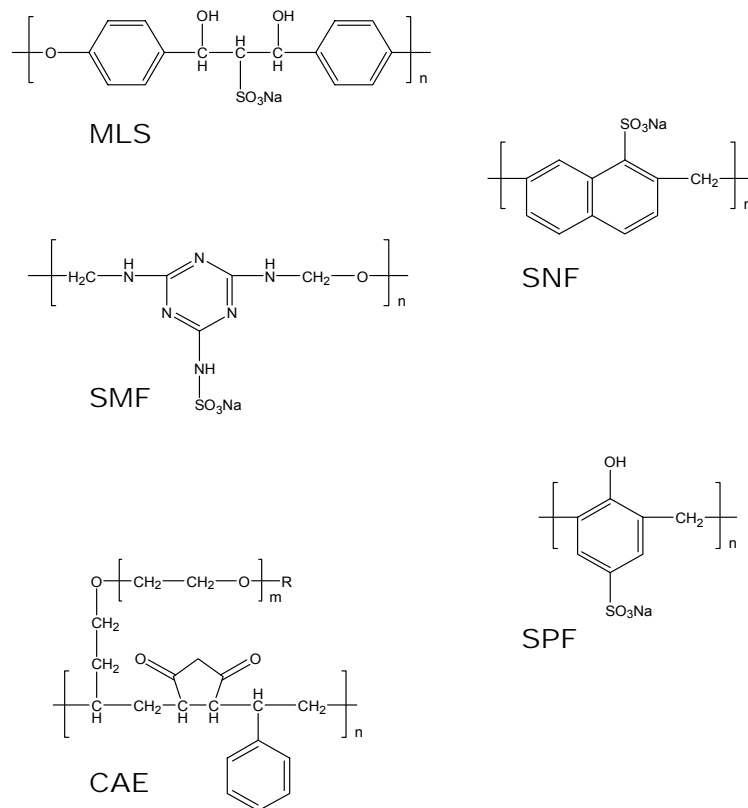


圖 2-2-2 強塑劑之分子結構 [Colleparidi, 1998 ; Ohama, 1998 ; 黃宏隆, 2003]

2.2.3 強塑劑之各種基團對水泥水化反應之影響^[郭義浩, 2001]

(1) -OH group

一般-OH group 對水泥水化反應有緩凝作用，原因有二：-OH group 被水泥粒子表面之 Ca^{2+} 吸附形成吸附膜，阻礙水化進行；與水泥粒子表面的 O^{2-} 形成氫鍵(-O \cdots H-O-)。

(2) -COOM group

烷基鏈結較短(低級親油基)之羧酸鹽溶解度較高，較無緩凝、降低水泥水化熱之現象；烷基鏈結較長(高級親油基)之羧酸鹽，則朝反效果進行。

(3) -SO₃M group

為典型陰離子介面活性劑親水基團，脂肪族磺酸鹽可用作混凝土輸氣劑；短鏈之芳香族不會延緩水泥水化，放熱量未有明顯變化。

2.2.4 強塑劑之分散機制

強塑劑於水泥漿體中可藉其結構上之極性官能基(-SO₃H、-COOH、-OH)或離子官能基(-SO₃⁻、-COO⁻)吸附於漿體顆粒表面^[郭文田, 2000]，經靜電排斥(electrostatic repulsion)、立體障礙(steric hindrance)輸氣作用(air entrainment)與水披覆層環繞(water sheath surrounding)機制而達到對漿體顆粒的分散效果；漿體粒子間的總位能(V_{tot})由式(10)表示^[Lewis et al., 2000]：

$$V_{\text{tol}} = V_{\text{vdw}} + V_{\text{elect}} + V_{\text{steric}} + V_{\text{dep}} \quad \text{-----}(10)$$

V_{vdw} : 凡得瓦力 (van der Waal's potential energy) } **DLVO theory**
 V_{elect} : 靜電排斥力 (electrostatic energy) }

V_{steric} : 立體障礙力 (steric hindrance)

V_{dep} : 漿體中未吸附之強塑劑所產生的位能，可能會提升或降低

漿體的穩定性

A. DLVO 理論 (Derjaguin、Landau、Verway、Overbeek)^[Israelachvili, 1991 ; Morrison and Ross, 2002 ; Uchikawa *et al.*, 1997]

DLVO 理論乃假設分散之固體顆粒處於相互間靜電吸引力與靜電排斥力平衡的狀態，其吸引力主要由顆粒間凡得瓦力(van der Waals force)所造成，當兩顆粒相互接近時，吸引力增加而總位能降低，計算式為式(11)；排斥力主要由顆粒表面之電雙層(electric double layer)帶有同性電荷所造成，當兩顆粒相互接近時，排斥力增加而總位能升高，計算式為式(12)。圖 2-2-3 是 DLVO 理論之顆粒間距離與位能的關係。 V_T 曲線存在一最大位能障礙(maximum potential barrier； $V_{T\text{max}}$)，當顆粒相互接近時，有些能越過 $V_{T\text{max}}$ 而達到總位能最低($V_{T\text{min}}$)且安定的凝聚(coagulation)狀態^[Yang *et al.*, 1997]；強塑劑之作用即在提高漿體顆粒間之排斥力，增加 $V_{T\text{max}}$ 而以防止其凝聚。

$$V_{vdw} = -\frac{A_H}{12} \left[\frac{4a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{4a^2}{r^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{-----(11)}$$

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a \zeta^2 \ln(1 + \exp[-\kappa(r - 2a)]) \quad \text{-----(12)}$$

A_H : Hamaker 常數，依不同物質而不同，水泥漿體的文獻值為
 $1.68 \times 10^{-21} \text{J} \sim 1.70 \times 10^{-21} \text{J}$

r : 兩粒子間中心點的距離

a : 粒子半徑

$(r-2a)$: 兩分散粒子表面間的距離

ϵ_r : 溶媒的介電常數

ϵ_0 : 真空電容率

ζ : 表面電位

k : 電雙層厚度

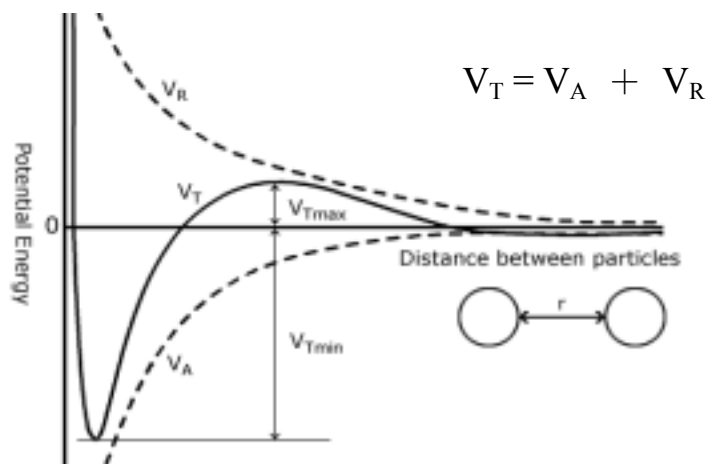


圖 2-2-3 DLVO 理論之顆粒間距離與位能的關係 [Israelachvili, 1991 ;

Morrison and Ross, 2002 ; Uchikawa *et al.*, 1997]

