焼せつこうの硬化機構について (第3報)

アルカリ性溶液 (0.1 N NH_4OH) を練和液として用いた場合

辛 島 千 歳

東京医科歯科大学歯学部第二理工学教室

(指導: 神沢康夫教授, *山賀礼一教授, 東節男助教授)

(昭和36年11月6日受付)

Studies on the Mechanism of Setting of the Plaster (Part III) Setting by 0.1 N NH_4OH

Chitoshi Karashima

The Second Department of Dental Technology, Tokyo medical and Dental University

Director: Prof. Yasuo Kanzawa

Prof. Reiichi Yamaga*

Assist. Prof. Setsuo Higashi.

第1章 緒 論

第1報⁸⁾, 第2報⁹⁾において, 練和液として蒸留水, 0.1 N HCl を用いた実験の結果を報告したが, 本報ではアルカリ性溶液の場合いかなる挙動を示すか, 0.1 N NH_4OH を用いて実験を進めた。

第2章 試料および実験方法

試料および実験方法は第1, 第2報と同じで, 練和液として 0.1 N NH_4OH を用いた。

第3章 実験結果

第1節 環境温度 21°C の時の温度, かたさ pH 曲線

図 25 に測定の結果を示す。

1. W/P=0.8 の場合

温度曲線の頂点は 28.5 分で現われ, かたさ曲線の Ih, IIh, IIIh はそれぞれ 15 分, 30 分, および 36 分となる。一方 pH はアルカリ性領域から

中性領域を越えて, 33 分で pH は 4.8 まで下降し, 39 分付近から徐々に上昇を始める。

2. W/P=0.9 の場合

温度曲線の頂点は 30 分で現われ, かたさ曲線の Ih, IIh, IIIh はそれぞれ 18 分, 33 分および 38 分となり, pH はアルカリ性から酸性まで, ほぼ一直線を描いて急下降し, 30 分で pH は 4.8 となり, 45 分付近までこの状態を続けた後上昇に転じる。

3. W/P=1.0 の場合

温度曲線の頂点は 33 分で現われ, かたさ曲線の Ih, IIh, IIIh は, それぞれ 21 分, 33 分, 39 分となる。一方 pH は, 急激に下降して酸性領域に至り, 30 分で pH は約 4.8 に達し, 48 分から徐々に上昇に転じる。

第2節 環境温度 24°C の時の温度, かたさ pH 曲線

図 26 に測定の結果を示す。

1. W/P=0.8 の場合

温度曲線の頂点は, 19.5 分で現われ, かたさ曲線の Ih, IIh, IIIh はそれぞれ 12 分, 18 分および 21 分となり, 一方 pH は急下降を示し, 12 分

* Department of Dental Technology, Osaka University
大阪大学歯学部理工学教室

図 25 焼せつこうの水和時のかたさ、温度
および pH 曲線
練和液 0.1N NH₄OH
環境温度 21°C
W/P=0.8, 0.9, 1.0

図 26 焼せつこうの水和時のかたさ、温度
および pH 曲線
練和液 0.1N NH₄OH
環境温度 24°C
W/P=0.8, 0.9, 1.0

図 27 焼せつこうの水和時のかたさ、温度
および pH 曲線
練和液 0.1N NH₄OH
環境温度 27°C
W/P=0.8, 0.9, 1.0

図 28 焼せつこうの水和時のかたさ、温度
および pH 曲線
練和液 0.1N NH₄OH
環境温度 30°C
W/P=0.8, 0.9, 1.0

で pH は 5.5 となりその後 27 分までこの状態を続け、徐々に上昇して行く。

2. $W/P=0.9$ の場合

温度曲線の頂点は 25 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h は、それぞれ 15 分、24 分および 27 分となる。pH は急下降して 24 分で約 5.5 に達し、33 分までこの状態を続けそれ以後は徐々に上昇の傾向を示す。

3. $W/P=1.0$ の場合

温度曲線の頂点は 27 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 21 分、27 分、30 分となる。pH は下降し 30 分後は約 5.2 となり、この状態を 39 分付近まで持続し、その後上昇に転じる。

第 3 節 環境温度 27°C の時の温度、かたさ pH 曲線

図 27 に測定結果を示す。

1. $W/P=0.8$ の場合

温度曲線の頂点は 25 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 15 分、21 分、27 分となり、一方 pH は 3 分後に約 9.6 を示し、その後徐々に下降し 9.2 に落ちつく。

