

12-ヒドロキシステアリン酸ゲルの構造における多形効果 Polymorphic Effects on Structure of 12-Hydroxystearic Acid Gels

武野宏之、小塚舞
群大院理工

[緒言]低分子オルガノゲルは、有機溶媒中で低分子オルガノゲル化剤が自己集合し、その集合体が三次元的にネットワーク化することにより形成される。この自己集合構造の駆動力は、水素結合、ファンデア・ワールスカ、 π - π 電子相互作用、静電相互作用などの非共有性相互作用に由来する。低分子オルガノゲル化剤である 12-ヒドロキシステアリン酸(12-HSA)によって形成される自己集合構造は、結晶性のファイバーから成り立つことが知られている。本研究では、様々な温度履歴によって作製した 12-HSA ゲルの自己集合構造およびその構造形成過程を調査した。

[実験] 溶媒に対して、12-HSA をゾルーゲル転移温度以上の高温で加熱溶解させた後、室温で静置することによりゲルを作製した。種々の温度履歴によって作製した 12-HSA ゲルに対して、あるいは、温度ジャンプ後のゲル形成過程に対して、小角 X 線散乱/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)同時測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構のビームライン BL-6A にて行われた。

[結果]各温度に温度ジャンプした 7wt% 12-HSA/フェニルメチルシリコーンゲルの SAXS プロファイルの時間変化を Fig. 1 に示す。38.8°C では、非常にブロードな(001)ピークが 22.0 s で $q=0.145 \text{ \AA}^{-1}$ の位置に観測され、最終的にピーク位置は小角側へ少し移動した。71.4°C では、 0.157 \AA^{-1} に鋭いピークが観測され、時間とともにピーク位置は変化せず、ピーク強度が増加した。これらの挙動は、ゲル中の 12-HSA の結晶多形の割合が温度や時間によって変化したことによって生じることがデータ解析により示唆された。

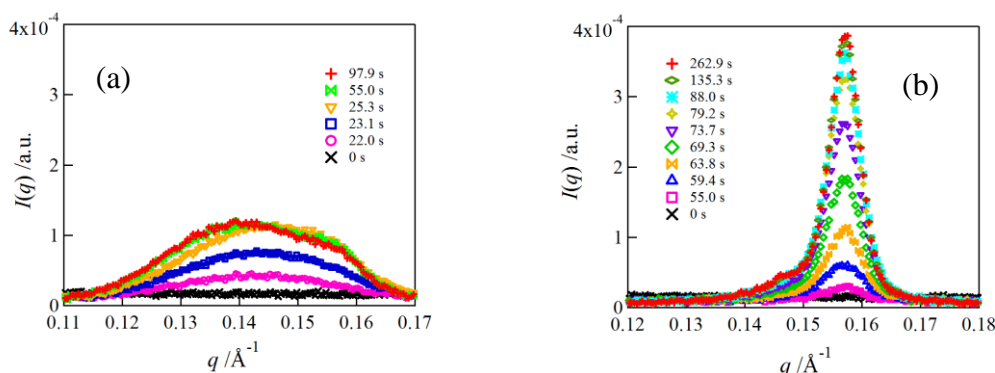


Fig. 1 Time-evolution of SAXS profiles for 7wt% 12-HSA/phenylmethyl silicone gel at 38.8 °C (a) and 71.4 °C (b).

わらびもちのナノスケール構造の解明

Nano-meter scale structure of Warabi-mochi

長崎茜、松葉豪・山形大工

【緒言】

「わらびもち」は澱粉と水から作られる食品であり、ゲルの一種である。澱粉は、水に不溶な結晶性高分子である。特に水存在下で加熱することで懸濁液が糊状に変化するという糊化現象が起こることが知られている。しかし、糊化プロセスにおけるナノスケール構造に関する研究は殆ど行われておらず、澱粉の水和プロセスや糊化における構造変化など未だに解明されていない。そこで我々は、放射光小角・広角X線散乱法を用いて「わらびもち」のナノスケールでの構造変化を評価し、糊化現象を制御することを目指して研究を行った。

【実験】

試料として、馬鈴薯澱粉由来の片栗粉と蒸留水を用いた。まず、糊化プロセスを評価するため種々の濃度の片栗粉分散液を作製した。この懸濁液を 55°Cにて加熱し、形状や固さについて評価した。さらに、ナノスケールでの構造を評価するため、小角・広角X線測定を行った。