B. 電雙層理論(Interfacial Electric double layer)

多數膠體懸浮液，其粒子表面帶有電荷，故會吸附一層與之電荷相反之聚合物，而形成 Stern-Layer(SL)或稱 Inner-Layer(IL)，為不可移動層，在其外又會吸附一層鬆散且與 Stern-Layer 相反電荷(counter ion)之物質而形成 Diffuse-Layer(DL)，SL 與 DL 即稱為電雙層(圖 2-2-4^[Yang et al., 1997])，計算式為式(13)。

SL 與 DL 間的界面稱為 Shear-Plane，其表面電位即為 Zeta-Potential(ζ)^[Morrison and Ross, 2002 ; Yang et al., 1997]，但實際上因 DL 的阻礙，並無法直接測量真正的 ζ 值，而只能測得 DL 與溶液之界面 Slipping-Surface 的表面電位來代替真正的 ζ 值。由 DLVO 理論可知，若 ζ 值越高，則顆粒間的靜電排斥力越強，強塑劑可藉由吸附於水泥漿體顆粒表面來改變其 ζ 值。

DL 是受 SL 之電荷吸引而形成的吸附層，具有與 SL 相反的電性，其電荷密度由 Shear-Plane 至 Slipping-Surface 逐漸降低，因結構鬆散，故其厚度易受溶液內離子強度(ion strength)之影響；離子強度對電雙層厚度與表面電位之影響，如式(14 ~ 18)所示^[Yang et al., 1997]，顯示增加溶液之離子強度會壓縮 DL 的厚度，造成電雙層厚度與 ζ 值降低^[Hackley, 1997]。

$$\psi = \psi_d \exp[-\kappa(r - a)] \quad \text{-----(13)}$$

$$\kappa = e \sqrt{\frac{I_c N}{\epsilon_0 \epsilon_r k T}} \quad \text{-----(14)}$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad \text{-----(15)}$$

$$\kappa (nm^{-1}) = 3.288 \sqrt{I_c} \quad \text{-----(16)}$$

$$I_c = \frac{1}{2} (C_{Na^+} + C_{K^+} + 4C_{Ca^{2+}} + C_{OH^-} + 4C_{SO_4^{2-}}) \quad \text{-----(17)}$$

$$C_{Na^+} + C_{K^+} + 2C_{Ca^{2+}} = C_{OH^-} + 2C_{SO_4^{2-}} \quad \text{-----(18)}$$

ψ : 電位能

ψ_d : 表面電位, ζ

F : 法拉第常數

N : 亞佛加厥常數

k : 波茲曼常數

I_c : 離子強度

C_i : 離子濃度

Z_i : 離子價數

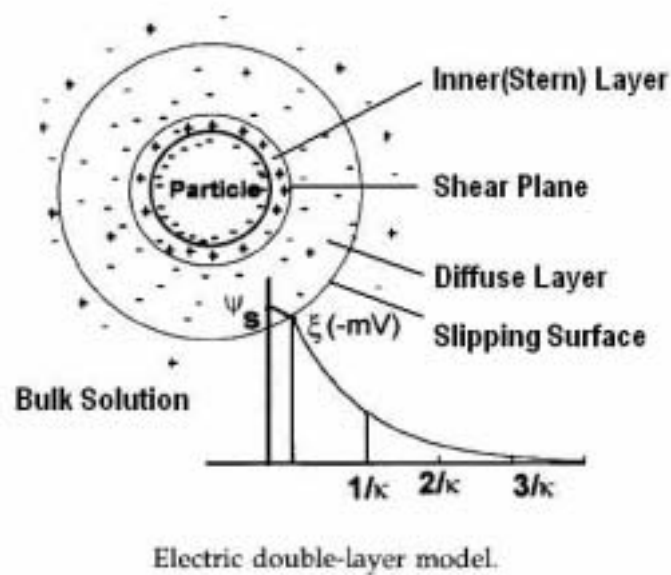


圖 2-2-4 電雙層示意圖 [Yang *et al.*, 1997]

C. 離子濃度對膠體分散力之影響 [Israelachvili, 1991 ; Neubauer *et al.*, 1998 ; Yang *et al.*, 1997]

圖 2-2-5 為離子濃度對膠體分散力之影響 [Yang *et al.*, 1997], Curve A—Stable Dispersion, 在低離子濃度及高表面電位時, 粒子間的排斥力皆大於吸引力, 呈穩定分散狀態, 且當 ψ_{\max} (primary maximum) 越大時分散越穩定。Curve B—Flocculated Suspension, 在適當的離子濃度時, ψ_{\max} 與 ψ_{\sec} (secondary minimum) 兩者皆不為零; ψ_{\sec} 發生在兩粒子間中心點的距離與粒子半徑的比值約為 2 時 ($r/a \doteq 2$), 亦即兩粒子位在平衡位置 (equilibrium position), 彼此恰好分散平衡 (equilibrium separation), 接著絮凝現象開始產生; 倘若 $-\psi_{\sec}/kT > 20$, 絮凝現象明顯; $-\psi_{\sec}/kT \ll 20$, 絮凝現象微弱; $-\psi_{\sec}/kT \doteq 1$, 絮凝為可逆。Curve C—Coagulated Suspension, 當離子濃度恰達臨界濃度 (critical concentration) 時, ψ_{\max} 消失, 粒子於 ψ_{\min} (primary minimum) 快速凝集且不可逆; 只要電解質濃度大過臨界濃度, 漿體呈凝集狀態, 與離子濃度無關。臨界濃度 n_c (單位 M) 公式如下:

$$n_c = 3.648 \times 10^{-35} \frac{\zeta^4}{z^2 A_H^2} \text{-----(19)}$$

z : 離子價數

A_H : Hamaker 常數, 單位 Joules

ζ : 表面電位, 單位 Volts

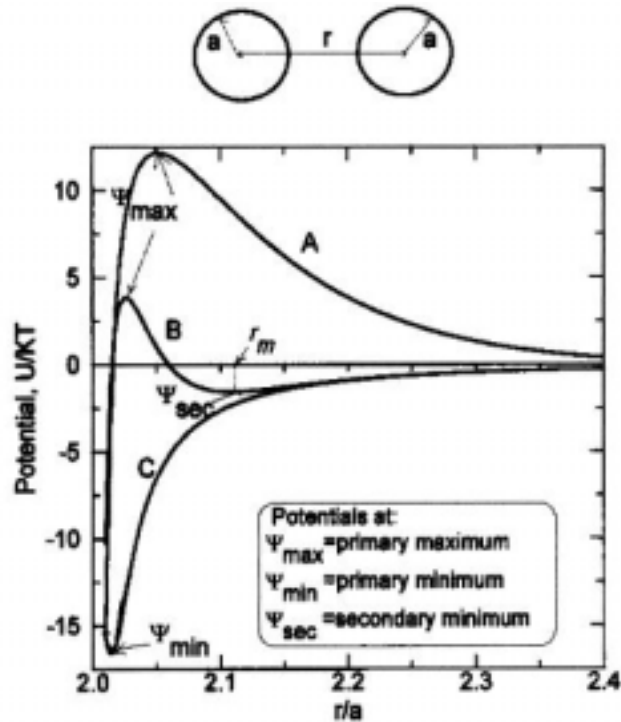


Illustration of interparticle potentials: (A) stable dispersion, (B) flocculated suspension, and (C) coagulated suspension.