2. $W/P=0.9$ の場合

温度曲線の頂点は 31 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 18 分、27 分、33 分となる。pH は 3 分後に約 9.4 を示し、その後緩慢な下降を示しながら一定値 9.1 に近づく。

3. $W/P=1.0$ の場合

温度曲線の頂点は 34 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 24 分、30 分、33 分となる。一方 pH は 3 分後に約 9.3 を示し、その後多少の起伏を示すが、0.8、0.9 の場合と同じくゆるやかな下降線をたどる。

第 4 節 環境温度 30°C の時の温度、かたさ pH 曲線

図 28 に測定の結果を示す。

1. $W/P=0.8$ の場合

温度曲線の頂点は 17 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 6 分、15 分、18 分となり、pH は 3 分後 9.8 を示し、その後わずかに

下降線をたどるも、9.5 以下の値は示さない。

2. $W/P=0.9$ の場合

温度曲線の頂点は 14 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 6 分、12 分、15 分となる。pH は 3 分で約 10 を示し、その後下降して 24 分で約 9.6 に達し、その後はおおむね一定となる。

3. $W/P=1.0$ の場合

温度曲線の頂点は 21 分で現われ、かたさ曲線の I_h , II_h , III_h はそれぞれ 12 分、21 分、24 分となる。pH は 3 分で約 10.2 を示した後直線的に下降し、18 分から 21 分の間では、急に落下して pH は約 9.7 となりその後はほぼ一定の値を示す。

第 4 章 総 括

第 1 節 混水比について

1. 温度曲線から

図 25~28。混水比が増加するにつれて、温度曲線の頂点はひくくなる。同時に頂点出現までに要する時間は長く、また頂角は大きくなつて来る。

2. かたさ曲線から

図 25~28。 W/P の増加とは逆にかたさは低下し、その I_h , II_h , III_h に達する時間は W/P の大きなほど長い。

3. pH 曲線から

pH 曲線はいずれも初期においては急激な下降曲線を描くが、 W/P の影響はいちじるしくない。

第 2 節 環境温度について

図 25~28。

1. 温度曲線から

環境温度が上昇するにつれて、温度曲線の頂点温度は高くなる。しかし図 29 のように上昇温度差は 24°C の場合が最も大きい。頂点に達する時間曲線は図 30 のように 27°C に谷を作り、最長時間を示す。

2. かたさ曲線から

III_h に達する時間は図 31 に示す通り、 21°C が最長、 30°C が最短である。温度曲線と同じように 27°C に谷がある。かたさの最高値も 27°C の

図 29 各環境温度における上昇温度差

図 30 温度が温度曲線の頂点に達するに要する時間

図 31 混水比および環境温度と IIIh との関連

図 32 かたさと環境温度との関連
W/P=0.8

図 33 かたさと環境温度との関連
W/P=0.9

図 34 かたさと環境温度との関連
W/P=1.0

時が他の環境温度の場合に比較して低い。

3. pH 曲線から

21°C, 24°C では図 25, 26 に示すようにアルカリ性領域から酸性領域まで変化し、同領域内に極小点があるが、27°C, 30°C においては急激な下降はアルカリ性領域で止まり、その後の変化はきわめてゆるやかで、極小点はなく、曲線は終末においても同じ領域内にある。pH 変化のゆるやかになる点、21°C, 24°C では極小点の出現時間は、低環境温度範囲では、環境温度の上昇につれて短くなる。高環境温度範囲では、上記の極小点は現われずになだらかに変化し、曲線の終末一定値を示す時間は高温になるにしたがい短時間側に移る。

第3節 まとめ

温度曲線の頂点は、環境温度の上昇につれて高くなるが、各温度とも W/P が増加すれば低くなる。頂点出現時間は図 30 に見られるごとく、最長時間は 27°C に現われ、また各温度別に見ると W/P の増加にしたがつて長くなる。

