

<熱測定応用研究の頁>

高圧DTAによる半水セッコウの分析

Characterization of Calcium Sulfate Hemihydrates with High Pressure DTA

網田佳代子*, 松井 博*,
岡本裕信**, 橋詰源蔵***

1. はじめに

焼セッコウは主成分を硫酸カルシウム半水和物(以下半水と略記する)とし、セッコウボード、型用などの硬化体に大量に使用されている。焼セッコウは、主に硫酸カルシウム二水和物(以下二水と略記する)を105℃付近で一度脱水させてから一定湿度の中に放置して復水させて得る乾式か焼、または二水あるいは亜硫酸カルシウムを加圧水熱法などで得る湿式か焼で製造する。

セッコウ硬化体の特性は、焼セッコウの原料である二水の性質、それから製造された半水の構造および各種セッコウの混合割合、結晶粒子の大きさ、不純物さらには半水への反応の不完全さなどに影響される¹⁾ので、これらを知ることが、品質評価のために必要である。

硫酸カルシウム(セッコウ)には、周知のように二水和物、半水和物(α 型、 β 型)、無水和物(III型 α 、III型 β 、II型、I型)があり、XRD、IR、NMR、DTA、TG、DSC、熱量測定など多数の機器分析による評価方法が検討されてきた。水和量の相違による評価は、前記の各種機器分析で容易に行うことができるが、半水の α 型と β 型の評価は、純粋な試料については、つぎの方法がある。以下にその特徴を略記する。

①常圧DTAおよびDSC²⁾：II型無水セッコウ(以下II型無水と略記する)への結晶化温度の違いを利用し、DTA、DSC

曲線の発熱ピークが出現する温度領域から区別する。しかし、この方法は、ピークが小さく、測定条件、試料の状態非常に影響を受け易い。

②水和速度あるいは熱量測定³⁾：水和による熱発生状態の観察。この方法は水への溶解度、溶解速度に左右され、試料粒子の影響を非常に受け易い。

③固体NMR⁴⁾： α 型半水セッコウ(以下 α 型と略記する)の水は化学的結合水、 β 型半水セッコウ(以下 β 型と略記する)の水はゼオライト的であることを利用する。

④高圧DTA⁵⁾：固体NMR法と同様に両タイプの水の性質の違いが、ふん囲気圧力に影響を受けることを利用する。

各方法は、目的によって長所短所を備えているが、間接的であったり、影響因子が多過ぎたりする。④の高圧DTAによる評価は著者らが手がけてきた方法で、二水、半水とその構造(α 型、 β 型)はもちろんのこと、粒子の大きさ⁶⁾など粒子の特性を非常に顕著に捉えられることができる。

以上のことから、焼セッコウの不均質の原因の一つである水の状態の変化すなわち半水への転化反応の不完全さ、セミ α 型などと言われる α 型と β 型の中間的な水の状態などと高圧DTA曲線の関連性について他の測定法と比較しながら検討した。

2. 純粋な半水セッコウの脱水に及ぼすふん囲気圧力の影響⁷⁾

常法により作製した β 型および亜硫酸カルシウムを原料にして加圧水熱法で作製した α 型を試料とし、種々の窒素ふん囲気圧力下で高圧DTAを測定した。高圧DTA装置は真空理工(株)製高圧示差熱分析装置を用い、測定条件は試料量：約300mg、昇温速度：5℃/min、窒素圧力：5MPa以下である。測定した高圧DTA曲線をFig.1に示す。

α 型と β 型の脱水ピークは、1.5MPa以上の窒素ふん囲気で脱水温度領域に明確な差があり、両半水の混合物の分析は、 α 型の含量が70%から5%の範囲で、相対標準偏差4%以下で定量が可能であることを確認した。市販されている半水は、 α 型を20%前後含んでいることから、本方法の活用が可能であると思う。