【結果と考察】

懸濁液は加熱後、凝集体、不透明(糊)、透明(糊)の4段階に状態変化することがわかった。Table 1 に各濃度の状態変化の時間をまとめた。Table より、低濃度では、状態変化の時間は長くなっていた。また、非常に低濃度(0.056 g/ml)では、凝集体が形成されずにゲル化が起こっていた。すなわち、濃度を制御することで糊化速度を制御できる。

さらに、ナノスケールでの構造を観測するため、小角X線散乱(SAXS)測定を行った。Fig.1 に濃度 0.333 g/ml における SAXS プロファイルの時間変化を示す。懸濁液・凝集体・不透明(糊)の曲線において $q=0.67\text{nm}^{-1}$ に澱粉分子中に含まれる結晶ラメラの相関に起因するピークが観測された。さらに、糊化が進むと $q=0.3\text{nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測され、徐々に小角側へ移動し、最終的に $d=29.9\text{ nm}(q=0.21\text{ nm}^{-1})$ の相関を持っていた。糊化プロセスでは結晶ラメラが水和し、ネットワーク構造に変化していると考えられる。また、加熱に伴い、架橋点の相関長が長くなっていることが分かった。

Table1.各濃度の状態変化時間

濃度(g/ml)	凝集体(sec)	不透明糊(sec)	透明糊(sec)
0.692	90	120	420
0.333	137	165	300
0.167	170	240	420
0.115	230	280	540
0.084	271	345	660
0.056	-	420	1200

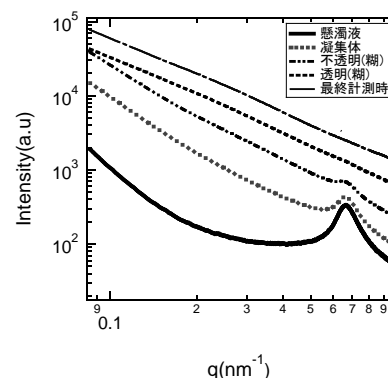


Fig.1 濃度 0.333(g/ml)時の SAXS プロファイル

ラット骨中のコラーゲン配向の定量化

Evaluation of orientation of collagen in a rat bone

松葉 豪¹、伊藤哲平²、木村-須田 廣美²・

1 山形大院有機材料、2千歳科学技術大応用生物

【緒言】高齢化社会が進む中で「骨粗鬆症」が社会的な問題になっている。骨粗鬆症は低骨量と骨組織の微細構造の異常を特徴とし、骨の脆弱性が増大し骨折の危険性が増大する疾患である。骨は約 60%がリン酸カルシウムを主成分とする無機物であり、約 20%が水分で残りがコラーゲンを中心とする有機物である。これまで骨粗鬆症は単位面積あたりの重量、すなわちリン酸カルシウムの量(骨密度)によって診断されてきた。しかし、骨密度が正常値より多くても骨折を起こすケースが近年多発しており、骨密度以外の骨折因子である骨質に注目が集まっている。骨質は構造特性と材質特性に分けられ、材質特性は骨の主な成分であるリン酸カルシウムや「コラーゲン」の特性に依存している。しかしながら、これまでの研究ではリン酸カルシウムの密度や構造に着目した研究が多く、コラーゲンに着目した研究例は少ない。コラーゲンは生体高分子であるため、高分子の構造解析技術を応用し、コラーゲン繊維の配向に着目することで、骨中の精密構造が明らかにできると考えた。そこで小角 X 線散乱法(SAXS)を利用して、骨中のコラーゲン繊維の構造および配向の分布を定量的に評価する方法を確立することを目指す。

【

油脂の分子間化合物の等温結晶化における結晶化挙動の 解明

Clarifying for Crystallization Behavior of Fat Molecular Compound under Isothermal Conditions

上野 聡¹, 仲西賢剛²

1 広島大学・院・生物圏科学, 2 ミヨシ油脂株式会社

1. はじめに

特定の油脂二成分混合系からなる分子間化合物(MC)は、マーガリンなどの食用固体脂における新しい結晶画分の作製材料として有望視されている。

1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol (OPO)/1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol (POP) の2成分混合系はMCを形成することが報告されている¹⁾。これは不飽和脂肪酸を多く含む油脂成分を高融点の結晶として結晶化させる技術である。しかし、急冷条件下ではMCが形成されず、OPOとPOPが別々に結晶化する共晶状態となることが判明した²⁾。本研究では、POPとMCの結晶化時間に着目し、冷却を途中で止めて一定温度に保つ等温結晶化の条件下でMCが優先的に結晶化する条件を探ることを目的とした。