かたさはいずれの環境温度においても W/P の

減少するにつれて大になる。IIIh に達する時間も、図 31 に示すように、27°C の断層を除けば環境温度の上昇につれて短くなる。この傾向は温度曲線の場合とほぼ同じである。また 27°C の断層点におけるかたさの谷の深さは、図 32~34 に示すように W/P の増加および時間の経過と共に浅くなる。

pH は各環境温度とも、混水比の大なるほど低い値を示すが、21°C, 24°C の場合のような酸性領域までの変化は、27°C, 30°C には見られない。

各環境温度、各混水比において、温度曲線頂点かたさ IIIh, pH 極小点の各点の出現時間はほぼ一致するが、21°C では温度曲線頂点がわずかに先行する点が異なるだけである。

第5章 これまでの実験結果の統合

第1節 温度曲線とかたさ曲線の相関性

1. 環境温度 21°C の場合

図 35 は W/P=0.9 の場合の温度曲線とかたさ曲線との相関性を示したものである。W/P=0.8, 0.9, 1.0 のいずれの場合も温度曲線の頂点は、

H₂O および HCl の場合はほぼかたさ IIIh 付近に位置するが、NH₄OH の場合は IIh 点付近となる。温度曲線は NH₄OH の場合他と異なり、かたさ Ih 点に達するまで下降し、それより上昇するが頂点は低い。また HCl 以外は混水比の大なるものほど温度頂点、かたさの IIIh 点に達する時間は長くなる。

2. 環境温度 24°C の場合

図 36 には 21°C の場合と同じように W/P=0.9 の場合の温度曲線とかたさ曲線との相関性を示したが、21°C の場合と比較して、H₂O、HCl の温度曲線の頂点は、それぞれの IIh 点付近となり、NH₄OH と同じ傾向になる。その他 W/P 別による変化も前者と同じである。

3. 環境温度 27°C の場合

W/P=0.9 の場合の温度曲線とかたさ曲線との相関性を図 37 に示す。温度曲線の頂点は、H₂O、HCl、NH₄OH いずれの場合もほぼかたさの IIIh 点付近になる。また HCl 以外は混水比の大なるものほど温度頂点、かたさの IIIh 点に達する時間は長くなり、21°C の時と同傾向を示す。

4. 環境温度 30°C の場合

図 38 は、W/P=0.9 の場合のみの温度曲線とかたさ曲線との相関性を示す。温度曲線の頂点とかたさ IIIh 点との関係は 27°C の場合と同じであるが、H₂O のみが W/P の大なるほどそれぞれの点に達する時間は長くなる。他の HCl、NH₄OH は W/P 別による順位は乱れ不同となる。

第 2 節 pH 曲線とかたさ曲線の相関性

1. 環境温度 21°C の場合

図 39、40、41 はそれぞれ W/P=0.8、0.9、1.0 の場合の pH 曲線とかたさ曲線との相関性を示す。H₂O および HCl の場合の pH はほとんど一定で変らないが、NH₄OH の場合には最初中性領域まで急下降し、その後下降の速度はややゆるやかになるが、酸性領域に入り IIh 点出現時付近まで次第に下降し、その後ほぼ一定の値を示すようになり、極小点では H₂O の場合よりも低い値を示す。

混水比の増加するにつれて、H₂O および NH₄

OH の場合はかたさ IIIh 点に達する時間は長くなるが、HCl の場合は反対に短くなっている。

2. 環境温度 24°C の場合

図 42 に W/P=0.9 の場合の pH 曲線とかたさ曲線との相関性を示したが、21°C の時とほとんど同じ傾向を示している。がしかし、H₂O の pH 曲線に極小点が現われ始め、NH₄OH と同じようにかたさ IIIh 点出現時に対応している。

3. 環境温度 27°C の場合

図 43 は W/P=0.9 の時の pH 曲線とかたさ曲線との相関性を示したものであるが、21°C、24°C の時と異なり、NH₄OH では初期 pH の大幅な急下降が見られず、わずかに pH 9.4 付近に止まり、実験開始 3 分にしてほぼ一定値を保つたまま移行し、かたさ IIIh と極小点との同時性は認められなくなっている。H₂O の pH 極小点は 24°C のそれよりは著明に現われ、かたさ IIIh 点に対応している。

4. 環境温度 30°C の場合

図 44 は W/P=0.9 の場合の pH 曲線とかたさ曲線との関連性を示す。NH₄OH、HCl は前例とほとんど同じであるが、H₂O の場合、pH はさらに酸性側に移り、その極小点はかたさ IIIh に対応している。