3. 半水セッコウの粒子の大きさによる高圧DTA曲線⁸⁾

半水の粒子の大きさなどによる影響についてはつぎのような報告がある。A.A.Kond Rashshnikovら⁹⁾はDTA曲線から α 型の結晶粒子が小さいほど脱水速度が大きいかを報告している。また、 β 型の特性化については、Mtschedlow-Petrosian³⁾、A.A.Kond Rashshnikovら⁹⁾、E.Karmazin³⁾の水利熱の測定がある。これらは α 型、 β 型それぞれについて検

* 兵庫県立工業技術センター：〒654 神戸市須磨区西平町3-1-12

Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture ; Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe-shi 654, Japan

** サンエス石膏(株)：〒670 姫路市神屋町4-22

San-Esu Gypsum Co. Ltd; Kamiya-cyo, Himeji-shi 670, Japan

*** 赤穂化成(株)：〒678-01 赤穂市坂越329

Akoh Kasei Co. Ltd.; Sakosi, Akoh-shi 678-01, Japan

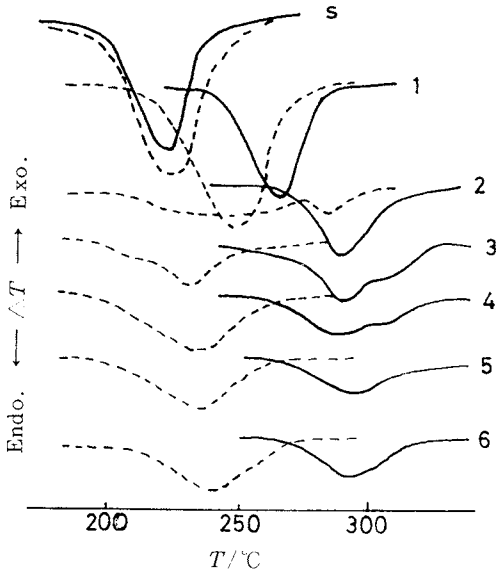


Fig.1 High pressure DTA curves of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ under various N_2 pressure.
 — : α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. - - - : β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
 s: seal, 1: 0.3MPa, 2: 0.5MPa, 3: 1.5MPa, 4: 2MPa, 5: 3MPa, 6: 5MPa

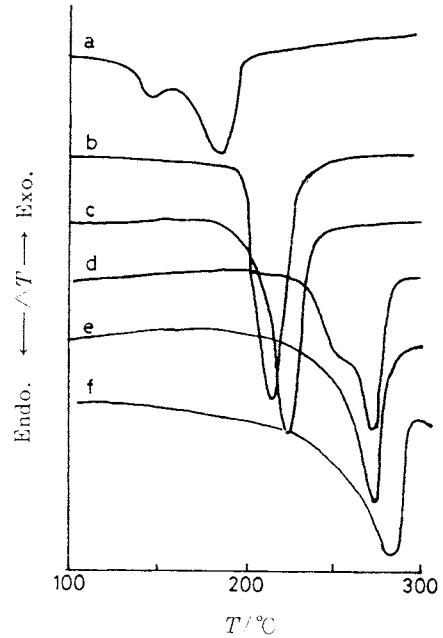


Fig.2 High pressure DTA curves of some $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ under N_2 pressure 1.5MPa.
 a: BIV, b: BI, c: HIII, d: HII, e: AI, f: AII

討されているだけで総合的ではない。

2節に述べたように α 型と β 型の脱水が高圧DTAで区別できるので、セッコウの粒子の大きさがそれら脱水ピークに及ぼす影響について検討した結果を述べる。

粒子の大きさが異なる α 型は、前節と同様の加圧水熱法で作製した(A I: 直径約 $15 \mu\text{m}$, A II: 直径約 $2 \mu\text{m}$)。また、 β 型は粒子の大きさが異なる二水を原料として常法で、4種の β 型(粒子の大きい順にB I, B II, B III, B IV: 直径 $40 \sim 1 \mu\text{m}$)を作製した。各種半水の性質をTable 1

