報 文

ソルビタンラウレートを添加したエタノール溶液からの
モノアシルグリセリン結晶析出の熱的解析

西 田 勇 一*・高 橋 不二雄**

* ライオン株式会社研究開発本部ビューティケア研究所
(〒132 東京都江戸川区平井 7-13-12)** 宇都宮大学工学部応用化学科
(〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)Thermal Analysis of Crystallization of Monoacylglycerol from
Ethanol Solution Containing Sorbitan Laurate

Yuichi NISHIDA* and Fujio TAKAHASHI**

* Beauty-Care Research Laboratories, LION Corporation
(13-12, Hirai 7 Chome, Edogawa-ku, Tokyo, 〒132)** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
(2753 Ishii-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi-ken, 〒321)

Calorific values of glyceryl monopalmitate (GMP) during crystallization from ethanol solution containing sorbitan laurate (SL) were determined with a differential scanning calorimeter (DSC). Molecular interactions between GMP and SL in ethanol are discussed. This parameter was taken as the enthalpy change (ΔH) in GMP crystallization. ΔH of GMP crystallization from 0.2 mol/kg of GMP in the absence and presence of SL (0.38 mol/kg) in ethanol was 74 and 62 kJ/mol, respectively. Crystallization temperature in the latter case decreased by about 9°C. The same conditions the apparent activation energy of GMP crystallization was determined from Avrami-Erofe'ev equation. It was found to decrease with increase in SL concentration in GMP solution in ethanol. This is consistent with crystallization of GMP from ethanol. The results are discussed in relation to findings presented in the previous paper.

1 緒 言

低温におけるエタノールへの溶解度の低い長鎖脂肪酸グリセリドが、非イオン界面活性剤の一つであるソルビタンラウレート (SL) を混合することで、溶解安定性の増加により低温でも析出しにくくなることが見いだされている¹⁾。このことに関連して、筆者らはグリセリンモノパルミテート (GMP)/SL 系を用いて、両者の混合に伴い結晶析出に時間がかかること、すなわち、溶解性が安定化することについてその機構を考察した。その結果 GMP と SL は分子集合体を形成し、それにエタノール分子が溶媒和していると推察した²⁾。しかし、その直接的証明はされていない。そこで本研究は、溶液から結晶

の析出過程を熱移動の視点から解析し、分子集合体の考察をすることとした。

熱分析は示差走査熱量分析 (DSC) 装置を用いて行った。この方法は、凝固や結晶析出等の相転移や反応等の動的な過程の観測に適している。すなわち Freeman と Carroll らは結晶化過程を DSC で測定し、それを速度論的に解析している^{3)~5)}。また、増田、小澤らはアブラミ補正式を用いて結晶化の速度を計算、解析している。更に、上出らはナイロン 6 の等温結晶化現象の熱分析、ポリプロピレンの結晶化の熱分析などを報告している^{5), 6)}。また結晶成長解析に非定温速度論を適用している⁷⁾。亜鉛や Li_2SO_4 水和物の脱水化反応をアブラミ補正を用いた速度式により解析した報告もある^{8)~10)}。

本研究ではエタノール溶液から GMP の析出結晶化過程で生ずる発熱量と析出速度とを測定することによ

Scheme-1 Equation of reaction kinetics with Avrami-Erofe'ev.

り、溶液内における GMP と SL の結合状態およびエタノールの溶媒和について考察することにした。発熱量はエンタルピー変化として、発熱速度はアブラミ補正を用いた速度式により計算し、その上で活性化エネルギーを求めた (Scheme-1)。ちなみに、溶液からの溶解成分の結晶化の抑制効果を DSC 測定により熱的解析した例はこれまでに報告されていない。

2 実験

2.1 試料

用いた GMP 及び SL は前報と同様である。GMP と SL を試薬のエタノールに溶解し、45℃ で 30 min かくはんした後、放冷し試料として用いた。

2.2 DSC 測定

用いた DSC はメトラー社製熱分析システム TA 4000, これにプリンタープロッターとして FP 850 を接続した。4~9 mg の試料溶液をアルミニウム製容器中にひょう量した後、付属の専用の密閉装置にて密封して DSC の炉に設置する。パージガスとして窒素を 40 mL/min 吹き込みながら、常温から -100℃ まで、10℃/min の速度で低下させた。そのときの試料の結晶析出にともなう発熱の経過を測定した。活性化エネルギー等の計算は付属の速度論的解析ソフトを用いて行った。速度論的解析を行う際、結晶析出経過図に対応する DSC 曲線においてテーリングを示す場合は、テーリング部分にかからない適切な範囲を選んで解析を行った。