第 3 節 かたさ Ih, IIh, IIIh に達する時間について

1. 環境温度 21°C の場合

図 45 には W/P=0.8、0.9、1.0 の場合の Ih、IIh、IIIh に達する時間の相互関係を示す。H₂O、NH₄OH の場合混水比が増加するにつれ Ih、IIh、IIIh の出現時間は長くなるが、HCl ではこれと反対に IIIh のそれは短くなる。また NH₄OH では Ih と IIh との出現時間差は大きく、IIh と IIIh の差は少ない。

2. 環境温度 24°C の場合

図 46 は W/P=0.8、0.9、1.0 の場合の Ih、IIh、IIIh に達する時間の相互関係である。H₂O の場合、W/P=0.8 において Ih と IIh の時間差がいちじるしく小さいが、IIh と IIIh との間隔は大きくなっている。HCl では混水比の影響はほと

図 35 温度とかたさ曲線
環境温度 21°C
W/P=0.9

図 36 温度とかたさ曲線
環境温度 24°C
W/P=0.9

図 37 温度とかたさ曲線
環境温度 27°C
W/P=0.9

図 38 温度とかたさ曲線
環境温度 30°C
W/P=0.9

図 39 pH とかたさ曲線
環境温度 21°C
W/P=0.8

図 40 pH とかたさ曲線
環境温度 21°C
W/P=0.9

図 41 pH とかたさ曲線
環境温度 21°C
W/P=1.0

図 42 pH とかたさ曲線
環境温度 24°C
W/P=0.9

図 43 pH とかたさ曲線
環境温度 27°C
W/P=0.9

図 44 pH とかたさ曲線
環境温度 30°C
W/P=0.9

図 45 かたさの I_h , II_h , III_h の相互関係
環境温度 21°C
W/P=0.8, 0.9, 1.0

図 46 かたさの I_h , II_h , III_h の相互関係
環境温度 24°C
W/P=0.8, 0.9, 1.0

んど認められない。 NH_4OH の場合、混水比が多くなると、 I_h の現われる時間がとくに長くなる。

3. 環境温度 27°C の場合

図 47 に、 $W/P=0.8, 0.9, 1.0$ の場合の I_h, II_h, III_h の相互関係を示す。混水比が大きくなると、 I_h, II_h, III_h の現われる時間が長くなるが、全体として H_2O 、 NH_4OH では前 21°C 、 24°C の時に比して I_h, II_h, III_h の出現時間は長くなる。

4. 環境温度 30°C の場合

図 48 は $W/P=0.8, 0.9, 1.0$ の場合の I_h, II_h, III_h の相互関係を示す。これまでの低温度の時に比較すると、その曲線は上向に凸となり、各点の出現時間は短くなる。とくに $W/P=0.9$ の NH_4OH の場合は H_2O より III_h が早く現われる。

さらに III_h に達する時間のみを考えると、一般に 27°C 点を除けば環境温度の上昇とともに短くなるが、 NH_4OH の場合は特に著しく変化する。

第 6 章 考 察

環境温度 27°C 付近で pH の異状変化、硬化時間の延長など著しい変化を示す。この特異点を境界としていろいろな現象が急変する。 NH_4OH では pH が 27°C 以上では依然としてアルカリ性側に止まるに反し、 27°C 以下では酸性領域にまで下降して焼せつこうは硬化する。この硬化も 27°C 付近で異状な硬化時間延長が見られるし、各経過時間に対するかたさの変化を見ても深い V 字型の谷を示している。

東¹⁰⁾はすでにアルギン酸塩印象材の硬化時そのかたさ、弾性変化についてこの種の特異現象を認めている。東はこの特異点とその温度範囲では、アルギン酸塩印象材の硬化は過飽和現象としてのコロイドのゲル化によるものとし、P.P. von Weimarn のコロイドのゲル化速度式

$$V = K \frac{Q - S}{S}$$

(式中の V はゲル化速度、 K は定数、 Q はコロ

図 47 かたさの I_h, II_h, III_h の相互関係
環境温度 27°C
 $W/P=0.8, 0.9, 1.0$

図 48 かたさの I_h, II_h, III_h の相互関係
環境温度 30°C
 $W/P=0.8, 0.9, 1.0$

イドの全濃度、 S は溶解度である) について、 $Q > S$ の場合 V はほとんど Q のみで決定され、その他の条件にはさほど支配されない状態になると述べているが、この特異点についての本質的なものについてはまだ解明されていない。いずれにして