Table 1 Properties of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Sample	Type	Particle size D * L (μm)	Surface area (m^2/g)	Water %
B I	β	30-40 * 50-100	2.1	6.19
B II	β	6-10 * 50- 60	1.6	6.20
B III	β	2- 3 * 20- 25	3.2	6.18
B IV	β	1- 2 * 6- 12	3.1	6.21
A I	α	15 * 100	0.2	6.20
A II	α	2-3 * 50	0.4	6.20
H I	α ?	15 * 100	0.6	5.26
H II	$(\alpha+\beta)$?	10 * 50	0.4	6.21
H III	$(\alpha+\beta)$?	2- 3 * 15- 30	0.4	6.20

に示す。また、窒素ふん囲気1.5MPaにおけるこれら試料の高圧DTA曲線をFig.2に示す。

この粒子の大きさの範囲内では、 α 型の脱水ピークは、常に β 型のそれより高温側に存在することが認められる。4種類の β 型の高圧DTA曲線は二つのグループに分けることができる。すなわち、第一は大きい粒子B I, B IIであり、第二は粒子の小さいB III, B IVである。B I(第一グループ)とB IV(第二グループ)の窒素ふん囲気圧力による高圧DTAの結果をFig.3に示す。

B Iの高圧DTA曲線は窒素ふん囲気圧力の影響が少なく、0.5MPa以上ではピーク温度は、ほとんど変化しない。その形状はシャープである。一方、B IIIの場合、0.5MPa付近からピークは2本に分離し、ふん囲気圧力が増加するにしたがい、比較的鋭いピークが低温に裾を引いたブロードなピークと重なった状態を示す。両ピークの頂点温度は窒素ふん囲気圧力が増加するにしたがって、低温側ピークはより低温側に、高温側ピークはより高温側にシフトするが、2MPa以上ではほぼ一定になる傾向を示す。この現象は一定圧力下において試料量を増加させることによっても現われる。低温側ピークは、一部の脱水した水により、 β 型の結晶の再配列あるいは α 型に近い状態への変化に起因し⁸⁾、高温側ピークは生成した半水の脱水であると考えられる。 α 型においてもふん囲気圧力が高くなると見かけ上2本

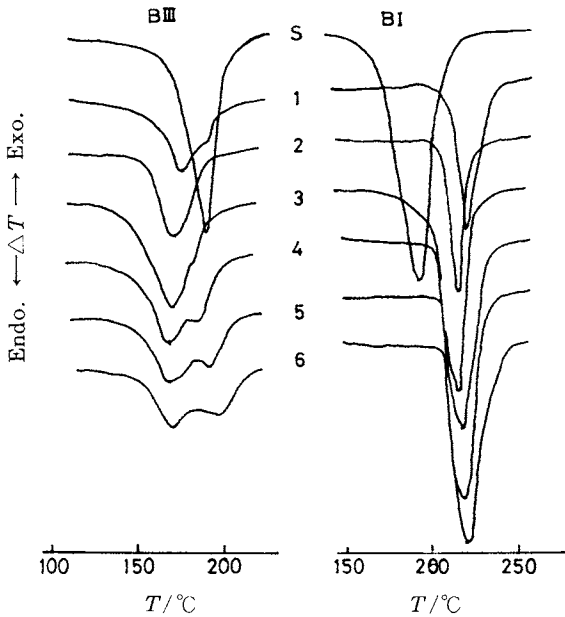


Fig.3 Effects of N₂ atmosphere pressure on high pressure DTA curves Of β -CaSO₄ · 1/2H₂O BI and BIII.
s: seal, 1: 0.5MPa, 2: 1MPa, 3: 1.5MPa, 4: 2MPa, 5: 3MPa, 6: 5MPa

のピークになっているが、II型無水への転移が重なっているのか、他の原因によるものか、現在のところ明らかではない。

ピークの形状が変化するので、一律にピーク頂点温度を比較することには多少の問題があるが、Fig.4に粒子の大きさが異なる α 型群と β 型の代表試料についてピーク頂点温度を窒素ふん囲気圧力に対してプロットした。 β 型群は α 型群より低温側にピークが存在することが、はっきり認められる。

