

# トリグリセライド結晶の 相転移における不純物の影響

岡田 正和・佐藤 清隆  
(広島大学水畜産学部食品工業化学科)

Effect of Impurity in Phase Transition on  
Triglyceride Crystals

Masakazu OKADA and Kiyotaka SATO

Department of Food Chemistry and Technology,  
Faculty of Fisheries and Animal Husbandry,  
Hiroshima University, Fukuyama  
(Fig. 1-6)

## 1 諸 言

トリグリセライド結晶は多形現象を有し、4種類の変態、( $\alpha$ 型、 $\beta'$ 型、中間型、 $\beta$ 型)が存在することが報告されている<sup>(1)</sup>。

トリグリセライド結晶は分子性結晶であり、分子性結晶のなかでも多形現象を有するのは少ない。

一般的に液体から固体に変化することを固化または結晶化というが、固体が液体に相変化するのを融解である。これらの現象を相変化または相転移とよんでいる。しかし、固体から液体に相転移するというような物質の3態における相互の相転移以外に、固体の状態において種々な型の相転移が存在する。

多形現象はいいかえると、固相における相転移の現象である。同一の化学構造式の物質において結晶を成長させるとき、その成長条件で成長した結晶の構造が異ってくる。同一物質で結晶構造が異なる場合に変態が存在し、変態が他の変態に転移することを多形の関係にあるという。従ってトリグリセライドの4種の変態において、結晶構造がそれぞれ異なるから、それぞれの変態の結晶形態も異ってくる。

多形とは結晶の形態に由来した用語である。しかし今日では結晶構造のちがいで用いられている。歴史的に多形現象は熱測定によるものであり、同一物質における融点の差が研究の動機になっている<sup>(1)</sup>。しかし、1940年代になってX線回折によって多形に関する研究が行なわれるようになった。

トリグリセライドの結晶において、変態の転移速度を支配する要因は種々あるが、トリグリセライドを構成している脂肪酸の分子鎖と不純物が主として影響を与えていると思われる。ここでは後者の不純物の影響について実験を行ない考察をしたので報告を行なう。

## 2 実験方法

### 2.1 試料作成法

試料はトリステアリン (Kodak 製) の純粋な試薬を用い、特級の流動パラフィンと一定の割合で混合し

て試料を作成した。混合する場合に、単に常温で混合しただけではなく、混合した後に 90°C まで加熱し、トリステアリンを融液にした状態で流動パラフィンとよくかくはんし、0°C で急冷固化する。固体になった状態で試料とする。

トリステアリン 100% を融液にして固化した試料、トリステアリン 80% と流動パラフィン 20% の混合比、トリステアリンと流動パラフィンの混合比 50% と 50%、20% と 80% の 4 種類を固化状態として試料に用いた。試料は X 線回折の試料ホルダーにつめ、ただちに測定を行なう。

## 2.2 測定法

X 線デフレクトメータを用い、回折角  $2\theta$  の測定範囲を 18° から 26°C の間とし、ゴニオメータの回転速度は 1°/min で回転するように設定した。記録部のチャート紙もゴニオメータの速度と一致するように回転速度を設定した。このようにして単位胞の短面間隔を測定するのであるが、単位胞の長面間隔を測定するためには  $2\theta$  の測定を 10° から 5° の間として (003) の値を求めた。長面間隔の測定も短面間隔のときと同一条件の X 線強度、ゴニオメータの回転速度として測定した。ゴニオメータの回転速度が 1°/min であるから 1 回の測定時間は短面間隔の場合 8 分、長面間隔の場合 5 分である。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 X 線回折による短面間隔の回折パターン

トリステアリン 100% を 50°C で熱処理し、その変態の転移変化を経時的に測定した。その結果 Fig. 1 に示すように  $\alpha$  型の変態が固化直後 15 分でみられ、20 時間後には  $\beta'$  型への変態に転移し、43 時間後  $\beta'$  型の回折線があらわれ、93 時間後 intermediate 型になり、 $\beta$  型になり、 $\beta$  型と思われるのは 141 時間後に現われる。しかし  $\alpha$  型の最初 (141 時間後) と 427 時間後の  $\beta$  型とでは (100) の回折線が約 20% 増加している。

