電子顕微鏡による油脂の結晶と物性

岡 田 正 和

雪印乳業株式会社・技術研究所（東京都北区赤羽北）

Crystal Growth and Physical Properties of Oil and Fat by the Use of Electron Microscopy

Masakazu OKADA

Research Laboratory, Snow Brand Milk Products Co., Ltd. (27-1, Akabane-Kita Kita-ku, Tokyo)

1 は し が き

結晶という言葉は、多種多様に使われている。冷たい内容のものから、あたたかい内容の言葉まで、まことに幅広い。食塩、ショ糖、ダイヤモンドのような透明の物質など、規則正しい外形をもっていれば、小学生でさえこれを結晶とよぶのにちゅうちょしないであろう。肉眼でこのような規則正しい外形を認めることのできない、有機物、タンパク質なども、電子顕微鏡下で観察すれば、やはり結晶である。

美しさにひかれるのは人間の本能である。その美しいものが一体何物であろうか、どのようにしてできるか、つまり結晶の成長機構についての研究は古くから行なわれていた。それはむしろ人間が硝石やショ糖、塩などを精製する方法を開発しだすとともに始まったといっても過言ではあるまい。しかし、結晶の成長を利用して、油の高融点のもの、低融点のものを温度によって区別し、分離するような油脂の分野などで、一部結晶成長機構に関する関心が高まりだしているのだが、まだ結晶ならびに、結晶成長という概念を把握して、それを基本的に理解するに至っていない。

液体油を除いて、ほとんどの油脂は固形脂と液体油との分散系である。この固形脂は結晶しているため、ある粘状をもつ可塑性物質であっても、構造的には、結晶の成長の履歴などを取り入れた観点から考察しなければならないが、柔らかい、流動的な性質をもっていると、結晶学的な視野が失われてしまう。普通概念から、たとえばマーガリン、ショートニング、バターなどは結晶していない無定形な物質として、研究開発や製造工程において、取り扱われている。無定形な物質と思われる構造は大別すると、液体と固体から組み立てられているが、液体の構造はここではふれないことにする。固体は

結晶である。結晶を組織的に見てみると、単結晶と多結晶に分けられる。ある固体試料が微細な結晶粒の集合から成っている場合多結晶であり、先に述べた食塩や、ショ糖、無機物質ではダイヤモンド、水晶などが単結晶である。固体（固形）油脂は多結晶であり、微細な結晶から構成されている。この結晶は多形を有している。多形の現象は外部条件の変化により、多形間に結晶構造の変化をきたし、一方の結晶変態から他方の結晶変態に転移することであり、固体の油脂の場合は熱的に不安定型（ α 型）から安定型（ β 型）に転移する現象で、不可逆過程であることが多い。多形現象の転移は結晶成長の分野に含まれ、広く相転移とよばれているものの一種で、固体と固体の間の相転移、つまり固相反応である。

結晶成長機構の実験的な研究方法はいろいろある。顕微鏡下で成長過程を観察できる結晶の場合には、簡単な観察や顕微鏡映画の撮影で、成長機構を定性的にすることができよう。しかし、分散系油脂の場合には、われわれは成長過程を直接目でみることはできない。この種の結晶では、すでにできあがったものを調べることによって、成長機構を推定する以外には方法はないのである。この際手がかりになるのが、結晶面に残された成長の軌跡である。溶液相、融液相から結晶成長が行なわれるさい、結晶の表面に分子が供給されることによって成長が行なわれる。成長中の結晶の表面は多くの場合、低指数の結晶面でかこまれているから、これらの結晶面上の表面構造として、結晶の軌跡が残されるわけである。

ここでは主として実験手段に用いた電子顕微鏡の有効性、および結晶成長の機構に関する固体油脂、つまりトリグリセリドの溶液法および融液法から得られた実験結果について述べる。これらの成長方法を区別し、理論に適用させながら、それぞれ、どのように異なっているか、を明らかにするのをこの解説の主要テーマにするこ

とにしたい。

2 電子顕微鏡の有効性

電子顕微鏡はたんなる一つの科学機械としか見られていなかった。しかしここ数年来、電子顕微鏡による研究の驚くべき進展ぶりは、たんなる機械では律しきれないほどの深さと広がりをもってきた。つまり電子顕微鏡は自ら独自の新天地を開発しはじめたのである。したがって電子顕微鏡学という学問体系があってもいいように思われる。電子顕微鏡学の分野をつぎのように考えている。それは電子顕微鏡による物質構造の直接的究明の学問である。その学問は従来までのいかなる学問にも見られないユニークな内容をもち、その方法、技術、結果の解析（電子顕微鏡写真の解説）、結果の意義や再現性の確認は特別な専門的知識の上に組み立てられる。

電子顕微鏡学的研究の特徴は、結晶構造ないし、物質間の反応を分子レベルで、物によっては原子レベルで、直接的にみるところにある。したがって、結晶構造の物理学的、化学的、生化学的研究ときわめて密接な関連をもっている。しかし電子顕微鏡はどんな試料についても、そしていつでも、誰にでも得られるものではないのである。光学顕微鏡を使用するような容易さはない。そこで電子顕微鏡の概要とその観察可能な限界を簡単に述べることにする。

2.1 電子顕微鏡の概要¹⁾

電子顕微鏡の本体の構造は、原理的には光学顕微鏡のそれに似ている三つのレンズ（コンデンサーレンズ、対物レンズ、投映レンズ）の組合せからなっている。しかし本質的に異なるところは、電子顕微鏡では像の形成線として電子線を使用するのである。したがって種々な相違点がある。そのため試料は真空中に入れられ、電子線に照射させられるので、常温常圧下の光学顕微鏡とはかなり異なった条件であることを考えねばならない。そのほかの相違点は、ここでは省略することにする。

