粘土瓦の内表面の改質による耐凍害性の向上

中村雅彦・奥田 進*

(京都工芸繊維大学 工芸学部 無機材料工学科)
* 現在：関西女子美術短期大学

Enhancement of Frost Durability by Modification of Internal Surface of Clay Roofing Tiles

Masahiko NAKAMURA and Susumu OKUDA*

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology)
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606
* At present, The Kansai Women's Art College

The possibility of surface modification of a hydrophilic hydroxy group on silica surface to a hydrophobic butoxy group was investigated on clay roofing tile specimens, and the enhancement in frost durability was experimentally confirmed. The internal surface modification was undertaken by reflux-boiling of rectangular shaped specimens (2.5 cm × 2.5 cm, 1.8 cm in thickness) in pure n-butanol for 24 hours. The formation of butoxy group on the internal surface of clay roofing tiles was experimentally confirmed by comparing IR spectra and water absorption between surface-modified and non-modified specimens of clay roofing tiles. The surface modification enhanced the frost durability of clay roofing tiles.

[Received April 25, 1986]

Key-words : Frost-durability, Roofing tyle, Surface modification, Butoxy-group, Hydroxyl-group, Internal surface

1. 緒 言

建築用の無機多孔質製品の耐凍害性の改善に関しては、凍害の発生機構に関連する因子に注目して、幾つかの方法が構じられている。その代表的な方法としては、材料の気孔組織、例えば、気孔径分布のうちで、凍害を誘発しやすい気孔径を有する気孔量を、素地の焼成条件、硬化条件、出発原料の鉱物組成及び粒度配合を調節することによって低減させたり、機械的強度を高めるという物理的手法が採用されている。他の方法としては、多孔質体の内表面を種々の改質技術によって疎水性化させることにより、水に対する親和性を低下させるという化学的手法がある。これには多孔質体中に改質用媒体を吸収させて、内表面上に撥水性（疎水性）の被膜を付着、形成させる方法があるが、固体表面と被膜との結合様式として、van der Waals 力のような物理的付着力によるか、固体表面の不飽和化学結合サイトへの官能基の化学的結合力によるかは、表面改質の処理技法によって決まる。著者らは、凍害機構を探る現在までの一連の研究を通じて、凍害発生の主要因の一つとして、以下のような考えをもっている^{1)~3)}。すなわち、多孔質体中の気孔内の水の凍結は、大きい気孔内の自由水ほど凍結しやすいこと、及び各種の大きさの気孔や、それら気孔をつなぐ毛細管の3次元の連結組織内で水が成長、伝播していくことなどの現象が重なり合って、冷却中に微細な気孔や毛細管内には、先に凍結した水によって一時的に未凍結状態で

自由水が閉塞される。更に系が冷却されると、上述の閉塞水の凍結に伴って発生する局所的な静水圧力が、多孔組織内での微細なぜい弱な欠陥部分に応力集中を繰り返えし、凍結融解サイクルのうちに、徐々に組織破壊が進行、拡大して、遂には剥落していく。このような凍害機構の考え方に基づいて、上述の気孔内表面の改質による耐凍害性の向上に対するねらいは、内表面の疎水性化によって、固体表面に対する水の濡れ性を低下させて、微細気孔や毛細管内への水分の侵入をできるかぎり減らすことにより、一時的な未凍結閉塞水量を軽減させ、局所的静水圧力の発生が起こっても、氷あるいは固体表面の束縛水⁴⁾の微小移動により破壊圧力を緩和できる空間を多孔組織内に保有させることを本研究では目指している。

表面改質には、一般に粉体に対して行われる種々のプロセスがあり、これら諸手法が多孔材料の内表面改質に有用であることは言うまでもない。しかし、改質表面の化学的耐久性や改質費用の点で、低廉で、しかも長期間の使用を必要とする無機建材に適した改質技術は多くない。著者らは、上述の経費的条件も考慮に入れて、シリカの表面水酸基をブトキシ基に置換し、表面を疎水性に改質する簡便な技術⁵⁾に着目し、粘土瓦の主要構成成分である、シリカが瓦内表面に露出する部分をブトキシ基に改質することにより、どの程度瓦試料の耐凍害性が改善されるかを検討した。