(100) の面が 20% 増加しているのは、最初  $\beta$  型の回折パターンが得られても、経時的に熱処理をすることによって  $\beta$  型の Unit cell が増加し、完全に試料全体が  $\beta$  型となったときには (100) の回折線は増加しなくなる。(100) 面はトリグリセライド単結晶の C 軸に平行な成長面であり、単結晶の面のなかで最も大きく成長している。<sup>(2)(3)</sup>したがって、晶癖と変態の完全性を対比させてみると、(100) 面の回折線が増加している時は、単結晶の平行な成長面である (100) は成長段階であると考えられる。トリグリセライド単結晶は形態を観察しなくても回折線の (100) の測定によって晶癖を推測することが可能になる。

トリグリセライドに流動パラフィン 20% を混合した系を X 線回折したパターンを Fig. 2 に示した。測定したパターンにおいて、 $\beta$  型の変態に完全に転移する時間は 24 時間を要する。これはトリステアリン 100% に比較して、転移速度は極めて早くなる。12 分で intermediate 型に転移し、21 分で  $\beta$  型と判断できるパターンになる。これは流動パラフィンが混合されたため流動パラフィンの量を増加させると、転移速度はさらに早くなることがみいだされた。転移速度の早くなった原因は  $\alpha$  型から  $\beta$  型への転移は連続的なものであり、 $\alpha$  型の unit cell のパッキングのルーズさが流動パラフィンの影響によってさらにルーズになり、unit cell のパッキングが熱的安定性をもつような傾向になり、自由エネルギーが減少するようパッキングを再配列させ、再配列した unit cell を構成する分子鎖がパッキングを密にしてゆくためと思われる。このように考えると、流動パラフィンと云う不純物は unit cell の分子鎖に対して、流動するための潤滑剂的な役目をはたしていると思われる。

Fig. 3 は 4 種数の変態  $\alpha$  型から  $\beta$  型までの典型的なパターンを示しており、パッキングがルーズな  $\alpha$  型は 4.15 Å (132)、1 本の回折線であり、それより密になった  $\beta'$  型は 4.20 Å (132) と 3.80 Å (130)、の 2 本となり、intermediate は 4.62 Å (100)、4.15 Å (132)、3.75 Å (130)、の 3 本となり、さらに  $\beta$  型は 4.57 Å (100)、3.85 Å (130)、3.65 Å (060) と回折角が変化して、密になる。このように Fig. 3 に示すパターンと Fig. 1、Fig. 2 を対応させて考察することにより、不純物が転移に影響を与える役割が明確に理解されるだろう。