圖 2-2-5 離子濃度對膠體分散力之影響 [Yang *et al.*, 1997]

Yamada 等人研究添加不同硫酸鹽離子濃度對羧酸系強塑劑分散力及吸附量之影響 [Yamada *et al.*, 2001]，結果指出，隨硫酸鹽離子濃度增大，壓縮電雙層，流動性明顯降低，且因磺酸根與羧酸根之競爭吸附效應，使得強塑劑的吸附量亦呈現下降趨勢。

Lewis 等人比較不同離子濃度與 pH 值對 SNF 與 Advaflow(PC-type)強塑劑的影響 [Lewis *et al.*, 2000]，研究指出 pH 值隨著 SNF 離子化程度增加而增加，在低 pH 值時，表示 SNF 解離程度弱，其吸附量大，但吸附層呈壓縮形式，厚度小；反之，在高 pH 值時，

SNF 解離程度強，吸附量較少，但吸附層厚，乃因靜電斥力發揮作用之故(圖 2-2-6(a))；羧酸系 Advaflow 因本身含側鏈之故，因此吸附厚度較不受離子濃度影響(圖 2-2-6(b))。

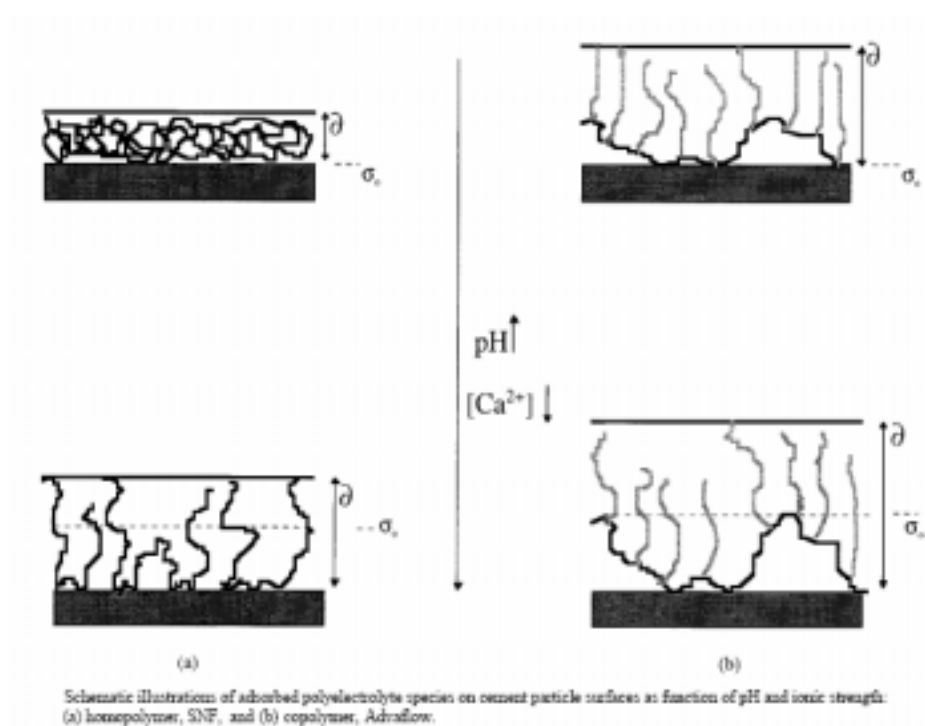


圖 2-2-6 強塑劑於不同 pH 值與不同離子強度下的吸附模式

(a) homopolymer, SNF 及 (b) copolymer, Advaflow^[Lewis et al., 2000]

D. 立體障礙機制 (Steric Hindrance or Steric Repulsive Force)^{[Lewis et}

al., 2000 ; Yoshioka *et al.*, 1997]

當粒子表面電位為零，高分子吸附於其表面時，立體障礙力可由式(20)表示。具側鏈強塑劑其有效側鏈長度 (effective chain length) 由式(22)計算可得知， $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ 隨側鏈重複官能基的單位數增

加而增加。有效側鏈長度與兩鄰接側鏈間的比值稱為 K ，如式(23)所示。

$$V_{\text{steric}} = [(2\pi)^{5/2}] \langle r^2 \rangle^{3/2} \nu^2 (\alpha^2 - 1) a S k T \quad \text{-----(20)}$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle \alpha^2 \quad \text{-----(21)}$$

$$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = 0.06 M_w^{1/2} = 0.06 \times (44n)^{1/2} \quad (\text{in nm}) \quad \text{-----(22)}$$

$$K = \frac{\text{effective chain length}}{\text{distance between two adjacent graft chains}} \\ = \langle r_0^2 \rangle^{1/2} / d \quad \text{-----(23)}$$

$\langle r_0^2 \rangle$ ：溶液中自由側鏈末端間的平均距離

ν ：每單位面積所吸附的側鏈數

α ：擴散係數

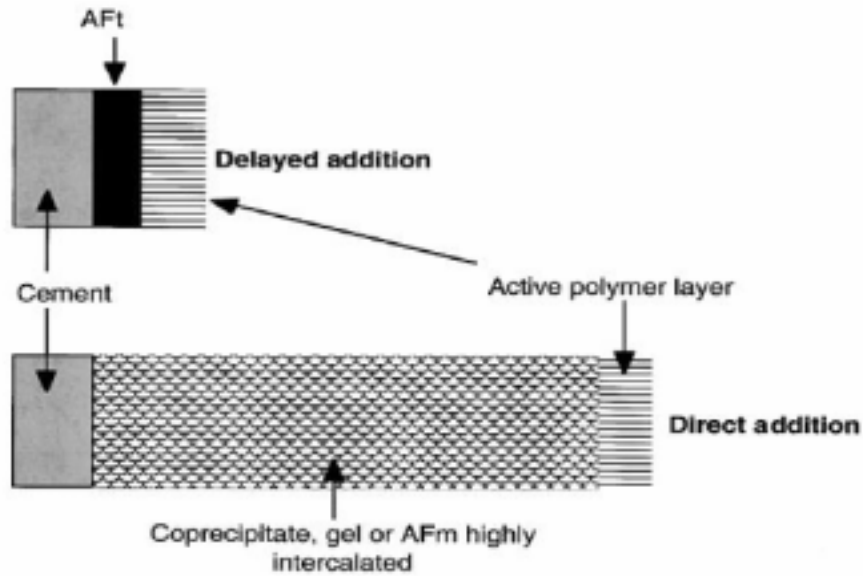
S ： S_{loop} 與 S_{tail} 的分佈密度函數

M_w ：一個側鏈的分子量

n ：側鏈結構單元的數目

文獻曾以不同長度之聚乙炔醇 (polyoxyethylene；PEO； $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$) 側鏈聚羧酸系強塑劑 (polycarboxylate-type；PC) 探討其立體障礙對水泥漿體之影響^[Yamada *et al.*, 2000]，結果顯示 PC 在平均鏈骨架長度 (mean backbone chain length) 相同的情況下，PEO 側鏈越長，立體障礙越大而漿體流動性越佳。

