

2013 年度

修士論文

ショ糖ステアリン酸エステルが形成する
一時的ネットワーク構造

21234006 高橋 沙央里

指導教員 食品物性学研究室 金田勇教授

酪農学園大学大学院酪農学研究科

目次

I . 序論	1
II . 実験材料及び方法	6
II - 1. 実験材料及びサンプルの調製方法	7
II - 2. 相図の作成	7
II - 3. 線形動的粘弾性測定	8
II - 3 - 1. 動的弾性率の温度依存性	8
II - 3 - 2. 動的弾性率の周波数依存性	9
II - 3 - 3. 定常流粘度測定	9
II - 4. 小角光散乱測定 (SALS)	9
II - 5. 線形粘弾性理論	10
III . 結果	15
III - 1. 相図	15
III - 2. 動的粘度の温度依存性	15
III - 3. 動的弾性率の温度依存性	16
III - 4. 動的弾性率の濃度依存性	17
III - 5. 定常流粘度	18

III - 6. 小角光散乱	18
IV . 考察	20
IV - 1. 48°C 付近での分子会合体の構造変化	20
IV - 2. 48°C 以下の分子会合体の構造	22
IV - 3. 非線形領域での分子会合体挙動	23
V . 結論	25
VI . Summary	27
VII . 参考文献・参考論文	30
Appendix (I)	i
Appendix (II)	iii
Appendix (III)	v

I. 序論

ショ糖脂肪酸エステル(Sucrose fatty acid esters)は食品添加物であり、シュガーエステルとも呼ばれている。主に食品用乳化剤として用いられ、生分解性が高く環境にやさしいことから、化粧品や医薬品にも用いられている¹⁻⁵⁾。その安全性に関しては、国際機関(FAO/WHO 食品添加物専門家合同委員会)において高く評価されている。日本においては1959年に食品添加物として認可され、医薬品添加物規格・医薬部外品原料規格にも収載されており、欧米を始めとする世界各国で幅広い用途に使用されている。

ショ糖脂肪酸エステルは親水基のショ糖と、疎水基の脂肪酸で構成された非イオン性界面活性剤で、ショ糖1分子中に全部で8個の水酸基があり、結合させる脂肪酸の種類やエステル化度によって性質や機能が異なる¹⁾。主な脂肪酸の原料としては、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、エルカ酸、ステアリン酸があり、ショ糖ステアリン酸エステル(Sucrose stearate)が最も広く用いられている¹⁾。工業的に製造されているショ糖脂肪酸エステルのほとんどは、モノエステル、ジエステル、トリエステルなどの混合物である¹⁾。白～黄褐色粉末状、塊状または粘ちょうな樹脂状物質である¹⁾。モノエステル含量が高く、脂肪酸の鎖長の短いものほど水溶性が高くなる¹⁾。

本研究で使用したショ糖ステアリン酸エステルは、ショ糖にステアリン酸をエステル結合させたもので、その構造式を図 1 に示す。ショ糖ステアリン酸エステルは脂肪酸によるエステル化度を変化させることにより 1-16 の親水性 / 親油性バランス (hydrophile-lipophile balance, HLB) を持つ事ができる⁶⁾。親水性 / 親油性バランスは HLB 値とも呼ばれ、親水基と疎水基のバランスを示性値として表したものである。界面活性剤の特性は基本要素である親水基と疎水基に由来し、それぞれの構造とバランスによって界面活性剤としての特性が決まる。HLB 値が 0 に近いほど疎水性が高く、20 に近いほど親水性が高い。

ショ糖ステアリン酸エステルは大友らの論文で、ショ糖ステアリン酸エステルにイオン性界面活性剤を少量添加すると、ベシクル構造を形成すると報告されている⁷⁾。

多くの界面活性剤は両親媒性物質である。両親媒性物質とは 1 つの分子内に親水基と疎水基、両方を持つ分子の総称である⁸⁾。一般に親水部が非イオン電解質の非イオン性界面活性剤、水中で解離した時に陰イオンとなる陰イオン性(アニオン)界面活性剤、水中で解離した時に陽イオンとなる陽イオン(カチオン)界面活性剤、溶液の pH に応じて陽イオン、陰イオンならびに両性イオンになる両性界面活性剤の 4 種に分類される⁸⁾。界面活性剤の分子は水溶液中でお

互いの相互作用によって会合体を生成し(自己組織化), 化学構造や濃度, 温度などの条件により球状, 棒状, ひも状ミセル, ベシクル, ラメラ構造などの 2 分子膜構造を形成する⁸⁻¹⁰⁾. 界面活性剤の分子構造と自己組織体の幾何学的構造を説明するのにしばしば臨界充填パラメーター(Critical Packing Parameter: CPP)が用いられ幾何学的な議論からミセルの形状を求めることができる⁹⁻¹¹⁾. CPP の模式図を図 2 に示す. またその式を(1)式に示す.

$$CPP = V_L / (l_c a_s) \quad \dots (1)$$

ここで,

V_L : 自己組織体中での疎水基体積

l_c : 自己組織体中の疎水基の長さ

a_s : 疎水基と親水基との界面における有効断面積

CPP は自己組織体の曲率を表すパラメーターである. 表 1 に両親媒性分子の会合体形状と臨界充填パラメーターの関係を示す. 球状ミセルでは CPP が $< 1/3$ で円錐形, 棒状やひも状ミセルは CPP が $1/3 \sim 1/2$ で切頭円錐形, ベシクルのような曲率性 2 分子膜は CPP が $1/2 \sim 1$ で切頭円錐形, ラメラのような平面状 2 分子膜は CPP が ~ 1 で円筒形になる^{10,11)}. $CPP > 1$ は水側に凸, $CPP < 1$ は凹である^{10,11)}. 同じ界面活性剤でもモノエステル, ジエステル, トリエステルでは CPP が異なる⁷⁾.

界面活性剤が臨界ミセル濃度以上の水溶液中で形成する球状ミセルは溶液の粘度を少し増加させるだけであるが、界面活性剤濃度を増加させると粘度が急激に増加するのはミセル形状が変化し棒状やひも状ミセルになるか、液晶に転移するからである¹²⁾。

絡み合いを持つひも状ミセルを形成する系には、カチオン性の界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)の水溶液にサリチル酸ナトリウム(NaSal)などの塩を添加した水溶液(CTAB: NaSal/Water系)やカチオン性界面活性剤単独で、塩添加無しでも安定なひも状ミセルを形成し顕著な粘弾性を呈するセチルトリアンモニウムパラトルエンスルホン酸(CTA_pTS)水溶液がある^{12-16,19)}。CTAB: NaSal/water系では、塩が添加されるまでは形成されるミセルは全て球状ミセルで、塩添加によってミセルの形態はひも状に変化する。このミセル形態の変化には、CTABのモル濃度と塩のモル濃度の比が重要であるとされている。その比が1程度であれば互いに十分に絡み合うほどの長いひも状ミセルが形成されるが、それ以上の塩添加はミセル形状に変化を与えない。明らかな粘弾性が生じるのは塩濃度とCTAB濃度の比が0.3以上の領域で、特に濃度比が1以上の領域では、その粘弾性体挙動が単純なMaxwellタイプの力学緩和を示す。ひも状ミセルを含むCTAB: NaSal/Water系の絡み合い緩和機構は濃度比が1以下の領域で緩和時間分布を持

たないので、高分子系の緩和機構とは異なると考えられている。

CTA p TS 水溶液系は対イオンが既に p TS $-$ に交換されているので水溶液はかなり低い濃度からひも状ミセルを形成し、添加塩無しでも絡み合いを形成する。Soltero^{24,25)}らはこの系の粘弾性に注目して濃度依存性などを検討し、50mM以上の濃度になると Maxwell モデルに従う粘弾性を呈する事を報告している。

これらのひも状ミセル系特有の絡み合い緩和機構を説明するモデルが、いくつか提案されている。Cates と Candau^{17,18)}は‘リビングポリマーモデル’を提唱し、ひも状ミセルが有限の長さを有し、切断と末端の再結合を繰り返しながらレプテーション(ひもや鎖のように長くて柔軟に折れ曲がる鎖状高分子が、その長軸に沿って移動する運動。)によって絡み合いを両末端から解消すると考え、四方からは絡み合った2本のひも状ミセルが絡み合い点の寿命の後に幽霊のように通り抜けると考える‘幽霊通り抜けモデル’¹²⁻⁶⁾を提案している。

CTAB: NaSal/Water 系¹²⁻¹⁶⁾や CTA p TS/water 系などのイオン性界面活性剤に塩を添加するとひも状ミセルを形成する系及びイオン性界面活性剤単独水溶液でひも状ミセルを形成する系については、Maxwell モデルに従う粘弾性挙動を示すなど、レオロジー的性質について多くの研究が報告されている¹¹⁻¹⁷⁾。一方、非イオン性界面

活性剤について単独水溶液がひも状ミセルを形成する報告は無い。
本研究では非イオン界面活性剤である，ショ糖ステアリン酸エステル水溶液のレオロジー測定のみならず，小角光散乱装置の作成及び小角光散乱測定より構造に関する情報を得ること，非線形領域の流動特性にも着目し，分子会合体形成機構を系統的に調べる事を目的とした。

II. 実験材料及び方法

II - 1. 実験材料及びサンプルの調製方法

実験材料は、ショ糖ステアリン酸エステルとして三菱化学フーズのリョトーシュガーエステル S-1670(図 3)を工業的に使用されている物を精製せずに使用した。本品の純度はモノエステル 77%、ジエステル 20%、トリエステル 3%で、HLB 値は 16 である⁶⁾。ショ糖ステアリン酸エステルの略名を、ショ糖 sucrose の S とエステル ester の E、そしてステアリン酸は C18 の脂肪酸である事から以後 SE18 とする。工業的に使用されているものを精製せずにサンプルとして使用している。

サンプルの調製方法は、蒸留水を溶媒として 1-8wt% SE18 水溶液をサンプル瓶に 1wt% 刻みで調製し、ステアリン酸の融解点である 70℃以上にしたオイルバス(アズワン株式会社；OB-200SA)で 10 分間温め SE18 水溶液を作成した。

II - 2. 相図の作成

恒温水槽(アズワン株式会社；ラボビュー)にハンディークーラー(パリソナ；201TN)を設置し水槽内の温度をコントロールして、ここにサンプルを(蓋付き試験管)を浸漬し、20-60℃の間の透明性と液晶の有無を目視で観察した。透明性はパソコンで 10point のアルフ

アベット文字を印刷しラミネートを施し，試験管に当て文字が読めなくなった段階で白濁とした．透明か青白いかの色の判定は目視で行った．また，白濁ゲルは傾けても流れない物をゲルと判断した．液晶については偏光板(シグマ光機株式会社)をクロスニコルにセットし，2枚の偏光板の間にサンプルを置き光源下での目視で液晶の有無を観察した．

II - 3. 線形動的粘弾性測定

線形動的粘弾性測定は歪制御型回転式レオメーターARES(TA Instruments社)のクエットタイプのフィクスチャー(内筒：長さ13mm，直径16.5mm，外筒：直径17.5mm)(図4)を用いた．

II - 3 - 1. 動的弾性率の温度依存性

一定周波数・一定歪での動的弾性率の温度依存性

1-8wt% SE18水溶液のサンプルを80℃のオイルバスで10分間温めた後，周波数を1.0[rad/s]，歪を1.0とし20-60℃の間を2℃刻みで動的弾性率の温度依存性を測定した．

II - 3 - 2. 動的弾性率の周波数依存性

一定歪・一定温度での動的弾性率の周波数依存性

3-8wt% SE18 水溶液のサンプルを 80°C のオイルバスで 10 分間温めた後，歪を決定するために 3wt% SE18 水溶液をモデルに，動的弾性率の歪依存性を測定した．周波数を 30[rad/s]とし，歪は 0.1-1.0 で各温度毎に測定し，線形領域を確認した．結果として 40°C と 42°C は歪 0.2，44°C と 46°C は歪 0.1，48°C は歪 0.25，50°C は歪 0.4 と決定した．以上の条件で，設定温度に 20 分以上静置してから，周波数を 0.1-100[rad/s]とし，40-50°C の間で動的弾性率の周波数依存性を測定した．

II - 3 - 3. 定常流粘度測定

測定前に 80°C のオイルバスで 10 分間温めた 4wt% SE18 水溶液のサンプルを使用した．サンプルをセットし，20 分以上静置してから測定した．歪速度を 0.05-300s⁻¹，測定温度は 40-50°C とした．

II - 4. 小角光散乱測定(SALS)

自作した小角光散乱測定装置を用いて(図 5)，4wt% SE18 水溶液を 40-52°C の間で小角光散乱測定をした．ISO 感度 100，シャッタースピードを 1/5s，1/2s，1s，2s，3s として散乱光を撮影した．解

析は、Adobe Photoshop(CS6 Extended), Image J(ImageJ 1.46r)²²⁾, CalibCCD を用いた。なお、本装置の詳細については「Appendix(I): 装置のセッティング」, 「Appendix(II): 散乱強度の測定」, 「Appendix(III): データ解析法」を参照のこと。

II - 5. 線形粘弾性理論

レオロジーで測定するのは、弾性と粘性である。弾性(弾性率)はフックの法則に従って応力 σ を歪 γ で除した値で、粘性(粘性率)はニュートンの法則に従って応力をせん断速度で除した値である。

したがって、(2)式、(3)式となる。

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad \dots (2)$$

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \dots (3)$$

歪の正弦波を振幅 γ_0 で \cos 波を用いて表現すると、 $\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t$ になる。 ω は角速度を示し単位は [rad/s] であり、周波数 f (Hz) と $\omega = 2\pi f$ という関係にある。弾性固体と粘性液体に正弦振動歪を与えた時の応答を考えると、(4)式、(5)式となる。

$$\text{弾性} \quad \sigma(t) = G\gamma = G'\gamma_0 \cos \omega t \quad \dots (4)$$

$$\text{粘性} \quad \sigma(t) = \eta(d\gamma/dt) = \eta\gamma_0\omega \sin(\omega t + \pi/2) = G''\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad \dots (5)$$

正弦振動歪に対しては，いずれの応力も正弦振動となるが両者には 90° の位相のずれがある．

粘弾性体は，フックの法則で導入された応力 σ と，ニュートンの法則から導入された応力 σ を組み合わせて記述できる．(4)式と(5)式から，

$$\text{粘弾性} \quad \sigma(t) = G' \gamma_0 \cos(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t + \pi/2) \quad \dots (6)$$

$$\text{ここで,} \quad G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \dots (7) \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \dots (8)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \dots (9)$$

同じ物質でも σ_0 , δ は与える角周波数により変化し，これが粘弾性的特性を表すことになる． G' と G'' は正弦歪と応答応力の振幅比 σ_0/γ_0 と位相差 δ を計測すれば G' , G'' を求めることができる．動的粘度 η' は(10)式で表される．

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \dots (10)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad \dots (11)$$

本研究で用いたレオメーター(ARES)は試料に歪を加えて，応力を測定する仕組みである．試料に一定の振動を持つ歪を与えた際の応力を測定した場合，フックの理想弾性体であれば歪応力間に位相の

ずれはなく，一方，ニュートン流体であれば 90° 位相がずれた応答を示す．粘弾性体は，それら両方の性質を備えている．歪を与えるとき，一定の振動歪 $\gamma(t)$ に対応する応力 $\sigma(t)$ は $\gamma(t)$ に対して位相が $\delta (0^\circ < \delta < 90^\circ)$ ずれる．その $\sigma(t)$ を， $\gamma(t)$ と位相のずれがない成分と位相がずれた成分に分け，前者から弾性率を表す貯蔵弾性率 (G')，後者から粘性を表す損失弾性率 (G'') が求められる． G' と G'' を求めることができれば，(10) と (11) 式から， η' と η'' を求めることができる．

Maxwell モデルとは，粘弾性を直感的に理解するために有効なモデルであり，弾性要素であるバネと粘性要素であるダッシュポットが直列に繋がった力学モデルである (図 6)．バネは力を加えると瞬時に変形し，力を除くと元に戻る性質がある．一方，ダッシュポットは力を加えると徐々に変形し力を除くと，変形したままの形を維持する性質を持つ．このような二つの性質を持った Maxwell モデルに，上から力を加える続けると，初めはバネだけが縮む．その後，次第にダッシュポットが押し込まれバネが伸びていく．それに伴い，バネが伸びた分だけ変形を維持するのに必要な力は小さくなっていく．そして，縮んだ分は全てダッシュポットに移り，バネは完全に元に戻って，力を加えなくても変形したままになる (図 7)．

Maxwell モデルに歪 γ を加えた瞬間に応力 σ が生ずる．直列結合なのでバネに加わる応力 σ_1 とダッシュポットに加わる応力 σ_2 は等し

い.

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad \dots (12)$$

歪はバネの歪を γ_1 , ダッシュポットの歪 γ_2 の両者を足し合わせたものになる.

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad \dots (13)$$

ある瞬間に大きさが一定の歪 γ を与え, そのまま保持すると歪を与えた瞬間に応力 σ が発生し, その応力 σ が次第に減少する. この減少は応力緩和と呼ばれる. 応力は時間と共に指数関数的に減少する.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad \dots (14)$$

ここで τ は緩和時間と呼ばれ, (15)式で定義される. 単位は s^{-1} である.

$$\tau = \eta/G \quad \dots (15)$$

緩和時間は, 応力が最初の値 σ_0 の $1/e$ になるまでの時間に相当する.

Maxwell 体に正弦振動歪 $\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t)$ を与えると, 複素応力

$s = s_0 * e^{i\omega t}$ が発生する. $s_0 *$ は複素数, ω は振動率, $\exp(i\omega t)$ は複素関数である.

複素応力は 2 つの成分, すなわち, 歪と同位相の成分と歪より 90° 相が進んだものからなる.

複素弾性率 $G^* = s_0 */\gamma_0$ を

実数部と虚数部に分けると,

$$G^* = G' + iG'' \quad (16)$$

貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ と損失弾性率 $G''(\omega)$ の角周波数依存性を計算すると,

(17)式, (18)式になる.

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \dots (17)$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \dots (18)$$

一般の複雑な粘弾性体现象を定量的に評価するためには, 並列に繋がれた Maxwell の力学モデルを用いることが適当である場合がある. このようなモデルを一般化 Maxwell モデルと言い, i 番目の要素を記述すると, (19), (20)式になる.