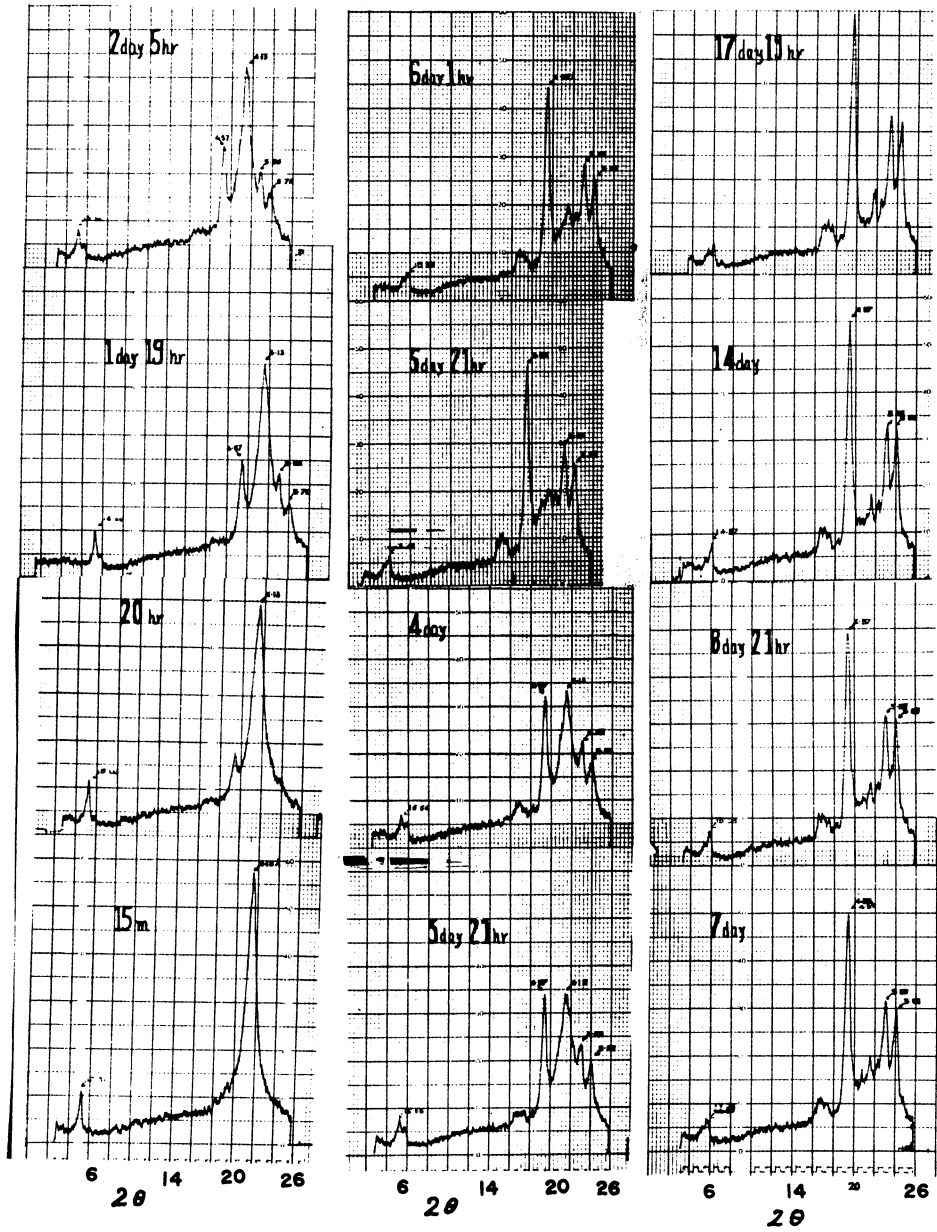


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of pure tristearin crystal.