試料B III, B IVの高温側ピーク温度はふん囲気圧力が2MPa以上ではほぼ同じになり、このふん囲気における加熱過程で両者は類似の結晶粒子を生成することが推測できる。また、低温側のピークは圧力とともに低下するが、2MPa以上では各試料によってそれぞれ一定の温度になる。

4. 製法が異なる半水セッコウの高圧DTA曲線

純粋な半水の製造法以外のつぎのような方法で半水を作製した。

H I: α 型を130°Cで2時間減圧脱水後、復水した。

H II: 二水B Iを原料として、窒素ふん囲気1.5MPaの下で高圧DTA装置中で作製した(粒子大)。

H III: 二水B IVを原料として、窒素ふん囲気1.5MPaの下で高圧DTA装置中で製作した(粒子小)。

一般に、 β 型の粒子表面は非常に多くのシャープな凹凸が存在し、原料の二水の外形がそのまま残っている(Fig. 5)。H群の粒子表面は比較的滑らかで、 α 型群と見かけ上変わりはないが、試料H III型は粒子は小さく、試料H IIは針状あるいは針状の結晶が束になった形状を示す。

DSCによる測定から、半水からII型無水への転移ピークはブロードで、試料H Iでは α 型の温度領域にピーク温度がある。試料H IIおよびIIIの発熱ピークは α 型と β 型の両ピーク温度領域に現れる。つぎに上記試料の水和速度を微小熱量計を用いて測定した。装置は(株)レスカ製双子型微小熱量計を使用し、試料量は約100mg、浸漬水の量は50ml、測定温度は25°Cで測定した。その代表結果をFig.6に示す。

試料H IIは、水和速度は β 型に類似しているが、DSC曲線は α 型の温度領域に発熱ピークが存在する。また、H IIIの水和による発熱はDSCの結果と一致した。また、前節のB IVのデータも併せて比較すると、 α 型と同程度の水和速度を持っている。以上のように、水和速度の観察から半水の α 型と β 型を区別することは不可能である。

つぎに、窒素ふん囲気1.5MPaで測定した高圧DTA曲線をFig.2に併記した。吸熱ピークは α 型、H群、 β 型の順に低温側へシフトし、H群の試料間では、DSC曲線においてII型無水への転移ピークがシャープで低温側にあるほど、高

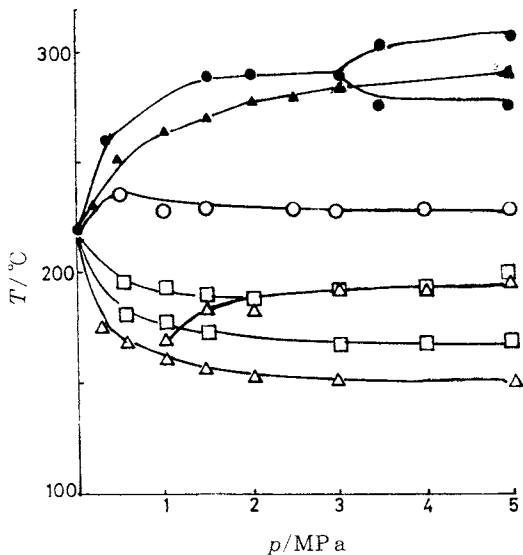


Fig.4 Effects of the pressure on the peak temperature.

