報 文

可塑性油脂の結晶転移の研究に対する一方法

須 見 恵 二*・阿 部 芳 郎**

* 鐘淵化学工業株式会社 (兵庫県高砂市高砂町宮前)

** 慶応大学工学部 (東京都小金井市前原町 4-794)

One Method of Studying on the Crystal Transformation of Plastic Fats

Keiji SUMI* and Yoshirō Abe**

* Kanegafuchi-Kagaku-Kōgyō Co. Ltd., (Takasago-shi, Hyōgo-ken)

** Faculty of Engineering, Keiō University (Koganei-shi, Tokyo)

Studies on the crystal structure of many pure triglycerides by means of X-ray diffraction have been made by several researchers but on polymorphic crystal transformation of triglycerides, especially on fats, many problems are left.

Authors made researches in crystal transformation of plastic fats such as tallow, hydrogenated fish oil, binary system of tallow and hydrogenated fish oil, and cocoa butter by X-ray diffraction.

Based on the nomenclature by C.W. Hoerr, authors identified four crystal forms α , β' (beta prime), intermediate and β .

As tallow and hydrogenated fish oil take the crystal structure of β' and intermediate form, it is possible to determine the approximate proportion of β' form by comparing the intensity of diffraction band at 3.8 Å which is peculiar. As regards cocoa butter it takes α and β form, and the α directly transforms to β .

The proportion of β form, therefore, can be determined in similar manner.

Authors graphically presented the relation between transformation of polymorph and tempering of the plastic fats within 240 minutes.

1 緒 言

グリセリドのポリモルフィズムの研究は、油脂の基礎物性を究明するうえにますます重要視されてきている。X線解析によるグリセリドの結晶構造の研究は、E.S. Lutton^{1),2)}, T. Malkin³⁾ らによって種々の単一グリセリドについて行なわれてきた。E.S. Lutton は、グリセリドの結晶構造には、 α , β' , β -2, β' -3, β -3 の多形が存在するとしているが、T. Malkin らは、 α , β'' , β' , β の多形に分けている。一方 C.W. Hoerr^{4),5)} は、 α , β' , intermediate, β の多形に分けるのが妥当であるとして、それらの回折線図を確認している。単一トリグリセリド、混合飽和トリグリセリド、不飽和酸を含むトリグリセリドの長面間隔、短面間隔が、C.E. Clarkson⁶⁾, T. Malkin^{7),8)}, E.S. Lutton^{9),10)} らによって詳細に報告されている。飽和トリグリセリドの場合は、長面間隔から結晶の傾きが計算され結晶の判定基準となっている¹¹⁾。さらに脂肪、ショートニングなどのような複雑な組成を有する混合グリセリドの X 線解析^{8),12)~14)} に関しても報告がされている。

著者らは、結晶形の異なる牛脂、硬化魚油、カカオ脂などの食用油脂およびそれらを配合することにより各種の可塑性油脂を調製し、結晶構造について検討を行ない、ついで配合の転移速度に及ぼす影響について考察を行なった。

著者らはグリセリドの結晶構造として、C.W. Hoerr の提唱した多形にならい、 α , β' , intermediate, β の多形を用い、結晶転移の様子をグラフ的に表示した。なお転移速度を測る一つの試みとして、それぞれの結晶形に特有の回折線に注目して、その強度を比較することによって固体脂中の各結晶形の割合を求め、その変化から転移速度を求めた。

2 実 験

2.1 実験操作

使用した X 線装置は、理学電機製 D-2L 型 X 線回折装置である。試料を充てんしたガラス製試料板は、厚さ 2 mm のものを用いた。X 線回折に際して測定条件は Table-1 のようにした。

2.2 試料油

Table-1 Operating conditions of X-ray analysis.