Uchikawa 等人以原子力顯微鏡(atomic force microscope)研究 NS 與 PC-A 強塑劑吸附於水泥顆粒表面所造成之排斥力，結果顯示 PC-A 之排斥力大於 NS，但其表面電位卻小於 NS，由 PC-A 之化學結構可知其立體障礙為造成排斥力之原因 [Uchikawa *et al.*, 1997]。Lewis 等人研究添加 SNF 與 Advaflow(PC-type)強塑劑於水泥漿體時，水泥漿黏度值 Advaflow 小於 SNF，亦即分散力優於 SNF，但其表面電位卻小於 SNF；當添加 PAA(poly(acrylic acid)之 homopolymer)與 Advaflow(PAA 與具 PEO/PPO 側鏈單體之 copolymer)強塑劑於水泥漿體時，水泥漿黏度值 Advaflow 小於 PAA，證明當強塑劑具側鏈基團時，其分散機制除了靜電斥力外，立體障礙力是主因 [Lewis *et al.*, 2000]。Chandra 和 Björnström 之研究結果顯示 PC 系強塑劑能明顯降低水泥漿體的坍度損失，其效果明顯較 LS、SNF 與 SMF 優異 [Chandra and Björnström, 2002]。亦有研究結果顯示添加具羧酸系共聚物(Ma-co-AA)於 NSF 中，能有效維持水泥漿體的坍度值 [Lim *et al.*, 1999]。原因為隨著漿體水化反應的進行，水化產物會包覆吸附於水泥顆粒表面之強塑劑而降低其分散效果，造成漿體坍度損失(slump-loss)，除了延時添加強塑劑以減少坍損外(圖 2-2-7 [Flatt and Houst, 2001])，而強塑劑之立體障礙可延長其被水化產物包覆的時間，維持漿體流動性(圖 2-2-8 [Flatt and Houst, 2001])。



Schematic illustration of the chemical sink effect of OMP precipitation. In the case of direct addition, many polymers are consumed uselessly. The plane of origin for the van der Waals force would be shifted from the surface towards the base of the polymer layer.

圖 2-2-7 立即與延時添加強塑劑於水泥漿示意圖 [Flatt and Houst, 2001]

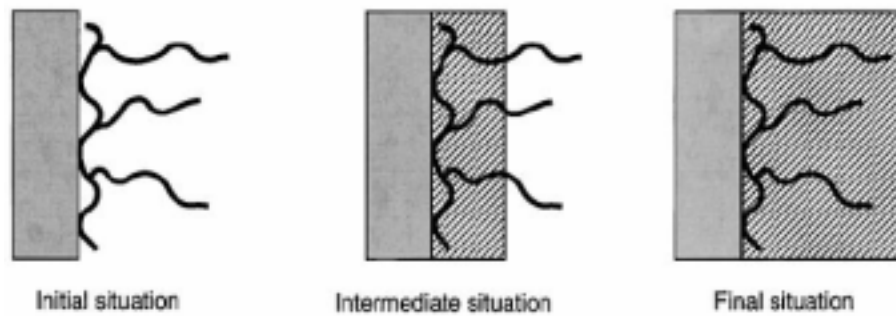


Illustration of one explanation of the longer induced workability in the presence of comb copolymers, with polyethylene oxide as side chains.

圖 2-2-8 強塑劑立體障礙延長其被水化產物包覆時間示意圖 [Flatt and Houst, 2001]

E. 輸氣與水披覆環繞機制

輸氣作用(air entrainment)機制：強塑劑的加入，使得水溶液之表面張力降低，對漿體有某種程度的輸氣作用，適量空氣進入漿體內可促進其分散與流動性，但會造成其硬固後之強度損失。

水披覆層環繞(water sheath surrounding)機制：假若強塑劑分子鏈上具有極性官能基、離子官能基或高電子密度的芳香族等結構，則易被水分子環繞，產生水合(solvation)現象，當強塑劑吸附於漿體顆粒表面時，將使得其有效粒徑加大，因而降低顆粒間之吸引力，增加漿體流動性。

2.2.5 強塑劑之吸附行為

A. 吸附理論^[Laider and Meiser, 1995 ; 高文弘和周賢孟, 1983]

吸附依結合方式不同可分為物理吸附(physisorption)與化學吸附(chemisorption)二種，圖 2-2-9 為物理吸附與化學吸附之位能圖^[Laider and Meiser, 1995]，物理吸附首先產生，因其不需活化能，接著進行化學吸附；兩條曲線의交會點代表物理吸附與化學吸附的轉變，該點能量及化學吸附之活化能；由圖可知，起初物理吸附的產生非常重要，因為若無物理吸附作用，則化學吸附的活化能將會大幅提升，不利吸附作用進行；若物理吸附曲線往左移動，與化學吸附交會於 Y 軸零點

位置時，即不具任何活化能，則此時的化學吸附速度會如同物理吸附般迅速。兩者之比較如表 2-2-1^[王軍民等, 1994]所示。

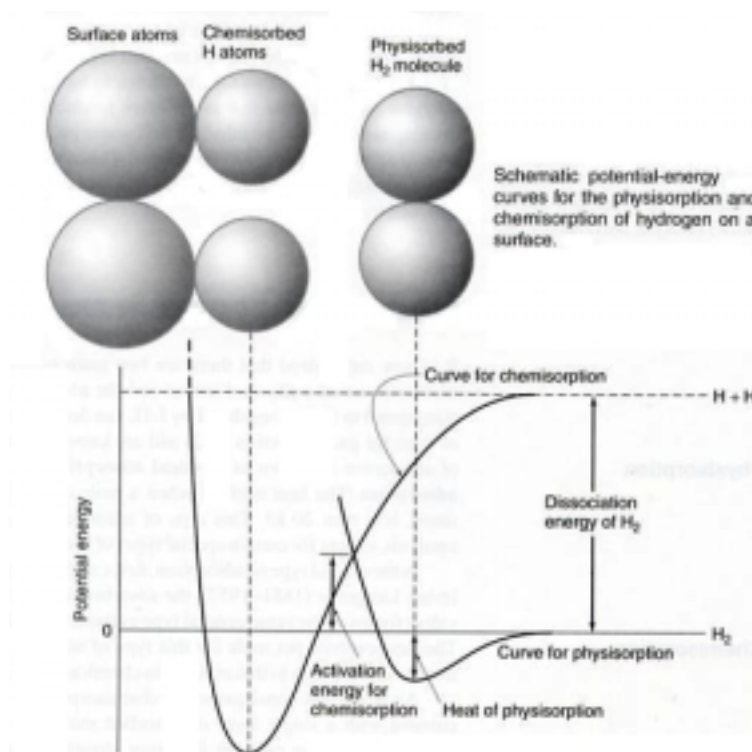


圖 2-2-9 物理吸附與化學吸附之位能圖^[Laidler and Meiser, 1995]

表 2-2-1 物理吸附與化學吸附之比較^[王軍民等, 1994]

特性	物理吸附	化學吸附
吸附力	分子間作用力	化學鍵力
吸附熱	較小，接近於液化熱	較大，接近於化學反應熱
選擇性	無選擇性	有選擇性
吸附層	單或多分子層，可逆吸附	單分子層，不可逆吸附
吸附速率	較快，溫度影響較小，一般不需活化能	較慢，溫度升高速率加快，需要活化能