本質的に試料を拡大するのが主目的であるため、この分解能に関する事項について述べる。理論的に計算した電子顕微鏡の分解能の限界は $3 \text{ \AA}$ 程度である。この値は金属の原子の大きさである。このような原子レベルがみえる高い分解能を、超高分解能という。原子集団が一点としてみえるときの分解能を高分解能という。それは $10 \text{ \AA} \sim 20 \text{ \AA}$ の範囲である。 $20 \text{ \AA}$ 以上を普通の分解能としている。

一方、像のコントラスト（明暗の度合）は現像した写真を解説するときに重要なことである。電子顕微鏡の電子線の速度が一定なので、色効果すなわち異なる物質の異なる速度の電子線に対する選択的效果がない。屈折は速い電子に対してほとんど何の役割も果たさない。観察されるコントラストはほとんど全部物質の異なる部分に

よる散乱差（弾性散乱と非弾性散乱）によるものであり、散乱の程度は mass-thickness（密度×厚さ）により決定される。試料の下方にある対物絞りの外に散乱される電子の数が多いほど、つまり mass-thickness が大きいほど、絞りの中にはいる電子の数が少なくなり像は暗くなる。

表-1 に各種顕微鏡の有効倍率を示す。有効倍率は次式で表わせる。

$$M = \frac{d_1}{d_2}$$

M は有効倍率、 d_1 は眼の、 d_2 は装置の最良分解能である。

表-1

	分解能 d	倍率 M
光学顕微鏡	$2000 \text{ \AA}$	500 倍
紫外線顕微鏡	$1000 \text{ \AA}$	1000 倍
電子顕微鏡	$\sim 2 \text{ \AA}$	~ 500000 倍

2.2 観察可能な限界

試料が常温常圧の状態では観察できないため、電子顕微鏡で観察するためには限られた特殊な加工を加える。そのため、試料の状態が人工的にゆがめられたりする。たとえば生物体を初めて電子顕微鏡下で観察されたのは今から 30 年、ベルギーのブラッセル大学のマルトンである。しかしこれはほとんど電子線でこげてしまった。

電子顕微鏡の応用範囲を広げていったのは独特の試料づくりによるものが多い。試料づくりの開発と電子顕微鏡の性能の向上とは両々相まっている。光学顕微鏡で使われている、スライドガラスは使えない。電子線はガラスを透過しないからである。光線に対するガラスのかわりに、電子線用に使われるのは薄膜である。この薄膜を使用して物体の表面を観察する。電子線にきわめて弱いトリグリセリドなども、そのままでは観察不可能で、レプリカの作成を行なう。

レプリカは物体の表面を反射によらずに透過によって観察するために生まれた方法である。光学顕微鏡では簡単に反射光を使って表面観察ができるが、通常の電子顕微鏡では直接表面を観察することはできない。

レプリカの方法は大別すると、1 段レプリカ法、2 段レプリカ法がある。レプリカ膜は必ずシャドウイングを施して、コントラストをつける。この方法の応用は金属だけでなく、生体組織、有機物質、高分子、粉体、油脂などに用いられる有効な手段である。

シャドウイングの方法および効果を簡単に述べる。電子顕微鏡用 mesh に試料をのせ、真空蒸着装置の中に入れ、装置内を高度の真空にし、ついで、金属を加熱して得られる蒸気を、斜め上から試料に吹きつける。蒸発した金属粒子は直進するから、試料の影になる部分だけを残して、金属粒子からなる膜が得られる。この膜を電子

顕微鏡で観察すると、物の細かい構造が明確にみられる。微細構造の見分けは、顕微鏡固有の分解だけでは決まらない。分解能に劣らず重要な要素はコントラストである。電子顕微鏡での実験は、一にも二にもコントラストづけのための苦心であるといっても過言ではない。シャドウイングは、試料のコントラストを高める、すぐれた方法である。ここで後述するトリグリセリドに応用した試料作製方法はシャドウイングを有効に利用している。

2.3 トリグリセリドの電顕試料作成法

トリグリセリドならびに、それを主成分とした油脂などの分散系の状態を電子顕微鏡を用いて観察するためには、一般的なレプリカ法による試料作成法では不可能である。この方法によってはレプリカ膜ができない。それは常温で試料面に蒸着金属を付着させ、膜ができて、電子線に対して強度が弱くて電子顕微鏡で観察することができないからである。著者が用いた低温レプリカ装置²⁾は低融点の物質に対して、一段レプリカ膜を作成するのに有効である。この構造を図-1・a に示す。最近では図-1・b に示す装置に改良し、試料台にニクロム線を入れて温度制御を行なっている。ベルジャーの横から冷却部の銅管を挿入し、そのなかには寒剤がはいっている。先端の平な部分に試料をのせる。試料の表面にCu-コンスタンタンの熱電対をつけて、蒸着時の温度や真空度をたかめるときの脱ガスの際の温度を測定する。

低温レプリカ法ではカーボンの一段レプリカの膜が作製できる。二段レプリカ、三段レプリカはできない。カーボン一段レプリカ法とはレプリカを行ないたい表面に直接金属の蒸着をほどこし、その上にカーボンで膜を作ることを行う。蒸着終了後に試料表面にできた膜をはく離して、電子顕微鏡用試料とする。