		Short Spacings
Target		CuK α
Divergency slit		1° or 1/6°
Scatter slit		1°
Receiving slit		0.1 mm
Scale factor		16 or 8
Time const.		4
Scanning speed		1/2°/min
Chart speed		1 cm/min

牛脂, 硬化魚油, その配合油は, 30 g 取り, いったん 80°C 程度に融解し, 0°C の氷水中で急冷固化する。乳パチの周囲を碎氷で冷却しつつ, 乳パチ中で 10 min よく練り, さらに乳パチを常温までもどしつつ十分に練ったもの(Netz和)を試料に用いた。これらの性状は, 3・3 の項に示す。カカオ脂, シア脂, パーム油は市販精製油を用いた。

3 結 果

3・1 牛脂の各結晶型の X 線回折図

グリセリドの示す同質多形に関しては, 各研究者によってその表示法が異なり, これら異なった結晶型の特徴は, X線回折図において短面間隔および長面間隔の差で表われることが知られている。著者らは Hoerr に従って, 牛脂を試料に用いて α , β' , intermediate, β 型の各結晶を調製し X線回折図を求めた。各結晶形の特徴は, 短面間隔でよく示されるので結晶型の判定には短面間隔を使用した。各結晶の調製法を略記するとつぎのようになる。

α 型 牛脂を 80°C 程度まで加温融解し, 試料板をあらかじめ -10°C まで下がった氷食塩水中で冷却しつつ, 牛脂を急冷固化する。

β' 型 (beta prime 型) 牛脂を融解後, 室温 20°C 付近において徐冷する。一昼夜放置を行なう。

intermediate 型 牛脂を 2・2 項のように処理し (Netz和) 30°C にコントロールされた恒温器中で一週間テンパリングを行なう。

Operating condition of X-ray;

Slit 1/6-1-0.1
Scale fac. 8
Time const. 4

Fig.-1 X-ray diffraction pattern of tallow (α) from petroleum ether.

Fig.-2 X-ray diffraction pattern of tallow (β').

Fig.-3 X-ray diffraction pattern of tallow (intermediate).

Fig.-4 X-ray diffraction pattern of tallow (β).

β 型 牛脂を石油エーテルより -20°C で結晶させる。これらの結晶型の X線回折図を Fig. 1~4 に示す。

α 型の特徴的な回折線は, 4.14 Å ($2\theta=21.4^\circ$) に現われる。牛脂の α 型は急冷により生成するが室温に放置すると, β' 型に転移して行く。

β' 型の特徴的な回折線は, 3.83 Å ($2\theta=23.2^\circ$) 付近と 4.20 Å ($2\theta=21.0^\circ$) 付近に現われる。牛脂の β' 型は, 徐冷放置によって容易に生成し, しかも室温 20°C 付近の放置の状態では, 2, 3 か月間は安定と思われる。

牛脂の intermediate 型の特徴的な回折線は, ばく然としてはいるが, 3.83 Å 付近に弱いピーク, 4.32 Å ($2\theta=20.5^\circ$), 4.46 Å ($2\theta=19.9^\circ$), 4.60 Å ($2\theta=19.3^\circ$) 付近の三つに弱いピークが認められた。これら intermediate

型の短面間隔は、Hoerr の記載 (5) と少し相違し、また明確ではないが、その原因は、測定温度の 20°C 付近におけるネツ和牛脂中の液状油が、回折を妨害しているのではないと思われる。牛脂の intermediate 型は、機械的な練りを加え 30°C 程度でテンパリングを行なうことにより生成するが、 β 型に移行しにくく、この結晶で安定であるようにみえる (4)。

β 型の特徴的な回折線は、 $4.60 \text{ \AA}$ ($2\theta = 19.3^\circ$) に強いピークが現われる。 β 型は、牛脂を石油エーテルより結晶させることにより生成する。

3.2 カカオ脂系油脂の結晶構造

カカオ脂、シア脂、パーム油など、2-不飽和-1,3-飽和トリグリセリドの含有量の多い油脂の X 線回折図を Fig. 5~7 に示す。これらの油脂は、その短面間隔が示すように安定な β 型結晶構造をとっている。これは β 型をとりやすいグリセリド、S-O-P、S-O-S などが主成分であるために転移速度がきわめて速く、この型で現われる。

3.3 可塑性油脂の結晶転移

つぎに可塑性油脂の成分とその結晶転移の難易との関

Fig.-5 X-ray diffraction pattern of cocoa butter.

