

走査型X線小角散乱による単一油滴中における *n*-Hexadecane 結晶構造の研究

物質系専攻 56126 高見沢 忠

指導教員：雨宮 慶幸（教授）

キーワード：走査型X線小角散乱 マイクロビームX線 アルカン回転相 界面不均一核生成

## はじめに

Oil-in-Water (O/W) エマルションは、水中に油滴が分散している物質である。従来、エマルション中の油滴の結晶化は、バルクの結晶化とは異なり、不純物が多数の相に希釈されて理想的な結晶化挙動を観察できると考えられていた。近年、エマルションの結晶化の研究において、油水界面において結晶核が成長する界面不均一核生成過程の可能性が指摘され、油滴の結晶多形を制御する方法の一つとして注目を集めている。これまで我々のグループでは炭素数 16 の *n*-alkane である *n*-Hexadecane (C16) を油相とするエマルションを用いて界面不均一核生成について研究してきた [1]。 *n*-alkane は油脂の中でも最も簡単な構造をもつ物質であり、結晶化を議論する際のモデル試料として用いられることが多い。C16 の結晶化挙動としては次のような二つの特徴的な現象が知られている。(a) 結晶化の初期過程において回転相と呼ばれる準安定な相を経由する [2]。(b) 結晶化温度より数度 (< 3 °C) 高温で、気液界面に単層の結晶ができ、この単層結晶は回転相と同様の構造をとる（表面結晶化現象） [3]。これらの現象は界面不均一核生成と深い関係があると考えられているが、その詳細は未解明である。

*n*-alkane を用いた界面不均一核生成の研究としては、C16 の油滴に両親媒性界面活性剤を添加した際に結晶化温度の上昇、新たな多形の出現など、結晶化挙動が変化することが観察されている [4]。これは油水界面において凝集した添加物が、油滴内部の結晶化において結晶の鑄型として働くためと説明されている。さらに、最近になって界面活性剤の疎水基の違いと結晶化挙動の違いの関連が研究され、疎水基の形状が C16 に近いほど回転相の散乱が強く表れること、またそれと共に安定相である三斜晶の結晶化が早まることが観察された [5]。この結果から、結晶化の初期過程で油水界面に形成された回転相が、安定な三斜晶への結晶化の際に結晶核として働くのではないかと考えられた。さらにマイクロビームX線を用いて、単一油滴中における結晶構造が観察され、界面付近で C16 が長軸を油水界面に垂直に配列していることが発見された [5]。このように、油水界面と油滴内部の結晶化とは密接な関係をもっている。

そこで本研究では、X線マイクロビームを用いた走査型のX線小角散乱 (Small-Angle X-ray Scattering: SAXS) と時間分割 SAXS-DSC 同時測定を用い、油水界面、特に界面活性剤の疎水基が油滴内部の結晶化挙動に及ぼす影響をさらに明らかにすることを目的として研究をおこなった。

## 実験

試料として、C16 を油相とする O/W エマルションを用いた。油滴サイズの分散による影響を除くためにマイクロチャンネル法 [6] を用いてサイズが単分散な試料（粒径 30 μm）を作成した。使用した界面活性剤は表に示した四種類である。それぞれの界面活性剤を用いたエマルションを Tw 20、Tw 40、Tw 60、Tw 80 と呼ぶ

表：用いた界面活性剤の種類。

ことにする。時分割 SAXS-DSC 同時測定と走査型 SAXS の2つの手法を用いて研究を進めた。SAXS-DSC 同時測定では 2 °C/min の冷却速度でエマルションを結晶化し、構造変化とその際の熱量の出入りを SAXS と DSC によってそれぞれ同時に測定した。走査型 SAXS では、

名称	疎水基	疎水基の炭素数
Tween 20	Lauric acid	12 (飽和)
Tween 40	Palmitic acid	16 (飽和)
Tween 60	Stearic acid	18 (飽和)
Tween 80	Oreic acid	18 (不飽和)

直径 5  $\mu\text{m}$  まで絞り込んだ X 線マイクロビームを用いて結晶化した単一油滴を走査することで、油滴内部の結晶構造の空間分布について調べた。*n*-alkane 結晶の SAXS は alkane の長軸方向の周期に対応しており、走査型 SAXS では回折スポットの出る方向から *n*-alkane 結晶の方位などについて知ることができる。