油脂やトリグリセリドの表面のレプリカを作成するときには、これから述べる事項に注意が必要である。ま

ず、低温レプリカ装置に試料を入れ、ある真空度、たとえば 10^{-2} mmHg くらいまで冷却管のなかに寒剤を入れない。大空圧のまま冷却すると試料表面に水蒸気が凝縮し、さらにそれが水結して試料表面を被覆し、電子顕微鏡写真の解析のさい、あやまちの原因になることがある。 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg になってから冷却管中に寒剤を入ると、冷却管がトラップの役目をするので真空度が良好になり、短時間のうちに蒸着のできる状態になる。 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg になってから Ge または Cr 金属を蒸着し、その後でカーボン蒸着する。金属の蒸着（シャドウイング）する場合にフィラメントの熱輻射による試料表面に対する熱的影響は別の実験によれば無視される程度のものである³⁾。

3 結晶成長の一般論

結晶の研究は大きく分けて結晶構造、結晶成長の二つの分野である。結晶構造には、多形や結晶不完全性（不純物、空孔、転位）が含まれる。結晶成長は結晶のもつ履歴が重要な研究課題として大きくとりあげられるようになってきた。それは転位、空孔、不純物などの不完全性が結晶成長の過程で結晶中に取りこまれたり形成されたりするからである。ここで述べる中心の問題は以下に述べる結晶成長の機構であり、結晶成長に関する現象であるが、トリグリセリドの結晶構造と多形についての解説は後藤⁴⁾が報告するので、ここでは省略する。

3.1 結晶成長の動向

結晶成長に関する最初の定量的な理論は 1928 年に発表された Gibbs⁵⁾ による熱力学的考察である。この考察は表面エネルギー効果を入れたもので、同じ立場からする Curie-Wulff の定理などの形でまとめられており、すでに結晶成長理論の古典となっている⁶⁾。その後、約 25 年間の休止期間をおいて、最初の原子論的な理論は Kossel⁷⁾、Strauski, Volmer たちによる層成長説 (layer growth theory) である。これまで、核を中心にした三次元的な分子の堆積によって結晶成長が行なわれた。そしてこの理論で初めて、結晶成長が成長層の二次元的な広がりとその積み重なりによって行なわれることが認識された。成長層は単分子の厚さをもち、この層ができて、ここを出発点として成長層が広がる。したがって成長はこの成長層の広がり、積み重なりによって行なわれるわけである。しかし、Burton, Cabrera, Frank⁸⁾ の計算によると、完成された表面上に二次元核がつくられるためには、すくなくとも 25~50% の過飽和度が必要である。しかし現実の結晶成長は 1% 以下の過飽和度でも行なわれている。理論値と実験値との差について、Frank はラ旋転位が成長中の結晶面上に顔を出しているとそこには刃型の階段が前進する。しかし、層成長の場合と異なってこの階段は転位の中心で固定されており、

A: 試料
B: 試料冷却部
C: Cu-コンスタンタン
D: 寒剤の入れ口
(a) 改造前
E: 寒剤の導入管 (ガラス)
F: 銅製冷却部
G: ヒーター導線
H: ヒーター加熱部
(b) 改造後

図-1 低温レプリカ装置

そして、ずれが 0 であるから、成長層はラ旋階段状に成長し、永久に消えることはない。したがってラ旋転位 1 本だけ結晶面上に顔をだしていれば、分子の供給がある限り、たとえ低い過飽和度下でも成長が進行する。この理論が、数多くの結晶上でのうず巻模様の発見によって立証されている。Frank の理論が報告されてからすでに 20 年近い歳月が経っているが、この理論に比肩する新しい理論はまだ誕生していない。

最近結晶成長で問題になっており、将来の課題にされているのは不純物の成長に対する影響と、融液からの結晶成長機構である。いずれにしても固相と液相の境界面の付近には、われわれの知らない興味深い現象がかくされていることは確かであるが、それは相当複雑なものであると考えられる。結晶成長の段階を分けると、a) と b) になる。

a) 結晶核発生 (核形成, 成核)

b) 核からの結晶成長

b) はこれまでの動向で理解されたであろうから、a) について簡単に述べる。

3.2 結晶核発生の機構

気相、液相、固相より別の一つの固相が結晶として発生しようとするときには、分子または原子間の相互作用のためにそれらの一部が凝固して固体または液体状のマクロな塊りと、それを取りまく気相に分かれる方が系全体としては自由エネルギーが低くなる。これは溶液中に存在する溶質分子または原子の場合にもあてはまる。また融液の場合には密度の変化は本質的ではないが、温度が融点より低下することにより、それまで自由に動きまわった分子または原子が凝固して固相の結晶が始まる。しかしよく知られているように結晶が発生する前に、過飽和溶液という不安定な状態にもかかわらず、すぐには沈殿を生じない。過飽和溶液の準安定性は物質、外部条件によるとともに、その他にも、その溶液のつくり方によって異なるという再現性に乏しい影響を考慮する必要がある。沈殿を生ずるのにある程度以上の過飽和を与えるか、与えてからの時間の遅れを伴うのが普通である。凝結核あるいは結晶核といわれる、いわゆる核の形成がこの種の反応過程に必要であることは、すでに Volmer と Weber により液滴に対して論ぜられた⁹⁾。その後数多くの研究が行なわれ、とくに Mayer の凝縮の理論に基づいた Frenkel¹⁰⁾ の液滴の平衡に関する理論的取扱はこの方面でも評価されている。このほか、溶液より結晶核、固相内の結晶核 (固相間の転移きかけ) などの核の形成理論¹¹⁾ が数多くの実験結果と相まって検討されているが、明確な理論はできていない。