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^m G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \dots (19)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^m G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \dots (20)$$

Ⅲ．結果

Ⅲ - 1. 相図

横軸が濃度，縦軸が温度の 1-8wt%SE18 水溶液の 20-60℃までの相図を図 8 に示す．黒の四角のシンボルは青白く見えた範囲，赤丸は白濁している範囲，ピンクの逆三角は白濁ゲルの範囲，青い三角は透明に見えた範囲である．

図 9 に 20-48℃の SE18 水溶液を撮影した写真を示す．1-8wt%SE18 水溶液は 20℃と 25℃付近ではほぼ全ての濃度で青白く(図 9,a,b)，3-8wt%SE18 水溶液は温度を上げると白濁し，5-8wt%SE18 水溶液では白濁ゲルが見られた．(図 9,c-i)また，1wt%と 2wt%は 46℃付近で透明に変化し(図 9,i)，3-8wt%SE18 水溶液は 48℃付近で透明に変化した．(図 9,j)SE18 水溶液は 48℃付近で外観が劇的に変化する事がわかった．

Ⅲ - 2. 動的粘度の温度依存性

本実験では，構造を壊さず温度変化による見かけの粘度変化をみることを目的とし，1-8wt%SE18 水溶液の動的粘度の温度依存性を 20-60℃で測定した．

1-8wt%SE18 水溶液の温度と動的粘度のグラフを図 10-17 に示す．温度を上げていくと，40℃付近から急激に粘度が上昇し，1wt%は

55℃で粘度が最大値を示し、2-8wt%では47-48℃付近で粘度が最大値を示した。さらに温度を高くすると粘度は徐々に低下した。一般的な液体は温度上昇に伴い粘度は下がる傾向にあるが、SE18水溶液では温度上昇に伴い48℃付近で粘度のピークが見られ、48℃以上の温度では粘度が下がった。4wt%SE18水溶液は、粘度が最大値を示した48℃では粘度はおよそ10Pa・sであった。これは、低分子物質の水溶液としては極めて高い値であり、SE18が大きな分子会合体を形成している事を示唆する。

III - 3. 動的弾性率の周波数依存性の温度依存性

3-8wt%SE18水溶液の動的弾性率の周波数依存性を40-50℃で測定した。図18-23に4wt%SE18水溶液の動的弾性率周波数依存性測定結果を示す。

動的弾性率の周波数依存性の温度依存性は、図18-21より42-46℃で損失弾性率のピークが2ヶ所見られた事から緩和が2回起こっている事と考えられたことから、bimodalのMaxwellモデルでフィッティングした。図18-23の白丸はG'の黒丸はG''の実測値、実線はフィッティング結果を示す。Maxwell体が2つ繋がっているBimodalのMaxwellモデルの式は(21)、(22)式とした。

$$G'(\omega) = G_s \left(\frac{\omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \right) + G_f \left(\frac{\omega^2 \tau_f^2}{1 + \omega^2 \tau_f^2} \right) \quad \dots (21)$$

$$G''(\omega) = G_s \left(\frac{\omega \tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \right) + G_f \left(\frac{\omega \tau_f}{1 + \omega^2 \tau_f^2} \right) \quad \dots (22)$$

G_s と τ_s は遅い緩和モード， G_f と τ_f は速い緩和モードである。

図 22-26 のフィッティング結果より， 42-48℃では貯蔵弾性率 G' が過小評価される傾向にあったが，図 23 のフィッティング結果より， 50℃ではよくフィットできたことから， 50℃付近では Maxwell タイプの緩和挙動を示すということがわかった。

III - 4. 動的弾性率の濃度依存性

3-8wt% SE18 水溶液の 50℃の動的弾性率の周波数依存性のグラフを図 24 に示す。測定結果から，濃度増加に伴い弾性率が上がっている。

次に，50℃での $G_{tot}(=G_s + G_f)$ と濃度 C の両対数グラフを図 25 に示した。 G_{tot} と濃度を両対数グラフでプロットすると G_{tot} は濃度 C の 1.9 乗に比例していることが分かった。

図 26 に両対数で濃度と遅い緩和時間 (τ_s) をプロットしたグラフを示した。表 2, 表 3 に 48℃と 50℃の 3-8wt% SE18 水溶液の G_f , τ_f , G_s , τ_s を示す。グラフから緩和時間の濃度依存性を確認したところ，

相関性は見られなかった。

III - 5. 定常流粘度

図 27 に 40-52°C の 4wt%SE18 水溶液の流動曲線を示す。47°C 付近でグラフパターンが変化し、48°C 以上の温度では第一ニュートン平坦部が出現し、**Shear thinning** を起した。温度上昇に伴いゼロずり粘度は低下する事がわかった。

III - 6. 小角光散乱

図 28 に 40-52°C の 4% SE18 水溶液の散乱画像を示した。40-47°C までは強い散乱が見られ、48-52°C では急激に散乱が低下し、ほぼ散乱していないことがわかった。また、40、45、及び 47°C の SE18 水溶液の散乱画像ではドーナツ型に強く散乱している箇所が見られた。これはスピノーダルリングと呼ばれ、スピノーダル分解が起こり、濃度揺らぎが出現している時に見られる現象である。

図 29 に 40-52°C の 4% SE18 水溶液の散乱プロファイルを示す。40、45 ならびに 47°C でピークが見られ、48°C 以上では散乱強度が急激に低下した。48°C 以上では散乱強度が低いためプロットと重なっている。散乱強度のピーク値の散乱ベクトル q は、40°C で約 $3.33 \times 10^{-3} \text{nm}^{-1}$ 、45°C で約 $1.77 \times 10^{-3} \text{nm}^{-1}$ 、47°C で約 $1.13 \times 10^{-3} \text{nm}^{-1}$ で

あった。温度上昇に伴い小角側にピークがずれていく結果となった。

スピノーダル分解等の濃度揺らぎが出現する系においては、散乱プロファイルにピークが観察され、このピーク値の逆数はその系の濃度揺らぎの特性長 ξ であると考えることができる²³⁾。

40, 45 および 47°C の散乱プロファイルから、 q_m を見積もりその特性長を計算すると、それぞれの ξ は 300nm, 564nm および 882nm であった(図 30)。この結果は、温度上昇とともに分子会合体のサイズは大きくなり、48°C で突然それが可視光の波長の 1/10 以下程度に低下したと考えられた。

IV. 考察

IV - 1. 48°C 付近での分子会合体の構造変化

相図(図 8), 動的粘度(図 10-17), 動的弾性率の温度依存性(図 18-23), 動的弾性率の濃度依存性(図 24)より, 48°C で分子会合体の構造が変化している事が明らかになった. さらに, SALS の散乱プロフィール(図 29)の変化も, 48°C の分子会合体の構造が変化している事を裏付けたデータであった. また, 48-50°C の動的弾性率の力学スペクトル(図 27,e,f)からは SE18 水溶液は Maxwell タイプを示すことがわかった. これらの事から 48-50°C 付近では紐状ミセルの可能性が高いと考えられた.

SE18 は CPP がそれほど大きくないので球状ミセルを形成すると予想されたが, 本研究で用いた原料はモノエステル, ジエステル, トリエステルの混合物なので平均的な CPP が大きくなりひも状ミセルを形成したと考えられる. 高温での形態変化は極性部であるショ糖の水和状態の変化によるものであると考えられる.

紐状ミセルが絡み合い弾性が発生するならば, ゲル化のスケーリング則(23 式)から, G_{tot} は濃度 C の 1.7 から 2.0 乗にスケールするとされている.

$$G_{tot} \propto C^a (a=1.7-2.0) \quad \dots (23)$$

本研究では, 図 25 から G_{to} は濃度 C の 1.9 乗に比例したことから,

SE18 水溶液が発現する弾性率はひも状ミセルの絡み合いによるものだと考えられた。

高分子は主鎖が強固な共有結合で結ばれているため，絡み合い点で互いに通り抜けできず，レプテーション運動によりから絡み合いを解消すると考えられている^{17,18)}。チューブモデルでの緩和時間は，絡み合い点間分子量ぶんの分子量の三乗に比例する(24式)。

$$\langle \tau \rangle \propto \frac{M^3}{M_e} \quad \dots (24)$$

これは分子量が大きい，すなわち経路長が長いほど緩和時間が長いということを示している。チューブモデルは最長緩和時間の高分子濃度依存性を説明できる。ひも状ミセルがチューブモデルでの緩和であれば，経路長は会合体全体の経路長に相当すると考えられる。ひも状ミセルの末端は曲率が大きいためエネルギー的に不利になり，末端を増やしたくないため，濃度が上昇すると共にミセルが一方方向に成長する。すなわち，濃度が上昇すると経路長が伸びると考えられる。従って，経路長が長くなれば，緩和時間が長くなる。しかし，本研究での緩和時間(τ_s)と濃度(C)の関係(図 26)は，ばらつきはあるが C に対し強い依存性はない。このことから，本研究での緩和機構はレプテーションによる緩和ではないと考えられた。

一方，幽霊すり抜けモデル¹³⁻¹⁶⁾では，疎水性相互作用や静電相互

作用等の化学結合に比べると弱い分子間力により切断や組み換えが可能な分子会合体であるという事を念頭におき考察しなければならない。2本のひも状ミセルが絡み合い点を形成すると、絡み合い点で2本のミセルは融合し一時的な枝分かれ構造を形成する。枝分かれ点ではミセル表面の曲率が激しく変化する場所を多く持ち、エネルギー的に高い状態にあると考えられ、枝分かれ点は有限の寿命を有し、その寿命以上の時間が経過すると再び2本のひも状ミセルに分かれることによって、高いエネルギーを解消すると考えられる。その様子はミセルが絡み合った後に幽霊のように通り抜けるように見える。このモデルでは通り抜けに必要な時間は絡み合い点間分子量であり、濃度には依存しない。本研究では緩和時間の濃度依存性がないことから、50℃付近で形成したひも状ミセルは幽霊す抜けモデル¹³⁻¹⁶⁾で緩和していると考えられた。

IV - 2. 48℃以下の分子会合体の構造

相図(図 8)より、30℃付近では SE18 水溶液は青白く、粘度が 10^{-3} – 10^{-2} Pa·s と低いことから小さな会合体を作り、球状ミセルやベシクルを含んでいるのではないかと考えられた。40℃付近からは、相図から SE18 水溶液は白濁し、SALS 測定では低角度側で強い散乱が起こっていること(図 29)、これらの事から SE18 水溶液は 48℃

以下ではラメラ構造のような大きな構造を作っていると考えられた。

48°C以下の動的弾性率の周波数依存性の測定では、Maxwellモデルでフィットできない。しかし、弾性率は0ではないこと(粘性液体ではない)、濃度揺らぎの特性長が40°Cではおよそ300nm、45°Cでは564nm、47°Cでは862nmであることから、温度上昇に伴い紐状ミセルではない大きなサイズの構造になっている可能性を強く示唆していた。

IV - 3. 非線形領域での分子会合体挙動

動的弾性率(線形領域)での動的粘度と定常流粘度を一様にプロットした(図 31)。高分子溶液では $\eta^*(\omega) \cong \eta(\dot{\gamma})$ が成り立つ。複素粘度 $\eta^*(\omega)$ と定常流粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ のカーブフィッティング角速度(rad/sec)とせん断速度(1/sec)の数値が等価であるというCox-Merz則が成り立つ場合、粘度カーブが重なる。図 42ではshear thinningが始まる $\dot{\gamma}$ からCox-Merz則が破綻した。48°Cの4wt%SE18水溶液のshear thinningが始まる $\dot{\gamma}$ は $0.5[\text{s}^{-1}]$ であり、一方で τ_s の逆数は $2.75[\text{s}^{-1}]$ であった。50°Cでは $\dot{\gamma}$ は $1.99[\text{s}^{-1}]$ であり、 τ_s の逆数は $9.57[\text{s}^{-1}]$ であった。線形領域での測定により決定した緩和速度よりも、速い速度で

変形させると構造(ひも状ミセル)が破壊されて応力が急激に低下したと考えられた。この結果も SE18 水溶液が 48℃ 以上でひも状ミセルを形成する証拠である。

V. 結論

・SE18 水溶液の分子会合体は 48℃を境にしてひも状ミセルになる。
緩和機構は幽霊す抜けモデルで説明できる。

・48℃以下 SE18 水溶液の詳細は不明だが 30℃付近では球状ミセルのような小さな構造ができ 40℃以上では大きな会合体ができている。

・ショ糖ステアリン酸エステルは CPP がそれほど大きくないので球状ミセルを形成すると予想されるが、本研究で用いた原料はモノエステル、ジエステル、トリエステルの混合物なので平均的な CPP が大きくなり、ひも状ミセルを形成したと考えられた。また、高温での形態変化は、極性部であるショ糖の水和状態の変化によるものであると考えられた。

・本研究の実用上の意義としては、食品製造における乳化工程で SE18 を使用し高温にさらされる場合、乳化系が変化してしまう可能性を示唆しており、実際の応用に際して有用な基礎的物性データとなったと思われる。また、具体的な応用例としてはレトルト食品の食感調整剤として使用すれば低温では粘度が低く、使用時に加熱された際に増粘するという製品が開発可能であると考えられる。すなわち、常温では低粘度なので充填時のエネルギーを減らしコストダウンにつなげられる可能性がある。

・食品以外では、流体輸送における抵抗低減剤として応用が期待できる。抵抗低減剤は、液体にごく少量のひも状分子を添加すると液体の摩擦抵抗が著しく減少し流れやすくなる効果を利用したもので、例えば、セントラルヒーティング等の配管内の抵抗低減剤に使用すれば運転コストダウンに繋がる。さらに、現在はひも状ミセルを形成するカチオン性界面活性剤を使用しているのでパイプの腐食が問題となっているが、SE18 はノニオン性界面活性剤なので今よりもパイプを長持ちさせることができる。SE18 水溶液は 50℃ 付近でひも状ミセルのようなレオロジーを示すため扱いにくいですが、第二成分、第三成分を入れることでひも状になる条件を変え、室温付近でひも状ミセルを形成するように温度コントロールできれば、増粘剤として用いることができる。ベシクルを形成するのであればドラッグデリバリーシステムへの応用が期待される。

VI. Summary

The rheological properties and structure of the sucrose stearate molecular assemblies were investigated. Sucrose stearate is a one of the edible nonionic surfactants. The steady state viscosity and the dynamic modulus were measured as rheological properties of sucrose stearate aqueous solution. To investigate the microscopic structure of the molecular assemblies, a homemade small-angle light scattering apparatus was build. The sample of sucrose stearate used in this study was an industrial grad, Ryoto Sugar Ester S-1670 (Mitsubishi Kagaku Foods Co. Ltd., Tokyo, Japan)

The outlook of the samples(1 to 8 wt%) was translucent or turbid from 20 to 47 ;however, it became transparent above 48 °C and their viscosity increased. The viscosity began to rise from 40 °C around aqueous solution at 3 to 8 wt%. The maximum viscosity value appeared at 48 °C around. To obtain information on the structure of the molecular assembly, an SALS study was conducted. We can see strong scattering intensity at the low q region below the critical temperature(48 °C); however, the scattering intensity was reduced above the critical temperature.

We calculate the characteristic length of the density fluctuations from the scattering profile. The estimated values of ξ from the scattering profile were 300nm, 564nm and 862nm for 40°C, 45°C and 47°C, respectively. These results indicates that relatively large molecular assemblies existed in the turbid phase; however, the size of the molecular assemblies decreased at approximately 48°C.

In steady viscous flow measurements, viscosity was the maximum near 47°C. In measurement of frequency dependence of dynamic modulus of elasticity, the analysis in the Maxwell model was possible from 48°C to 50°C. Scaling factor was $G_{tot} \propto C^{1.9}$. This result shows that stress under deformation occurred from the entanglement of the thread-like molecular assembly.

According to reptation theory, when increase in concentration, worm-like micelles gets longer and the relaxation time gets longer. Since there is no strong dependence to the concentration relationship of concentration and slow mode relaxation time (τ_s), it is considered that the theory dose not work in this case. The mechanism of mechanical relaxation in this study can be explained by a phantom network model^{13) - 16)}.

It was revealed that Cox-Mertz rule has collapsed at around a critical shear rate, which was shear thinning beginning point in the flow curve. It is considered that the structure was destroyed by deforming at a faster rate than the relaxation time measured in the linear region, and therefore the stress has been reduced drastically.

It is considered that structure was transition at 48 °C by a change in hydration behavior for SE18 aqueous solutions. Although the details of SE18 molecular assemblies below 48 °C, it is considered that small structures such as spherical micelles are formed at around 30 °C, and large aggregates had been formed in 40 °C or more.

参考文献

- 1)田崎裕人企画編集． 2010． レオロジーの測定とコントロール一問一答集． 第1版第二刷． 第3章． 第4節． [4]． 304-308． 技術情報協会． 東京
- 2)新村壽夫． 1979． 食品添加物の生化学と安全性－腸内細菌の作用－． 第11章． 393-396． 地人書館． 東京
- 3)石束哲男， 中村槿吾． 1974． 栄養と食糧． 27, 2, 65-70
- 4)石束哲男， 中村槿吾． 1974． 栄養と食糧． 27, 2, 71-75
- 5)石束哲男， 中村槿吾， 鈴木愛子． 1974． 栄養と食糧． 27, 6, 289-293
- 6)MITUBISHI-KAGAKU FOODS CORPORATION． Ryoto Sugar Ester Technical Information
- 7)Naoya Otomo. 2009. Reprinted with permission from *Biobased Surfactants and Detergents: Synthesis, Properties, and Applications*. Edited by Douglas G. Hayes et al., AOCS Press, Urbana, Illinois.
- 8)Eric Dickinson. 西成勝好監訳． 藤田哲・山本由紀子訳． 1998． 食品コロイド入門 幸書房． 東京
- 9)懸橋理枝． 2012． 分子間相互作用を利用した界面活性剤分子集合体の構造形成と溶液物性の制御 J. Jpn. Soc. Colour Mater. 85 [9], 365-369

- 10) 社団法人日本化学会. 2009. 第3版. 現代界面コロイド化学の基礎－原理・応用・測定ソリューション－. 丸善株式会社
- 11) Cecile A. Dreiss, 2007, Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques *Soft Matter*, 3, pp.956-970
- 12) 社団法人日本レオロジー学会. 2006. レオロジーデータハンドブック. 第2章. 158-162
- 13) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, 1987, *Langmuir*, 3, 1081
- 14) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, 1988, *Langmuir*, 4, 354
- 15) 今井真一郎, 國本栄起, 四方俊幸. 2000. 界面活性剤紐状ミセル水溶液の粘弾性挙動－添加物の効果1－. *日本レオロジー学会誌*. 28, 61-65.
- 16) 今井真一郎, 國本栄起, 四方俊幸. 2000. 界面活性剤紐状ミセル水溶液の粘弾性挙動－添加物の効果2－. *日本レオロジー学会誌*. 28, 67-72.
- 17) M.E. Cates. 1987. Reptation of Living Polymers: Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible of Reversible Chain-Scission Reactions, *Macromolecules*. 20, 2289-2296
- 18) M.E.Cates, S.J.Candau. 1990. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles, *JOURNAL OF PHYSICS* :

CONDENSED MATTER 2, 6869-6892,UK

19)四方俊幸． 2003． 界面活性剤ミセル水溶液の粘弾性挙動． 日本レオロジー学会誌． 31, 23-32.

20)高橋沙央里． 2011． ショ糖ステアリン酸水溶液の溶液物性． 酪農学園大学 食品科学科 2011年度卒業論文

21)Ronald G. Larson . 1998. Rheology of Entangled Wormy Micellar Solutions, The Structure and Rheology of Complex Fluids ,12.3.4, 564-575

22)Image J, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

23)P.G. de Gennes,1980, Dynamics of fluctuation and spinodal decomposition in polymer blends ,J.Chem.phys.72,4756

24) Soltero JFA, Puig JE, Manero O, Scholz PC, *Langmuir*, 11, 3337 (1995).

25) Soltero JFA, Puig JE, *Langmuir*, 12, 2654 (1996).