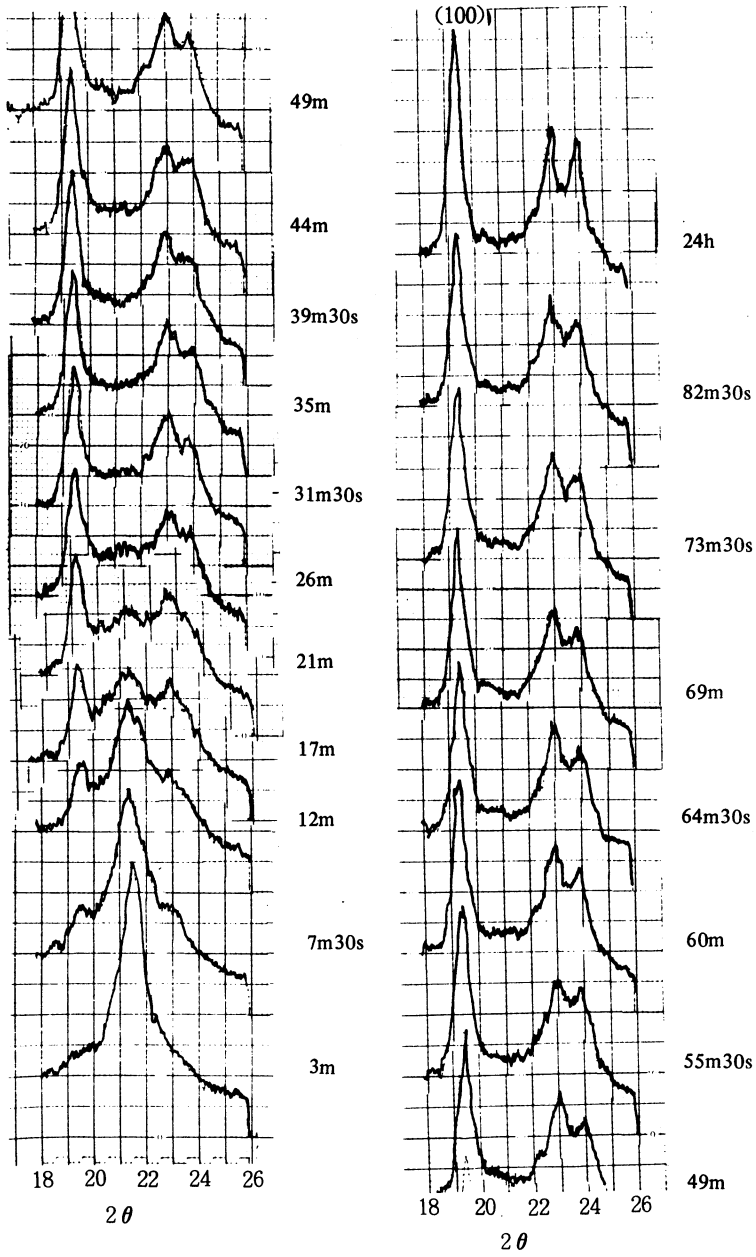


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mixture of the tristearin 80% and liquid paraffin 20%.

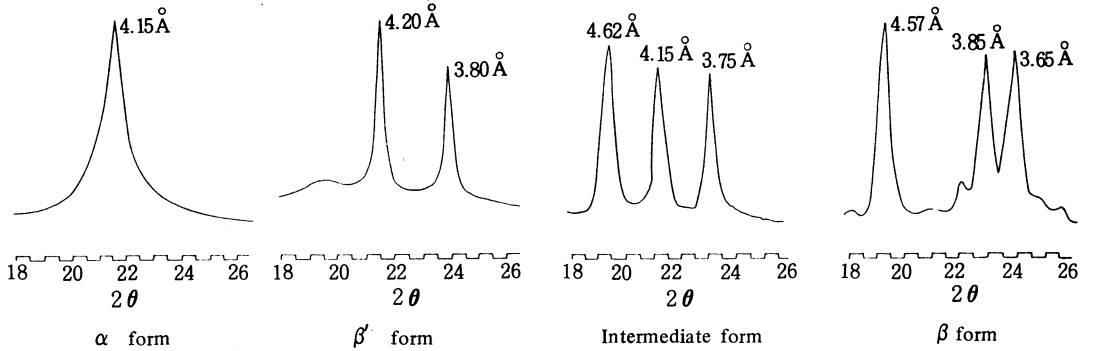


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of modification in triglyceride.

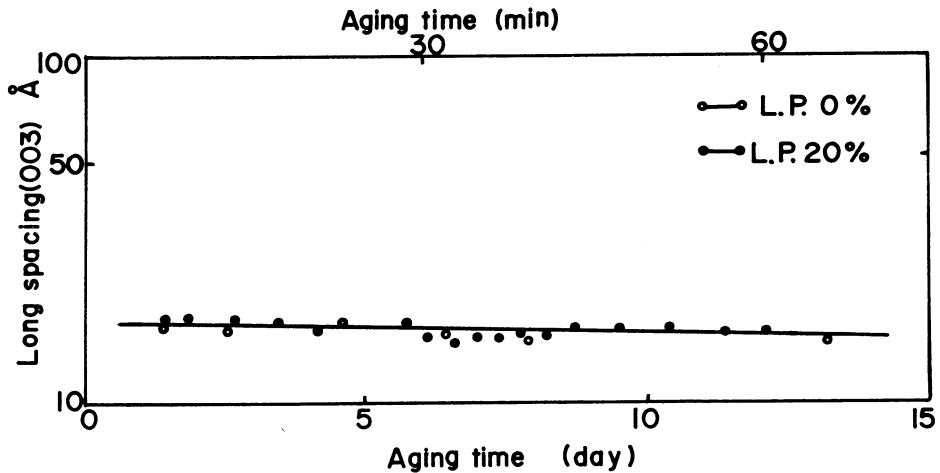


Fig. 4. Transformation of long spacing (003) by the heat treatment.

