

レオロジー-ラマン分光法： レオメーターとラマン分光装置の 組み合わせによる乳化安定性の追跡

著者

Jan P. Plog¹, Matthew Meyer²

¹Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe,
Germany

²Thermo Fisher Scientific, Madison,
USA

キーワード

レオロジー、ラマン分光法、乳液、貯蔵期
間、組み合わせた手法

はじめに

複合流体の応力-ひずみ応答は、材料内の物理的または化学的な構造の変化と密接に関連しており、流動に影響を及ぼす物理的または化学的特性の同時測定と組み合わせると、レオロジー測定はさらに有用なものとなります。

分子配座、結合形成または切断、および化学組成を含む化学的情報もまた、レオロジー測定に密接に関連しています。ラマン分光法などの振動分光分析ツールは、乳液などのさまざまな柔らかい物質について化学情報を探るための強力な非侵襲的手法であることが証明されています¹。

同時測定のメリットは明らかです。多くの軟質材料は温度および流動の履歴に敏感であるため、同時に測定することで、実験間のばらつきを最小限に抑えることができます。

本アプリケーションノートでは、以前に公開されたNISTと協力して得られた美容乳液の測定の結果を紹介します²。

ここに示す結果は、Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ レオメーターと Thermo Scientific™ iXR™ コンパクトラマン分光装置を組み合わせた分析装置 (Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS_{xR} Rheo-Ramanシステム) で得ることができます (図1)。



図1. Thermo Scientific HAAKE MARS_{xR} Rheo-Ramanシステム。

結果および考察

図1に示した装置構成は、市販の機器を新たに統合したものです。ラマン分光装置 (iXRコンパクトラマン分光装置) と回転式レオメーター (HAAKE MARSレオメーター) を、Thermo Scientific™ RheoScopeモジュールをカスタマイズした透明な石英ガラスプレートを通じて統合しました。

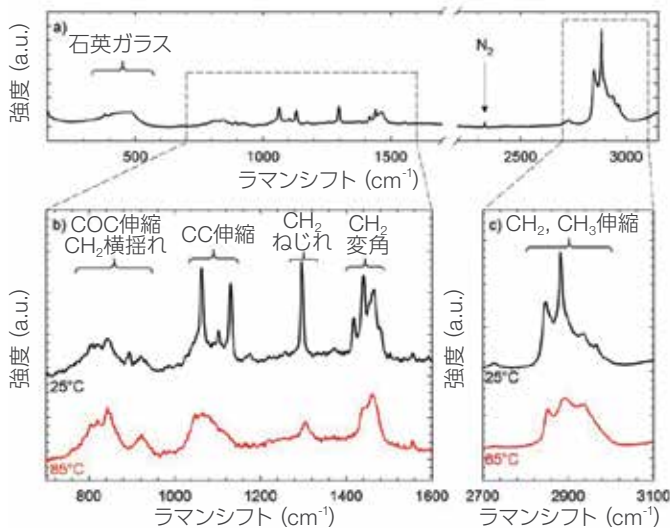


図2. 室温での乳液のラマンスペクトル (a) および図に示した温度における波数領域 (700~1,600cm⁻¹) の乳液のラマンスペクトル (b)。 (c) は (b) で取得したものと同一スペクトル (2,700~3,100cm⁻¹) の波数領域。 (b) と (c) では強度のスケールが異なることに注意。

実験を行った美容乳液は、水に懸濁した油滴で構成されており、界面活性剤などで安定化されています。25 °Cにおける乳液のラマンスペクトルを図2aに示します。200~600 cm⁻¹の範囲で幅の広いピークが認められますが、これは対物レンズとサンプルとの間の石英ガラスプレートに起因するものです。また、2,330 cm⁻¹に小さくて鋭いバンドがありますが、これは周囲の空気中の窒素が原因です。指紋領域650~1,600 cm⁻¹ではピークが多数検出されます。それらを拡大したものを図2bに示します。本アプリケーションノートでは、測定したスペクトルに基づいた完全な化学成分分析は行いませんが、指紋領域のアルキル基C_nH_{2n+1}の結合に起因する複数の鋭いピークに注目しています。C-C対称および逆対称伸縮ピークが、それぞれ1,063 cm⁻¹と1,130 cm⁻¹に現れており、1,296 cm⁻¹ではCH₂ねじれモード、そして1,418 cm⁻¹、1,441 cm⁻¹、および1,464 cm⁻¹では複数のCH₂変角振動モードが認められます。

これらのアルキル基モードが存在するのは、乳液中の安定化剤、およびココナツオイルとアーモンドオイルの大半を占める脂肪酸に存在するアルキル鎖のためです。750~950 cm⁻¹の範囲でブロードなラマンバンドが分布していますが、これはポリエチレンオキシド基のC-O-C伸縮モードで、脂肪酸およびアルコールのポリソルベートのCH₂横揺れも示しています³。メチルCH₃基の存在は、CH₂およびCH₃伸縮モードに起因するピークが2,600~3,000 cm⁻¹領域 (この部分の拡大図を図2cに示します) に存在することからも、さらに裏付けられます。