4 トリグリセリドは結晶なのか

マーガリン、ショートニング、バターなどはトリグリ

セリドが主成分である。これらの混合物はそのまま X 線回折装置、偏光顕微鏡、電子顕微鏡を用いて、それぞれの特長な測定および観察結果をみると、結晶であることがわかる。それらが、なぜ結晶成長しているか、ということについてはトリグリセリドが結晶回折の現象により確認される。図-2 (a), (b) はバターの偏光顕微鏡および電子顕微鏡写真であり、図-3 はバターの X 線回折図形である。また 図-4 はトリスチアリンの X 線回折図形である。これらの結果からわかるようにバターの X 線回折とトリスチアリンのそれとを比較すれば、後者の回折線は強く、またその本数も多いが、前者は弱く、本数も少ないのは結晶性が悪くその構造も複雑で純粋な物質について知られた知識をもとにしてある程度の推定を下すよりほかに仕方がない。いずれにしてもトリグリセリドは結晶であることは以上の結果からも明確となる。しかし結晶でも巨視的に観察すると、単結晶ではなく、多結晶であるが、微視的な観点、たとえば電子顕微鏡のオーダーからみれば単結晶である。トリスチアリンを溶液固化法で成長させ、電子顕微鏡によって観察すれば、図-5 の単結晶が得られる。成長条件を変化すると単結晶の大きさが大きく成長し、偏光顕微鏡によって観察できる。しかし、NaCl や水晶のように大きな単結晶は育成できない。ブリッジマン法 (Bridgman 法)¹²⁾ によってトリ

図-2 (a) バターの球状結晶 (偏光顕微鏡)

図-2 (b) バターの球状結晶 (電子顕微鏡)

図-3 バターのX線回折図形

図-4 トリステアリンのX線回折図形

ステアリンの融液固化を行ない単結晶を育成させた¹³⁾が、単結晶にはならないで、多結晶となった。その原因はいろいろ考えられるが、トリステアリンは多形があることで、一定の配列を分子がとれなかったのではないかと推論する。

ここで単結晶という言葉がしばしば使われるので、これについて概念を述べておきたい。結晶とは原子または分子が一定の周期性をもって配列し、空間コウシを形成しているものであるが、その周期性が、結晶全体にわたって完全に保たれているとき、これを単結晶という。一定の周期性が部分的にしか保たれていない場合、すなわち全体が小さい単結晶の集合体であるときに、これを多結晶という。多結晶のなかの周期性を保っている体積が非常に小さくなってコウシ定数の程度になると、これをガラス状態という。実在の結晶では厳密にいうと、周期性が完全に保たれることはなく、空コウシ点やコウシ間原子(interstitial)は熱力学的必然性によってかならず存

在する。そのほか、転位、積層欠陥などのコウシの乱れを完全になくすることは困難である。転位が列を作って存在すると、その列の両側のコウシは相互に傾くので、これを亜粒界(subgrain boundary)という。結晶がコウシ欠陥や転位や亜粒界などの不完全性を含んでいても、使用目的からみて全体にわたって一応周期性が成りたっていると考えられるときには、常識的にこれを単結晶とよびならわしている。

5 溶液固化法によるトリグリセリドの結晶形態

結晶を育成させる方法は溶液固化法と融液固化法がある。まず有機溶媒を用いてトリグリセリドの溶液を作成し、そこからトリグリセリドの結晶を成長させる溶液固化法について述べる。

単一の飽和脂肪酸からなるトリグリセリドとしてトリステアリン、トリパルミチンが典型的な試料なのでこれらを用いて結晶の形態を電子顕微鏡により観察した。またその結晶がすべて β 型の変態であることがみだされる¹⁴⁾。溶液法による成長は多形の変態において α 型をとらないで β 型になる。つまり結晶系が安定化された結晶成長を行なう。 β 型の結晶形態は成長させる有機溶媒の種類や、温度に支配される¹⁵⁾。図-5~7はトリステアリンの溶液法による成長の晶癖を電子顕微鏡で観察した結果である。図-5(a), (b)はトリステアリンの β 型の単結晶であり、0.5%の

クロロホルムの溶液を -20°C に静置し、成長させたものである。また図-6に示すものは0.5%ベンゼン溶液を室温に静置し、成長させたものである。この結晶は単結晶であり、単結晶を成長させる場合は濃度が0.5%以下に限り可能である。この場合には母液を 20°C とし蒸発時間を10 minに選んだ。写真からもわかるようにラ旋階段状に成長している。これは前述したFrank理論のラ旋転位が結晶面上に顔を出して、そこで刃型の階段が前進したものと考えられる。図-7(a)はラ旋転位とおもわれるものがみられ、(b)はそれがみられない。図-7(a), (b)は同一試料から得られる異なった視野における結晶形態である。もし、このことが希薄溶液から成長するさいの不均一性によるものとするれば、数cmはなれたところに結晶核が形成され、その核が成長するとき、母液の不均一性が成長の様子に大きな関係をもつのであろう。この母液の不均一性に基づく現象は、図-8にも認められる。この成長条件は濃度0.5%、 30°C

図-5 (a) トリステアリンのクロロホルムからの単結晶

図-5 (b) トリステアリンのクロロホルムからの比較的大きい単結晶 (矢印は単結晶の厚み)

図-6 トリステアリン単結晶 (中央) はラ旋成長している

図-7 (a) S.G. 印の単結晶はラ旋成長している
トリステアリンの単結晶

図-7 (b) トリステアリン結晶のラ旋成長していない単結晶

図-8 不均一の母液から成長したトリステアリンの単結晶

図-9 トリパルミチンの層状 (lamellar) による単結晶

図-10 トリパルミチンの二次元核による単結晶

蒸発時間 5 min である。

図-6、図-7 (a), (b) に比べて、図-8 の晶癖は異なった様子をしており、なかにはラ旋転位から成長したとみられる単結晶も存在する。大きさは約 $2.5 \sim 5 \mu$ で、その形態が *n*-ヘキサトリアコンタンの単結晶¹⁶⁾ またポリエチレンのそれと類似している^{17), 18)}。これらはトリステアリンの単結晶と同様にラ旋成長をしている。