Fig.-6 X-ray diffraction pattern of shea butter.

Fig.-7 X-ray diffraction pattern of palm oil.

連を調べる目的で一つのモデル実験を行なった。すなわち牛脂および軟質硬化油の 2 成分を選び、両者を各割合に配合して可塑性油脂を作り、そのネツ和操作後のテンパリング温度による結晶型の転移速度を測定した。

原料として使用した牛脂および軟質硬化魚油の性状はつぎのとおりである。

Table-3 Physical properties of tallow and hydrogenated fish oil.

	I.V.	mp (°C)	S.V.
Tallow	45.5	42	195
Hydrogenated fish oil	72.4	32	187

上の原料油からつぎの配合油を調製して使用した。

Table-4 Blended ratio of tallow (T) and hydrogenated fish oil (H.F.).

Ratio (%)	T. H.F.		T. H.F.		T. H.F.		T. H.F.	
	100	0	80	20	70	30	50	50
I.V.*	45.5		48.5		50.7		56.3	

* I.V.; Found value

X 線測定に際しての外部雰囲気温度は、おのおのの配合油に対してつぎのようにコントロールを行なった。

Table-5 Measuring temperature of sample in the X-ray diffraction.

Ratio (%)		Measuring temp. (°C)
T.	H.F.	
100	0	24 ± 1
80	20	24 ± 1
70	30	24 ± 1
50	50	24 ± 1
30	70	24 ± 1
0	100	20 ± 1

繰り返しによる回折強度の再現性は実験条件を同一にした場合ほとんど同じ強度を示し再現性を確認した。

β' 型より intermediate 型結晶構造への転移率の算出に際してはつぎのように行なった。

おのおのの組成の配合油より室温 20°C 付近に徐冷一夜放置して β' 型結晶を生成させる。一方、 Netz 和後 30°C にて一週間以上テンパリングを行ない intermediate 型結晶を生成させる。おのおのを Table-4 の割合に配合し、すみやかに X 線測定を行なう。

回折図より β' 型結晶に特徴的な 3.83 Å 付近に現わ

Fig.-8 Intensity calibration curve for the ratio of β' -intermediate form.

Fig.-9 Transformation of crystal form tallow.

Fig.-10 Transformation of crystal form of blended fats (tallow 80%, H.F. 20%).

れる回折線の“ピークの基底までの高さ/ピークの基底幅 2 cm” (h/d , $d=2$) を求め、 β' 型結晶の割合を横軸に、 h/d を縦軸にプロットして検量線を作成する。

検量線は Fig.-8 に表わした。

この検量線を基にし、実測して得られた可塑性油脂の短面間隔の強度から β' 型結晶の含有量を求めて、 $\beta' \rightarrow$ intermediate 型への転移率を算出した。

つぎに配合とテンパリング温度による結晶転移の様子を Fig. 9~16 に示した。

Fig.-11 Transformation of crystal form of blended fats (tallow 70%, H.F. 30%).

Fig.-12 Transformation of crystal form of blended fats (tallow 50%, H.F. 50%).

Fig.-13 Transformation of crystal form of blended fats (tallow 30%, H.F. 70%).

これらの実験結果よりつぎの事実が判明した。

- 1) **Fig.-9** より牛脂 100% 可塑性油脂は β' 型より intermediate 型への転移が速く、テンパリング温度 31°C においては、240 min 程度でほとんど転移を完了してしまう。
- 2) **Fig.-13** より軟質硬化魚油 70% 配合可塑性油脂は、240 min 以内において結晶転移がみられない。
- 3) **Fig.-14** より軟質硬化魚油は、240 min 以内では intermediate 型への転移はまだ起こっていない。

Fig.-14 Transformation of crystal form of H.F.

Fig.-15 Transformation of crystal form of blended fats tempering at 31°C.

Fig.-16 Transformation of crystal form of blended fats tempering at 24°C.