### 結果と考察

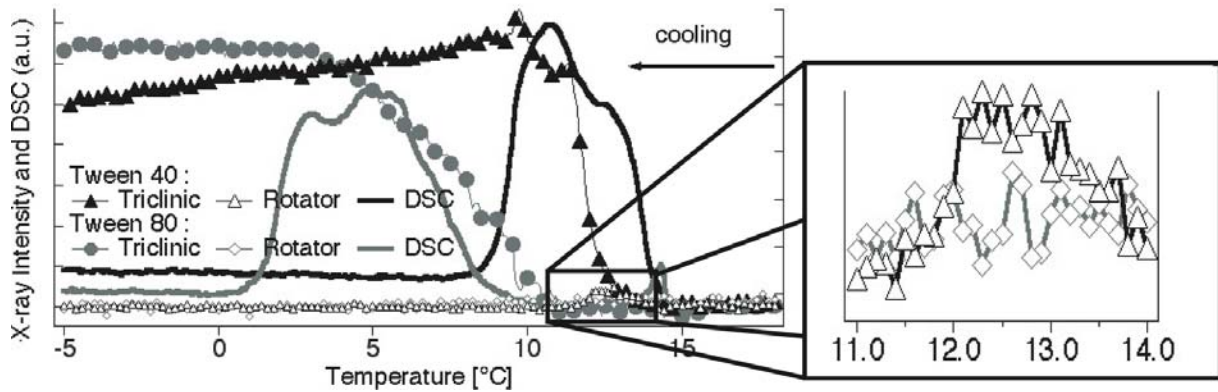


図 1 : Tw 40 と Tw 80 の SAXS-DSC 同時測定の結果。右図は回転相からの散乱についての拡大図。

図 1 は、SAXS-DSC 同時測定から得られた三斜晶、回転相からの散乱 X 線強度と DSC の値を温度についてプロットしたものである。特に Tw40 と Tw80 とで違いが顕著であったので、以下 Tw40 と Tw80 の結果を述べる。DSC データから Tw 80 より Tw 40 の方が結晶化温度が高いことがわかる。また X 線強度から Tw 40 では、13  $^{\circ}\text{C}$  付近で回転相が生成し、12  $^{\circ}\text{C}$  付近でそれが消滅すると同時に三斜晶が急激に生成していることがわかる。それに対して Tw80 では回転相の散乱はほとんど観察されず、三斜晶への結晶化は非常にゆっくりとしている。以上の結果は、回転相が三斜晶の結晶化の結晶核として働くという以前の研究結果を支持している。また、Tw40 で回転相からの散乱が強くなったということは、疎水基の形状が C16 に近いことが、回転相の形成を促すことを示している。

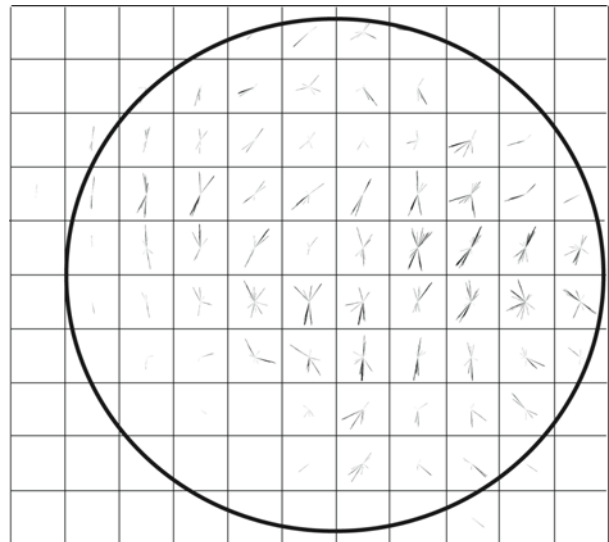


図 2 : Tw 80 の走査型 SAXS 実験の結果。

次に単一油滴内部での結晶の局所的な構造を明らかにするために走査型 SAXS をおこなった。図 2 は Tw80 から得られた散乱像を二次元マッピングしたものである。結果を見やすくするために、散乱方向を放射状線の方で、散乱強度を放射状線の長さで表すように画像変換した。図中の黒い円が油滴界面の位置を表す。図より、油滴中心部において比較的散乱が多方向に出ていることがわかる。それに対して、図 3 からわかるように、Tw40 では Tw 80 と比較して全体的に散乱が少ないが、特に中心付近で散乱が少ない。また、周辺部において、回折スポットの出る方向がエマルションの界面に対し垂直になっている。