図2bに示す通り、加熱直後から、C-C伸縮、CH₂ねじれ、およびCH₂変角の各モードによる鋭いピークの強度が減少し、スペクトル全体で相対的にブロードなピークとなります。鋭いピークの強度が減少する様子は、図2cの高温側でも2,883 cm⁻¹で明らかに認められます。これらのピーク強度の減少は、脂肪アルコール鎖、脂肪酸、および安定化剤中に存在するアルキル鎖の立体配座が溶解により乱れることによって起こります。

アルキル鎖の定量測定は、CH₂ねじれモードに関連するピークを分析することで行えます⁴。当社が行ったCH₂ねじれ領域スペクトル分析は、アルカンおよびポリエチレンに含まれる連続したCH₂トランス構造およびアモルファス立体配座の定量に使用されたものと同様のプロトコルに従っています⁵。ラマンスペクトルのフィッティングは、1,296 cm⁻¹を中心とする約2 cm⁻¹FWHMのシャープなピークと、1,303 cm⁻¹の約13 cm⁻¹FWHMの比較的ブロードなピークという二つのローレンツピークを用いて行います。これらは、各ピークの積分面積 I を計算するために使用されます。CH₂ねじれ領域 $I_{1296} + I_{1303}$ における曲線下の総面積は、鎖の不規則性に関して不変であるため、スペクトルをノーマライズすることができます。

$$I' = \frac{I_{1296}}{I_{1296} + I_{1303}} \quad (1)$$

そのため、総面積によってノーマライズされた1,296 cm⁻¹におけるピークの面積により、鎖に沿って四つ以上の連続トランス配列を持つ鎖の質量分率が定量化されます。

I' の値により、整列した鎖の質量分率が定量化されます。

乳液を25 °Cから90 °Cに1 °C/分の温度変化で加熱したときのラマンおよび粘度の同時測定の結果を図3に示します。粘度の測定は、一定のせん断速度 30 s^{-1} とギャップ厚 $200 \mu\text{m}$ で行います。せん断速度が遅いと、ローターと液相との間の薄い流体層でせん断の局在化が起こりますが、これはバルク内で静止した液滴の偏光イメージとして確認できます（この現象については、本アプリケーションノートでは扱いません）。粘度は、温度が約50 °Cに上昇するまでは徐々に低下し、この温度に達すると急激に低下します。

粘度と連続的のトランス配列の割合が強い温度依存性を示す45 °C ~ 55 °Cの範囲は、セチルアルコールやステアラルコニウムクロリドなど乳液中の安定剤の溶解温度とよく相関しています。これらの同時測定により、定常せん断粘度と立体配座情報を明確に相関させることができます。

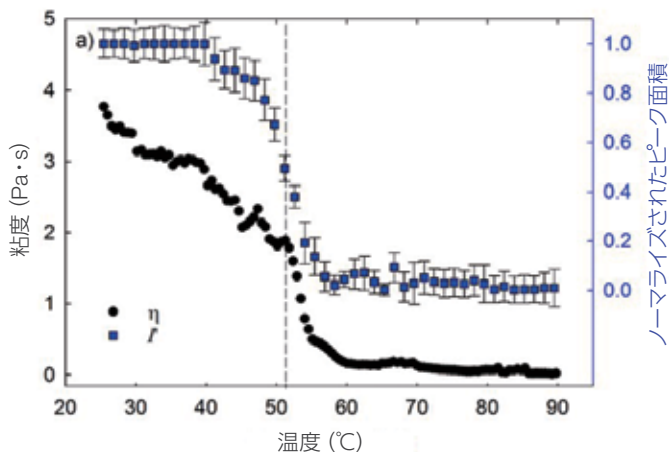


図3. 温度変化に対する乳液の粘度およびノーマライズされたピーク面積 I' 。

結論

HAAKE MARS_{XR} Rheo-Ramanシステムを使用すると、レオロジー特性とラマン活性分子振動を同時に測定することができます。この実験で示した乳液の例では、MARS_{XR}システムを使用することにより、材料のレオロジー特性と直接関連する構造および立体配座の変化を解析できることが明らかになりました。測定は全て同時に行われるため、ラマン分光法およびレオロジー測定に関して温度および流動の履歴などの実験条件は同一です。化学的、構造的、および機械的特性間に直接的な相関関係があり得ることから、MARS_{XR}システムが学術および産業の両分野に適した装置となるであろうことが予想されます。

参考文献

- 1 M. Amer, *Raman spectroscopy for soft matter applications* (John Wiley & Sons, 2009) .
- 2 A. P. Kotula et. al., *Review of Scientific Instruments* **87**, 105105 (2016) .
- 3 J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele and L. Moens, *J. Raman Spectrosc.* **38**, (2007) .
- 4 K. G. Brown, E. Bicknell-Brown and M. Ladadj, *J. Phys. Chem.* **91**, (1987) .
- 5 K. B. Migler, A. P. Kotula and A. R. Hight Walker, *Macromolecules* **48**, (2015) .

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/mars

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2017, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR068-B2209CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

thermo scientific