4) **Fig.-15** より 31°C テンパリングの条件下では、軟質硬化魚油の含有量が 30% 程度含まれていてもかなりすみやかに intermediate 型への移行が起こる。

5) **Fig.-16** より 24°C テンパリングの条件下では軟質硬化魚油含有量が 20~70% の配合油において β' 型より intermediate 型への結晶転移は遅く著しい相違がみられない。

6) **Fig.-10** より軟質硬化魚油含有量が 20% の配合油においてはテンパリング温度が 31°C および 24°C の間では結晶転移がかなり相違する。

7) **Fig.-14** より軟質硬化魚油含有量が 50% になるとテンパリング温度の影響が少なくなる。

8) 全部の配合油を通じてテンパリング温度が高いほど結晶の転移速度も大きくなるが、テンパリング温度は油脂の融点に制約される。

9) 各グラフを通じて β' 型含有量が最高 70% 程度になっているが、検量線に対する相対的な値であり、実際は 70% 付近で β' 型に近いものと思われる。

以上の点から、軟質硬化魚油の含有量がふえるにつれて、 β' 型より intermediate 型への結晶転移が遅くなることがわかる。ただし硬化油であっても Netz 和後 25°C 程度に 30 日ほどテンパリングを続けると intermediate 型に近い結晶構造がみられた。

Fig.-17 X-ray diffraction pattern of hydrogenated fish oil.

3・4 カカオ脂の結晶転移

カカオ脂については X 線回折図を記載した報文¹⁵⁾も見られるが、著者らはカカオ脂の結晶転移について実験を行なった。カカオ脂系油脂は、非常にすみやかに β 型結晶へ転移し、 β 型回折線ピークも明確であるので本実験における転移率の算出には、 β 型の特徴である短面間隔 4.60 Å (19.3°) の回折線ピークの高さの比、すなわち基底幅 1.5 cm に至る高さを求め、これを縦軸にとって β 型含量に対しプロットして **Fig.-18** に示す関係を得た。

カカオ脂の結晶転移の測定はつぎのようにして行なった。カカオ脂をいったん 60°C 程度に加温融解し、一方試料板を氷水で冷却しつつ、試料板上に少しずつ流し込む。十分に急冷され固まった時点で X 線測定を行な

Fig.-18 Calibration curve for the ratio of β form.

Fig.-19 Transformation of crystal form of cocoa butter.

う。また試料板を一定温度に放置しながら、各時間おきにX線測定を行なう。これより求めたカカオ脂の結晶転移について Fig.-19 にグラフ化し、結晶転移の様子を Fig.-20 に示した。

この実験の結果、カカオ脂の結晶転移がきわめて短時間のうちに起こることが認められた。

4 考 察

グリセリドの結晶型の判別は複雑なる組成を有する油脂においても確認することができる。すなわち、 α 型結晶構造は、 $4.14 \text{ \AA}$ 付近に特徴的な回折線を有し、 β' 型は、 $3.83 \text{ \AA}$ 、 $4.20 \text{ \AA}$ 付近に2本の回折線、 β 型は $4.60 \text{ \AA}$ 付近に特徴的な回折線が現われる。また intermediate 型結晶構造は、 $3.8 \text{ \AA}$ 付近に弱いピーク、 $4.20 \text{ \AA} \sim 4.70 \text{ \AA}$ にわたる幅広い回折線の山の変化で判別される。

牛脂、硬化油系の intermediate 体が明確になっていないのは、これらの油脂中の液状油が回折線に影響を与

Fig.-20 Change in X-ray diffraction pattern of cocoa butter.