またトリパルミチンの結晶成長はトリステアリンと同一の条件で行なった場合、図-9、図-10 の形態を示す。これら2種類のトリグリセリドの単結晶では(001)面がみられる。その面は主として層状(lamellar)構造であるが、トリステアリン結晶でラ旋成長のものもある。このような晶癖は溶液の溶解度と分子の配向性に支配されるものと考えられる。

そのほか著者¹⁴⁾の行なった実験では2%のベンゼン溶液から 30°C において2minで成長させると非晶体の部分と針状結晶が図-11に示される。このような方法では濃度が単結晶を育成したときに比較して高いので、分子が1個ずつ、たがいに充分遊離していないため、分子と分子との間に溶媒分子が占めている領域が少なくなっている。したがって分子が結晶核に付着していくときに、付着しようとする分子の密度が高いため、結晶核に付着しようとするとき母液温度が高いため、液体状態のうちに核が多くできて、それと同時に蒸発がはやいため分子の配列が完成しないうちに固化してしまう。このようにして無定形になると思われる。図-12は濃度が2%ベンゼン溶液で 10°C の温度蒸発時間が4minである。この場合非晶質と結晶とが共存して見られる。このように二種の部分を生ずるのは母液の状態が均一でなかったためであろうと思われる。結晶部分は 3μ の幅で数十 μ の長さの板状結晶を呈しているが、無定形部分でも板状結晶になりかかりのまま固化したとみられる。

図-11 トリステアリンの針状結晶で、その成長し始めところが非晶質、結晶は段階的に成長している

図-12 結晶と非晶質が共存している

図-13 トリステアリンの単結晶で個々の結晶界面が明確でない

図-13は図-12と同一条件で成長させたもので、層の積み重なりがあるが、成長方向が一定でなく、結晶の個々の境界が明確でない。しかも数個の別々に成長した結晶がある場所で重なっているが、レプリカによる観察のため、モアレがみられない。大きな針状結晶に成長しうる成長条件は濃度2%、温度 36°C 、蒸発時間3minである。したがって温度が 10°C のときよりも高いので、蒸発時間が短く母液における分子の拡散が充分に行なわれない。結晶核のまわりに不規則に分子が付着して、放射線状に発達したものと考えられる。

注) moi're (モアレ)、木目という。2種類の平行線が互いに小角度で交錯するとき生ずる現象。この平行線は分子の規則コウシが並んだ状態である。規則コウシがある場所で交錯するので moi're patter (木目しま模様)が出る。

Albon¹⁹⁾ はトリパルミチンを溶液法によって単結晶を育成させ、その晶癖を光学顕微鏡によって観察し、著者²²⁾と同様な結果を得ている。c軸に平行に最も大きく成長している面は溶媒に無関係に(100)である。表-2は形態からみいだされた結果をまとめたもの

表-2

溶 媒	c 軸に平行な成長面	成長方向
ヘ キ サ ン	(100)	b 軸
ベ ン ゼ ン	(100)	b 軸
クロロホルム	(100)	b 軸

- a) ベンゼン溶液からの成長
b) ヘキサン溶液からの成長
c) クロロホルム溶液からの成長

図-14 トリステアリンの晶癖の模式図

である。

結晶面の決定は単結晶の角度を測定し、Vand²⁰⁾ や Jensen, Mabis²¹⁾ の方法によった。図-14 はトリグリセリドの晶癖であり、それぞれの発達した結晶面を示した。典型的には3種類の形態になる。最も単純であるのが菱形で、クロロホルムやヘキサンの溶液のときに成長する。いずれも(001)が底の面であり、b軸方向に最も良く成長し、a軸がそれとある角度をもって成長している。底の面と上の面(表面)とはやや同じ面積で、形も同じである。側面(lateral crystal face)の面指数(Miller index)は $(\bar{2}1\bar{3})$, $(\bar{1}\bar{1}3)$, (101) , $(1\bar{1}2)$ である。この指数と結晶面を測定した値との対応は表-3に示す。

hkl	測定角度	計算した角度
(101)	64	64.0
$(\bar{2}1\bar{3})$	65	64.8
$(\bar{1}\bar{1}3)$	78	77.4
$(1\bar{1}2)$	70	71.1

(101) , $(\bar{2}1\bar{3})$, $(\bar{1}\bar{1}3)$ の指数面によってか

こまれている単結晶は一つのトリグリセリド分子が (101) 面に平行で、 (001) 面にはやや垂直につまって並んでいる。その層は分子が二層に並んで積み重なっていることが見いだされている²²⁾。

6 融液固化からの結晶成長とその多形現象

多形現象はトリグリセリドにも存在する。この現象の挙動を考察するためには試料を融液にして結晶成長させる。多形現象の本質は結晶変態の転移である。転移は結晶成長の分野に入ることができる。電子顕微鏡を用いて、結晶形態を観察すると、晶癖が見いだされる。この晶