参考論文

学会発表

1. 高橋沙央里, 金田勇 「ショ糖ステアリン酸エステル水溶液の
溶液物性」(ポスター)

日本レオロジー学会・日本バイオレオロジー学会 第60回レオロ
ジー討論会 名古屋(2012)

2. 高橋沙央里, 金田勇 「ショ糖ステアリン酸エステル水溶液の
溶液物性」(口頭)

日本レオロジー学会・日本バイオレオロジー学会 第61回レオロ
ジー討論会 山形(2013)

3. 高橋沙央里, 金田勇 「ショ糖ステアリン酸エステルの一時的ネ
ットワーク構造」(口頭)

高分子学会北海道支部 第48回北海道支部研究発表会 札幌
(2014)

論文

1. S.Takahashi, I.Kaneda “A transient network structure in
sucrose stearate/water systems” Nihon Reoroji Gakkaishi,
accepted (2014)

表 1：界面活性剤分子の平均的充填形状とそれらが作る分子集合体の形態

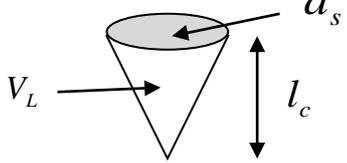
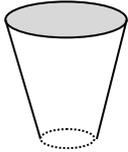
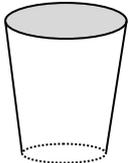
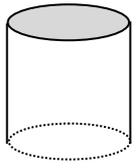
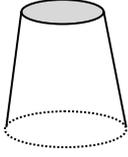
臨界充填パラメーター ($v_l/a_s l_c$)	臨界充填形	形成される構造
< 1/3	円すい 	球状ミセル
1/3 ~ 1/2	切頭円すい 	棒状ミセル
1/2 ~ 1	切頭円すい 	屈曲性 2 分子層 ベシクル
~ 1	円筒 	平面状 2 分子層
> 1	逆転した切頭円すい またはくさび 	逆ミセル

表 2 : 48°C での 3~8wt%SE18 水溶液の G_f, τ_f, G_s, τ_s

G_f :速い緩和モードの弾性率, τ_f :速い緩和モードの緩和時間, G_s :遅い緩和モードの弾性率, τ_s :遅い緩和モードの緩和時間

SE18(wt%)						
	3	4	5	6	7	8
G_f	3.76	6.30	9.48	9.57	13.4	22.9
τ_f	0.0280	0.0166	0.0182	0.0126	0.0111	0.0159
G_s	6.690	10.9	17.60	16.2	21.4	36.0
τ_s	0.418	0.363	0.294	0.592	0.745	0.236

表 3 : 50°C での 3~8wt%SE18 水溶液の G_f, τ_f, G_s, τ_s

G_f :速い緩和モードの弾性率, τ_f :速い緩和モードの緩和時間, G_s :遅い緩和モードの弾性率, τ_s :遅い緩和モードの緩和時間

SE18(wt%)						
	3	4	5	6	7	8
G_f	5.69	10.8	16.8	20.9	31.8	45.4
τ_f	0.0175	0.0128	0.0120	0.0110	0.00985	0.00764
G_s	9.11	16.3	24.2	30.1	42.3	60.0
τ_s	0.140	0.104	0.0812	0.0830	0.0758	0.0406

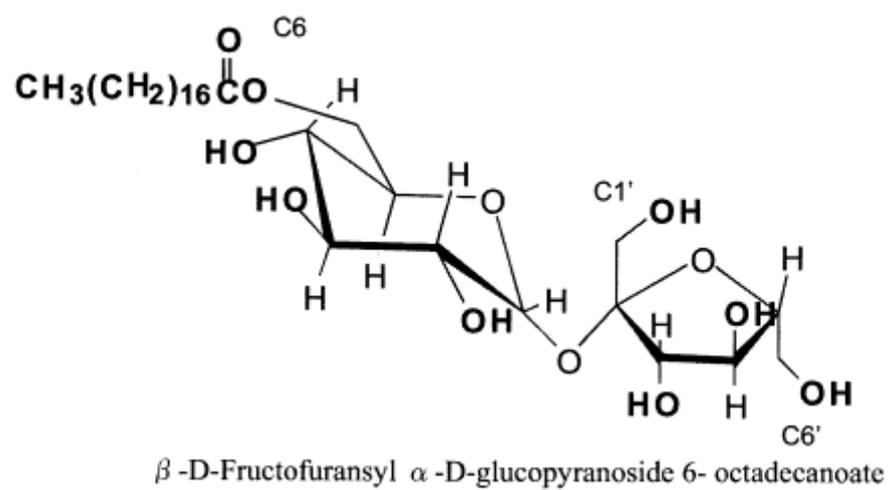


図 1：ショ糖ステアリン酸モノエステルの構造式

7)より引用

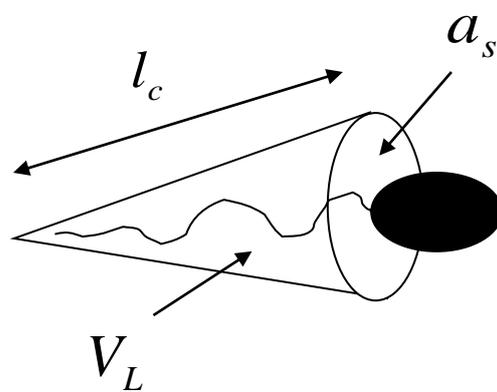


図 2 : 臨界充填パラメーター(CPP)の模式図

V_L : 界面活性剤が占める体積の平均値, a_s : ヘッドグループの面積, l_c : 界面活性剤鎖の平均長

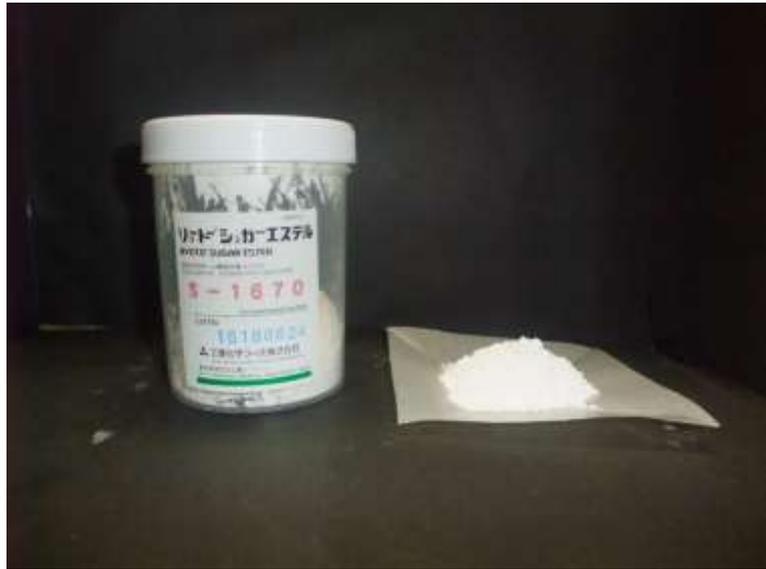


図 3 : ショ糖ステアリン酸エステル

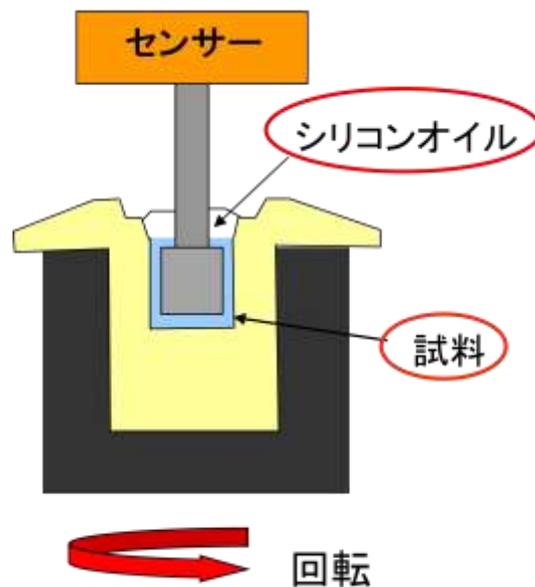


図 4：回転式レオメーターARES(TA instrument 社)

クエットタイプのフィクスチャー(内筒：長さ 13 mm，直径 16.5 mm，
外筒：直径 17.5 mm)

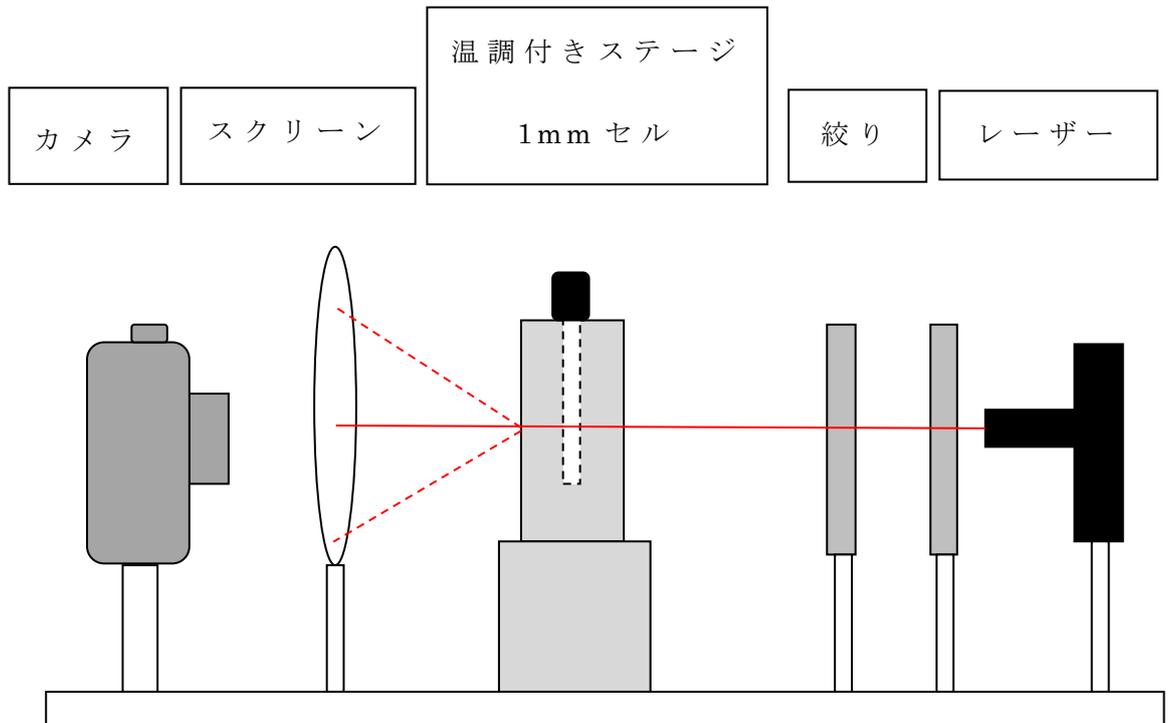


図 5 : 小角光散乱装置

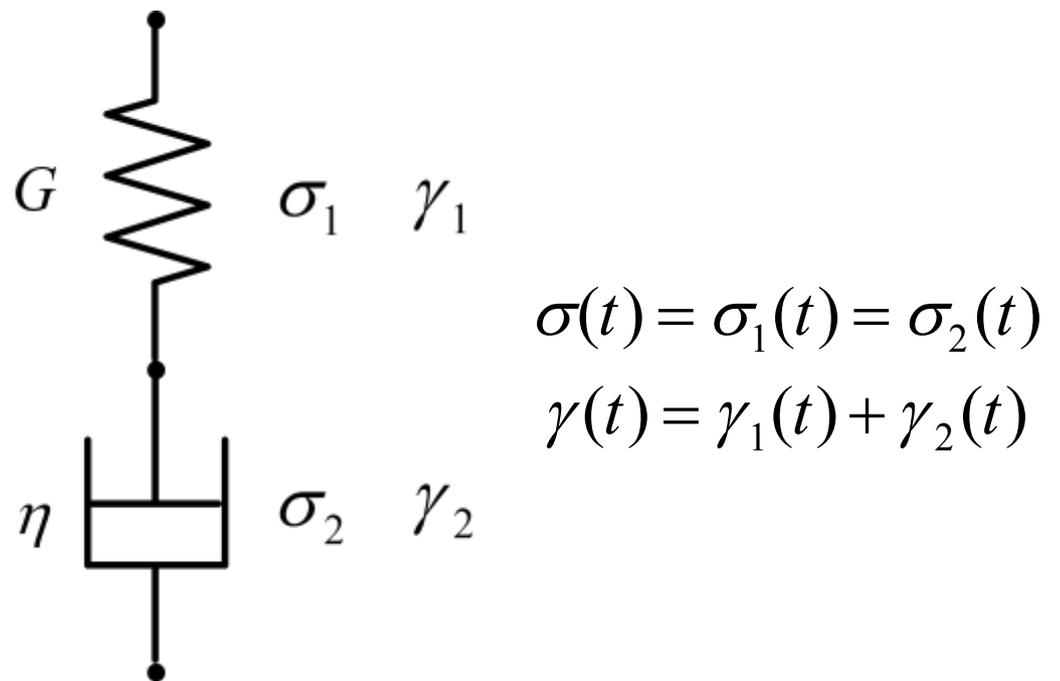


図 6 : Maxwell モデル

G : 弾性率, η : 粘性率, σ : 全体の応力, σ_1 : バネにかかる応力, σ_2 : ダッシュポットにかかる応力, γ : 全体の歪, γ_1 : バネの歪, γ_2 : ダッシュポットの歪

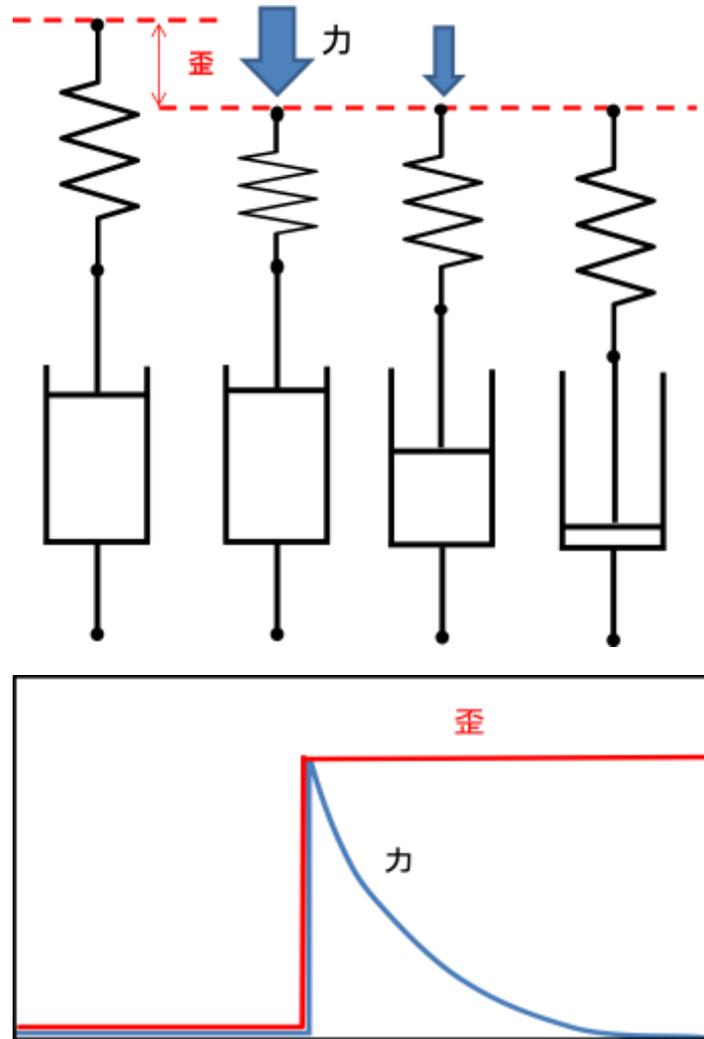


図 7 : Maxwell モデルに変形を加えた時のモデル

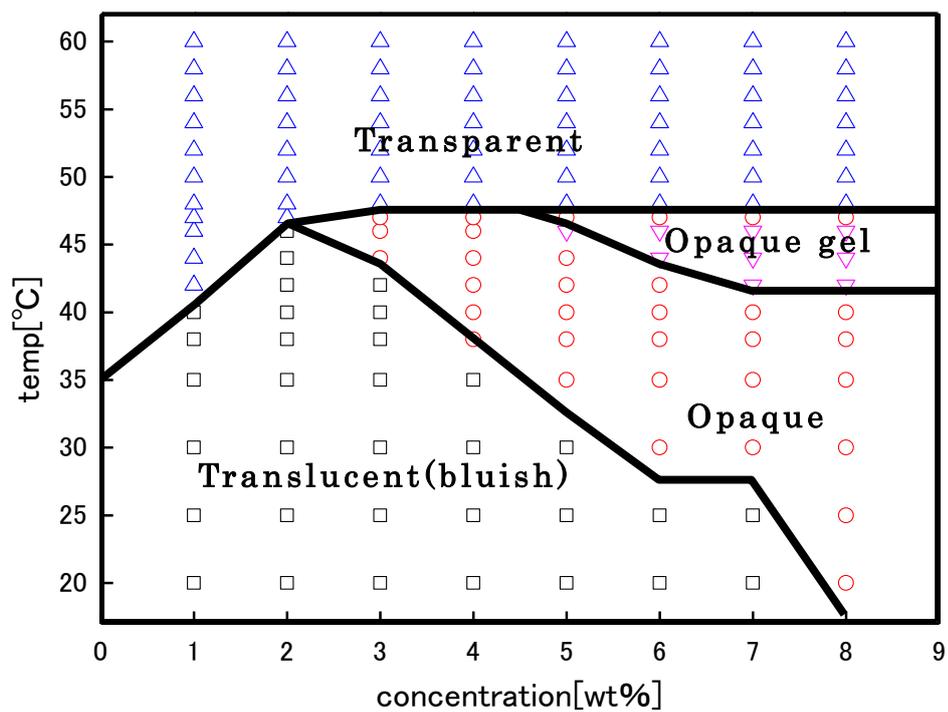


図 8 : 1wt~8wt%ショ糖ステアリン酸エステル水溶液の

20~60℃までの相図

□ : 青白, ○ 白濁, ▼ : 白濁ゲル, ▲ : 透明.