えているものと思われる。複雑なるグリセリド組成を有する油脂の結晶が、どのように転移して行くか定量的に取り扱うことはむずかしい。特に広い融点範囲のグリセリドを含む可塑性油脂の転移について正確に定量を行なうことは不可能に近い問題であるが、その一つの試みとして、牛脂、硬化魚油系油脂が、 β' 型から intermediate 型結晶構造をとることから、 β' 型結晶構造に特徴的な回折線に注目して、ピークの相対的な高さの比較によって、だいたいの結晶転移について求めた。牛脂、軟質硬化魚油系可塑性油脂は、その配合割合によって転移速度が相違するが、一般に機械的な練り(ネット)を行なえば、テンパリングによって β' 型結晶より intermediate 型結晶へ転移することが判明した。しかし練りを行っていない可塑性油脂は、著者らの実験の結果、 β' 型の状態で数カ月間は安定になっているようである。一般にショートニング類は、 β' 型あるいは、intermediate 型結晶構造をとり⁴⁾、 β 型結晶構造をとりうるような配合は望ましくないものと思われる。

ショートニング中に β 型結晶が生成すると、米粒程度の粒状物となって現われる。著者らは、実験的に、牛脂と植物油の配合によるショートニングを調製し数カ月間放置して粒状物を発生させてそのX線回折図をとった。

その結果、Fig.-21 に明らかなように β 型結晶構造であることがわかった。

カカオ脂系油脂の場合は、S-O-P、S-O-S などのトリグリセリドを主体とした単純な成分組成であるため、結晶転移の定量的な取扱いは簡単である。各単一トリ

Fig.-21 X-ray diffraction pattern of granular part grown in plastic fats.

グリセリドは、それ自身の安定な結晶構造が存在するが、他のトリグリセリドを混入すると転移速度に変化をきたしてくる。この問題については現在検討中である。グリセリドの転移の問題はさらに詳細なる実験が必要である。

最後に本論文の発表を許可された 鐘淵化学工業株式会社 中司社長ほか関係各位に深く感謝いたします。

(昭和40年5月21日受理)

文 献

- 1) E.S. Lutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 676 (1946)
- 2) E.S. Lutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 248 (1948)
- 3) T. Malkin, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 369
- 4) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 539 (1960)
- 5) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41** (7), p. 4, 22, 32, 34, (1964)
- 6) C.E. Clarkson, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 666
- 7) T. Malkin, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 103, 577
- 8) T. Malkin, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 369
- 9) E.S. Lutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2441 (1948)
- 10) E.S. Lutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 676 (1946)
- 11) F.D. Gunstone, *Chem. and Ind.*, **42**, 84 (1964)
- 12) D.R. Marker, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 130 (1958)
- 13) H. Lars Wiederman, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 389 (1961)
- 14) 寺田ら, 油化学, **11**, 400 (1962)
- 15) R.O. Feuge, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 310 (1962)

プロパンスルトンと二、三のアルコールの反応

須 賀 恭 一*・渡 辺 昭 次*・平 井 久 夫**

* 千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町)

** ミヨシ油脂 (株) 研究所 (東京都葛飾区)

Reaction of Propane Sultone with Alcohols

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE* and Hisao HIRAI**

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Chiba University (Yayoichō, Chiba-shi)

** Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd. (Katsushika-ku, Tokyo)

Sodium (or potassium) alkoxy propane sulfonates were prepared from alcohols, which were mainly terpenic alcohols, and propane sultone. Sodium decyloxy propane sulfonate showed a properties for surface active agents, but those from terpenic alcohols did not show the properties.

1 緒 言

プロパンスルトン (I) は非常に反応性に富む化合物で、活性水素を持つアルコール、酸、アミン、メルカタンなどと容易に反応し、界面活性剤、染料などの分野においてきわめて重要な応用がすでに知られている^{1), 2)}。著者らはテルペン系アルコールを中心とした種々のアルコールと (I) からのアルコキシプロパンスルホン酸ナトリウムおよびカリウム (II) の合成法について検討し、また得られた (II) の界面活性剤としての性能、その他

の性状について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

プロパンスルトン (I) は Shell 石油 (株) 製のものを減圧蒸留し, bp 134~135°C/3 mm Hg の留分を用いた。テルペンアルコール類は高砂香料工業 (株) 製のものを、そのほかは市販品をそれぞれ蒸留して使用した。

2.2 シトロネロールとプロパンスルトン (I) の反応
窒素ガス気流下, シトロネロール 41.2 g, 金属ナト