モノグリセリドの多形 (第 7 報)

結晶成長における溶媒効果

丸山武紀*・新谷 勲*・今村正男*・岡田正和**・松本太郎***

* 財団法人日本食品油脂検査協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 広島大学水産学部 (福山市緑町 2-17)

*** 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Study on Polymorphism of Monoglycerides. VII.

Effect of Solvents on Crystal Growth

Takenori MARUYAMA*, Isao NIIYA*, Masao IMAMURA*,
Masakazu OKADA**, and Taro MATSUMOTO**** Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo)** Department of Food Chemistry and Technology, Faculty of Fisheries
and Animal Husbandry, Hiroshima University (2-17, Midorichō,
Fukuyama)*** College of Science and Technology, Nihon University (1-8, Kanda-
Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

Correlation between crystal habit and the modification of crystals by growth conditions was examined by electron microscope, polarization microscope, and X-ray diffraction, using a single crystal obtained from 1-monostearin by a solution method.

1) The crystal growth from ethyl alcohol solution gave a single crystal of leaf-like pattern, the growth form was not uniform, and the steps on the crystal surface were irregular (Fig.-1). Crystal growth from benzene and carbon tetrachloride solutions gave a lamellar single crystal, forming polyhedral or rhombic crystals by the growth in a definite direction, and the crystal surface showed a two-dimensional growth in the direction of a and b axes and a pattern formed through a screw dislocation (Fig.-2, 3). Consequently, mechanism of the crystal growth of 1-monostearin can be explained by both the theories of growth by the formation of a two-dimensional nucleus and that by screw dislocation.

2) The long spacings of the single crystals grown from ethyl alcohol, benzene, and carbon tetrachloride solutions agree with the β -type long spacing of 1-monostearine. Therefore, the morphology of a single crystal is affected by the kind of solvent used, its concentration, and temperature of crystal growth, but these conditions have no effect on crystal modification.

1 結 言

1-モノグリセリドを融液状態から適当な熱力学的条件のもとにおくと自然に固化する。この固化状態における分子鎖は三次元的な規則性をもつ多結晶を形成する。多結晶は成長条件によって α 型もしくはSub- α 型になり、結晶系が異なる準安定型の変態になる。準安定型は熱的に不安定な変態であるため最安定型の β 型へ順次転移する。このような変態挙動の諸現象について著者らは先に

報告した¹⁾。

しかし溶液法によって作られた母液のなかに存在し、自由に移動できる分子がいかなる過程を経て規則正しく配列されるかという、いわゆる結晶成長に関する機構はあまり報告されていない。このような観点から、溶液相から生成した1-モノグリセリド単結晶の成長条件による晶癖と変態との関連性について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 単結晶の育成^{注)}

注) 前報油化学, 7, 282 (1978)

エチルアルコール、ベンゼン及び四塩化炭素に前報¹⁾で用いた合成 1-モノステアリン (以下モノステアリン) が 0.07~0.30% になるように加え、約 50°C に加温、溶解し、モノステアリンの低過飽和溶液を作り、次いでこの溶液を 8°C で約 1 か月間静置して結晶成長させた。成長した単結晶は母液とともに KCl 単結晶のへき開面にとり、母液を 8°C で約 30 min 蒸発させ、このへき開面上にある単結晶の形態と変態とを観察した。

2.2 晶癖の観察方法

結晶成長したモノステアリン単結晶の成長表面を偏光顕微鏡と電子顕微鏡により観察した。なお、電子顕微鏡用試料は室温でモノステアリン単結晶に蒸着物質のゲルマニウムでシャドーイングし、カーボン補強した 1 段レブリカ法で作製した。

2.3 単結晶変態の測定法

単結晶の変態は X 線回折デフレクトメータにより長面間隔 (003) の測定値と短面間隔 ($2\theta=2\sim 20^\circ$) の回折パターンとから評価した。