### 3.2 長面間隔 (003) の経時変化

トリステアリン 100% の1成分系とトリステアリン 80% , 流動パラフィン 20% の2成分系, これら2種類の試料を用いて (003) 長面間隔を測定した。その結果は Fig. 4 に示すような直線性が得られる。一本の直線にトリステアリン 100% の試料と2成分系の試料の (003) の測定値が一致するが, 2成分系試料は横軸において分の単位をとり, 一成分系試料は時間の単位を日であらわした。

(003) 面は Fig. 5<sup>(4)</sup> (c) を測定していることになり, トリグリセライド結晶の unit cell の最も長い (001) 格子面を求めるには (003) の格子面間隔を3倍すればよい。(003) 面が時間と共に減少するのは六方晶系より, 三斜晶系に晶系が転移することを示している。三斜晶系に転移する速度は流動パラフィン 20% の混合した2成分系が1成分系よりも早いことがみられる。この結果は Fig. 1, Fig. 2 と同じ傾向であり, トリステアリンに流動パラフィンを混合した場合に流動パラフィンが多くなると, 転移の速度が早くなってゆくのは (003) 面でも同様である。

Fig. 4 の縦軸は対数目盛であるため, 固化直後は急激な長面間隔の減少があるが, その傾向がわからない。短面間隔のパターンを示す Fig. 2 において β型に転移するのは約60分であるが, Fig. 4 から β型

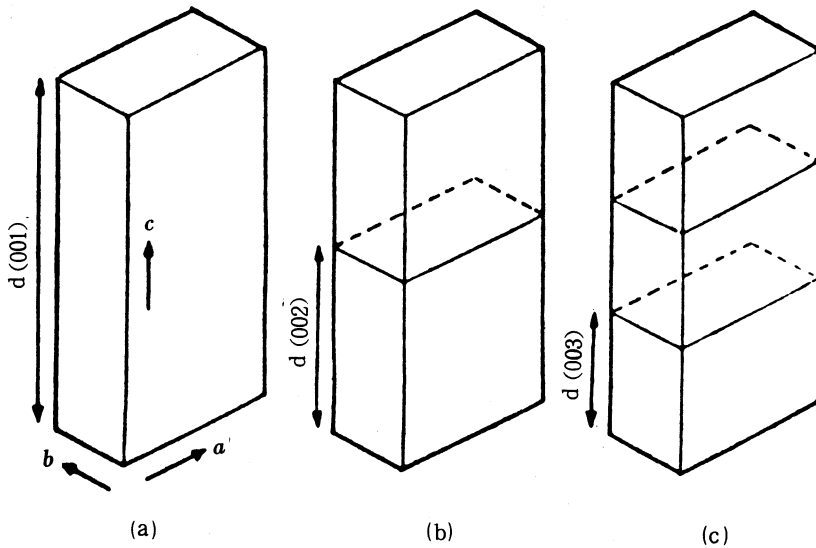


Fig. 5. Schematic representations of  $(00l)$  and C axis in unit cell.