癖は転移に依存している²³⁾。その実験方法について述べる。結晶の変態の測定はX線回折で行ない、その変態の種類を決定する。また形態はX線回折に用いたときの成長条件と同一の試料を低温レプリカ法で電子顕微鏡用試料に作成し観察する。これらの実験結果は融液を急冷すると、結晶形態は球晶になり、その球晶は α 型の結晶構造をもっている。球晶を偏光顕微鏡で観察すると十字形の偏光面があり、図-15に示すような形態である。このような球晶はトリグリセリドにおいて、すべて同じ傾向の形態を示す。ここでは一例としてトリステアリンを用いている。この球晶の微細な構造を観察するため、電子顕微鏡で球晶の中心近傍の状態をみると、図-16でもわかるように、放射状に層状の結晶が成長している。この結晶はab面に分子が配列するとき、つまり方が緩慢であり、単結晶のようなab面の規則性はない。この試料を 60°C くらいにして4hr後に電子顕微鏡で観察すると、すでに球晶状態ではなく、球形の周囲から数多くの層状の結晶が成長している。図-17において、中心がなくなり、層状の結晶が放射状に延びているのが観察できる。この状態をX線回折で測定した結果は β' 型の変形である。さらに約 60° で24hr試料を温度処理すると、図-18の単結晶に成長する。この単結晶はラ旋成長をしている。c軸に対して平行な最も大きい面は (110) である。融液からの単結晶は溶液から成長した単結晶と成長面が異なっている。その相違点はc軸に平行なよく発達した面指数が異なり、かつa, b, c軸のおおのが容易に成長していない。しかし、変態は β 型に転移を行なっている。融液からの単結晶はトリグリセリド結晶の晶癖の一種である。したがって変態と形態とをまとめれば、球晶は α 型で、これを温度処理によって成長させ単結晶になると、 β 型に転移していることがわかった¹⁵⁾。

7 ホイスカー結晶(ねこのひげ結晶, Whisker)

ホイスカー結晶は毛状に細い形態をしている。成長方

図-15 偏光顕微鏡によるトリステアリンの球晶

図-16 トリステアリンの球晶（電子顕微鏡）
融液からの成長

図-17 温度処理したトリステアリン球晶

図-18 温度処理して単結晶に成長したトリステアリン

向は三次元であり、単結晶である。今までホイスカーといえば硫化物の還元、ハロゲン化銀中の銀の析出などの化学反応によって毛状の結晶ができることなどが見いだされていたが、油脂にもホイスカー結晶に成長することが著者²⁴⁾によって見いだされた。試料は水素添加したラウリン系油である。水素添加しないラウリン系油はこのような結晶成長が行なわれない。水素添加したラウリン系油は硬化ヤシ油、硬化パーム核油で、これらを融液にして 0°C で急冷固化させる。その後 -20°C, 5°C, 15°C, 30°C にそれぞれ約 20 日間温度処理を行なう。

電子顕微鏡によって観察された水素添加したラウリン系油の結晶は 図-19～図-22 に示される。図-19 および 図-20 は硬化パーム核油と硬化ヤシ油を 5°C, 20 日間温度処理したホイスカーの結晶である。硬化パーム核油の

図-19 硬化パーム核油のホイスカー（ねこひげ結晶）

図-20 硬化ヤシ油のホイスカー（ねこひげ結晶）

図-21 硬化パーム核油の 15°C で 20 日間温度処理した表面

図-22 硬化ヤシ油の 15°C で 20 日間温度処理した表面

ホイスカーは約 10μ 以上であるが、硬化ヤシ油のそれは長さが 3μ から 5μ である。これら 2 種類の油におけるホイスカーの幅は約 1μ である。断面は長方形であり、長辺が約 1μ 、短い辺が約 $100\text{\AA}$ である。このホイスカーはあたかも海藻のわかめ状の形態に成長している。ホイスカーはまっすぐに延びているが、なかには途中で一回転して、くびれて成長しているのが硬化パーム核油にみられる。またホイスカーは根もとの模様が、下地の結晶に比較すると、方向性をもっている。この根もとは境界が明確になっている。一方硬化ヤシ油のホイスカーの表面構造はまっすぐに延びていて、途中でくびれたりしていないが、根元は硬化パーム核油と同様な境界線がみられる。この場合、幅は一定である。

硬化パーム核油のホイスカーが長く延びて、硬化ヤシ油のそれが短いのは、結晶成長の速度が異なるためである。その観点からすれば、前者の成長速度が速く、後者が遅いと考えられる。その推論をした一つの実験事実は 15°C で 20 日間温度処理をした硬化ヤシ油と、硬化パーム核油とを比較すれば、後者の結晶表面が大きく成長しているということである。これらの形態は 図-21、図-22 に示す。しかし 15°C 、20 日の成長条件ではホイスカーが成長していないことが明らかである。硬化パーム核油の結晶は層状に成長し、その単結晶は島状である。硬化ヤシ油の結晶は針状になって成長しているが、川の土手のように長く続いている。両者の結晶形態はまったく異なっている。硬化パーム核は下地の細かい結晶より大きく成長している。ごろごろとした成長面はおうとつが激しい。

-20°C 、 30°C において 20 日間温度処理した 2 種類の油はホイスカー状にならなかった。しかもこれらの成長条件で温度処理すると成長面はなめらかな結晶であった。

これらのトリグリセリドのホイスカーは固相から成長しているため、プロパーホイスカーと考えられるが、あまり結論的なことはいえない。プロパーホイスカーは普通、ホイスカーの成長する下地表面の酸化による安定化のために、結晶表面が負の表面エネルギーをもつとされている^{25), 26)}。この場合、室温より低い 5°C で酸価が激しいことが報告されている²⁷⁾。そのためホイスカーが成長するならば、このホイスカーは酸価と何らかの関係があると思われる。

7 油脂のレオロジーと結晶成長の考察

油脂はレオロジーの観点からみれば、可塑性物質である。可塑性物質は数 μ の結晶したトリグリセリドが非晶体のトリグリセリドのなかに分散した系である。これは非晶質（液体など）トリグリセリドが結晶のトリグリセリドに包みこまれている。トリグリセリド結晶が多い場