- A I : ● — ●, A II : ▲ — ▲
- B I : ○ — ○, B III : □ — □,
- B IV : △ — △

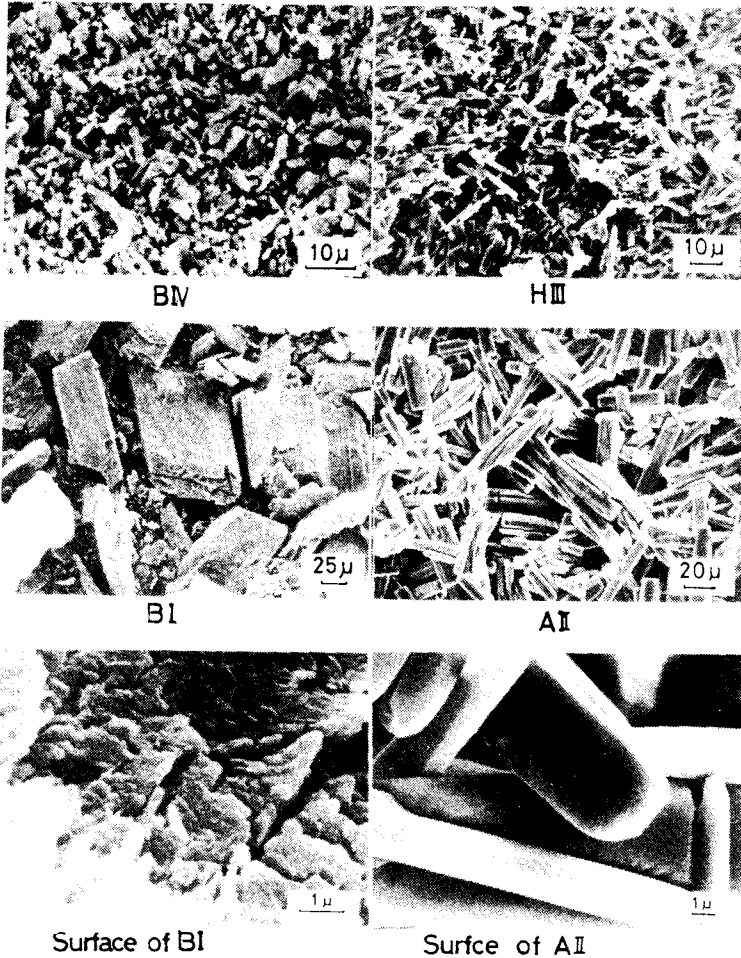


Fig.5 SEM images of some $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

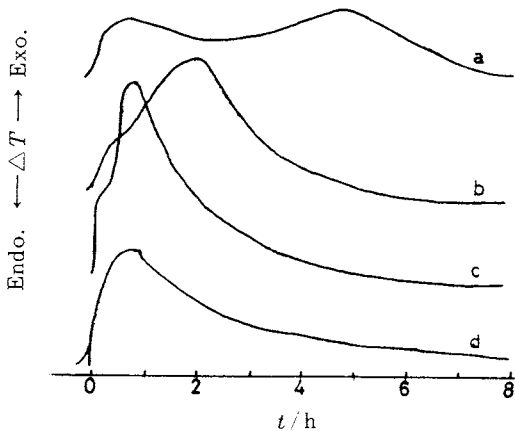


Fig.6 Microcalorimetry curves of some $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.
a: H III, b: B I, c: B IV, d: A I

圧DTA曲線における吸熱ピークは高温側に現われる傾向のあることが明かである。

5. 工業的製造焼セッコウの品質について

工業的に製造するときは、トン単位の量で、釜でかきまぜながら、ある程度III型無水セッコウが生成するくらいまで、か焼し、養生(熟成)する。脱水による自生ふん囲気は1気圧以上であると推察されるので、実験室で作製した純粋な半水との相違およびその特徴について検討した。

ミニプラントで約10kgをか焼し(試料①)、粉碎し(試料②)、養生して(試料③)、一連の焼セッコウを製造した。試料③の養生プロセスは、空气中に放置し、含有水分が半水より少し多くなり、わずかの二水が生成し、その二水が凝結速度を速くするといわれているプロセスである。含有水分中には付着水、二水の $2\text{H}_2\text{O}$ と半水の $1/2\text{H}_2\text{O}$ が含まれて