3 結 果

3.1 単結晶の晶癖

エチルアルコール溶液からの結晶成長はモノステアリン濃度 0.07~0.15% の範囲内でのみ得られた。単結晶の形態は Fig. 1 (a), (b) に示したように先端が細長い木の葉状の不定形を呈し、0.07% 溶液からの単結晶は幾分細長く、また 0.15% 溶液からの場合には幅がやや広がる傾向を示した。いずれの単結晶にも結晶層の積み重なりが観察されるが、成長方向は一定でなく、さらに表面の階段は極めて不規則である。

ベンゼン溶液の場合、モノステアリンの単結晶は仕込み濃度 0.07~0.30% の範囲内で得られその形態はエチルアルコール溶液からの成長とは大きく異なった。0.10% 溶液からの晶癖を偏光顕微鏡と電子顕微鏡で観察すると Fig. 2 (a) に示したように、ラセン転位から成長したと思われる菱形で成長面の稜がきれいな直線状を呈する板状結晶が観察された。さらに 0.15% 及び 0.30% と濃度が高くなると層状構造で成長方向が一定な多角形や平行四辺形の角に丸みがついたような形態の板状結晶もみられる。これらの結晶表面には規則性のある階段が観察されるため、結晶は成長層の積み重なりによって成長したことを示している。

四塩化炭素溶液からの結晶成長を Fig. 3 (a), (b), (c), (d) に示した。単結晶の形態はベンゼン溶液からの場合と類似していて、菱形や多角形状の板状結晶を呈する。これらの単結晶は 150~260 μm の大きさで、0.07% 及び 0.10% 溶液では結晶表面はラセン転位を媒介として成長した成長丘 (Fig. 3 (a), (b)) がみられ、

注) 単結晶は電子回折による N パターンから確認した。

0.20% 及び 0.30% 溶液では a, b 軸方向の 2 次元核で成長したパターン (Fig. 3 (c), (d)) が観察される。

このようにベンゼン及び四塩化炭素の希薄溶液からの結晶成長はエチルアルコールからの成長に比べて広い濃度範囲で得られる。しかし形成される晶癖は成長温度及び仕込み濃度に影響され、過冷度が大きすぎたり、逆に小さ過ぎる場合や、溶液濃度が 1% 以上になると十分に成長した単結晶を得ることはできなかった。仕込み濃度 1% 以下で成長した単結晶を偏光顕微鏡で観察した結果、モノステアリンを希薄な非極性溶媒から結晶させる場合には菱形と多角形の板状結晶に成長するのが一般的な性質であることが、明らかになった。この板状結晶のうちで最も単純な形態は (001) 面において (001) と (010) とが互いに直角をなしている菱形で、Fig. 2 (a) に示したように鋭角が、 55° 、鈍角が 125° である。この菱形の単結晶は脂肪酸^{2),3)}やトリグリセリド⁴⁾の溶液から成長する単結晶の形態とやや類似している。電子顕微鏡から求めた単結晶の成長階段の高さと、仕込み濃度と

Fig. 1 Crystal growth pattern of monostearine from ethyl alcohol by electron micrography.

(a) Spiral growth (0.10%)
 (b) Spiral growth (0.15%)
 (c) lamellar growth (0.30%)

Fig.-2 Crystal growth pattern of monostearin from benzene solution by electron micrography and polarization micrography.*

の関連性は **Fig.-4** に示すように、仕込み濃度とは無関係に約 150Å であった。

2.3 単結晶の変態

ベンゼン及び四塩化炭素の希薄溶液から得た結晶をそ

(a) Spiral growth (0.07%)
 (b) Spiral growth (0.10%)
 (c) lamellar growth (0.20%)
 (d) lamellar growth (0.30%)

Fig.-3 Crystal growth pattern of monostearin from carbon tetrachloride by electron micrography.

Fig.-4 Step height of monostearin by electron micrography.

Fig. 5 Long spacing of monostearin by X-ray diffraction.