も焼せつこの硬化現象については、これまで数多くのコロイド説もあり、また上述の現象などを有力な足場として、この硬化現象がコロイドのゲル化によるものと認めた方がこれまでの実験結果を考察するに非常に都合がよい。

27°C 付近以上の温度では焼せつこうを水と混合すると $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のゾルとなり、発熱しながら過飽和状態になり、未反応の $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ を包んでゲル化し Ih 点に達する。この際未反応の $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ は多量に残存しゲルの間につまつたかつこうになっているが、これが一度になお残っている分散媒をとつて $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のゾルとなりゲル化する。このためすでに不完全ながら生成されたゲルのスケレット内部の空間は次第に充実され IIIh 点に至る。この点でかたさは最終値に近くなるが、それでもなお残存している分散媒中の Ca^{++} 、 SO_4^{--} やゾルは分散媒の減少につれてゲル化するかまたは $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の沈殿となり、スケレットの周囲につき、IIIh 点に達するものと思われる。

27°C 付近以下の温度範囲では、 NH_4OH の場合に見られるように pH の急激な下降が見られるが、これはアルカリ性領域ではゾルが安定のため $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ の解離が進行し、 Ca^{++} と SO_4^{--} となり、これが pH を下降させ、さらに $\text{CaSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の反応がこれを助長する結果となり、ますます pH 値を低下させることになり、ゾルの不安定な酸性範囲に持ち込んだのち $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のゾルを生成する。そののちゲル化→硬化の順路を進むのは上述の過飽和現象の場合とほぼ同じである。また H_2O による硬化の場合より低い pH 値を示すことのあるのは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は低温では $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に吸着されやすいので $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 生成反応が促進されるためであろう。また温度曲線の初期に現われる下降は Ca^{++} 、 SO_4^{--} の解離の吸熱現象によるものであろう。

以上述べたように硬化現象は過飽和によるもの

とイオン化によるもののいずれが優先するかは 27°C 付近を境として変つてきている。がしかしそれとはつきりと区別し得るものではなく、この他に溶解度差によるゾルおよびゲルの安定性の影響や、イオンへの解離さらにイオン内の反応による沈殿の生成過程など含んでいるため非常に複雑多岐にわたるが、27°C 付近以上では過飽和現象としてのゾルのゲル化が優先し、それ以下の温度範囲では $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ のイオン化、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成、ゾル→ゲル化の過程を経るものが主として行われるものと考えられる。しかしながらこれらのものが区別されわりきつて考えられるものではなく、常に両者が入り交つているものであつてこれまでの多くの先人の研究結果を是とし、または非とすることなく是認されることは当然である。

稿を終るにのぞみ、御指導と御校閲を賜つた神沢教授・東助教授に対し、また御指導下さいました山賀教授に対して、謹んで謝意を表すると共に、第二理工学教室員各位に深く感謝致します。

参考文献

- 1) E. W. Skinner: The Science of Dental Materials, Philadelphia and London (1954), W.B. Saunders Company, p. 27
- 2) A. Cavazzi: Gelatinous Calciumsulfate and the Setting of Gypsum, Koll. Zeit., 12, 196 (1913).
- 3) J. Traube: Kolloide Vorgänge beim Binden des Gipses, Strukturen in Gips. Koll. Zeit., 25, 62-6 (1919).
- 4) 村上恵一: プラスター, 東京(1956), 共立出版, 30 頁.
- 5) 檜山真平, 福井博: 焼せつこうの水和機構の一考察, 石膏, 5, 17 (1952).
- 6) 笠井順一, 中原万次郎: 焼石膏の凝結に関する研究, 石膏, 2, 37 (1951), 石膏, 5, 32 (1952), 石膏と石灰, 9, 12 (1953).
- 7) 寺岡一郎, 伊藤集愔: 焼石膏の水和機構の研究, 石膏と石灰, 24, 18 (1956), 石膏と石灰, 27, 11 (1957).
- 8) 辛島千歳: 口腔病学会雑誌同時発表.
- 9) 辛島千歳: 口腔病学会雑誌同時発表.
- 10) 東節男: 印象材の硬化機構について, 齒科理工学雑誌, 第1巻第1号(1960).