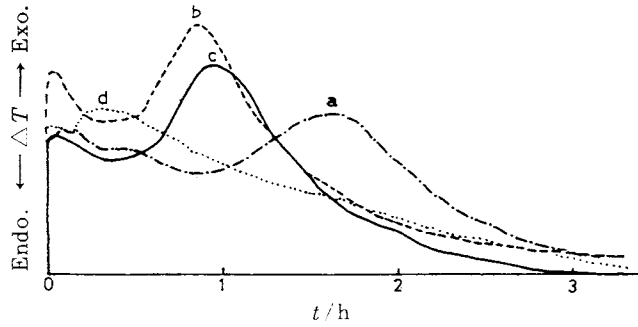


Fig.7 Microcalorimetry curves of some $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
 a:calcined gypsum, b:grinding sample.
 c:curing a sample, d: $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

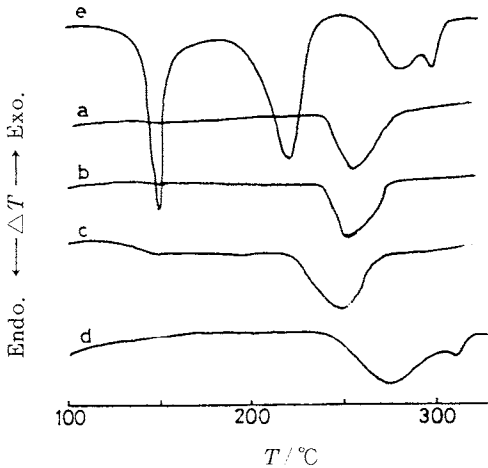


Fig.8 High pressure DTA curves of some $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
 under N_2 pressure 1.5MPa.
 a:calcined gypsum, b:grinding sample, c:curing
 sample, d: $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$,
 e:raw material($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

おり、これはTGの測定によって明らかにできる。

上記焼セッコウの微量熱量計による測定結果をFig.7に、窒素ふん囲気1.5MPaにおける高圧DTA曲線をFig.8に、一般にJIS試験で行われる焼セッコウの物理試験結果をTable 2に示す。

Fig.7から資料浸漬直後に湿潤熱、溶解熱、少量存在するIII型無水の水和熱発生の後、半水による水和熱が発生する状態が試料によって異なり、半水の水和は流し込み時間、初期凝固時間と同じ傾向を示す。②と①の差は、粒子の大きさと粉碎による表面の性質の差を表すものである。③の最高発熱温度を示す時間は②より少し遅く、発熱曲線が基線にもどる時間は速いことが明らかである。

試料①と②のDTA-TG曲線は約250℃と350℃付近に発熱ピークが出現し、前節H II, III試料と類似している。養生した試料③は上記ピークのほかにTG曲線に対応した吸熱ピークが現れる。

Fig.8の高圧DTA曲線をFig.1の脱水温度領域と比較すると、試料①、②の脱水温度領域はα型とβ型の中間であることが認められる。これらの試料が混合物かどうかは明確でないが、H IIと類似のα型の水の性質に近い結晶水を持つ半水であることを示している。また、試料③では、約120℃付近から弱く幅広い吸熱ピークが現れている。しかし、半水の脱水ピーク温度は養生前とほぼ同じで、含有水の大部分は、本質的にα型に近い水を持つことが認められる。

7. ま と め

半水セッコウ識別の代表的な方法とされるDTA-TG、熱量計と比較して、高圧DTA曲線はふん囲気圧力を調節することによって、含有水の性質と粒子の性質を非常に顕著に表す。すなわち、α型、β型のみならずその中間の性質をもつ半水セッコウの明確な識別が可能な方法である。一方、当然のことであるが、凝固速度に関する情報は水和熱測定により多く得られる。

Table 2 Physical test of calcined gypsums

	Mixing water amount	Pouring time	Setting time (min:second)		Wet tensile strength	Ig.loss
	(%)	(min:sec)	Initial	Final	(kgf/cm ²)	(%)
Calcined gypsum	91.7	8:00	13:00	29:00	7.8	5.13
Grinding of calcined gypsum	80.6	5:00	9:30	26:00	9.2	5.74
Curing of calcined of calcined gypsum	69.9	6:15	11:15	27:00	10.1	8.00
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	32.4	4:10	7:15	48:00	29.0	5.09