2. 実 験

2.1 試料

無機建材試料には、実際に工場で製造されている粘土瓦の真空押し出し後、乾燥させた棧瓦用の実寸法大の無釉素地を、気孔率を2種に変化させる目的で、800°C及び900°Cで2時間焼成したものを準備した。焼成瓦から、2.5 cm×2.5 cm、厚さ1.8 cmに切り出し、表面改質用の試料とした。瓦試料の化学組成を表1に示す。

表面改質のための媒液には、市販の *n*-ブタノールを用いた。上記の焼成温度の異なる2種の瓦試料の比表面積はBET吸着による一点法により求めた。

2.2 表面改質法

上述の焼成温度の異なる2種の瓦切り出し試料を、100°~110°Cで24時間乾燥し、室温に冷却した後各3個ずつ、合計6個を500 ccの *n*-ブタノールを入れた容量1 lの三口フラスコ内に浸漬し、マントルヒーターにて、*n*-ブタノールの沸点(117°C)で24時間還流煮沸した。フラスコの各口にはジムロート冷却器、温度計及び突沸防止のガラス栓の圧力抜き弁を取り付け、ブタノール蒸気の逸散の防止及び温度調節を行った。

Table 1. Analytical chemical composition of clay roofing tile specimen for internal surface modification by *n*-butanol.

Chemical component	Composition (wt%)
SiO ₂	67.4
Al ₂ O ₃	15.9
Fe ₂ O ₃	7.2
MgO	1.3
CaO	0.3
Na ₂ O	2.1
K ₂ O	1.8
Ig.-loss	5.2
Total	101.2

Fig. 1. Comparison of pore size distribution of clay roofing tiles fired at different temperatures.

2.3 表面改質効果の確認

上述で改質を行った矩形試料の内部に残留する未反応のブタノール液を除却するために、アセトン中への浸漬及び乾燥を数回繰り返した後、デシケーター中にて乾燥保存した。表面改質効果の確認は、改質及び未改質の両試料の一定条件下での吸水率測定や、矩形試料を粉碎し、KBr法による赤外吸収スペクトル分析の比較によって行った。吸水率の測定は、室温静止水中に24時間浸漬後、引続き回転式真空ポンプにて発泡が認められなくなるまで(約3時間程度)飽水させる方法によった。吸水率値は、水中浸漬前の乾燥試料重量に対する各吸水重量の百分率として表した。気孔径分布は、気孔半径が5 nm~7.5 μmの範囲に対して測定可能な水銀圧入式ポロシメータを用いて決定した。瓦試料の気孔径分布を図1に比較して示す。

2.4 耐凍害性の評価法

表面改質処理を行った試料及び同寸法の未処理試料(2.5 cm×2.5 cm、厚さ1.8 cm)を水中浸漬状態で回転真空ポンプ脱気により試料内に水分を充満したものを耐凍害性試験に供した。試験には、著者らが開発した熱電冷却素子を用いた一方向凍結融解装置を用いた⁶⁾。冷却基板表面の温度降下及び上昇速度を7°C/minとし、飽水試料底部を-42°Cまで、上部を-32°Cまで冷却し、融解後、試料底部及び上部が冷却開始時の温度に平衡に達するまで保持したときに、試料の冷却方向(瓦の厚さ方向)に残留する線膨張率の値を凍害破壊の程度として表した。瓦は押し出し及び加圧形成時の素地の流れによる組織内欠陥が多かれ少なかれ潜在し、これら欠陥(例えば、ラミネーション)による層状破壊は、常に瓦の成形圧力の印加方向に直角に現れるため、瓦試料の場合には、厚さ方向の残留線膨張率が凍害破壊の最も有効な目安となる⁷⁾。測定には、最小読み取り精度が記録紙上で1 μmとなる差動トランスを用いた。凍結融解中に飽水試料から蒸発により含水率が減少するのを防ぐために、試料上面で差動トランスのコアーが試料面に接触する部分を除いて、湿潤した布を載せ、試料系を発泡スチロール製の断熱板でカバーした。