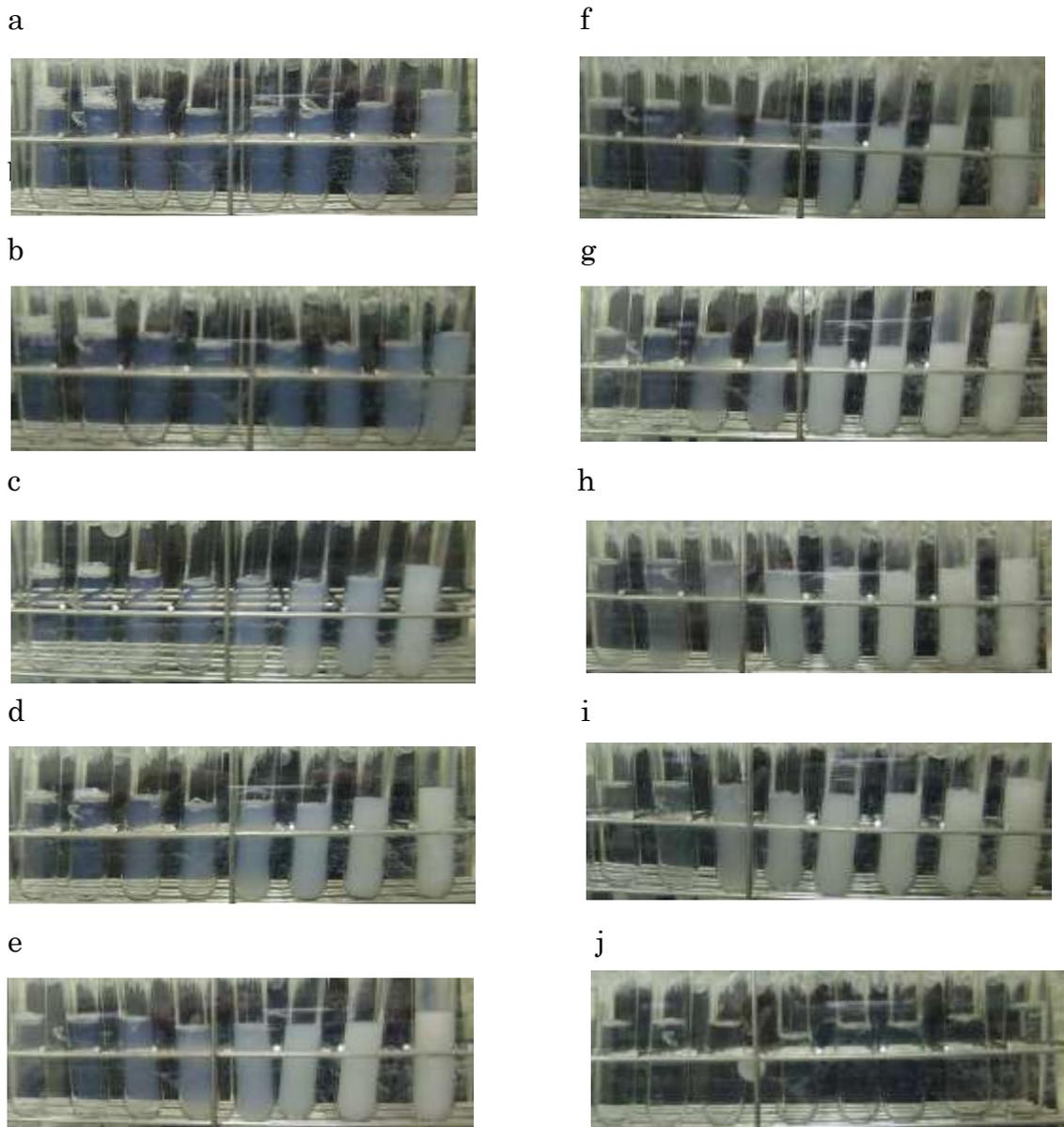


図 9 : 相図作成時の SE18 水溶液の写真

左から 1,2,3,4,5,6,7 及び 8wt%SE18 水溶液

a:20°C ,b:25°C ,c:30°C ,d:35°C ,e:38°C ,f:40°C ,g:42°C ,h:44°C ,i:46°C ,j:48°C

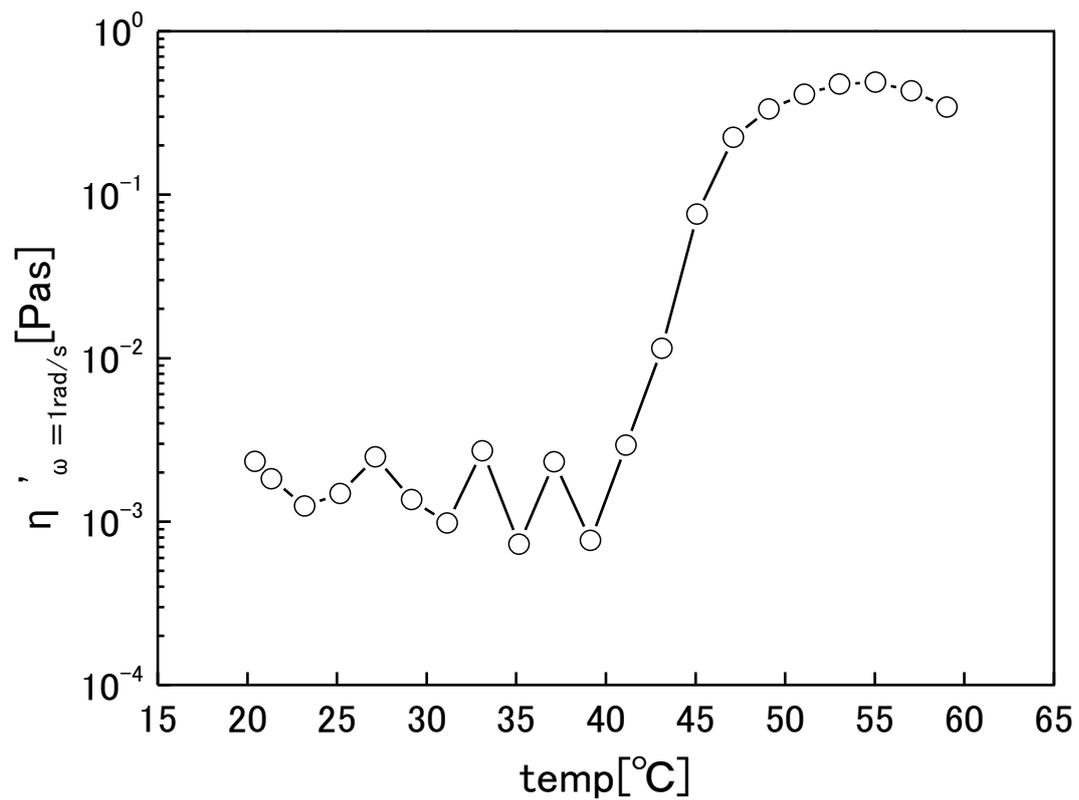


図 10 : 1wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

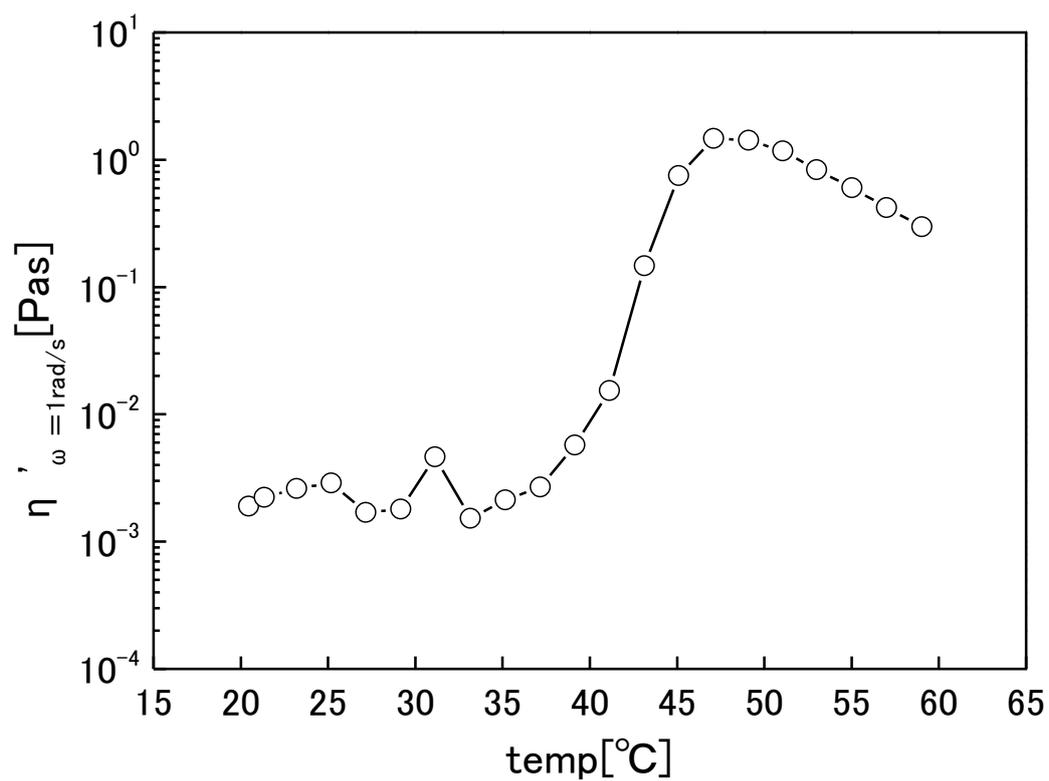


図 11 : 2wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

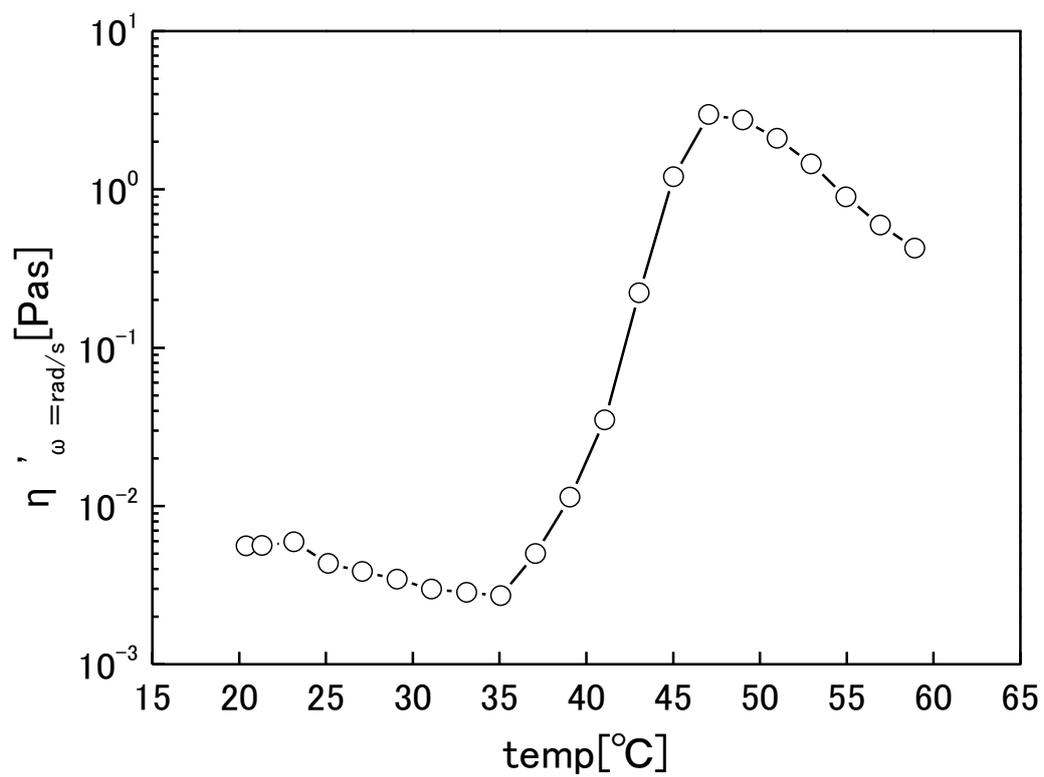


図 12 : 3wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

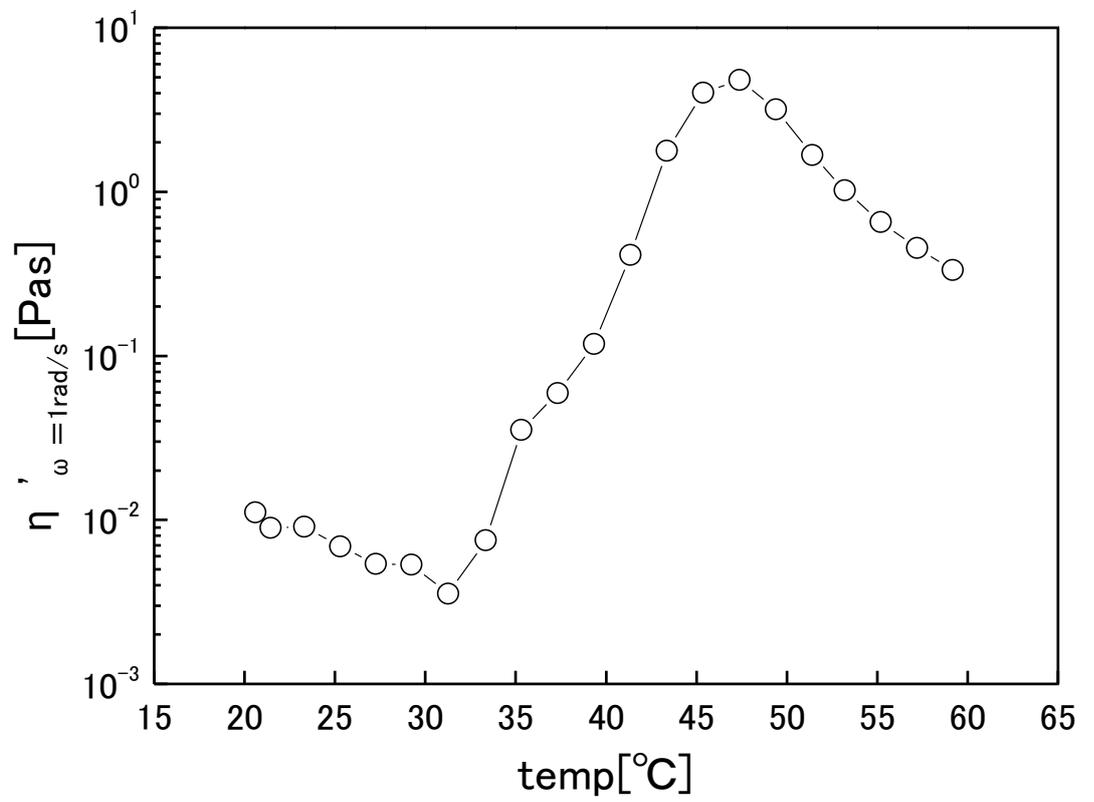


図 13 : 4wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

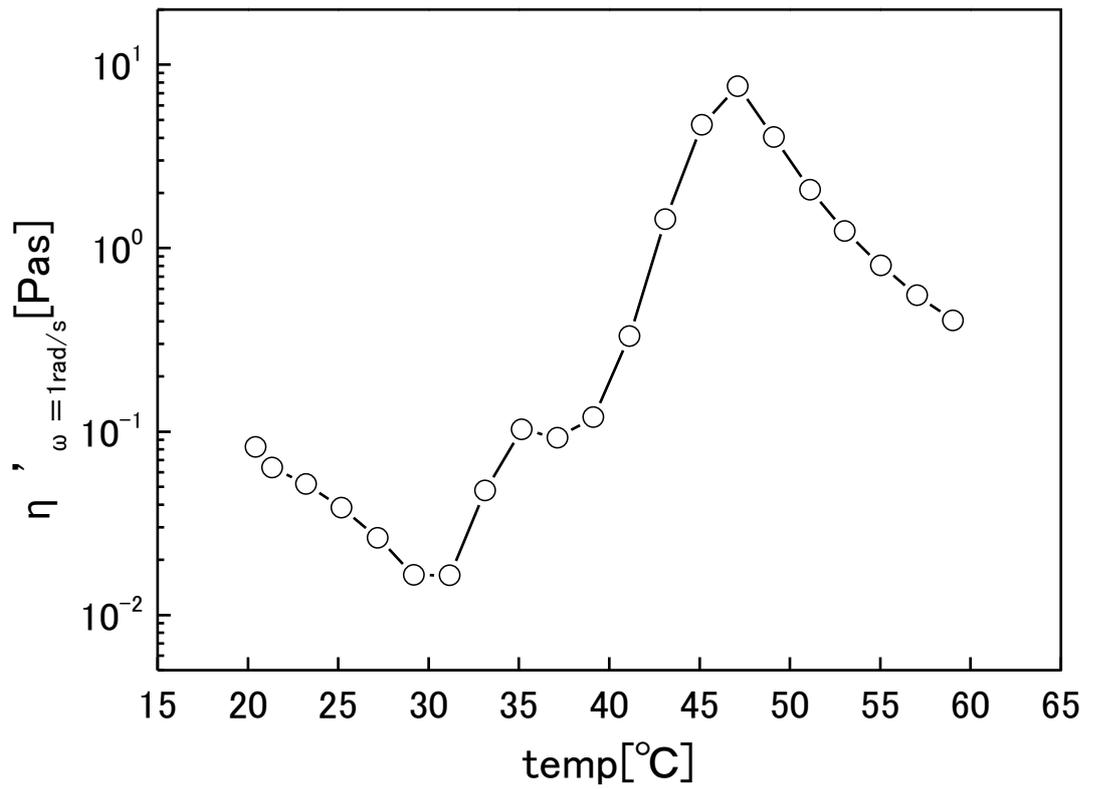


図 14 : 5wt% SE18 水溶液の濃度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

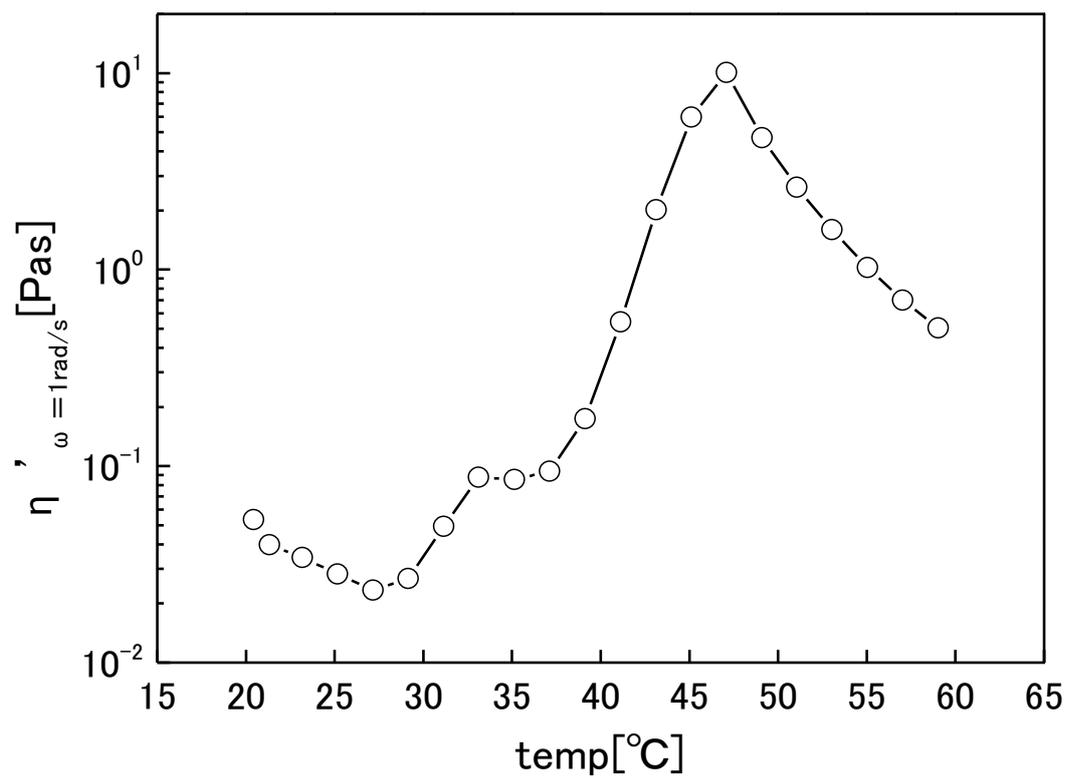


図 15 : 6wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

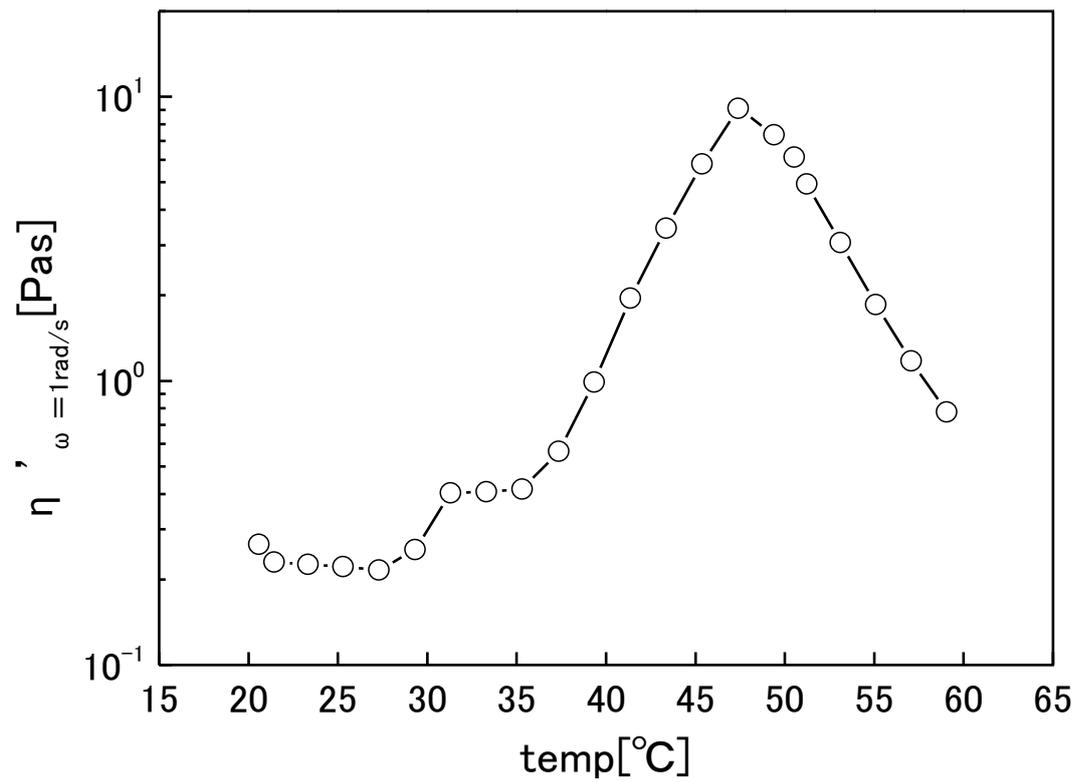