B. Langmuir 等溫吸附曲線 [Laider and Meiser, 1995 ; 王軍民等, 1994]

Langmuir 於 1915 年提出了等溫吸附公式，其中有四項基本假設 [王軍民等, 1994]，為理想狀態下之單層分子吸附：

- (1) 吸附體表面上的吸附是單分子層的；當被吸附物碰撞到吸附體表面的空白位置才能被吸附，如果碰到已被分子吸附的位置上則不能再進行吸附。
- (2) 吸附體表面是均勻的，各位置的吸附能力相同，吸附熱是定值，不隨覆蓋程度而改變。
- (3) 吸附在吸附體表面上之分子彼此間無作用力，所以被吸附分子從吸附體表面逃逸的機率不受周圍其他被吸附分子的影響。
- (4) 吸附平衡屬於動態平衡。

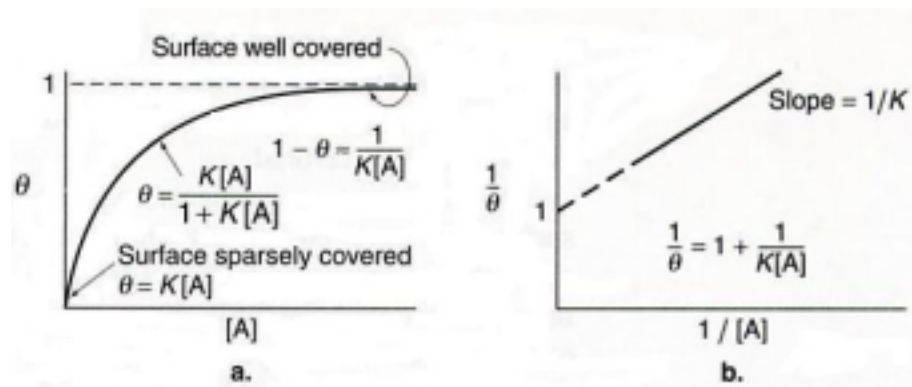
圖 2-2-10 為 Langmuir 等溫吸附曲線 [Laider and Meiser, 1995]， θ 表示粒子表面位置已有吸附分子之比例， $(1-\theta)$ 為粒子表面位置還未有吸附分子之比例， k_a 為吸附速率常數， k_d 為脫附速率常數， $[A]$ 為吸附物之濃度，因此吸附速率 $V_a = k_a[A](1-\theta)$ ，脫附速率 $V_d = k_d[A](\theta)$ ；達吸附平衡時，依 Langmuir 吸附平衡是動態平衡之假設，此時吸附速率等於脫附速率，即為 $k_a[A](1-\theta) = k_d[A](\theta)$ ，經整理後得式(24)：

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_d}{k_a} [A] = K [A] \quad \text{-----}(24)$$

再經整理，最後得 Langmuir 等溫吸附公式：

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad \text{-----(25)}$$

當被吸附物在低濃度情況下， $\theta=K[A]$ ，此時 θ 與 $[A]$ 成正比；當被吸附物在高濃度情況下， $1 - \theta \doteq 1/K[A]$ 。



(a) Schematic plots of θ (fraction of surface covered) against $[A]$ for a system obeying the Langmuir adsorption isotherm, without dissociation. (b) Reciprocal Langmuir plots.

圖 2-2-10 Langmuir 等溫吸附曲線 [Laider and Meiser, 1995]

C. 吸附模式 [Davies and Binner, 2000 ; Israelachvili, 1991]

強塑劑為高分子聚合物，因此其在漿體顆粒表面的吸附模式亦會影響分散效果，高分子聚合物於粒子表面之吸附模式與聚合物本身的性質、分子量有關，可分為以下幾種模式(圖 2-2-11 [Israelachvili, 1991])。

圖 2-2-11-(a)為聚合物在溶液中。圖 2-2-11-(b) 聚合物只有一端吸附於吸附體表面。圖 2-2-11-(c) Train Mode 表示聚合物以串連

方式吸附於顆粒表面；Loop Mode 表示聚合物以兩端吸附於顆粒表面，中間部份鏈節(segments)則伸展於溶液中；Tail Mode 表示聚合物只有一端吸附於顆粒表面。圖 2-2-11-(d) 聚合物為 mushroom 吸附型式。圖 2-2-11-(e) 聚合物為 brush 吸附型式。圖 2-2-11-(f) 聚合物產生架橋現象。

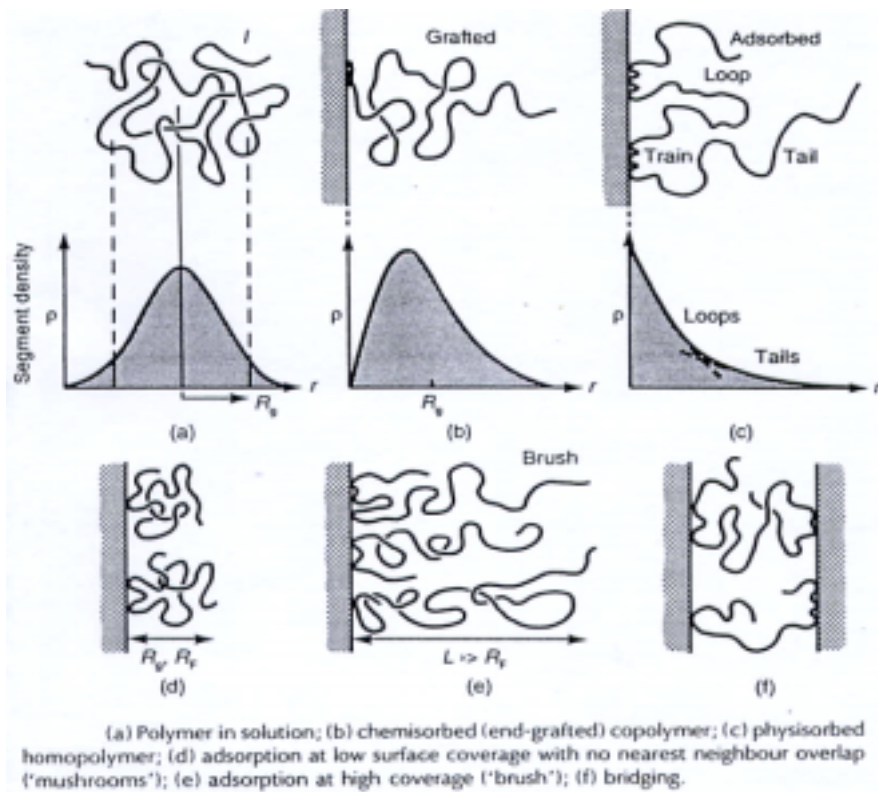


圖 2-2-11 高分子聚合物於吸附體表面之吸附模式 [Israelachvili, 1991]

D. 影響吸附之變因 [王軍民等, 1994 ; 高文弘和周賢孟, 1983]

影響吸附行為之變因眾多，在吸附體方面有材質、比表面積、孔隙大小分佈、粒徑大小與表面帶的官能基等；在被吸附物方面有分子

大小、本身性質、取代作用、溶解度與官能基性質(極性、離子化)、吸附層之結構、被吸附物彼此間交互作用，以及與溶液、吸附體間之交互作用等。

此外，在水溶液系統中，溶劑的極性、pH 值、溫度溶解性鹽類與其他存在的有機物等亦為其變因。

E. 強塑劑與水泥漿體之吸附行為

高分子的分子量通常呈現一分布範圍，而不同分子量的高分子在顆粒表面吸附量將有差異；一般而言高分子之吸附速度較低分子緩慢，達平衡需較長時間，尤其當分子量越大時，吸附速度便越慢；反之，分子量越小者吸附速度越快，但因其屬於動力學穩定(kinetic dynamic stability)的吸附狀態，故分子量大者會再逐漸取代分子量小者，達到熱力學穩定(thermal dynamic stability)的吸附狀態；倘若分子量小者對吸附體為功能終止聚合物(end functionalized polymer)，則吸附平衡為分子量小者取代分子量大者 [Morrison and Ross, 2002]。