合に網目構造²⁸⁾をつくり、全体がゲル状になっている。このような場合、応力によって、結晶からできている構造の骨組みだけを変形し、部分的にこわされない限り、流動は起こらない。つまり応力が一定以上の大きくなって初めて、粘性流体のような挙動を示すことになる。この限界が降伏値である。レオロジー的に可塑性物質である現象が油脂に見いだされている。

マーガリン、ショートニング、バター、硬化油などは上に述べたモデル化した構造に合うとされている。この構造と結晶成長との関連性について述べる。

油脂の性質は混合や、ねり、熱処理などの物理的な操作を加えることによって巨視的に変化する。これを微視的な観点からみれば結晶成長の変化に伴う構造敏感性である。Weidermann²⁹⁾らは硬化綿実油および硬化大豆油をそれぞれ一定の割合で混合し、X線回折によって結晶コウシ面間隔（長面間隔と短面間隔）を測定している。硬化大豆油のトリグリセリドの結晶成長は形態において粒状のものがみられ、これは α 型の変態が転移して β 型に成長したものである。この粒状結晶は電子顕微鏡によって観察された³⁰⁾。しかし粒状結晶は硬化綿実油を 20% 以上混合すればなくなる。このように混合系の油脂は X 線回折によって β' 型の変態で安定化するものと思われる。したがって実用的な面から考えればマーガリン、ショートニングの品質を悪くしないためには粒状化を防がなければならない。

著者³¹⁾は植物性、動物性硬化油の結晶成長とその多形について研究を行ない、二、三の新しい結果を得ている。その結果によれば、動物性硬化油は安定形が β 型であるのに反し、植物性は β' 型である。前者は結晶形態が不規則であるが、後者はラ旋成長、または層状成長をしている。Weiderman が示唆した硬化大豆油の粒状化がこの実験で見いだされている。それは 図-10 である。動物性硬化油の β 型の結晶は 図-10 にみられるようにトリパルミチン、トリステアリンの結晶成長した形態に類似している。これらの硬化油の電子顕微鏡試料は低温レプリカによったものである。

ここでいろいろな可塑性物質の結晶成長の相違を考察

図-23 硬化大豆油の粒状化した結晶
(シャドウイングの出ている部分)

するには多形現象との対応性を考えなければならないが、多形における転移はトリグリセリドの脂肪酸の分子鎖の長さなどに依存しているため、結晶成長のさい、分子鎖の振舞によって晶癖が起こるものと考えられる。つまり分子鎖の特異的配向性が成長過程で起こるものとするれば、混合されるさいに分子鎖の異なったものや、長さの長短によって転移の速度がきまり、それと同時に晶癖が生ずるものであろう。

可塑性油脂のかたさと結晶成長の関係について、深田ら³²⁾はかたい可塑性油脂ほど結晶成長の始まる温度が高いことが必要で、したがって、結晶化の潜熱が当然大きくなることを温度示差熱分析装置を用いて測定している。また X 線回折により可塑性物質の多形は α , β' , β 型、と複雑に共存しているが、かたいものほど結晶化度が大きい、つまり結晶成長が充分行なわれていることを報告している。このことに関連して、曽根³³⁾はバター中のトリグリセリドの結晶成長を Avrami^{34)~36)}の理論を用いて速度論的に取り扱っている。Avrami の理論は次式で表わされる。

$$1 - \frac{v_{\infty} - v_t}{v_0 - v_{\infty}} = \exp(-kt^n)$$

v_0 : 初めの比容積

v_{∞} : 平衡状態の比容積

v_t : t 時間後の比容積

k : 結晶核の発生と成長速度を表わす定数

n : 結晶の形と核の発生機構に関連した定数

バターを 30 min, 20°C で練圧し、デラトメーターによって温度とともに変化する比容積を求めると、上式を満足する関係が得られる。またバターを -5°C で保存すると、直線のコウ配が大きくなり、結晶は一方のみ成長するが、次第に他の方向の面から成長が始まるようになる。バターは練圧された後、同じ温度で保持すると、粘度が練圧前の値に回復することは、現象的にチキソトロピーと考えられるから、このチキソトロピーが結晶成長に寄与するとすれば、結晶化度、または比容積の変化と粘度の変化を対応させることができる。このように金属を対象として、結晶成長の速度論的な扱いが行なわれているのである。それはトリグリセリドの結晶や結晶性高分子にも同じように適応される。また結晶学的には金属と同じに取り扱える現象が混晶において見いだされた³⁷⁾。

8 将来の問題

トリグリセリドはなぜ結晶なのか、という問題について、幾つかの実験から理解されたと考える。しかしトリグリセリドの結晶における混晶についてはほとんど述べなかった。この結晶が混晶であることの実験は結晶単位胞 (unit cell) の最も大きいコウシ面間隔を測定することによってあきらかになる。コウシ面間隔の最大値はト

リグリセリドの分子鎖に対応することになる。二種類のトリグリセリドを混合し、融液から成長させて、最大値の面間隔を測定することにより、二種の分子による単位胞のできかたが種類によって異なってくる。その違いによって混晶をとるものと、とらないものとなる。この研究は X 線回折が主要な実験手段であるため、他と重複⁴⁾すると思われ、また著者の題目とはずれるので省略した。

またトリグリセリドの結晶速度は S.F.I. が本質的に重要な因子であることがみいだされている³⁸⁾。これも X 線回折による実験が主体なのではぶいた。

トリグリセリド単結晶の晶癖は油脂の結晶の基礎的な研究になり、かつ応用研究にも適用できるものである。また、結晶成長機構を解明するための理論的考察の実験結果として取り扱うために、トリグリセリドの晶癖は有効性があると考えられる。