図 16 : 7wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

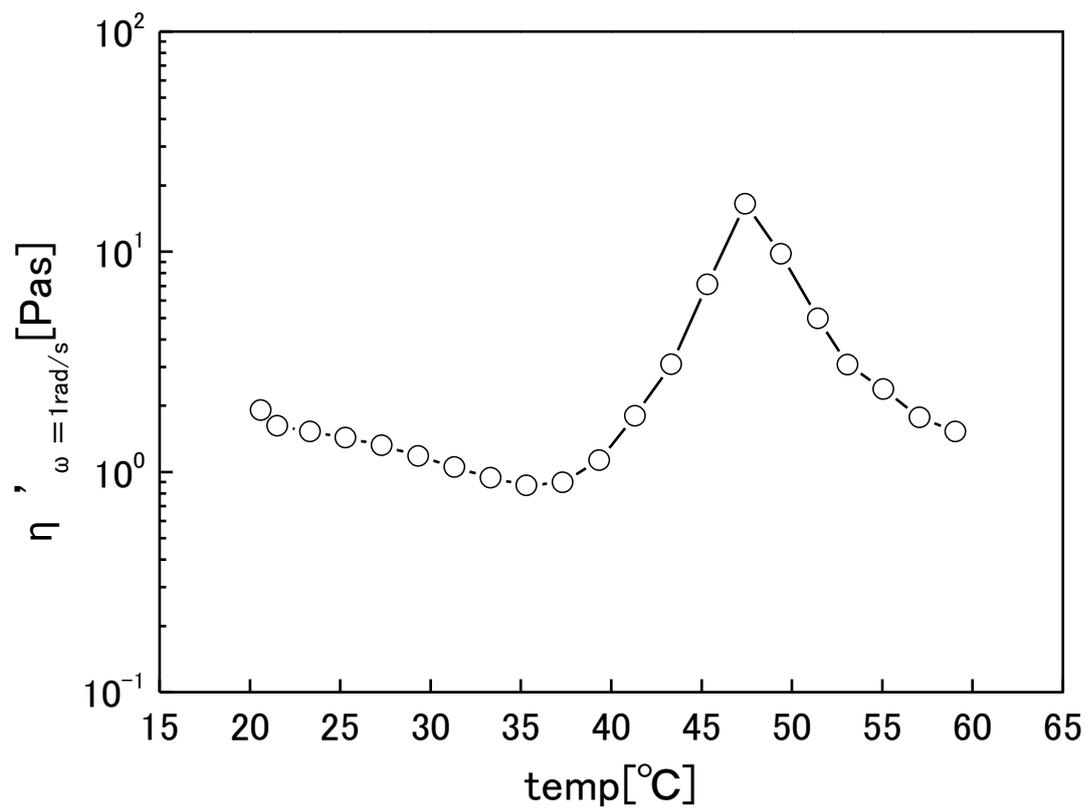


図 17 : 8wt% SE18 水溶液の温度と動的粘度

測定条件は周波数 1[rad/s], 歪 1.

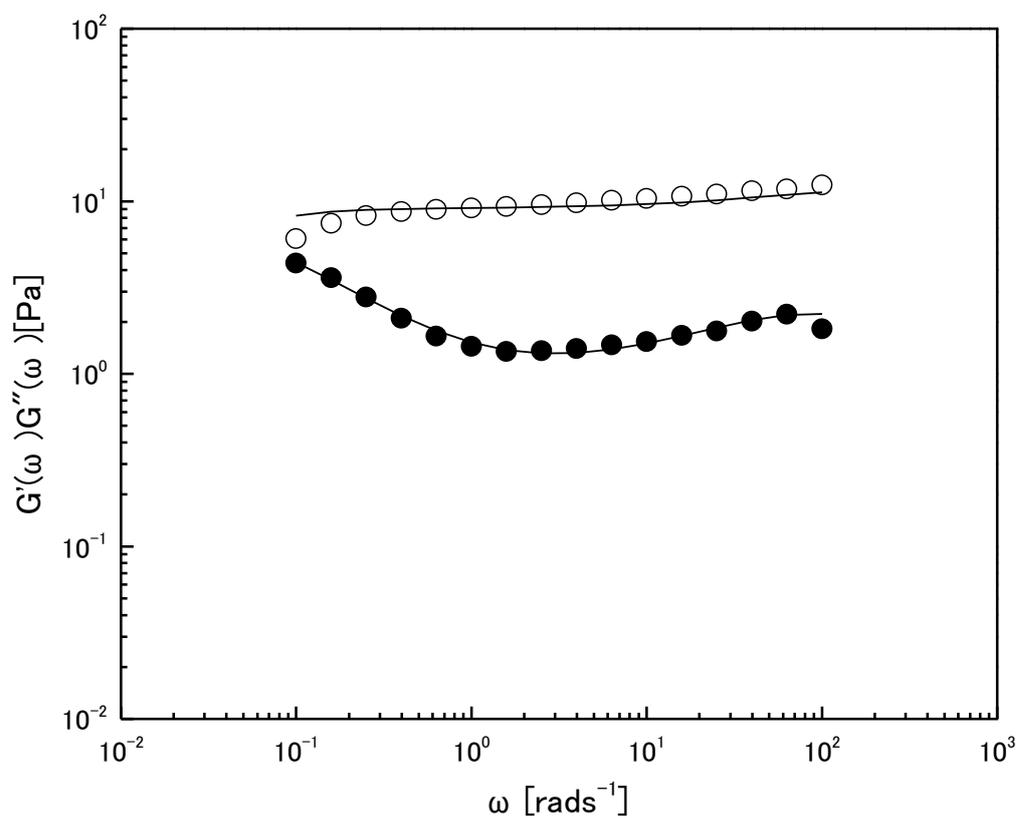


図 18 : 40°Cでの 4wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィットティング結果

測定条件は周波数 0.1–100[rads/s],歪 0.2.

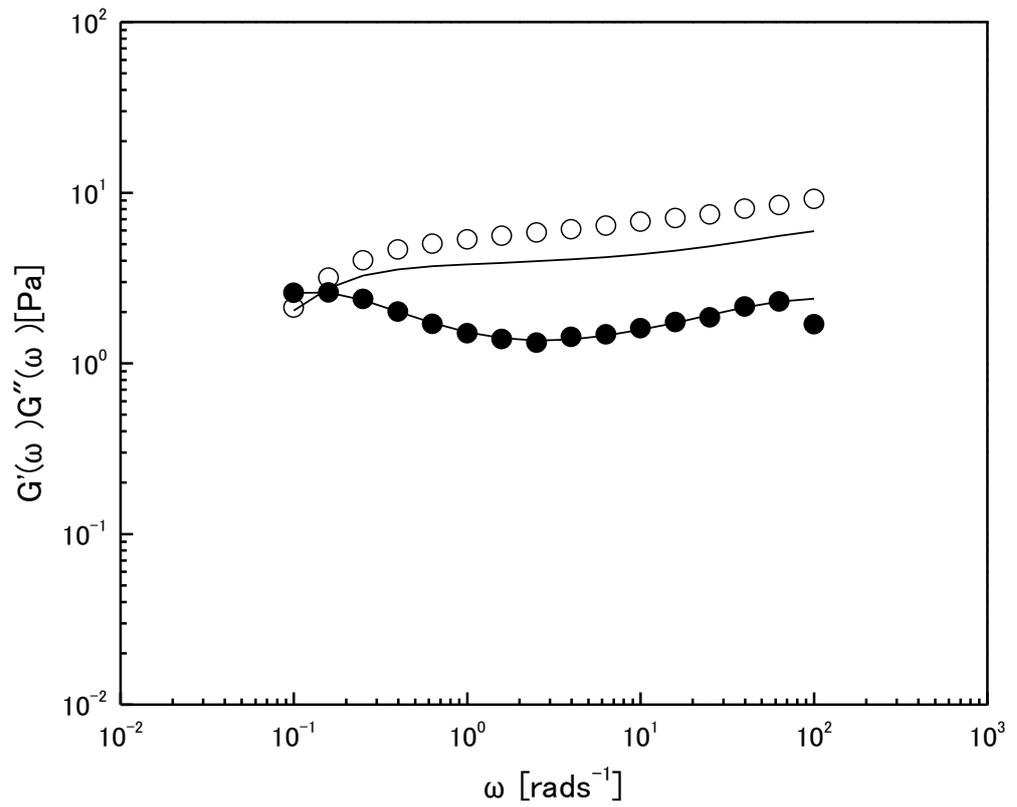


図 19 : 42°Cでの 4wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィッティング結果

測定条件は周波数 0.1–100[ras/s],歪 0.2.

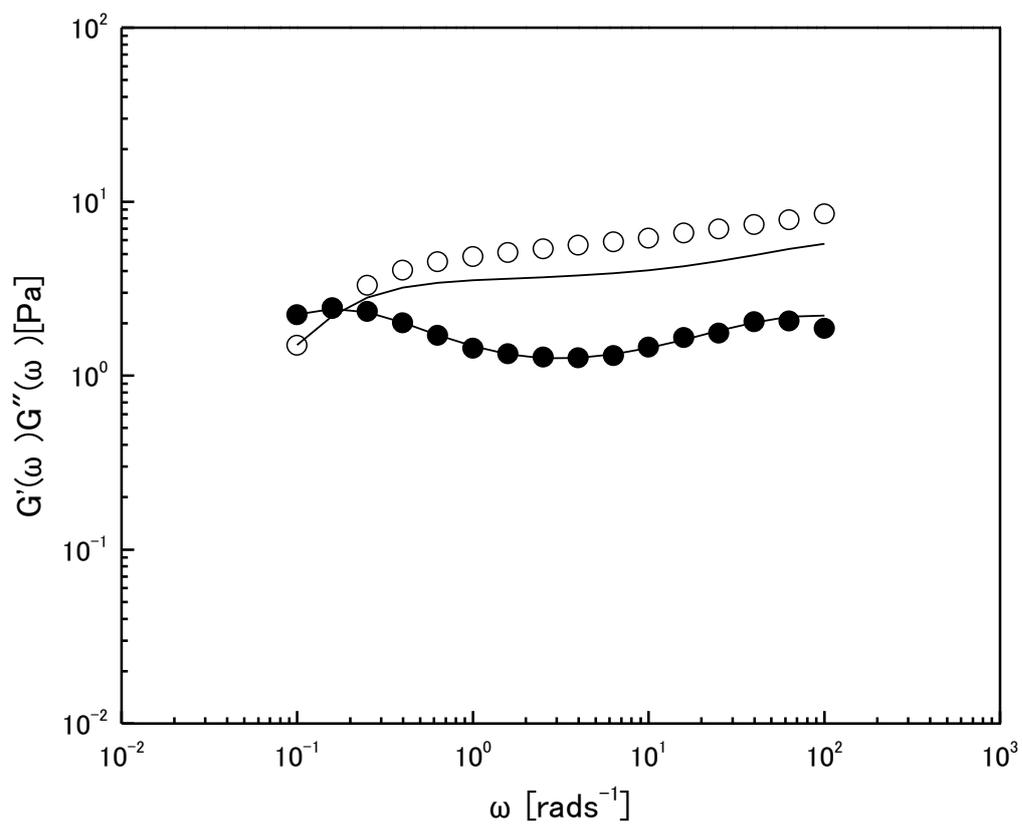


図 20 : 44°Cでの 4wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィットティング結果

測定条件は周波数 0.1-100[rads/s],歪 0.1.

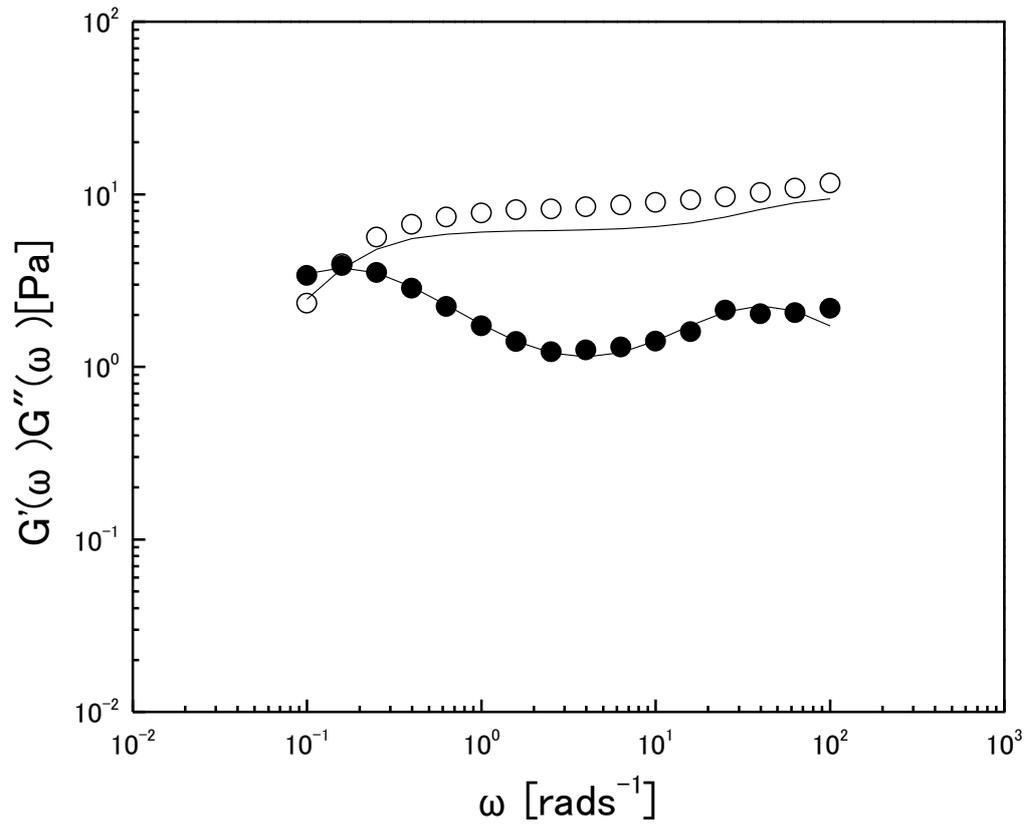


図 21 : 46°Cでの 4wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィッティング結果

測定条件は周波数 0.1–100[rads/s],歪 0.1.

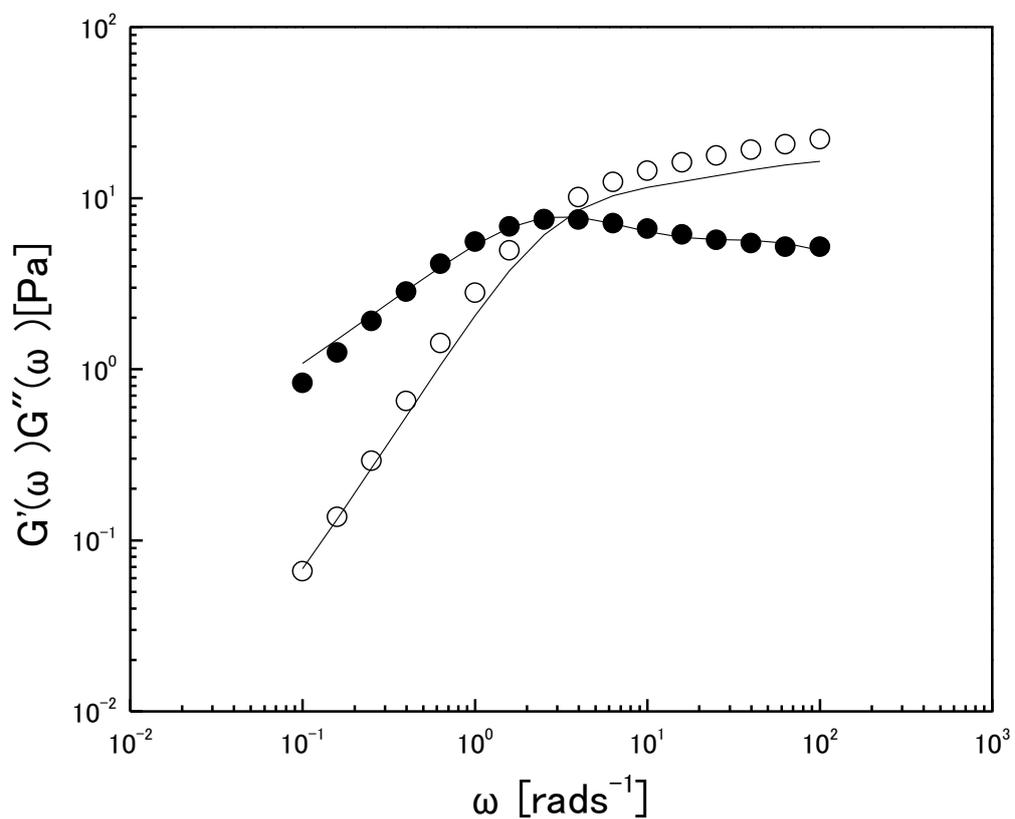


図 22 : 48°Cでの 4wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィッティング結果

測定条件は周波数 0.1–100[rads/s],歪 0.25.