高分子之吸附過程分為三個階段 [Filippov, 1996]：

(1) Process : 此階段約 10~100 秒，需時甚短，聚合物在吸附體表面的吸附與脫附，以動力學穩定為主。

(2) Process : 與 Process 幾乎為同時進行，此階段吸附力較強之

高分子取代(displacement)吸附力較弱者，使吸附層擴散。

(3) Process : 此階段需數小時以上，吸附力較強的高分子持續進行取代，但高分子的分子量為影響吸附與脫附之關鍵。

Cunningham 等人利用高效能大小排除層析法(high performance size exclusion chromatography)對磺化三聚氰胺(SMF)於水泥漿體顆粒表面的吸附做研究，發現分子量小的 SMF，容易散佈於水泥顆粒表面，吸附速度比分子量大者快，但因大分子有較大的吸附位能，故會取代小分子的吸附位置，達吸附平衡[Cunningham *et al.*, 1989]；Andersen 和 Roy 曾利用 UV，比較了不同種類強塑劑的吸附特性，發現 polystyrene 的吸附量小於 A41(SNF)，但表面電位卻大於 A41，其原因為 A41 吸附模式為 train-form，而 PS 具較大分子量及長分子鏈，吸附模式為 loop-form，因此有較多負電荷在 stern layer 之故[Andersen and Roy, 1987]；Andersen & Roy 並比較了 PS 不同分子量的吸附特性，認為強塑劑達最高吸附量時，有一最適分子量[Andersen and Roy, 1988]。

Yoshioka 等人比較 MT(BNS type)、HP(PC type)、C(Polysulfonic acid)、MH(PC type)四種強塑劑，分別於 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF、C₃A+gypsum、C₄AF+gypsum 之吸附差異，結果顯示不論何種類型的強塑劑於 C₃A 及 C₄AF 的吸附量皆遠大於 C₃S 及 C₂S，當添加石膏於 C₃A 及 C₄AF 時，吸附量皆呈現下降趨勢，尤其以 MT 最為顯著，乃

因石膏提供的磺酸根離子，與強塑劑產生競爭吸附作用，減少了強塑劑於水化初期被水化產物覆蓋，成為無效添加的情形發生 [Yoshioka *et al.*, 2002]。

Yamada 等人以羧酸系強塑劑上不同長度之 PEO 側鏈對吸附量影響之研究結果顯示 [Yamada *et al.*, 2000]，當強塑劑側鏈長度短，主鏈聚合度長時，有較高的吸附比例。另有文獻指出具有 PEO 側鏈的羧酸系強塑劑其吸附模式如圖 2-2-12 所示 [Yoshioka *et al.*, 1997]，當有效側鏈長度 $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ 為定值時(亦即側鏈其重複官能基的單位數(n)為定值)，有效側鏈長度與兩鄰接側鏈間的比值(K)隨每單位面積所吸附的側鏈數(ν)增加而增加(圖 2-2-13(a))；當 K 為定值時， ν 隨 $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ 增加而減少(圖 2-2-13(b))；因此 ν 值與 K 及 n 的關係可由式(26)表示：

$$\begin{aligned}
 & \text{Mass of adsorbed graft chains per unit area } (\nu) \\
 &= \left(\frac{44n}{6.02 \times 10^{23}} \right) \times 6.31 \left(\frac{K^2}{n} \right) \\
 &= (4.61 \times 10^{-22}) K^2 \text{ (g / nm}^2\text{)} \quad \text{-----(26)}
 \end{aligned}$$

Yoshioka 等人並指出當 n 值越大時， ψ_{sec} 亦隨之增大，證明吸附於顆粒表面之側鏈發揮立體阻障作用； ψ_{sec} 亦受強塑劑分子量影響，當分子量過小時，達穩定分散需較大 n 值。

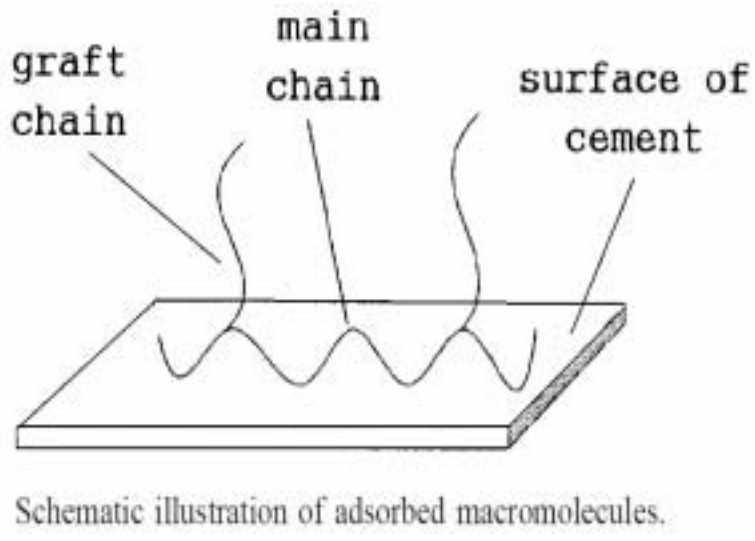
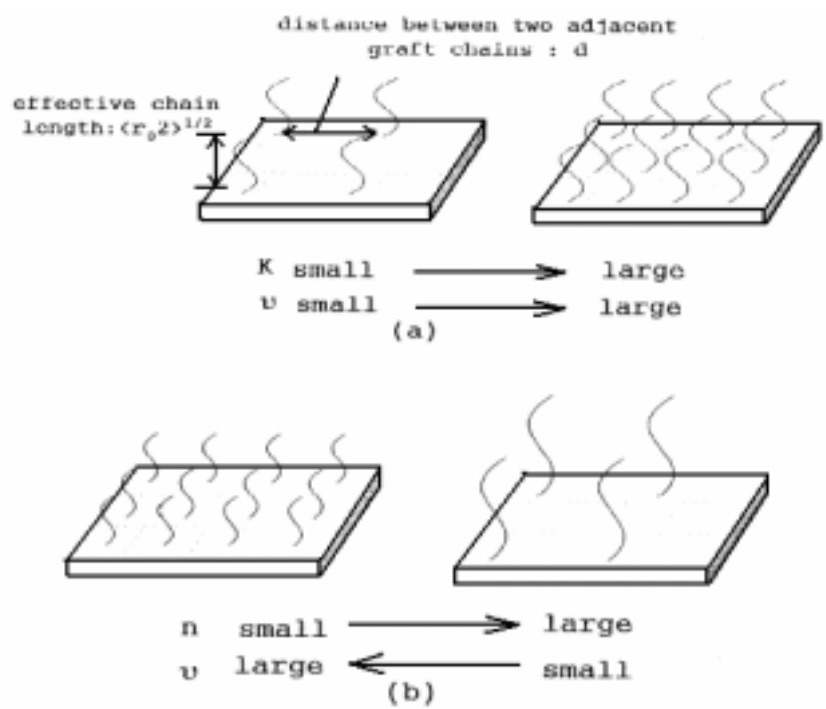


圖 2-2-12 具側鏈羧酸系強塑劑吸附模式 [Yoshioka *et al.*, 1997]



Model of adsorbing graft chain: on the surface of a cement particle ((a) effective chain length, $(r_g^2)^{1/2}$, is constant and (b) the ratio of effective chain length to the distance between two adjacent graft chains, K , is constant).