3. 結果と考察

3.1 表面改質の確認

表面改質試料の各吸水率が未処理試料に比較してどの程度低下するかを表2にまとめて示す。表2から明らかなように表面改質試料では、未処理試料に比べて約6~7割程度の吸水率の低下がみられる。吸水率の低下の程度は、24時間水中浸漬条件の方が著しく、真空飽水条件下でも未処理試料に比較して吸水しにくいことが分かる。焼成温度の影響をみると、800°Cの焼成試料の方が900°C焼成試料に比べて吸水率の低下の程度が大きく、

Table 2. Comparison of water absorption and saturation coefficient of specimens before or after internal surface modification of clay roofing tile fired at different temperatures.

Condition of specimen	Water absorption and (saturation coeff.)*	
	Before modification	After modification
"Specimen fired at 800°C"	(0.93)*	(0.86)*
Dipped in water for 24hrs	12.51wt%	7.22wt%
Sorbed water under vacuum	13.73wt%	8.38wt%
"Specimen fired at 900°C"	(0.92)*	(0.87)*
Dipped in water for 24hrs	12.15wt%	8.89wt%
Sorbed water under vacuum	13.26wt%	10.17wt%

800°C 焼成試料の方が表面改質効果が顕著であることが推定される。この理由としては、例えば、試料内表面に露出するシリカ表面のシラノール基の *n*-ブタノールとの反応による疎水性化の相違として、以下のように推測される。すなわち、シリカ表面のシラノールは次の三者が存在すると言われている⁸⁾。

これら3種類の水酸基は、*n*-ブタノールとのエステル化反応により、 $\text{-OH} \rightarrow \text{-OC}_4\text{H}_9$ 、表面は疎水性化していく⁵⁾。シリカを加熱していくと、表面シラノールは互いに隣接する2個の水酸基から1分子の水が脱水縮合して、シロキサン結合 (>Si-O-Si<) が生成し、加熱温度が高くなるほどシロキサン結合数が増加し、再水和が容易に残存シラノール数が減少する。すなわち、本実験の場合には、800°C 焼成瓦試料の方が900°C 焼成瓦試料よりも残存水酸基が多く、ブトキシ化による疎水性化は高いと考えられる。他方、焼成温度の違いによる瓦試料の比表面積値の相違は、800°C 焼成瓦では $17.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、900°C 焼成瓦では $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前者の方が約2倍

Fig. 2. Comparison of IR spectra by KBr method of powdered clay roofing tile specimens before or after internal surface modification by *n*-butanol.

大きく、単位表面積当りに露出するシラノール数の差が疎水性化の程度に差異をもたらす一要因となると考えられる。

次に、表面の疎水化の程度が大きい800°C 焼成瓦試料の赤外吸収スペクトル分析の結果を図2に比較して示す。未処理の瓦試料では、表面水酸基の伸縮振動と思われる約 3450 cm^{-1} にのみ吸収ピークが認められるのに対し、改質処理試料では、 1480 cm^{-1} に明白な吸収ピークと、 2900 cm^{-1} 近傍及び 1600 cm^{-1} 付近に弱い吸収ピークが認められる。これらは、CH 結合の伸縮振動並びに変角振動に帰属するものであり、瓦表面には、ブトキシ基が置換していることが分かる。しかし、改質処理瓦でも約 3450 cm^{-1} の表面水酸基の伸縮振動による弱い吸収ピークが認められ、若干のシラノールは残留しているようである。赤外吸収ピークが鮮明でないのは、塊状の改質瓦を粉碎して測定を行ったため、置換基の濃度が希薄であり、装置の分解能の制約によるためと思われる。また、改質後のブトキシ基の加水分解反応、 $\text{-OC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{-OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ による親水性化への逆戻りの可能性は否定できない。しかし、ブトキシ化したシリカゲルを室温水中に浸漬し攪拌の後、乾燥試料粉末の水に対する浸漬熱変化は殆んど認められないが、水中で煮沸する