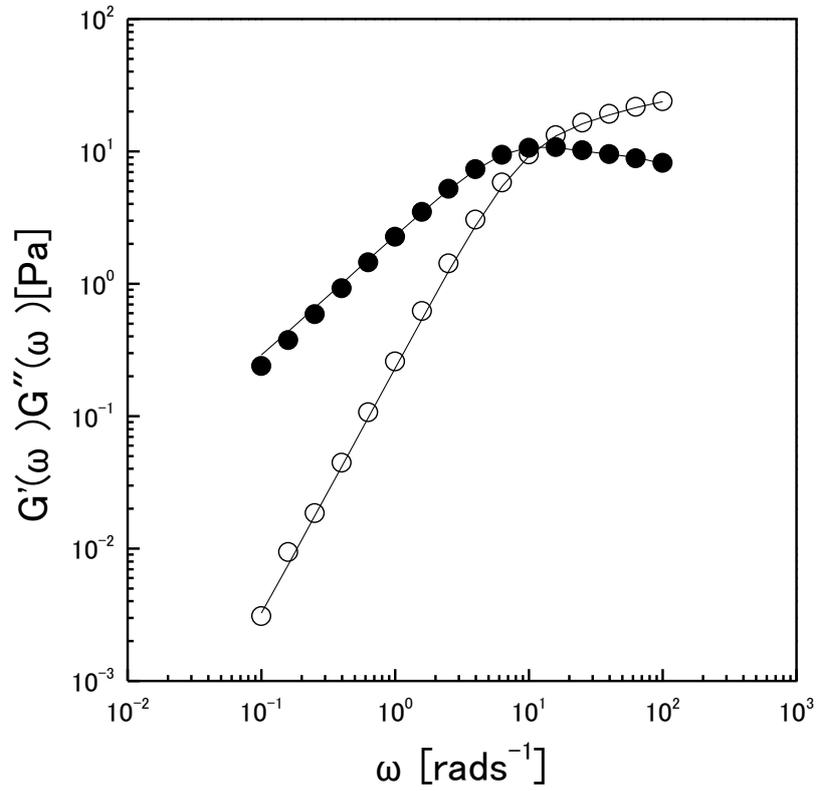


図 23 : 50°C での 4wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィッティング結果

測定条件は周波数 0.1–100[ras/s],歪 0.4.

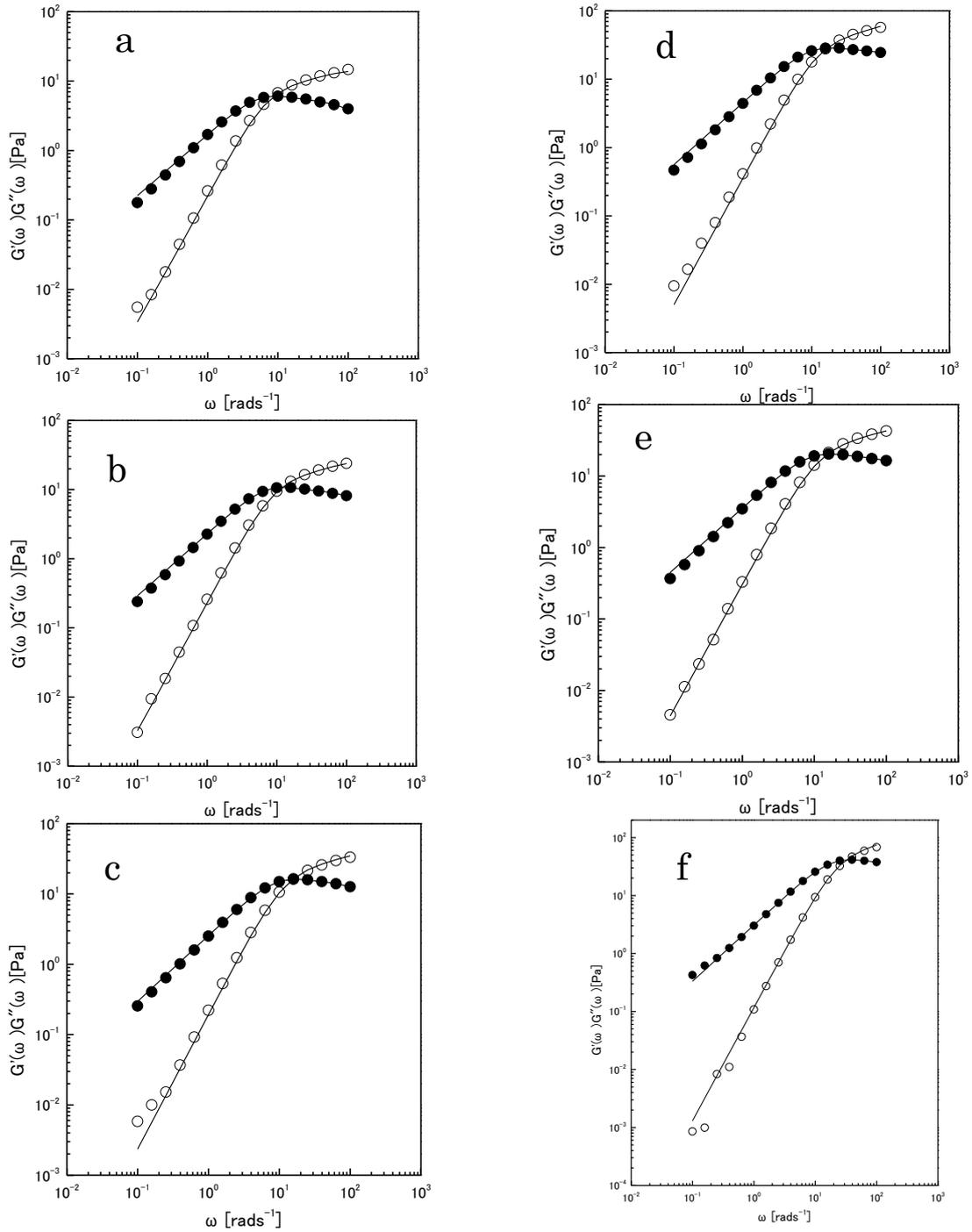


図 24 : 50°Cでの 3-8wt% SE18 水溶液の動的弾性率の周波数依存性

a : 3wt%, b : 4wt%, c : 5wt%, d : 6wt%, e : 7wt%, f : 8wt%

○ : 貯蔵弾性率 (G'), ● : 損失弾性率 (G''), 実線 : フィッティング結果

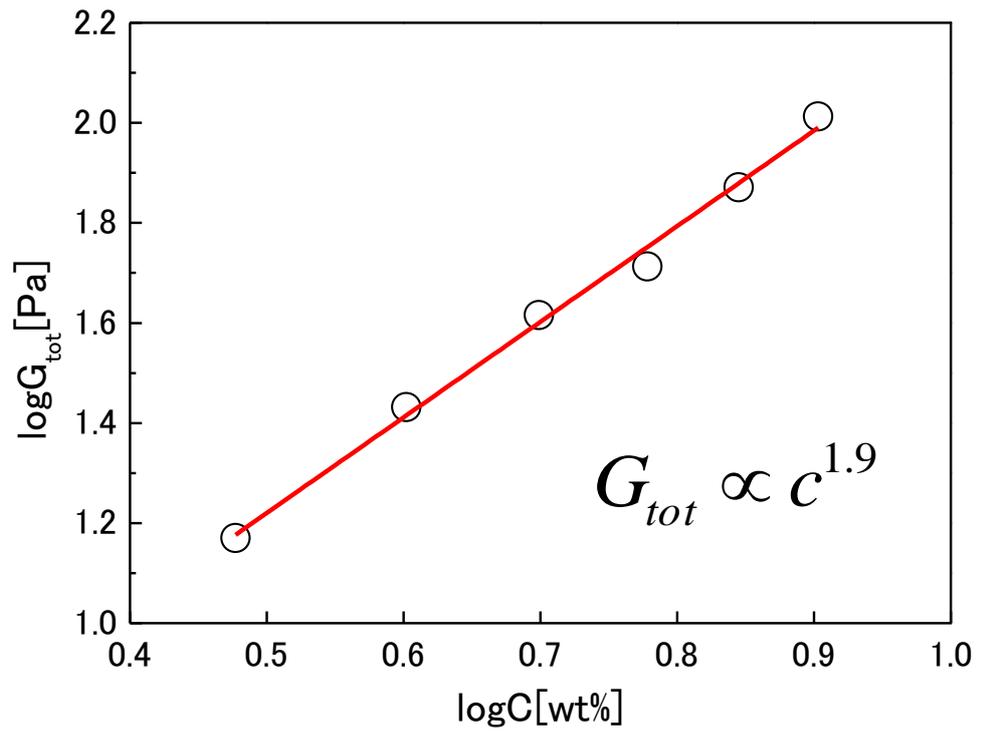


図 25 : 50°C の SE18 水溶液の $G_{t.o}$ と濃度 (C) の両対数グラフ

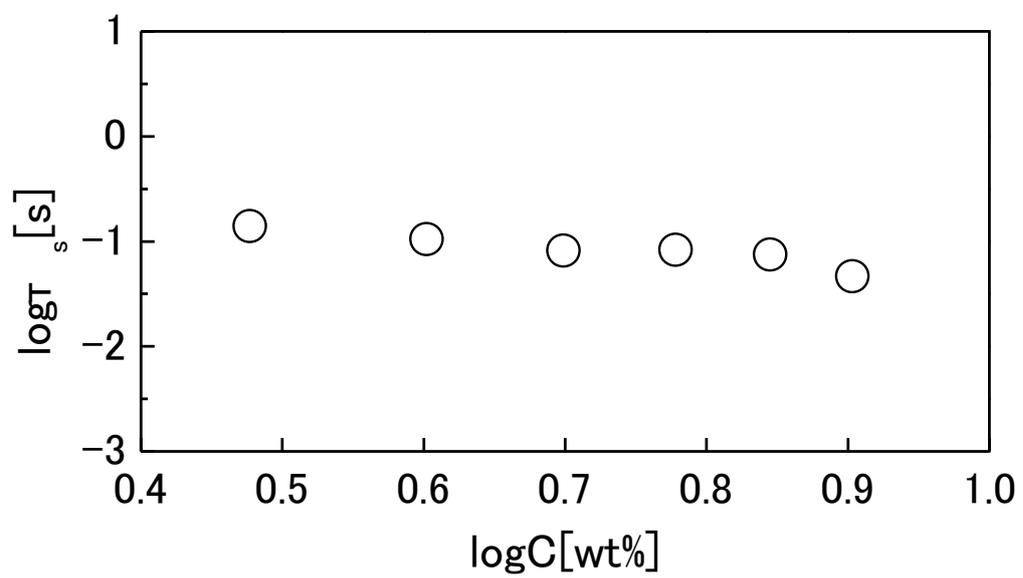


図 26 : 50℃ の SE18 水溶液の
緩和時間 τ_s と濃度 (C) の両対数グラフ

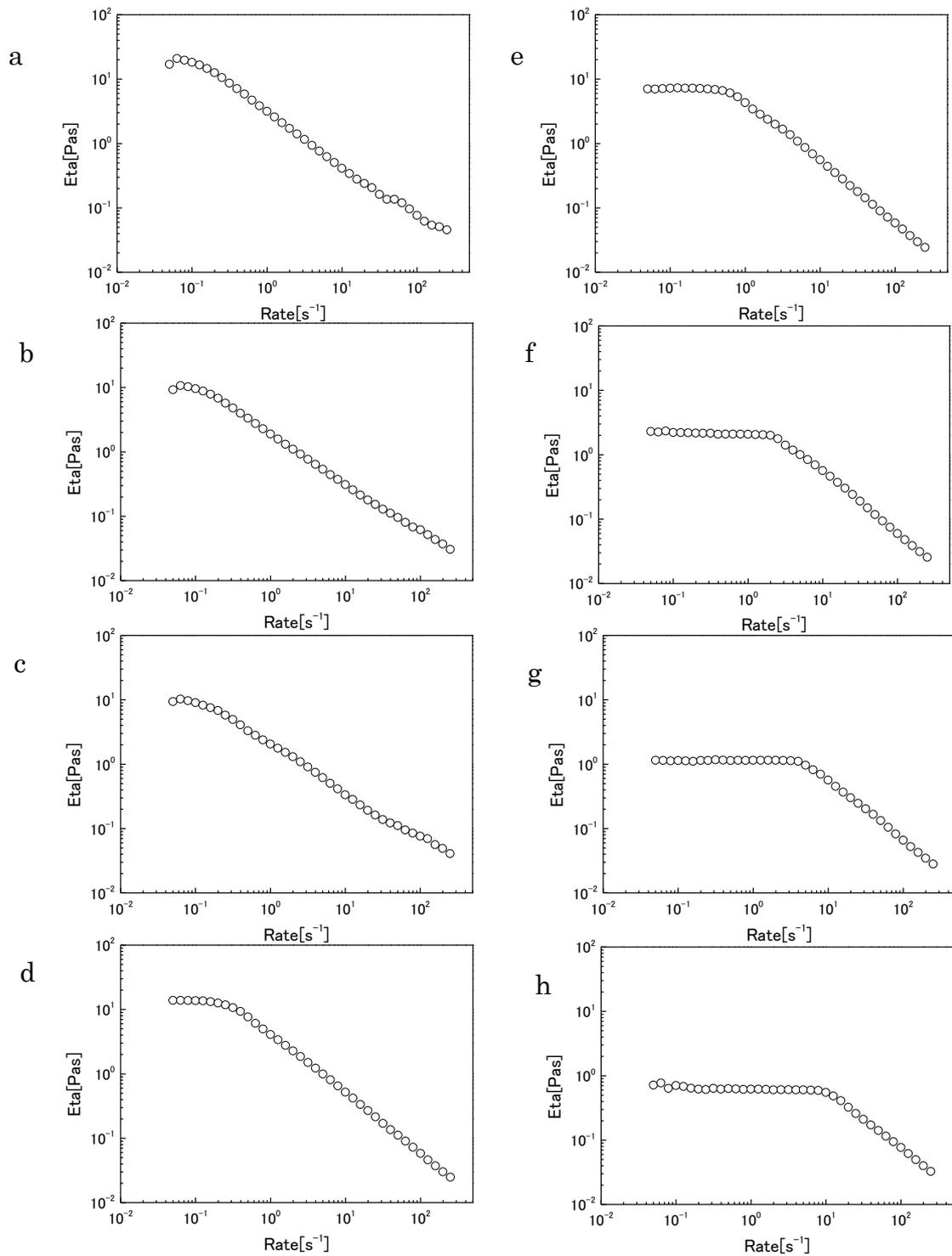


図 27 : 4wt% SE18 水溶液の流動曲線

a : 40°C , b : 42°C , c : 45°C , d : 47°C , e : 48°C , f : 50°C , g : 52°C , h : 55°C

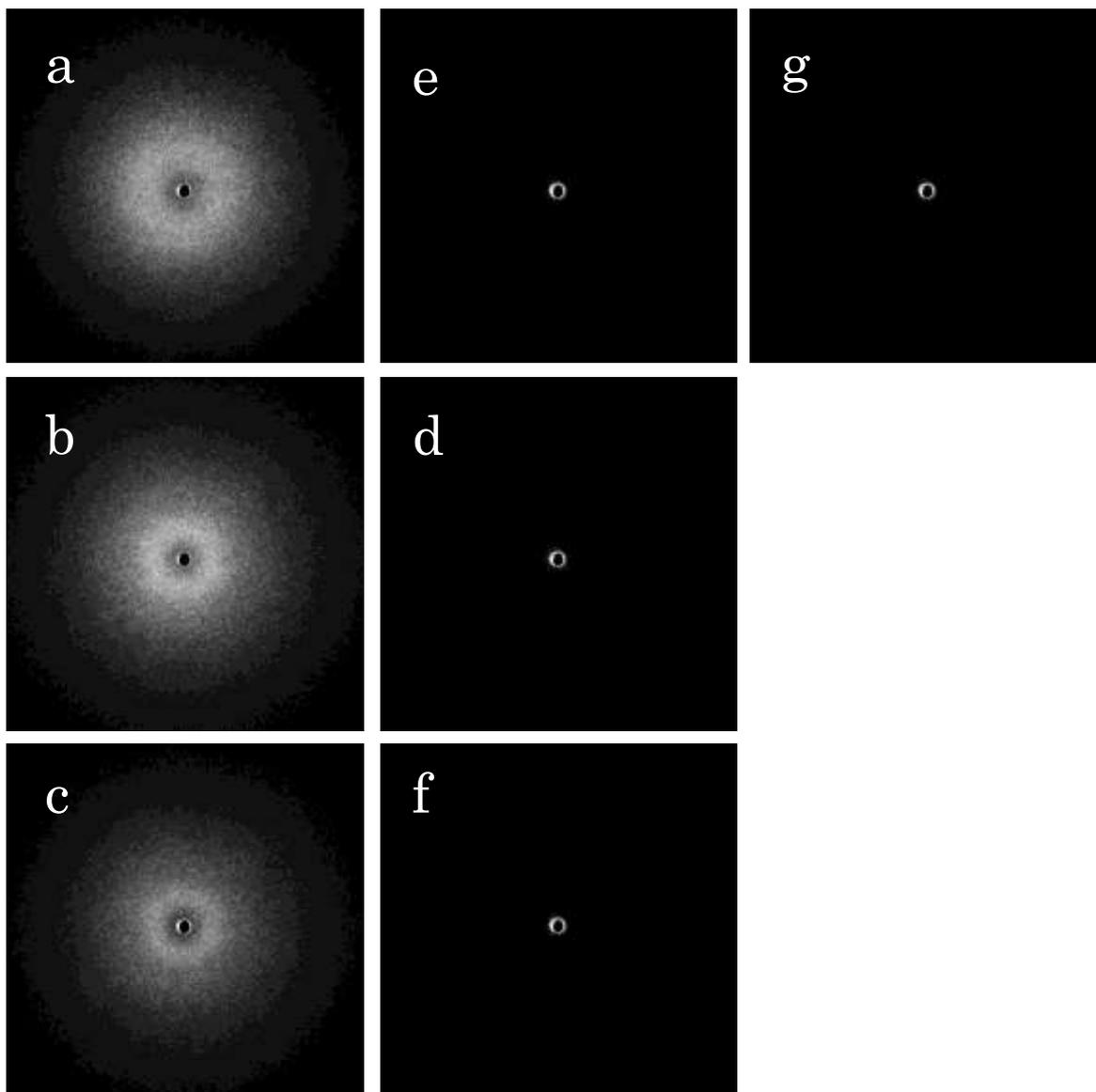


図 28 : 40°C と 48°C の 4wt%SE18 水溶液の散乱画像

a:40°C , b:45°C , c:47°C , d:48°C , e:49°C , f:50°C , g:52°C

測定条件はカメラ長 66.7mm, シャッタースピード 2s.

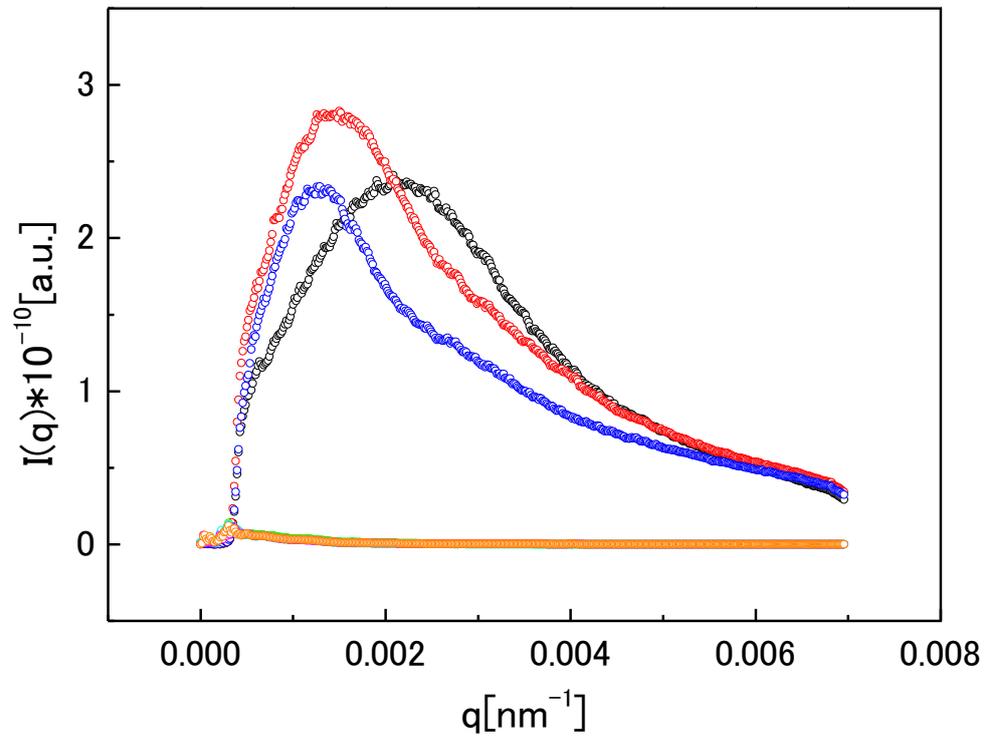


図 29 : 40-50℃ の 4wt% SE18 水溶液の散乱プロファイル

○ : 40℃ , ○ : 45℃ , ○ : 47℃ , ○ : 48℃ , ○ : 49℃ , ○ : 50℃ , ○ : 52℃

測定条件はカメラ長 66.7mm, シャッタースピード 2s.