圖 2-2-13 具側鏈強塑劑的吸附模式(a) n 為定值及(b) K 為定值

[Yoshioka *et al.*, 1997]

F. 羧酸系聚合物相關文獻彙集

表 2-2-2 羧酸系聚合物相關文獻彙集

作者與年代	高 分 子	內 容
Moukwa <i>et al.</i> , 1993	PAA/PSS/PEI/ PAAm/PEO/ PVA/PVP	探討七種商用水溶性聚合物其聚合度對混凝土減水、輸氣、凝結及抗壓的影響
Uchikawa <i>et al.</i> , 1995	AS/LS/NS/PC	SPTYPE 對吸附量之影響 / 添加時間對吸附量之影響
Kinoshita <i>et al.</i> , 1995	PC**	以為 SMS 鏈轉移劑, 控制 PC 強塑劑之分子量, 並比較不同分子量 PC 強塑劑對水泥漿流動性之影響
Kathmann <i>et al.</i> , 1996	BAVF/PSVF /AAVF**	以 NVF/NaAMBA、NVF/NaAMPS 與 NVF/NaA、NaAMPS 為單體, 進行不同比例自由基聚合反應, 合成 BAVF、PSVF 與 AAVF 之羧酸系共聚物, 並探討其轉化率
Uchikawa <i>et al.</i> , 1997	NS/PC	SPTYPE 對流動性與表面電位之影響 / 以 AFM 量測 SP 對表面排斥力之影響
Yoshioka <i>et al.</i> , 1997	PC(PEO)	研究指出具 PEO 側鏈強塑劑, 其主要分散機制為立體障礙力, 以側鏈有效長度與每單位吸附面積計算立障力, 並探討側鏈長度對吸附層厚度的影響
Hackley, 1997	PAA*	探討不同分子量、pH 值與解離程度之 PAA 分散劑添加於 Si ₃ N ₄ 中對其吸附量及表面電位的影響
Moudgil and Prakash, 1998	PEO	SP 分子量對吸附位置之競爭反應 (apatite/dolomite)
Colleparidi, 1998	CAE/SNF	比較 CAE 與 SNF 添加於水泥漿其流動性、坍度維持、吸附量及抗壓強度之差異性
Lim <i>et al.</i> , 1999	MAcoAA/SNF**	SP 混合比例對吸附量、表面電位、流動性、黏度與坍度損失之影響
Hanehara and Yamada, 1999	LS/PC/PNS	SPTYPE 對流動性之影響 / 吸附量對流動性之影響 / 硫酸鹽對吸附量與流動性之影響

Hu <i>et al.</i> , 2000	PC**	合成主鏈具羧基、羥基與磺酸基，側鏈具醚基的共聚物，探討改變單體比例與側鏈長度對水泥漿流動性與坍度維持之影響
Lewis <i>et al.</i> , 2000	CAE(PEO、PPO)/SNF	添加 CAE 與 SNF 於白水泥、 β -C ₂ S 與 γ -C ₂ S，比較其黏度、吸附量、靜電斥力位能與立體阻障力位能之差異性/比較不同側鏈官能基與不同分子量之 CAE，其水泥漿黏度之差異性
Yamada <i>et al.</i> , 2000	PC(PEO)**	PEO 側鏈長度與 SP 骨架長度對流動性、黏度與吸附量之影響/SP 對凝結時間之影響
Zhang <i>et al.</i> , 2000	AES/CPC/NS/ TX10	SPTYPE 對水泥表面 STRENGTH-LAYER 內吸附行為之影響/SP 濃度與吸附時間對吸附量與表面電位之影響
Yamada <i>et al.</i> , 2001	PC	硫酸鹽濃度與種類對水泥漿吸附量與流動性之影響**
Chun, 2001	UF-LS/PC/GA	UF-LS/PC/GA 強塑劑每兩個一組，依不同比例組合，探討其劑量與水泥漿之流動性之影響
Yoshioka <i>et al.</i> , 2002	BNS/PC/PSA	SPTYPE 對流動性之影響/水泥成份對吸附量與表面電位之影響
Kreppelt <i>et al.</i> , 2002	PC	添加 PC 強塑劑對水泥水化產物之影響/微觀 SEM 觀察
Golaszewski and Szwabowski, 2004	SNF/AP/PC	探討 SNF/AP/PC 對三種不同水泥、不同水灰比及不同溫度下，其流變係數(η & h)的差異性
卞容兵等， 1998	PC**	合成具羧基、羥基與磺酸基之強塑劑，探討其對混凝土減水率及坍度維持性之影響
李麗貞， 1999	Cerius ² 3.5 (simulation)	電腦模擬 LS、PNC、PNS 與 SMF 對水泥成份之吸附量影響
郭文田， 2000	PCA/SMF/ SNF	水泥成份與飛灰取代量對吸附量之影響
葉一賢， 2002	PMAMP**	新型聚羧酸系強塑劑的合成與應用
黃宏隆， 2003	PMAMP**	新型聚羧酸系強塑劑對含飛灰水泥漿體流動行為之影響

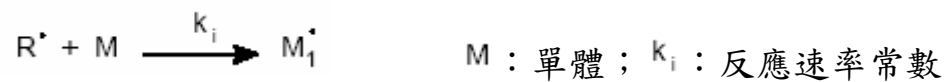
*表示為非水泥之吸附體 **表示高分子為自行合成

2.3 自由基聚合(Free-Radical Polymerization)

高分子之合成有許多方法，例如加成聚合、縮合聚合、離子聚合及自由基聚合等，其中自由基聚合的方法包括總體聚合、懸浮聚合、溶液聚合以及乳化聚合，本研究合成之強塑劑採溶液聚合法，以水為溶劑，使單體經自由基聚合反應而得。

2.3.1 單聚合 [Malcolm, 1990]

(1) Initiation



反應速率為 R_i ，其中 f 為 initiator efficiency

$$R_i = - \frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = 2f k_d [I]$$

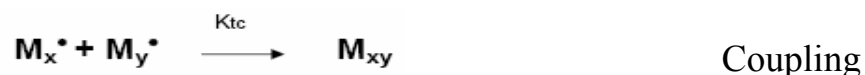
(2) Propagation



反應速率為 R_p ，假設反應性與鏈長無關，每一步驟的 k_p 為定值

$$R_p = - \frac{d[M^\bullet]}{dt} = k_p [M^\bullet] [M]$$

(3) Termination





Disproportionation

反應速率為 R_p ，其中 $k_t = k_{tc} + k_{td}$

$$R_t = - \frac{d[M^{\bullet}]}{dt} = 2 k_t [M^{\bullet}]^2$$

計算總反應速度 R_p 時，需假設系統為 Steady-state， $[M^{\bullet}]$ 為定值， $R_i = R_t$ 或 $2fk_d[I] = 2k_t[M^{\bullet}]^2$ ，因此可導出 $[M^{\bullet}]$ 的計算式如下：

$$[M^{\bullet}] = \left[\frac{fk_d[I]}{k_t} \right]^{1/2}$$

帶入上式所得之 $[M^{\bullet}]$ 於 R_p 計算式，經整理後得反應速度 R_p 的公式如下，由式可知， R_p 與 $[M][I]^{1/2}$ 成正比，欲增加總反應速度，需提高單體濃度； R_p 與 $(k_d/k_t)^{1/2}$ 成正比，某些聚合反應其總反應速度會隨溫度及壓力的增加而快速提升。