3 結果および考察

3.1 GMP のエタノール溶液の熱分析

GMP 濃度が 0.1, 0.2, 0.3 mol/kg のエタノール溶液の温度を 10℃/min の速度で低下させたとき、GMP 析出にともなう発熱過程を Fig.-1 に示す。試料液 1 g 当たりの熱量変化の測定結果であるために、GMP 濃度が

高くなるほど Fig.-1 中のピークは高くなることが分かる。

等速度で冷却しているから Fig.-1 横軸は時間にも対応する。従って発熱過程の面積は結晶析出に伴う発熱量に対応する。これを ΔH として表すことにする。曲線の各点における高さは結晶析出の速度に対応するから、各温度における曲線の高さを求めれば、アブラミ補正を用いた速度式により活性化エネルギーを計算することができる。

GMP 量と析出に伴う ΔH を Fig.-2 に示す。試料溶液 1 g 当たりの ΔH は GMP 濃度 (g) に比例して増加した、しかし mol 当たりの ΔH と GMP 量 (mol/kg エタノール) の間には比例関係は無い。この場合、筆者ら

Fig.-1 The DSC curves in precipitation from GMP solution in ethanol.

Fig.-2 The relationship between enthalpy change and GMP concentration.

は測定誤差を考慮して、1 mol 当たりの ΔH は濃度に関係なく一定の値 (約 70 kJ/mol) になるべきであると考えている。 ΔH がおおむね GMP 結晶析出のしやすさ及び発熱量に対応していることから、 ΔH は結晶析出に伴う熱エネルギーとみなすことができる。

GMP 濃度を変えたときのピーク高さとピーク温度の変化を Fig.-3 に示した。ピーク高さは GMP 濃度に正比例して高くなる。一方、GMP 濃度が高くなるほど、ピーク温度は高くなる。ピーク温度は GMP 析出速度が最高に達する温度に対応すると考えられる。すなわち、GMP 濃度が高いほど高温で析出しやすいといえる。Fig.-4 にみかけの活性化エネルギー (E_a) と GMP 濃度の関係をプロットした。アブラミ補正の速度式を使って計算された E_a は GMP 濃度が 0.1 mol/kg エタノールでは 100 kJ/mol GMP であるが 0.2 及び 0.3

Fig.-3 The relationships between GMP concentration and peak temperature (a) and peak height (b).

Fig.-4 The relationship between E_a and GMP concentration.

mol/kg エタノールでは 160 kJ/mol となる。

結晶核形成の一般理論では、核形成速度は過飽和度に関係した式で表されている^{11)~13)}。過飽和度に対して、指数関数的に核形成速度が高くなっている。本研究の DSC 実験条件においては、GMP 濃度が 0.1 mol/kg エタノールと 0.2 mol/kg エタノールの間に核形成速度と核成長速度の合成速度が最大になる点が存在しているからであると推察する。そのため、アブラミ補正の速度式によって得られた E_a が GMP 0.1 と 0.2~0.3 mol/kg エタノールで異なるものと考えられる。

因みに高温になればなるに従い反応が進みやすい通常の反応と異なり、低温になるに従い核形成が促進されて析出しやすくなるため、アレニウスプロットの傾きは逆になる。また通常の化学反応では E_a は大きくなるほど反応が進行しにくくなるが、ここでは E_a の絶対値が大きくなるほど析出が進行しやすい。

3.2 GMP, SL 混合エタノール溶液の熱分析

同様に、GMP のエタノール溶液に SL を添加した溶液での析出反応に伴う発熱量を測定した。GMP 濃度を 0.2 mol/kg エタノール一定とし、SL を濃度が 0, 0.095, 0.19, 0.38 mol/kg エタノール [(SL/GMP) モル比=0.475, 0.950, 1.90] になるように添加したときのその結晶の析出経過図 (DSC 曲線) を Fig.-5 に示した。

Fig.-6 に SL 濃度の増加に伴う ΔH の変化をプロットした。ここでは、SL 濃度が高いほど析出に伴う発熱量 ΔH は小さくなり、 ΔH が SL の添加にともない約 25 kJ/mol 低下した。

Fig.-7 では発熱曲線のピーク温度およびピーク高さをプロットした。この Fig.-7 より、SL 濃度が高くなるほど、ピークの形がブロードになり、その高さは低くなり、またピーク温度が低温にシフトすることがわかる。ピーク温度では GMP のみ (-1.4°C) に比べて SL 混合比率を大きくするとピーク幅が広がり、またそのピーク位置が -8.1°C, -10.7°C と低温へシフトしながらピーク高さは低くなる。ピーク温度が析出温度に対応するものであるとすれば、析出温度は SL 濃度を約 0.4

Fig.-5 The DSC curves in precipitation from GMP/SL solution in ethanol.