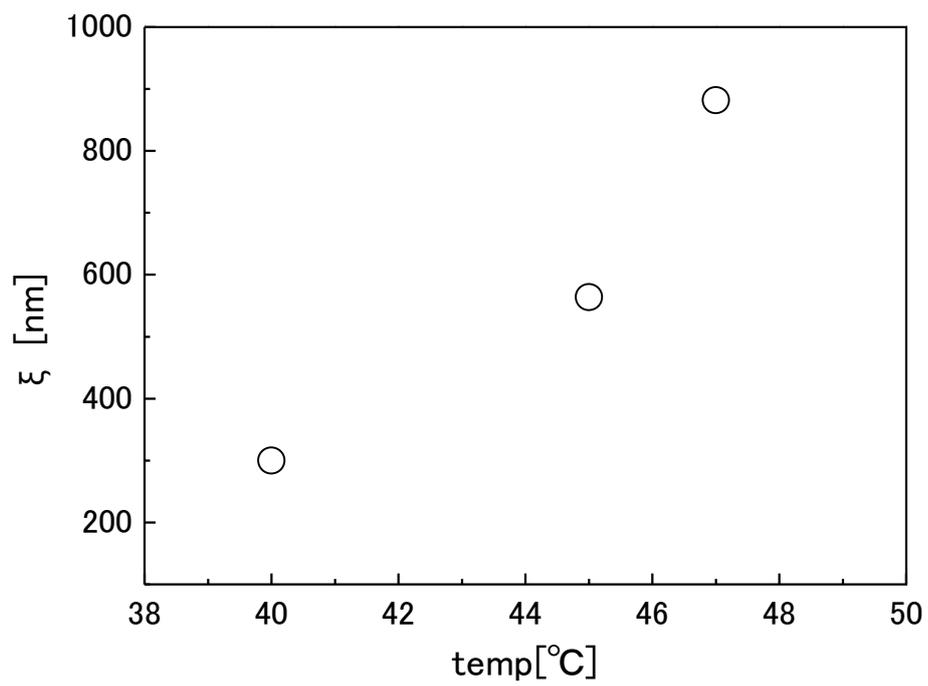


図 30 : 4wt%SE18 水溶液の 40, 45 ならびに 47°C の特性長さ

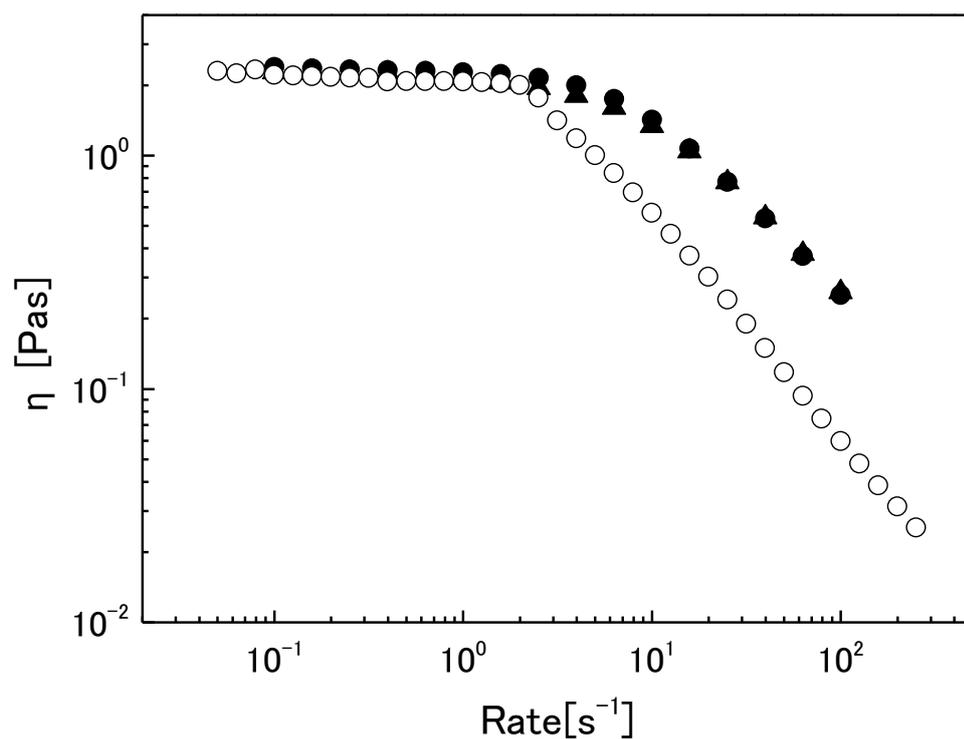


図 31 : 4wt%SE18 水溶液の 50°C 動的弾性率(線形領域)での動的粘度和定常流粘度。

● : 動的粘度(1回目)、▲ : 動的粘度(2回目)、○ : 定常流粘度

Appendix (I)

装置のセッティング

1. 半導体レーザー 635nm・4.5mW (シグマ光機 ; LDU33-5V) を右端に取り付ける .
2. スライド式レンズホルダー (シグマ光機) にガラス板を挟み , 回転ステージ (シグマ光機) をセットする . 回転ステージを Brewster 角 (56.3 度) に合わせ , レーザーを回しながら反射したレーザー光が 1 番暗くなるところで止める . (これでレーザーが水平に振動している .)
3. レーザーから離れた場所にピンホール (シグマ光機) を付ける . (ピンホールを離して設置する事でビームがきれいになる . ピンホールの穴にレーザー光がぶつからないように設置するとピンホールからの迷光を防ぐことができる .)
4. ピンホールを近づけたり , 遠ざけたりスライドさせレーザー光が真っ直ぐになっているか確認しレーザー位置を調整 (上下左右) .
5. もう 1 つのピンホールを設置 . (ピンホールとピンホールの間を離すとビームがきれいになる .)
6. ろ紙をスライド式レンズホルダーに張り付け , スクリーンを作成し 2 つ目のピンホールの左側に設置する .

7. ピンホールでレーザービームを細く調整する。この時、ピンホールを絞りすぎて散乱してしまわないように気を付ける。
 8. レーザービームの中心にビームストッパーとして、ペンでなるべく小さく黒点書く。
 9. サンプルステージを、二つ目のピンホールとスクリーンの間に設置する。恒温槽に繋げ温調設備を整える。チューブが細いので水圧は弱めに設定する。
 10. マクロレンズ（Tokina : AT-X M35 PRO DX.35mm,F2.8）を取り付けた、デジタルカメラ（Nikon ; D5100）を設置する。
- ※迷光がなくなるように黒塗りややすりをかけて工夫する。

Appendix (II)

散乱強度の測定

1. レーザーを点けて 30 分待ち（レーザー光を安定させるため）、
恒温槽を設定温度にしておく。
2. カメラの設定は保存形態を RAW に、ISO 感度は 100 以上で設定
する。ISO 感度が良いほど弱い光を検出できる。
3. デジタルカメラの位置を決定し、ピントをろ紙に合わせる。ピン
トを合わせたら、デジタルカメラの場所やピントを絶対に動かさ
ない。カメラとスクリーンを近づけすぎない。（画像の端はひず
むから。）
4. 1 mm セル（GL Sciences Inc. Japan : S15-UV-1）に蒸留水を入れ
サンプルホルダーにセットし、デジタル温度計（横河メータ&イ
ンストルメンツ ; TX1002）をセルにセットし温度が安定するま
で静置しておく。
5. 温度が安定した後、蒸留水の写真を撮る。（バックグラウンドを
引くため）ISO 感度は 100 以上でシャッタースピードは 1/5s,
1/2s, 1s, 2s, 3s で撮影する。（ISO 感度およびシャッタースピ
ードはサンプルによって適切なものを選ぶ。）

6. 同じ 1 mm セルに SE18 水溶液を入れサンプルホルダーにセットし
水溶液の温度が安定した後，蒸留水の時と同じ ISO 感度とシャ
ッタースピードで撮影．
7. 6・7 を各測定温度で繰り返す．
8. スクリーンとサンプルの距離（カメラ長）を測る．
9. ビームストッパーの直径を測る．（1 ピクセルがどのくらいかを
計算するため．）

Appendix (Ⅲ)

データ解析法

Ⅲ－１ RAW 現像 (Photoshop で操作)

1. RAW データをフォトショップ (Adobe Photoshop CS6 Extended) で読み込む。(RAW データの拡張子は NEF ファイル) 読み込むと Appendix 図 1 のように表示される。
2. データが 2 枚以上ある場合は「すべてを選択」(図 1 中の①) をクリックして、すべて選択されているか確認する。
3. 基本補正タブの設定を変更する。基本補正→ホワイトバランス→カスタム→その他の項目はすべて 0 にする。色温度は 5000 に設定。(図 1 中の②)
4. 画像の大きさと色空間の変更を行う。カラースペースを sRGB にする。ビット数を 16bit/チャンネルにする。サイズを 1536×1024 (1.6 メガピクセル) にする。それ以外は変更せずに OK を押す。(図 1 の③)
5. トーンカーブ→ポイント→ポイントカーブの設定をリニアにする。(図 2)
6. グレースケール→グレースケールにチェックを入れる。(図 3 の①) チェックを入れた後、図 3 の②が「Gray

Gamma2.2;16bit;1546×1024 (6メガピクセル);240ppi」になっているか確認。グレースケールミックスをすべて0にする(図3の③)。

7. 「画像を保存」をクリック(図3の④), 保存するファイルを選んで, ファイル拡張子は「.TIF」, ファイル形式は「TIFF」で保存する。
8. 露出時間で画像ファイル(TIF)をフォルダ分けする。(水とサンプルのファイルは別にする.)

III - 2 Image J の操作

1. 使用する露出時間のRAW現像したサンプルの画像ファイルをImage Jで読み込む。16bitになっていることを確認する。(図4)
2. Image→stacks→Image to Stackで複数枚を1つにする。
3. 先に入れたデータと同じ露出時間の水のデータをImage Jで読み込む。
4. サンプルのデータと水のデータをImage→Adjust→Canvas size→1024×1024の大きさにする。

5. Process→Image Calculator...で Image 1 (サンプルの散乱パターン) subtract Image 2 (バックグラウンド (水) の散乱パターン)でサンプルの画像からバックグラウンドを引く。(図 5)
6. レーザービーム (ビームストッパー) の中心座標を決める為に, Image→Look up→16calas にして Image→Adjust→Brightness/Contrast... B&C で見やすく調整する。(図 6 の①)
Analyze→Set Scale→Click to Remove Scale をクリック. ビームストッパーを囲むように円を書く(図 6 の②). Analyze→Set Measurements...→ Centroid, Display label, Scientific notation にチェックを入れて OK クリック. →ctrl M で x,y を出しメモをとる.
7. ビームストッパーの直径に線を引く(図 6 の③). →ctrl M を押して length をメモする.
8. Image→stacks→Stack to Image で一枚ずつにする. File→Save As→Raw Data で一枚ずつ保存.(ctrl S: 保存, ctrl M: 消去)
保存した Raw データのデータサイズが 2048KB になっているか確認.

※value が 65536 以上になっている場合はサチュレーションを起こしているのので別の露出時間を解析 or 撮り直し.

Ⅲ - 3 Ubuntu での CalibCCD のプログラム「ByteSwap」と「CA512」の操作方法

1. Image J で保存した raw データを USB にコピーする.
2. Oracle VM VirtualBox マネージャーから Ubuntu 起動.
3. デバイス → USB デバイス → USB メモリで USB を認識させる.
4. CalibCCD の bin のフォルダに raw データをコピーする. この時プログラムの ByteSwap と CA512 が入っているか確認 (図 7).
5. ByteSwap と CA512 が入っている bin のフォルダの中で, 右クリック → 新しいドキュメントを作成. 「～.sh」と名前を付ける. ～は好きな名前を入力.
6. 「～.sh」のドキュメントをダブルクリックしてシェルスクリプトを作成する.
7. シェルスクリプトは「./ByteSwap□1024□1024□./変換するデータの名前.raw□./変換するデータの名前.bin」と変換したいデータ分書き込み, 保存する. (□は半角スペースとする.) (図 8)
8. 一度「～.sh」を閉じて, プロパティ → プログラムとして実行可能にチェック.
9. 「～.sh」をダブルクリックして「端末内で実行する」をクリック.

- 10.きちんと変換されると、「変換するデータの名前.bin」のデータが bin のフォルダ内に作られる.
- 11.もう一度 bin に新しいドキュメントを作成「一.sh」. 一は好きな名前を入力する.
- 12.「一.sh」をダブルクリックして, シェルスクリプトを作成する.
- 13.ここから CA512 の使用方法に移る. シェルスクリプトは
「./CA512 □ ./変換するデータの名前.bin □ x座標 □ y座標 □ 4 □ 1
□ 360 □ ./変換するデータの名前.dat」(座標は Image J で出した
ビームの中心の座標を入れる. 4 は円環平均を行う時の半径方向
に平均するピクセル幅で溶液散乱などの場合通常「4ピクセル」
を使用する. 1 は円環平均を行う時に中心から何ピクセル毎に円
環平均を行うかを指定している. 360 は円環平均を何度範囲で
行うかということ. 散乱パターンを時計とみなした時, 反時計回
りに角度が増え, 通常3時から出発し, 12時方向に角度が増え
る) 変換したいデータ分書き込み (図9), 保存する.
- 14.一度「一.sh」を閉じて, プロパティ→プログラムとして実行可
能にチェック.
- 15.「一.sh」をダブルクリックして端末内で実行する.
- 16.きちんと変換されると「変換するデータの名前.dat」のデータが
bin のフォルダ内に作られる.

17.dat のデータをフォルダにまとめて USB にコピーする.

18.ubuntu の電源を切る.

※もし変換できない場合は,プログラムの ByteSwap と CA512 のプロパティを見て,プログラムとして実行可能になっているか確認.

III - 4 Excel を用いて ubuntu で円環平均した dat データをグラフにする.

1. USB に入っている dat のデータを Excel で読み込む.

2. Excel で読み込むと,列 A に Pix 数,列 B に方位角,列 C 円環平均した結果が行 522 表示される.

3. 散乱ベクトル ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$) を出す為に

「=(4*PI()*1.33/632.8)*SIN(ATAN(pix 数*1pix 数/カメラ長)/2)」

で q [nm⁻¹] を Excel で計算する.

4. 立体角補正 ($\Delta\Omega = \frac{\Delta S \cos^3 2\theta}{L^2}$) を入れるため 「=(1pix 数*1pix

数)*((COS(ATAN(pix 数*1pix 数/カメラ長))^3))/(カメラ長^2)」

で $\Delta\Omega$ を出す.

5. 求めた q から $\log g$ 「= LOG (I(q))」 を計算.

6. 「= 円環平均した結果 / $\Delta\Omega$ 」 で $I(q)$ を計算.

7. 求めた $I(q)$ から $\log I(q)$ 「= LOG ($I(q)$)」を計算.
8. 求めた $q[nm^{-1}]$ から $q^2[nm^{-2}]$ 「= q^2 」を計算.
9. 求めた $I(q)[a.u.]$ から $LNI(q)[a.u.]$ 「= LN ($I(q)$)」を計算.
10. $q[nm^{-1}]$ と $I(q)[a.u.]$ で Scattering Profile を作成.
11. $\log q$ と $\log I(q)$ で log-log Plot を作成し, 傾きから形状を求める.
12. $I(q)[a.u.]$ と $LNI(q)[a.u.]$ で guinier Plot を作成し, 慣性半径を求める.
13. q^2 と $\frac{1}{I(q)}$ のグラフを作成し, 傾きから相関長を求める.