Fig. 3. Effect of internal surface modification by *n*-butanol on frost damage of two kind clay roofing tile specimens. Freezing and thawing cycles were repeated under unidirectional cooling condition at $7^\circ\text{C}/\text{min}$ between -42°C and room temperature on the cooled bottom surface of the specimens.

と浮遊していた改質粉末は、水中に一部沈降する報告⁵⁾を参考にすると、瓦試料に対しても室温での水との接触によるブトキシ基の分解反応は少ないものと考えられる。

3.2 耐凍害性の改善効果の検討

表面改質による瓦試料の耐凍害性の改善効果を、図3にまとめて示す。表面改質の確認の項で示したように、800°C 焼成瓦試料では、900°C 焼成瓦に比較して顕著な改質効果が認められる。しかし、残留線膨張率値は900°C 焼成瓦の改質処理試料が最も小さく、耐凍害性の実用的な改善効果が期待できる。図3に示されるように、800°C 及び 900°C 焼成の各未処理瓦試料の凍害性の差異は、別報⁷⁾のように、気孔径分布及び機械的強度の差異によるものであり、図1に示すように、メディアン気孔半径が大きく、かつ吸水率が低く、機械的強度が高い900°C 焼成瓦の方が耐凍害性は高い。

耐凍害性に対する表面改質の効果が、どの程度の長期間にわたって持続するかについては、更に詳細な検討を要すが、既述のように、改質表面が水と接する場合には、低温ほどブトキシ基の分解反応が少ないものと考えられる。

4. 総 括

粘土瓦の耐凍害性改善のための低廉で簡便な表面改質

技術を探索する目的で、本実験では *n*-ブタノール中で瓦を還流煮沸する方法に着目し、本改質法の可能性及び耐凍害性の向上への効果について検討し、以下の結論を得た。

(1) 800°C 及び 900°C で焼成した粘土瓦を 24 時間、*n*-ブタノール中で還流煮沸すると、瓦試料の内表面にブトキシ基が置換することが、改質処理及び未処理瓦の両試料の吸水率及び赤外吸収スペクトル分析結果の比較から判明した。

(2) 上記2種の焼成瓦の飽水試料を一方向凍結融解試験を行い、凍害破壊量の目安として、冷却方向(瓦の厚さ方向)の残留線膨張率を比較した結果、改質処理により、耐凍害性は向上することが分かった。

謝 辞 本実験を進めるに際し、粘土瓦試料の提供を頂いた兵庫県淡路瓦共同組合 石井貴興氏に感謝します。

文 献

- 1) 中村雅彦, 都賀谷紀宏, 奥田 進, 窯協, 85, 549-54 (1977).
- 2) 中村雅彦, 奥田 進, P.P. Hudec, 窯協, 92, 105-11 (1984).
- 3) 中村雅彦, 浜 昭徳, 松本晋一, 奥田 進, P.P. Hudec, 窯協, 94, 1149-56 (1986).
- 4) M. Nakamura, Y. Nabika and S. Okuda, *Am Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1567-70 (1985).
- 5) 堤 和男, 高橋 浩, 日化, 9, 1800-805 (1972).
- 6) 中村雅彦, 奥田 進, 窯協, 84, 325-32 (1976).
- 7) 中村雅彦, 奥田 進, 窯協, 84, 30-34 (1976).
- 8) 土屋 勲, 表面, 7, 160-72 (1969).