Fig.-6 The relationship between enthalpy change and SL concentration.

mol/kg エタノールとSLを添加することで約9℃低下することになる。すなわち析出を阻害することになる。これらのことからエタノール中でSL分子とGMP分子の間に強い相互作用が働いて結晶析出を抑制し、析出温度、 ΔH およびピーク高さを、GMPのみの場合とは異なるものにしてしていると考察した。

次に見掛けの E_a をFig.-8に示す。ここではSL濃度の増加に伴い E_a は急激に低下し、Fig.-4の傾向とは著しく異なる結果となった。Fig.-4ではGMPの過飽和度を大きくするほど、 E_a が大きくなるが不安定領域の濃度領域では一定とみなした。一方、Fig.-8の右下がり傾向は、前報²⁾でも報告したSL添加のGMP析

Fig.-7 The relationships between SL concentration and peak temperature (a) and peak height (b).

Fig.-8 The relationship between E_a and SL concentration.

出の抑制効果として確認した。また前報において溶液内の成分組成と析出成分組成が同じでないことを指摘した。従って、析出成分組成がSL添加量により変化するならば、析出過程は複雑となり、ここで得られた E_a は条件により値の違う理由を単純に説明することはできない。すなわち E_a を求める場合、析出過程の律速段階が同じでなければならないからである。

3・3 GMP析出機構

SL分子がGMP分子と結合し、分子集合体を形成する。臨界状態以上ではそれを核にGMP分子が更に集合化して析出現象が起きるものと仮定しよう。マイナス数十℃以下では測定試料のエタノール溶液中のGMPのほとんどが析出するはずである。しかし実験によって

観測された結晶析出 DSC 曲線を見ると, SL 量が多い程, ピーク幅は広がっている。つまり幅のせまいピークを示す GMP のみの結晶化に比べて SL が含まれる系では結晶化に時間がかかる。GMP の凝集化速度が遅いことは, Fig.-8 で SL 増加に従い E_a 値が小さくなることを裏付けている。

過飽和溶液中では分子が数十分子凝集してクラスターとなり, これが臨界核半径以上のクラスターに成長した場合, もはや再溶解することなく結晶成長へと移行することが知られている^{11b), 12)}。

前報で考察したように²⁾, GMP/SL 混合系では, SL 分子と GMP 分子が結合し, それを核にして分子集合体を形成すると考えるが, 結合様式は GMP 同士の結合とほぼ同じで, 水素結合と疎水基間の相互作用によるものであろう。すなわち, 溶液が過冷却または過飽和状態においては, 臨界核半径を超えて GMP がクラスターを形成し成長する。その成長過程で GMP 分子の整然と並ぶところに, 親水基に閉環の糖骨格を持つ非イオン界面活性剤である SL 分子が割り込むとき, 純粋な GMP の結晶成長が妨げられる。更に, 成長したクラスターの極性部分の相対表面積が増加し, エタノールと溶媒和する機会が増加すると考える。

以上, 発熱過程の DSC 測定の結果, SL 分子の添加

により結晶成長時間が遅れて析出温度及び速度が低下し, GMP の結晶化抑制という現象について, 前報の考察を裏付けたといえる。

[平成 7 年 (1995 年) 1 月 12 日受理]

文 献

- 1) T. Ohno, Y. Nishida (Lion Corporation), *US Pat.* 4,745,103, (Priority : Jun. 29, 1984 [JP] 59-134,792).
- 2) 西田勇一, 高橋不二雄, 油化学, 43, 633 (1944)
- 3) E.S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958)
- 3) 小澤丈夫, 日本金属学会会報, 24, 797 (1985)
- 4) S.F. Hulbert, *J. Brit. Ceram. Soc.*, 6, 11 (1969)
- 5) 上出健二, 今中明子, 高分子論文集, 32, 537 (1975)
- 6) 上出健二, 藤井 清, 高分子化学, 25, 155 (1968)
- 7) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 639 (1984)
- 8) Y. Masuda, *J. Phys. Chem.*, 91, 6543 (1987)
- 9) Y. Masuda, *Thermochimica Acta*, 155, 225 (1989)
- 10) Y. Masuda, H. Takeuchi, A. Yahara, *Thermochimica Acta*, 228, 191 (1993)
- 11) 岡田正和, “分子性結晶”, 幸書房, (1983) a) p. 40, b) p. 34
- 12) 中井 資, “晶析工学”, p. 6, 培風館 (1986)
- 13) R. Belcher, L. Gordon, “*Kinetics of precipitation*” p. 14, Franklin book company, (1994)