以上の結果から、単一油滴中の結晶構造について図4のようなモデルをたてた。まず前提として、散乱を起こすのは入射X線と結晶面が Bragg 条件を満たす結晶のみである。SAXS-DSC 同時測定の結果から Tw 80 では界面活性剤が油滴中の結晶化過程に及ぼす影響は小さいと考えられ、したがって均一核生成によって生成された小さな結晶がランダムな方向に向いていると考えられる。このとき走査型 SAXS で観測される回折スポットの数は、ビームが照射している部分の厚みに比例する。走査型 SAXS の結果はこのモデルを支持している。それに対して Tw 40 では、油水界面の界面活性剤の影響を受けてアルカンの長軸が油水界面と垂直に近い角度になるように配列して結晶成長することが期待される。この場合、周辺部においては、SAXS で観測される結晶面が Bragg

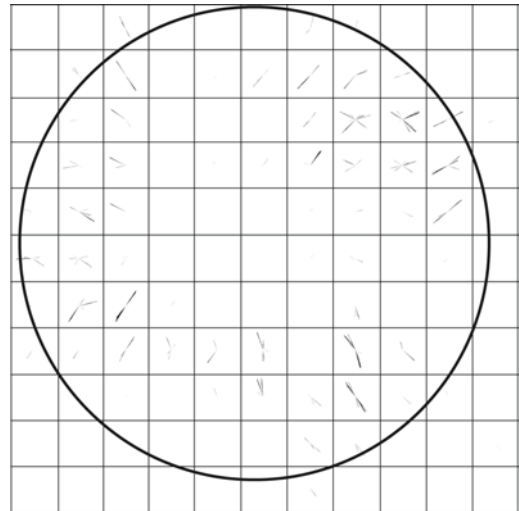


図 3 : Tw 40 の走査型 SAXS の結果。

条件を満たしやすいために、界面に垂直な方向に強い散乱が出る。一方、中心部では SAXS で観測される結晶面の方向が Bragg 条件を満たしにくいので、散乱が出にくい。図3の走査型 SAXS の結果は上記のモデルに対応している。また、図3では回折スポットの数が少なく、かつ広い範囲に渡って同じ方向を向いており、1つ1つの結晶サイズが大きいことを示している。これらのことから、Tw40 では界面活性剤の疎水基が鑄型となって結晶化の初期過程で回転相が油水界面にでき、さらにそれが核となって油滴内部に大きな結晶が生成しているということが示唆される

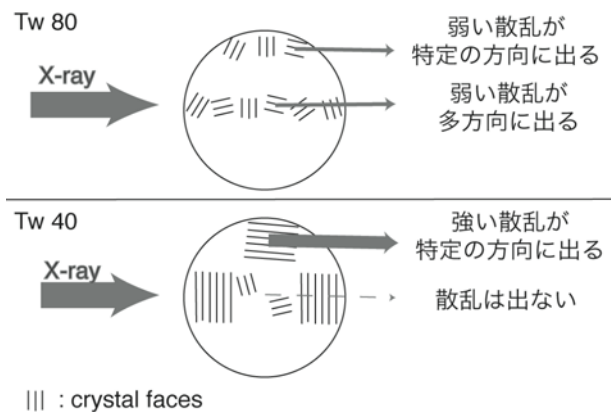


図 4 : 単一油滴中の結晶構造のモデル。

### まとめ

C16 の O/W エマルションについて、界面活性剤を変化させて、マクロな結晶化挙動とマイクロな結晶構造を X 線散乱で観察した。その結果、界面活性剤の疎水基が内部の油相と同じ形状をしていると、(a) 結晶化の初期過程で現れる準安定相が安定して観察されること、(b) 比較的大きな結晶が長軸方向を油水界面に垂直な方向にそろえて生成することがわかった。これらの特徴は界面活性剤の疎水基に不飽和結合を導入すると観察されなかった。以上の結果から、疎水基の構造により界面活性剤が結晶化初期過程での油水界面付近での回転相生成を促進し、さらにその回転相が油滴内部の結晶化を促進していることが示唆された。

### 参考文献

- [1] 篠原佑也、上野聡、雨宮慶幸、放射光 **19**, 394-400 (2006)., Y. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 097801 (2005).
- [2] E. B. Sirota and H. B. Herhold, *Science*, **283**, 529-532 (1999).
- [3] B. M. Ocko *et al.*, *Phys. Rev. E*, **55**, 3164-3182 (1997).
- [4] S. Ueno, Y. Hamada, and K. Sato, *Cryst. Growth Design*, **3**, 935-939 (2003).
- [5] Y. Shinohara, Master's thesis, University of Tokyo, (2005)., Y. Shinohara *et al.*, *PF Act. Rep.* 2004 (2005).
- [6] S. Sugiura, M. Nakajima, and M. Seki, *Langmuir*, **18**, 3854-3859 (2002).