れぞれX線回折で測定し、長面間隔の測定値とモノステアリン濃度との関連性を Fig. 5 に示した。モノステアリン単結晶の長面間隔は溶媒の種類及び濃度による相違はみられず 50.1 Å であり、これはモノステアリンの β 型の長面間隔⁹⁾と一致する。したがって溶液法による結晶成長においては、希薄溶液からゆっくり成長させた場合には多形変態における準安定型をとらないで直接 β 型になることを示している。この現象はトリグリセリドの希薄溶液からの成長⁹⁾と同様であった。

4 考 察

モノステアリンの希薄溶液から成長した単結晶を偏光顕微鏡と電子顕微鏡によって観察すると (001) 面がみられる。その晶癖は溶媒の種類とその濃度に影響され Fig. 1 のように単離された木の葉状や Fig. 2, 3 に示したように典型的な菱形など種々の晶癖が得られ、用いた溶媒の性質が単結晶の晶癖を決定するうえで重要な役割を果たしていることがわかった。このような溶媒の種類による晶癖の相異は溶質と溶媒との相互作用に支配されるものと考えられる。すなわち結晶核の形成とその成長は溶媒の極性や溶質の溶解度などに依存するため、エチルアルコールの場合には晶癖に不規則性が現れベンゼンや四塩化炭素では規則的な晶癖を形成するものであろう。この現象は高分子^{6)~8)}やトリグリセリド⁹⁾においても観察されている。従ってモノステアリン希薄溶液からの一般的な結晶成長のパターンとしては極性溶媒の場合には木の葉状を呈し、また非極性溶媒からでは菱形の単

結晶を形成するものと推察する。

このような晶癖の相違にもかかわらず単結晶の変態がすべて β 型を示すことは次のように考える。本実験の結晶成長は溶液法であるため、母液のなかに存在しているモノステアリン分子は溶媒のなかを自由に移動して結晶核へ付着する。しかし結晶核への付着は融液状態での分子の移動とは異なり溶媒が存在するため核の表面を泳動してのち最小の表面エネルギーの部分に付着するものであろう。従って核の形態に依存しないため単結晶の晶癖にも影響されず分子は熱的に安定な β 型を形成するものと思う。

ベンゼン及び四塩化炭素溶液から成長したモノステアリン単結晶の成長階段は約 150 Å でX線回折から求めた長面間隔の約 3 倍に相当し規則正しい構造をしている。溶液相からの結晶成長機構は BCF 理論¹⁰⁾によるらせん転位と、Kossel 理論¹¹⁾による二次元核が支配して成長する場合の両理論が提唱されている。そしてらせん転位による成長は菱形の晶癖になり、二次元核による成長は多角形や平行四辺形になりやすいことが見いだされ、この成長様式の違いは過飽和度に依存することが報告されている¹²⁾。従ってモノステアリンの結晶成長機構は 0.2 % 以上の場合には Kossel 理論で、また 0.2 % 以下のある限定された濃度のときは BCF 理論で説明されることが確認できた。

(昭和 53 年 5 月 29 日受理)

文 献

- 1) 丸山武紀, 新谷 助, 今村正男, 岡田正和, 松本太郎, 油化学, **20**, 395 (1971); **22**, 851 (1973); **22**, 141 (1973); **26**, 104 (1977)
- 2) A.R. Verma, P. Reynolds, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A 214**, 72 (1952)
- 3) K. Sato, M. Okada, *J. Crystal Growth*, **42**, 259 (1977); **42**, 264 (1977)
- 4) 岡田正和, 応用物理, **32**, 274 (1963)
- 5) S. Aleby, E. Von, Sydow, *Acta, Cryst.*, **13**, 487 (1963)
- 6) A. Keller, A. O'Connor, *Discuss. Faraday. Soc.*, **1958**, 114
- 7) D.H. Reneker, P.H. Geil, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1916 (1960)
- 8) D.C. Bassett, A. Keller, *Phil. Mag.*, **7**, 1553 (1962)
- 9) M. Okada, *J. Electron. Microscopy*, **13**, 87 (1964)
- 10) W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Nature*, **163**, 398 (1949); *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A 243**, 299 (1951)
- 11) W. Kossel, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen (Math. Phys. Klasse)*, **1927**, 135; *Naturwiss.* **18**, 901 (1930)
- 12) P. Bennema, G.H. Gilmer, "Crystal Growth, An Introduction" ed. by P. Hartman, (North-Holland 1972) p. 263