2. 試料と実験方法

OPOおよびPOP(いずれも月島食品工業株式会社製)を1:1の比率で精秤した。等温結晶化測定は、80°Cに加熱後、10, 8, 6°Cまで急冷し、目標温度に達した時間を0分として10分~15分保持を行った。測定では、DSC測定およびBL-6Aにおいて放射光時分割X線回折(SR-TXRD)測定を行った。SR-TXRD測定は、X線照射後2秒間と待機時間1秒間の合計3秒ごとの測定を繰り返した。

3. 結果および考察

DSC等温結晶化測定では、10°Cにおいて1つの発熱ピークが得られたが、8および6°Cにおいては2つの発熱ピークが得られた。それぞれの相変化における結晶状態についてSR-TXRD測定を行ったところ、10°CにおいてはMC由来の回折ピークが得られたが、一方8および6°Cにおいては、始めにPOPの回折ピークが得られ、次にMCに対応する回折ピークが得られた。以上の結果より、10°C以上の温度において、POPの結晶化よりもMCの結晶化が早く生じることが明らかとなった。

参考文献

- (1) Minato, A. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1213-1220 (1997).
- (2) Nakanishi, K. et al. to be published to *J. Am. Oil Chem. Soc.*

基板界面でのココアバターの結晶成長へのずり流動効果

Shear flow effect on crystal growth of cocoa butter at the surface of substrate

根本文也¹、山田悟史¹

¹ KEK-中性子

チョコレートは主要成分であるココアバター(CB)の特徴の1つは、結晶多型を有することである。Y字型のCB(主にトリアシルグリセロール)分子が六方晶、直方晶、三斜晶を形成し、分子に長軸・短軸の異方性があるために層状の構造をとる。中でもV型と呼ばれる三斜晶相(準安定相)は、33°Cというヒトの体温よりやや低い融点を有し、食べる直前まで保持された結晶が口内で一気に融解するため、食用に適する。V型結晶の作製プロセスとして、融解したCBにずり流動を印可しながら冷却し、28°Cの融点をもつIV型結晶(直方晶, 準安定相)を種結晶として作製した後、30°Cに温度を上げてV型結晶の成長を促進する、テンパリング操作がある。その際、ずり流動に垂直な方向にV型結晶の層法線が向くよう成長することがX線回折で示されている。また、瞬間的なずり流動(パルス流動)も同様の効果を与えることを最近我々は報告した。本研究では、パルス流動がCBの基板界面での結晶成長や成長則に与える影響を明らかにするため、時分割中性子反射率(NR)測定を行った。

試料にはCBを使用し、40°Cの溶融状態から22°Cの2インチシリコン基板上に滴下し、パルス流動を与えるスピンキャストを行なった。定常回転速度は5000 rpm, 加速度は100 ~ 15000 rpm/s, 回転時間5 sとした。NR測定にはJ-PARC MLF BL16のSOFIAを使用し、入射・反射角度を1.6°に固定した時分割測定を25°Cで行った。白色のパルス中性子ビームを使い飛行時間法で反射強度を記録することで、幅広いQ範囲のデータを1度に得られる。

図1に得られた時分割NR測定の時変化マップ(加速度4000, 15000 rpm/s)を示す。両方の場合にIV型結晶に対応する 1.4 nm^{-1} のピークは観測されるが、V型結晶に対応するピーク(1 nm^{-1})は観測されない。前回の報告では高加速度で30 s間ずり流動を印可した際にV型結晶の成長が促進されていることから、高加速度のずり流動がV型結晶の成長に必要であることが示唆される。

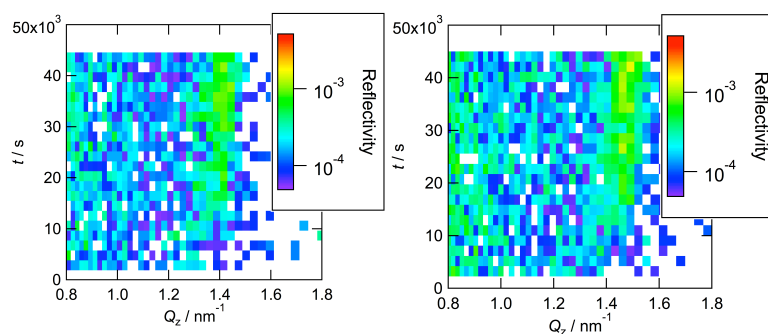


図1 4000 rpm/s, 15000 rpm/s の反射率マップ像