電子顕微鏡と結晶の関係は将来変わった形になってくると考える。電子顕微鏡は加速電圧が高くなりつつある。100 kV が 1000 kV になると、同じ倍率で見えない所が見えてくる。つまり厚い試料の観察が可能になる。そして、レプリカ法でなければ観察が不可能であったのが、1000 kV の加速電圧になると、たとえばトリグリセリドの単結晶がそのまま試料になり、電子回折も可能になる。その電子回折は現在の加速電圧であると、低温冷却をした試料でないと回折像が現われない。その装置を用いても技術が必要である。このような超高压の電子顕微鏡が用いられるようになるだろう。また電子顕微鏡でも焦点深度が大きい二次電子像によって観察できる走査型電子顕微鏡もトリグリセリドの結晶表面、結晶構造を研究するために有効であるから、今後使用されることが盛んになるであろう。

(昭和 45 年 3 月 23 日受理)

文 献

- 1) T. Mulvey, *British J. App. Phys.*, **13**, 197 (1962);
たとえば 電子顕微鏡学会編 “電子顕微鏡の理論と応用”
I (1959) 丸善
- 2) M. Okada, *J. Electron Microscopy*, **9**, 121 (1960)
- 3) 岡田, 応用物理, **29**, 781 (1960)
- 4) 後藤, 油化学, **19** (1970)
- 5) J.W. Gibbs “Collected Works”, p. 325 (1928),
Longmans Green & Co., London
- 6) H.E. Buckley, “Crystal Growth” (1951) John Wiley,
N.Y.
- 7) W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1927**, 135
- 8) W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Nature*, **163**,
398 (1949); *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A 243**, 299
(1951)
- 9) M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**, 227
(1925)
- 10) J. Frekel, “Kinetic Theory of Liquids” (1946)
- 11) “Crystal Growth”, Discussion of the Faraday Society,
No. 5 (1949)

- 12) 日本物理学会編 “単結晶作成法” p. 9 (1966) 朝倉書店
- 13) 岡田, 中田, 未発表
- 14) 岡田, 応用物理, **32**, 274 (1963)
- 15) M. Okada, *J. Electron Microscopy*, **13**, 87 (1964)
- 16) I.M. Dawson, V. Vanel, *Proc. Roy. Soc., A* **206**, 555 (1951)
- 17) P.H. Till, Jr., *J. Polymer Sci.*, **24**, 301 (1957)
- 18) F.C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 48 (1949)
- 19) N. Albon, A. J. Packer, *Nature*, **197**, 1088 (1965);
N. Albon, “Crystal Growth”, p. 377 (1967), Pergamon Press
- 20) V. Vand, I.P. Bell, *Acta Cryst.*, **4**, 465 (1951)
- 21) L.M. Jensen, A.J. Mabis, *Nature*, **197**, 681 (1963)
- 22) W. Scoda *et al.*, *Kolloid-Z. u. Z. Für poly.*, **219**, 149 (1967)
- 22) M. Okada, *J. Electron Microscopy*, **13**, 180 (1964)
- 24) M. Okada, *J. Crystal Growth*, (1970), 印刷中
- 25) J.D. Eshelby, *Phys. Rev.*, **91**, 755 (1953)
- 26) F.C. Frank, *Phil. Mag.*, **44**, 854 (1953)
- 27) 今村, 新谷, 岡田, 松本, 油化学, **16**, 506 (1967)
- 28) Van den Tempel, *Rheologica Acta*, **1**, 115 (1958)
- 29) D.R. Merker, L.C. Brown, L.H. Wiederman, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 130 (1959)
- 30) M. Okada, *Pro. Electron Microscopy*, **1**, 535 (1966)
- 31) M. Okada, *J. J. App. Phys.*, 投稿中 (1970)
- 32) 深田, 増沢, 材料, **14**, 274 (1965)
- 33) T. Sone, *J. Phys. Soci.J.*, **16**, 961 (1961)
- 34) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1130 (1939)
- 35) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940)
- 36) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941)
- 37) 岡田, 応用物理学会予稿集 (1970) 4 月
- 38) 岡田 “結晶工学ハンドブック” (1970) 共立出版, 印刷中

統 計

マーガリン, ショートニング用原料油脂消費実績

(単位: MT)

年 次		昭和 43 年	昭和 44 年	年 次		昭和 43 年	昭和 44 年
品 名				品 名			
植 物 硬化油	大豆油	4,674	6,515	植 物 油	大豆油	410	1,257
	カボック油	2,276	1,448		綿実油	3,832	4,680
	綿実油	4,775	6,443		ヤシ油	5,569	5,124
	ヤシ油	4,358	3,323		パーム油	4,778	7,074
	パーム油	1,180	3,143		パーム核油	2,539	2,601
	パーム核油	1,801	2,725		カボック油	2,640	2,456
	その他	3,259	4,393		サフラワー油	774	327
	小 計	22,323	27,990		こめ油	2,010	2,861
動 物 硬化油	鯨油	14,201	15,797		その他	3,277	4,868
	魚油	42,511	51,242		小 計	25,829	31,248
	牛脂	5,142	4,892	動 物 油	牛脂	34,863	29,057
	その他	543	897		国内豚脂	2,708	2,742
	小 計	62,397	72,828		輸入豚脂	1,156	1,045
硬 化 油 計		84,720	100,818		その他	397	364
					小 計	39,124	33,208
				そ の 他 油		2,370	2,000
				合 計		152,043	167,274

[食糧庁油脂課: 資料] (泊瀬川孝)