への転移速度は約60分であり、長面および短面間隔において転移速度が一致する。

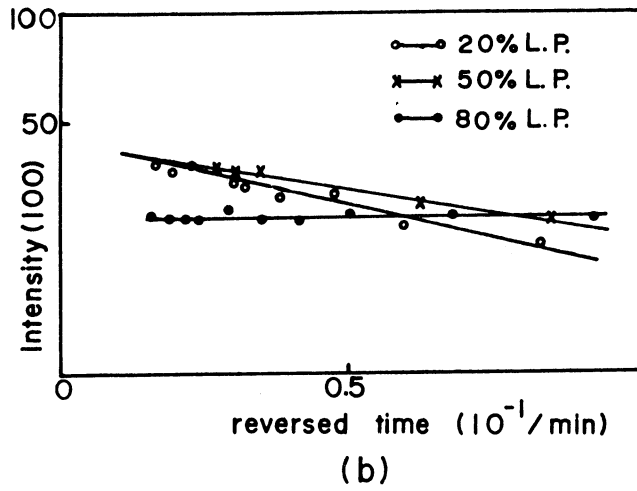
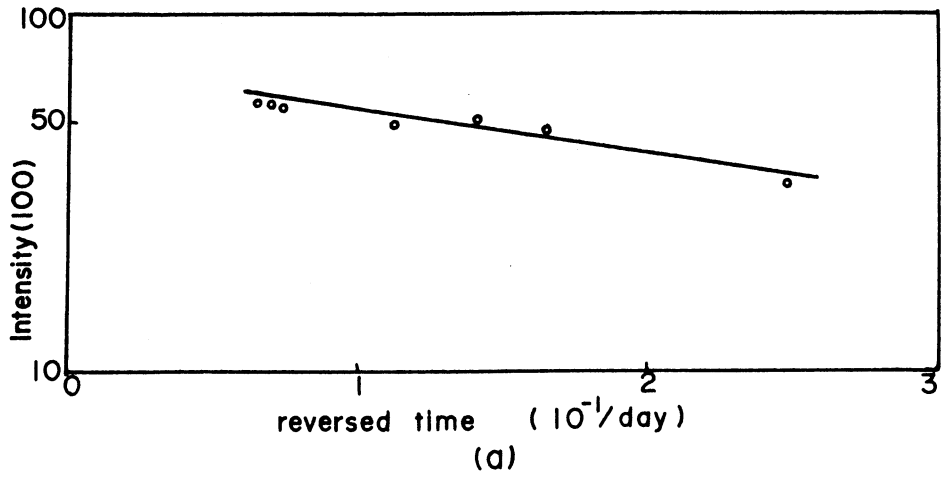
### 3.3 短面間隔 (100) の回折強度の変化

Fig. 1 と Fig. 2 の短面間隔の回折パターンをグラフによって表わすと Fig. 6 (a), (b) のような傾向になる。この Fig. 6 は回折パターンの  $\beta$  型における (100) 面を対象とした。Fig. 6 (a) はトリステアリン 100% の融液を急冷固化して、 $50^\circ\text{C}$  で熱処理した結果であり、Fig. 6 (b) は 2 成分系を常温において転移させ、 $\beta$  型に転移したときの (100) を経時的に測定した結果である。

1 成分系の場合に、グラフの時間軸は逆数を用いているので、現象として (100) の回折線が最も強いのは  $0.5 \times 10^{-1}/\text{day}$  であることがわかりにくい。これ以上強くなる回折線はみられない。この勾配は Fig. 6 (b) の 20% 流動パラフィン混合の勾配とやや同じである。流動パラフィンが 20% 以上増加すると、勾配が平らになって来て、80% の場合、全く勾配が 0 になる。80% の流動パラフィンを混合すると、転移速度は早くなり、急速に (100) の回折線が増加して、測定中に  $\beta$  型への転移を行ってしまったためと考えられる。Fig. 6 (b) のグラフにおいて、直線の勾配の値は  $20 > 50 > 80\%$  の順序で減少するが、この順序とは逆に結晶の成長性は  $80 > 50 > 20\%$  となる。

この場合、unit cell が三斜晶系に転移することを考えたため、巨視的な結晶の晶癖については本論文では取りあつかわない。

この実験を行なうにあたり上田龍雄君の御協力にたいして感謝いたします。



(a) Tristearin (50 °C) (b) Mixture of Tristearin & L.P. (25 °C)

Fig. 6. Variation of intensity (100) with aging time for the tristearin mixture system.

## 文 献

- (1) A. E. BAILEY : "Melting and Solidification of Fats" P.175 (1950).
- (2) 岡田正和, 油化学 **19**, 600 (1970).
- (3) N. ALBON, A. PACKER : *Nature*, **207**, 1088 (1965).
- (4) 岡田正和, X線工業分析 **5**, 153 (1970).

## Summary

The allotropic transition of polymorphsum in tristearin is followed by X-ray diffraction. Four modifications;  $\alpha$ -,  $\beta'$ -, intermediate and  $\beta$ - form of tristearin had been identified. The transition rate of modification is depended on a quantity of impurity (liquid paraffin) mixed in tristearin. In the much quantity of impurity, the transition rate of modification become the rapid transition of  $\alpha$ -form to  $\beta$ -form. The intensity of X-ray diffraction on (001) and (100) plane in a unit cell of  $\beta$ -form is the same phenomenon for impurity effect.