文 献

- 1) 村上恵一監修“新しい資源・セッコウとその利用”, ソフトサイエンス社(1976).
- 2) たとえばR.A.Kuntzelほか, *Can. J. Chem.* **38**, 936 (1960); 宮崎秀甫, 工化 **69**,9(1966); *M.Murat. J. Thermal Analysis* **3**,259(1971).
- 3) Mtschedlow-Petrosian, *Silikattechnik* **25**, 407(1974); E.Karmazin, *Cim. Betons Plasres Chaux* No.718, 145 (1979).
- 4) たとえば宮崎秀甫, 工化 **70**, 261(1967); 岡田能彦, 第71回石膏石灰学会研究発表講演要旨集(1985).
- 5) 網田佳代子, 松井 博, 橋詰源蔵, 石膏と石灰, No. 185, 176(1983).
- 6) 網田佳代子, 橋詰源蔵, 金治幸雄, 日化 **1990**, 725 (1990).
- 7) 網田佳代子, 松井 博, 橋詰源蔵, 石膏と石灰, No. 191, 188(1984).
- 8) 一部日化投稿中.
- 9) A.A.Kond Rashshnikovら, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater.* **16**, 707(1983).


 新刊紹介

生体高分子の低温カロリメトリー

G.M.Mrevlishvili 著, 上平恒・上平初穂訳

北海道大学図書刊行会, 1992年

定価 4,635円

本書は, 1984年にソビエトで出版された著書の日本語訳である。しかしながら日本語版にあわせて, 1984年以降のこの分野の研究の進展を第8章として加え, さらに「常温」でのカロリメトリーについての補足が訳者により述べられている。このように本書は現在の生体高分子のカロリメトリーの研究について多くの最新の知見が紹介されている。この分野では日本語で読める唯一の図書であろう。

本書で扱う生体高分子とは, アミノ酸, ポリペプチド, (球状および繊維状)タンパク質, および核酸(DNA)であり, 様々な条件下で1Kから400Kの温度範囲で熱容量を測定した結果およびその物理化学的な意味が考察されている。また, 著者自身, 精密低温熱量計開発の第一人者であり, 装置や実験法についても詳しい(第2章)。

生体高分子は通常300K付近でその特異的な立体構造を保ち, 生体中で機能を果たしている。しかしながら, その立体構造を保持している力, 特に水分子と相互作用につい

ては, 未だ不明な部分が多く, 現在なお実験および理論解析の主要なテーマとなっている。この相互作用のメカニズムを明らかにするためには, より広い温度範囲の情報を蓄積することが不可欠である。特に273K(0°C)以下の温度では, 通常の水は凍るが, 生体高分子に強く結合して立体構造形成に不可欠な「結合水」は凍らない。この性質の違いにより低温では両者を区別して測定することが可能となる。第8章では, 1K以下のタンパク質結晶の熱容量の研究が紹介されている。これらの研究から, タンパク質のnative状態の中での異性体間の転移が議論できる可能性が示唆されるのは興味深い。今後の研究の進展が期待される。

低温熱容量の温度依存性に関しては, 連続体の弾性体理論の一種で異方性結晶のモデル解析から出発し, 屈曲波を考慮にいたした理論への展開が述べられている。このあたりを理解するためには, 本書で引用している原著をあたってみる必要がある。実験データが今後さらに蓄積され, これらのモデルの妥当性およびそれらのパラメーターを評価できるようになるにつれ, 生体高分子物性の理解がより深まることが期待される。

以上のように, 本書は生体高分子の熱力学的の研究の現状を知るとともに, 低温生物物理学という新しい学問分野に対する展開をあたえてくれる本である。

(財)相模中央化学研究所 城所俊一