Appendix

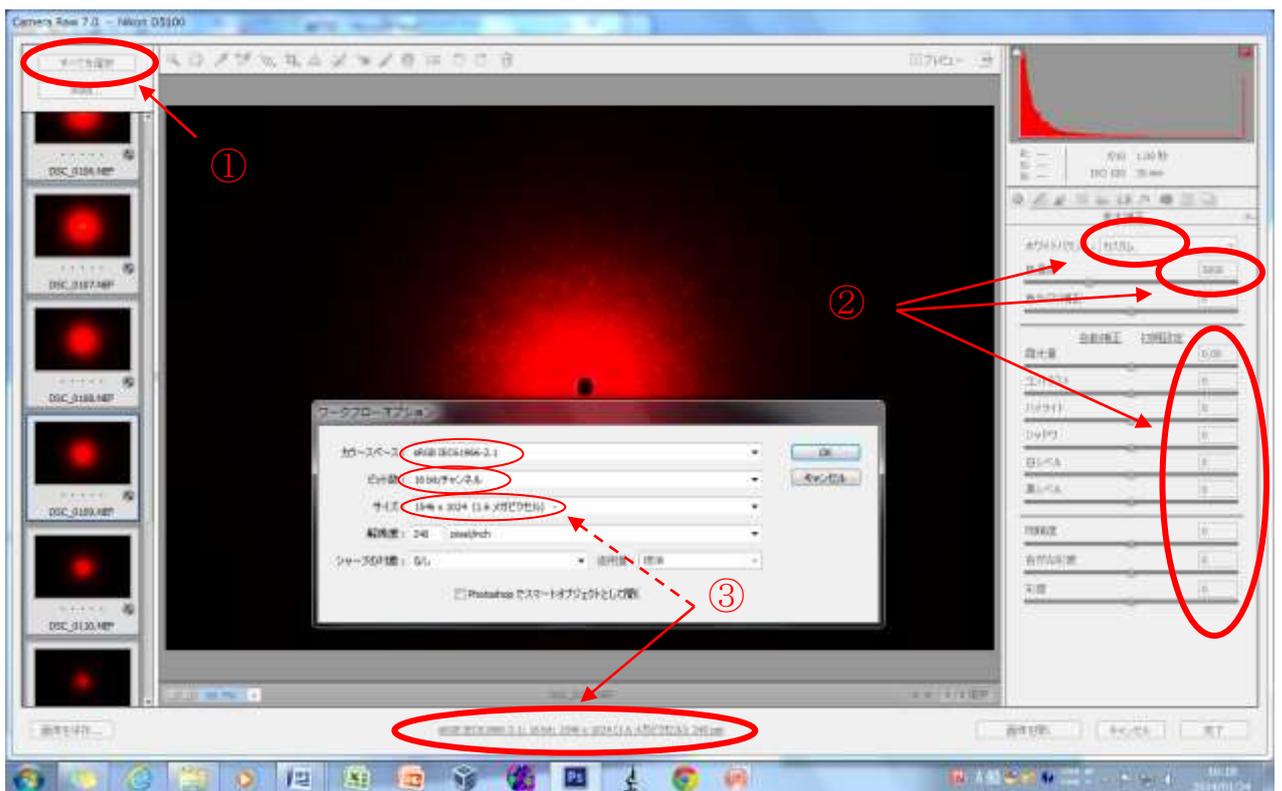


図 1 : Adobe Photoshop での操作手順 1

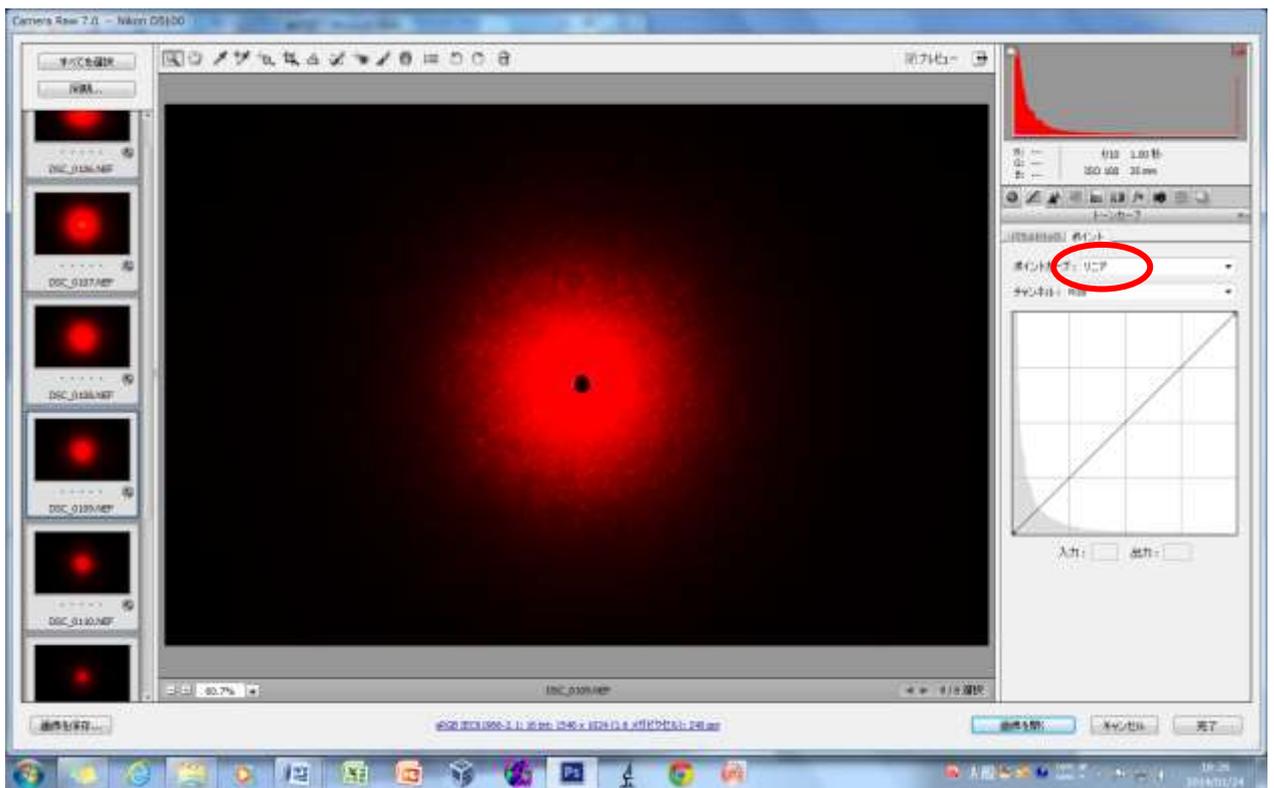


図 2 : Adobe Photoshop での操作手順 2

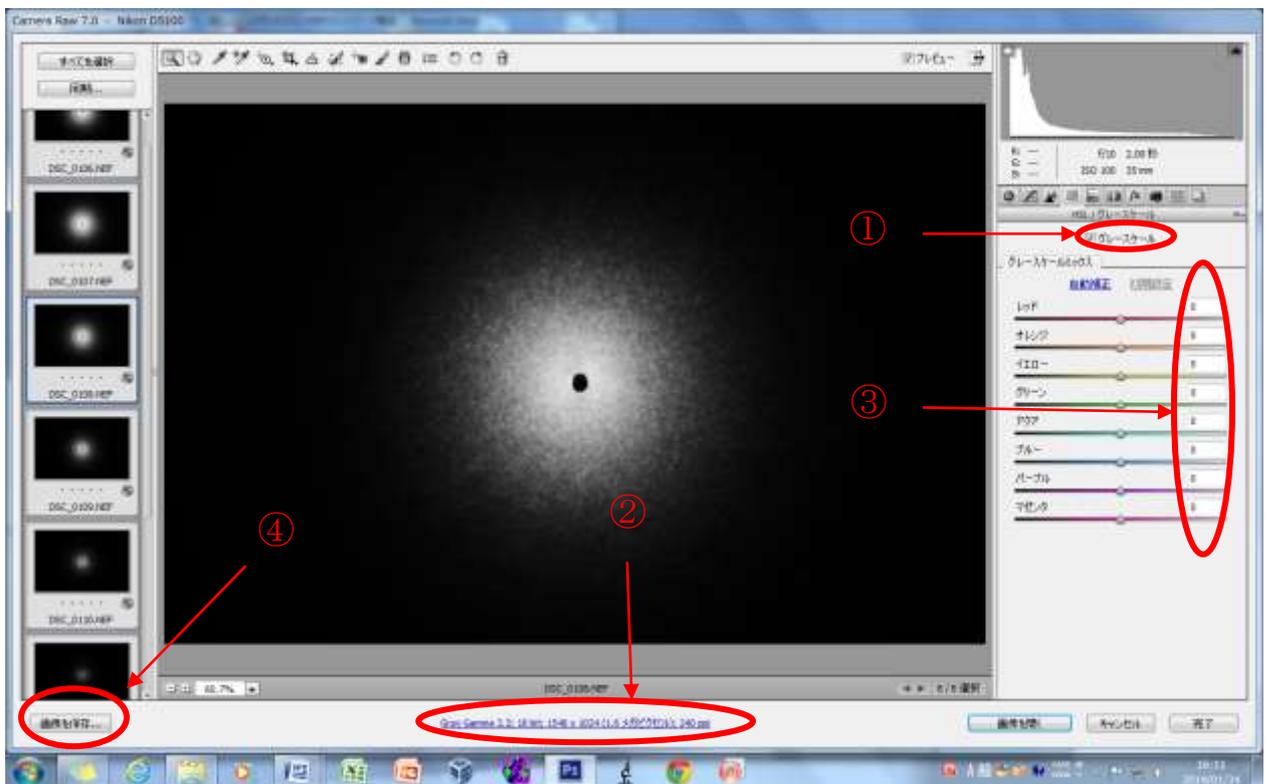


図 3 : Adobe Photoshop での操作手順 3

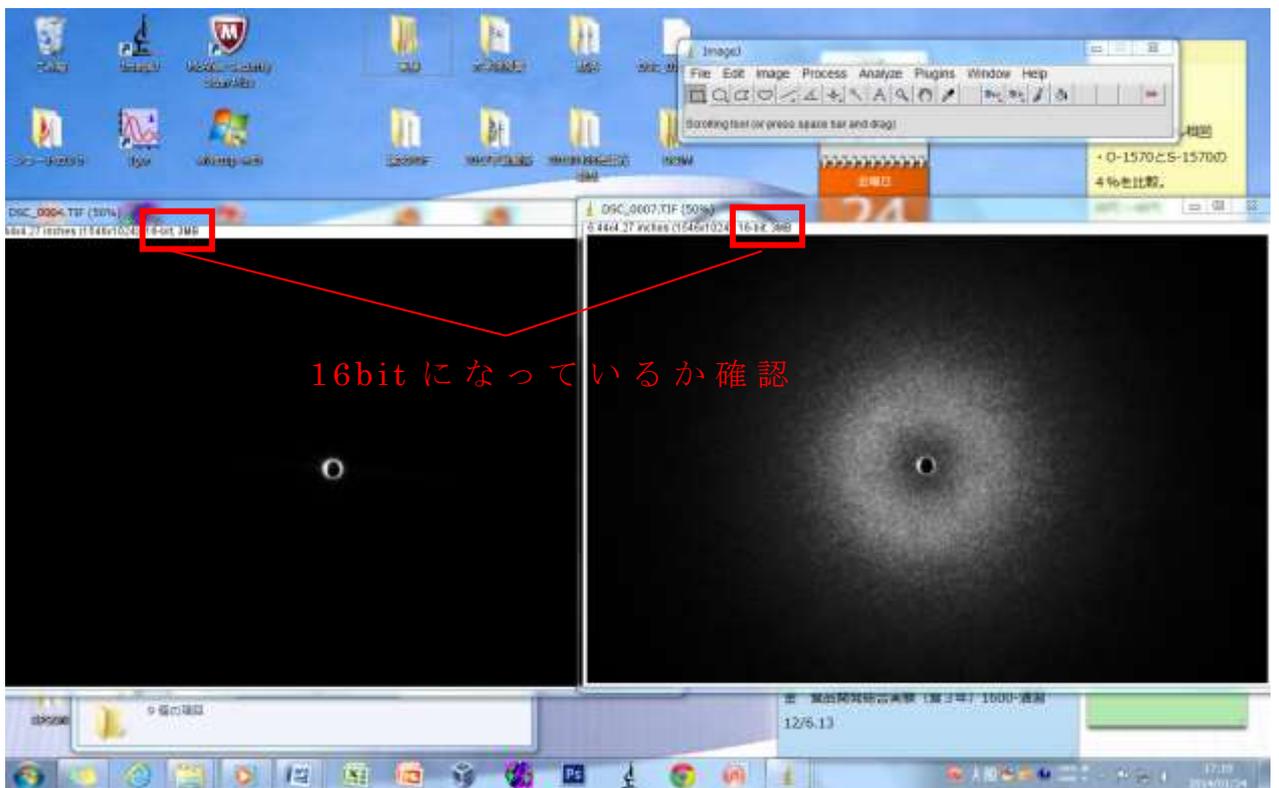


図 4 : Image J の操作 1

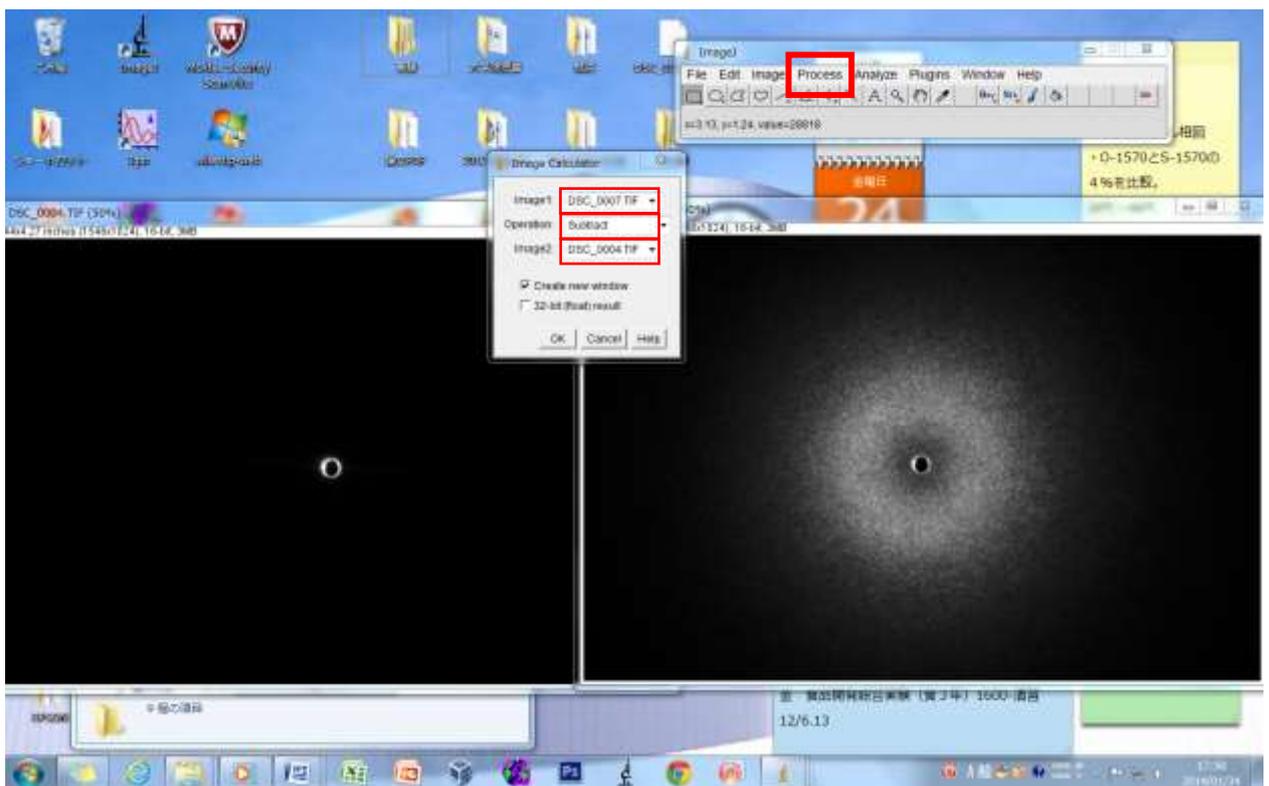


図 5 : Image J の操作 2

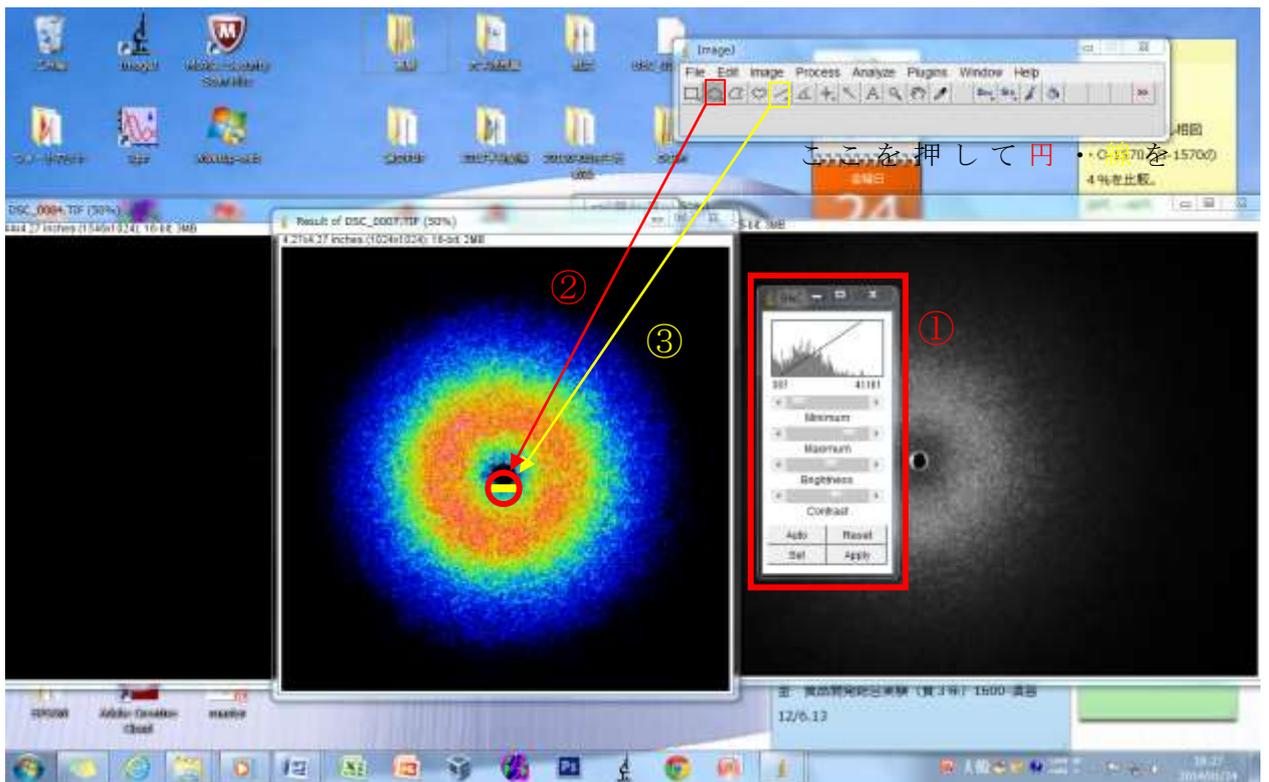


図 6 : Image J の操作 3



図 7 : Ubuntu での CalibCCD のプログラム「ByteSwap」と「CA512」の操作方法 1

```
20130904BS.sh (~/デスクトップ/CalibCCD ubuntu/bin/20130904_4%_1mm/2s) - g
./ByteSwap 1024 1024 ./0007.raw ./0007.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0014.raw ./0014.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0017.raw ./0017.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0024.raw ./0024.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0027.raw ./0027.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0034.raw ./0034.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0037.raw ./0037.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0044.raw ./0044.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0047.raw ./0047.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0054.raw ./0054.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0057.raw ./0057.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0064.raw ./0064.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0067.raw ./0067.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0074.raw ./0074.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0077.raw ./0077.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0084.raw ./0084.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0087.raw ./0087.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0094.raw ./0094.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0097.raw ./0097.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0104.raw ./0104.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0107.raw ./0107.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0114.raw ./0114.bin
./ByteSwap 1024 1024 ./0117.raw ./0117.bin
sh ▾ タブの幅:: 8 ▾ (26行、43列) [挿入]
```

図 8 : Ubuntu での CalibCCD のプログラム「ByteSwap」と
「CA512」の操作方法 2

```
20130904CA.sh (~/.デスクトップ/CalibCCD ubuntu/bin/20130904_4%_1mm/2s)
./CA512 ./0007.bin 508.5 524 4 1 360 ./0007.dat
./CA512 ./0014.bin 508.5 524 4 1 360 ./0014.dat
./CA512 ./0017.bin 508.5 524 4 1 360 ./0017.dat
./CA512 ./0024.bin 508.5 524 4 1 360 ./0024.dat
./CA512 ./0027.bin 508.5 524 4 1 360 ./0027.dat
./CA512 ./0034.bin 508.5 524 4 1 360 ./0034.dat
./CA512 ./0037.bin 508.5 524 4 1 360 ./0037.dat
./CA512 ./0044.bin 508.5 524 4 1 360 ./0044.dat
./CA512 ./0047.bin 508.5 524 4 1 360 ./0047.dat
./CA512 ./0054.bin 508.5 524 4 1 360 ./0054.dat
./CA512 ./0057.bin 508.5 524 4 1 360 ./0057.dat
./CA512 ./0064.bin 508.5 524 4 1 360 ./0064.dat
./CA512 ./0067.bin 508.5 524 4 1 360 ./0067.dat
./CA512 ./0074.bin 508.5 524 4 1 360 ./0074.dat
./CA512 ./0077.bin 508.5 524 4 1 360 ./0077.dat
./CA512 ./0084.bin 508.5 524 4 1 360 ./0084.dat
./CA512 ./0087.bin 508.5 524 4 1 360 ./0087.dat
./CA512 ./0094.bin 508.5 524 4 1 360 ./0094.dat
./CA512 ./0097.bin 508.5 524 4 1 360 ./0097.dat
./CA512 ./0104.bin 508.5 524 4 1 360 ./0104.dat
./CA512 ./0107.bin 508.5 524 4 1 360 ./0107.dat
./CA512 ./0114.bin 508.5 524 4 1 360 ./0114.dat
./CA512 ./0117 bin 508.5 524 4 1 360 ./0117 dat
sh ▾ タブの幅: 8 ▾ (39行, 48列) [挿入]
```

図 9 : Ubuntu での CalibCCD のプログラム「ByteSwap」と「CA512」の操作方法 3