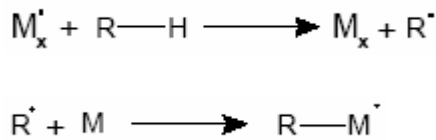
$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad \text{-----}(27)$$

平均動力學鏈長 $\bar{\nu}$ (average kinetic chain length)，於 $R_i = R_t$ 及 Steady-state 的條件下，所導出的計算式(28)如下，由式可知， $\bar{\nu}$ 值與

[M]成正比， $[I]^{1/2}$ 成反比；假若終止聚合為 Coupling，則 \overline{DP} (degree of polymerization) = 2ν ；假若終止聚合為 Disproportionation，則 $\overline{DP} = \nu$ 。

$$\overline{\nu} = \left[\frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \right] \left(\frac{[M]}{[I]^{1/2}} \right) \quad \text{-----}(28)$$

2.3.2 鏈轉移聚合 [Malcolm, 1990]



由反應式可知，聚合體上正在成長的鏈，轉移反應於另一個單體，一方面進行鏈的終止反應，一方面同時產生新的自由基，因此鏈轉移聚合能合成較低分子量的高分子聚合物。其平均動力學鏈長 $\overline{\nu}_{tr}$ ，式(29)，由以下一系列方程式導出。

$$\overline{\nu}_{tr} = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}}$$

其中 $R_{tr} = k_{tr}[M^\cdot][T]$ T : transfer agent

$$\overline{\nu}_{tr} = \frac{k_p [M^\cdot][M]}{2k_t [M^\cdot]^2 + \Sigma k_{tr} [M^\cdot][T]} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M^\cdot] + \Sigma k_{tr} [T]}$$

$$\bar{v}_{tr} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M^*]}$$

$$\frac{1}{\bar{v}_{tr}} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{\Sigma k_{tr} [T]}{k_p [M]}$$

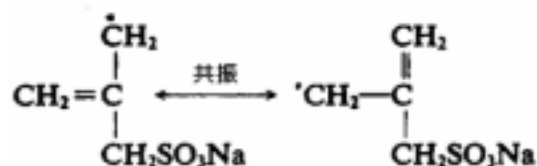
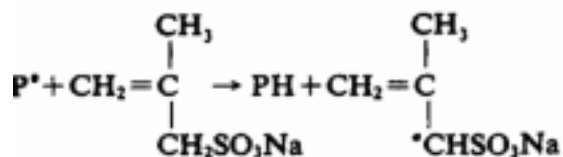
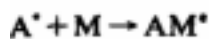
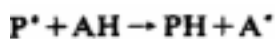
$$C_T = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

(chain transfer constant)

$$\frac{1}{\bar{v}_{tr}} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{\Sigma C_T [T]}{[M]}$$

------(29)

\bar{v}_{tr} 值隨鏈轉移速度及鏈轉移濃度增加而減少，本實驗即是利用此原理，選用 Sodium Methallylsulfonate ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$; SMS) 為鏈轉移劑，且自由基會在 SMS 形成共振而安定化，降低反應性，再藉由調整 SMS 相對於單體的莫耳濃度，故可合成不同分子量之強塑劑，反應如下所示 [Kinoshita *et al.*, 1995]，其中 P 為自由基、AH 為鏈轉移劑、M 為單體。



2.3.3 共聚合^[Malcolm, 1990]

若將兩種或以上的單體同時進行聚合反應，則稱之為共聚合 (copolymerization)。本研究強塑劑以三種單體進行共聚合反應。共聚物之單體反應性詳述如下：



其中 $M_1 \cdot$ 、 $M_2 \cdot$ 代表 M_1 及 M_2 之成長末端自由基； k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} 、 k_{22} 為速率常數；則單體的消耗速率可用下式表示：

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$$

$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]$$

經整理得

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]}$$

在穩定狀態下，不安定中間體 $M_1 \cdot$ 及 $M_2 \cdot$ 的濃度可視為完全固定

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$$

$k_{11}/k_{12} = r_1$ ； $k_{22}/k_{21} = r_2$ ， r_1 及 r_2 稱為反應性比例，整理得式(30)

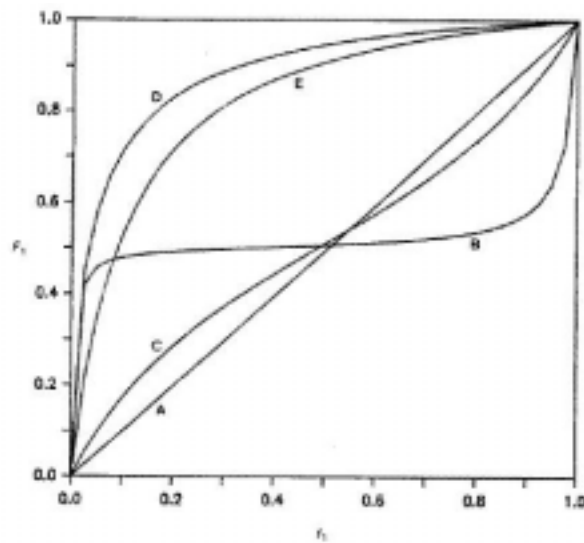
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad \text{-----}(30)$$

當 $r_1 < 1$ ， $r_2 > 1$ ，即單體 M_2 對 $M_1 \cdot$ 或對 $M_2 \cdot$ 都比 M_1 更具反應性。

圖 2-3-1 為共聚物進料比與出料比之關係圖^[Malcolm, 1990]。 f_1 ， f_2 分別為 M_1 及 M_2 之進料比： $f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / ([M_1] + [M_2])$ ； F_1 ， F_2 為共聚物 M_1 及 M_2 之出料比： $F_1 = 1 - F_2 = d[M_1] / (d[M_1] + d[M_2])$ 。得共聚物方程式以式(31)表示：

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad \text{-----}(31)$$

綜合式(30)及式(31)可知，圖中曲線 A 表示共聚物為 random 型式；曲線 C 表示為 alternating copolymer；曲線 D 表示共聚物為 M_1 之 homopolymer。本研究利用碳譜及元素分析，計算出所合成強塑劑之單體進料比及出料比，並進一步探討其聚合型式。



Variation of F_1 with f_1 for copolymerizations (F_1 = mole fraction of monomer in copolymer; f_1 = mole fraction of monomer in feed): (A) $r_1 = 0.97$, $r_2 = 1.03$ (= reactivity ratio); (B) $r_1 = 0.601$, $r_2 = 0.60$; (C) $r_1 = 0.52$, $r_2 = 0.48$; (D) $r_1 = 55$, $r_2 = 0.01$; (E) $r_1 = 30$, $r_2 = 0.1$.

圖 2-3-1 共聚物進料比與出料比之關係圖^[Malcolm, 1990]