

# 脂質のリオトロピック液晶の光学的研究

## I, モノグリセライド-水系

佐藤清隆・田村義明・岡田正和

(広島大学水畜産学部食品工業化学科)

Optical Studies of Lyotropic Mesophases in Lipids

I. Monoglyceride-Water System

Kiyotaka SATO, Yoshiaki TAMURA and Masakazu OKADA

*Department of Food Chemistry and Technology,  
Faculty of Fisheries and Animal Husbandry,  
Hiroshima University, Fukuyama*

(Fig. 1-14)

### 1 緒 論

#### 1. 1) リオトロピック液晶 (*Lyotropic mesophase*)

液晶 (Liquid Crystal or mesophase) は結晶が融解して液体になる過程で、中間状態として形成される〈結晶〉状の液体である。1888年に、F. Reinitzer によって発見されて以来、液晶は多くの物質について研究が積み重ねられて来た。最近では、液晶の物理的な性質が、単に物性物理学のような基礎的な立場からだけでなく、液晶の光学的性質を利用しようとする材料科学や、生体膜モデルとしての興味を伴った生物物理学など、多彩な方面から注目を浴びている。

液晶は大別すると、2種類に分類される。それは、液晶を出現させる外部パラメーターによって、サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶になる。サーモトロピック液晶は、温度のみによって液晶相が現れるのに対して、リオトロピック液晶は、温度だけではなく液晶物質の溶媒に対する濃度によっても液晶相が現れるという性質を持っている。

サーモトロピック液晶においては、相転移に伴う物理現象を自由エネルギーの表式から解析的に説明する方法が<sup>1)</sup> 確立されていたり、液晶内部の分子の微視的状态の知見、液晶相転移に伴う物性的パラメーターの振舞の研究<sup>2)</sup>、電場や磁場などの外的刺激に対する液晶の応答などが幅広く調べられ、その研究の方法と内容が豊富であるのに比べて、リオトロピック液晶に関する研究は遅れていると言えよう。それは、リオトロピック液晶の相転移が温度と濃度に依存していることから生ずる測定のむづかしさと、転移の様相が複雑で多様であり、また緩慢であるためであろう。

リオトロピック液晶を示す物質の特徴は、構成分子が、サーモトロピック液晶の場合のように双極子相互作用や分散力のような分子間相互作用をもつ細長い棒状分子であるだけでなく、特定の溶媒に対して、分子の両端で逆の親和性を示す、いわゆる両媒親性 (amphiphilic) をもっていることである。たとえば、よく知られているオレイン酸カリウムでは、溶媒を水にした時に、パラフィン基 (オレイン酸) が疎水性、カリウム塩基が親水性を示している。このような分子がある濃度と温度の条件で凝集して形成するリオトロピック液晶相のおもな種類は4つあって、逆ミドル相 (Reversed Middle phase)、ニート相 (Neat phase)、ミド

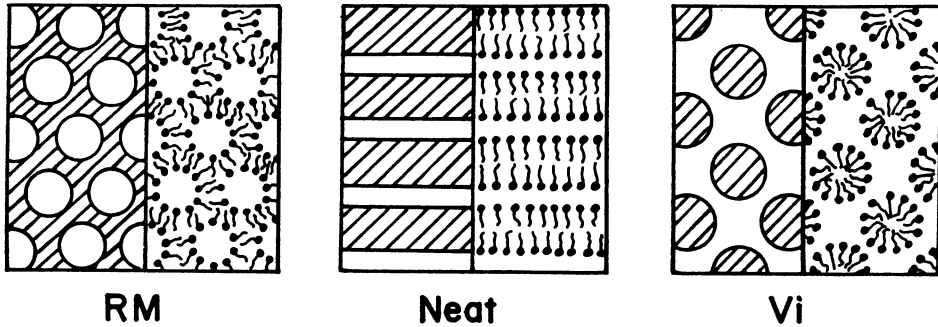


Fig. 1. Molecular models of lyotropic liquid crystalline phases.  
 RM : reversed middle phase  
 Neat : neat phase  
 Vi : viscous isotropic phase (f.c.c. or b.c.c.)  
 Middle phase is not shown.

ル相 (Middle phase) そして粘性等方相 (Viscous isotropic phase) と呼ばれている。そのモデルとして、fig.1 のようなパターンが提出されている。<sup>3)</sup> 以下溶媒を  $H_2O$  として考えると、逆ミドル相 (RM 相) は、高濃度領域で現れ、分子の親水基でとり囲まれた  $H_2O$  が、hexagonal 状に分布している相である。この図で、 $H_2O$  と分子群を逆転させ  $H_2O$  の中に hexagonal 状に micelle が分布している相が、低濃度領域で現れるミドル相である。中濃度から高濃度領域にかけて現れるニート相は、bilayer が  $H_2O$  と繰り返してつくる相であり、ラメラ相ともよばれている。以上の3相は、いずれも光学的に異方的であるのに対して、粘性等方相 (Vi 相) は光学的に等方的であり、偏光顕微鏡ではあたかも等方溶液相のようにみえるが、粘性は高く、ニート相やミドル相の中間の相として観察されていることなどの事実より、液晶相である。この Vi 相は熱的に不安定で、外的圧力を加えると光学的異方性を示し、しばらくすると熱的に緩和して再び Vi 相にもどることが見出されている。<sup>4)</sup>

分子構造のモデルとしては、図のような面心立方になっているとする説や、体心立方であるという説が提出されていて<sup>5)</sup>、まだ確定していない。Vi 相を除いて他の3相は、電子顕微鏡やX線回折<sup>7)</sup>で構造モデルが確認されている。以上の4つの相が典型的な相であるが、その他に、長方相 (rectangular phase) や複合六方相 (Complex hexagonal phase) などが観察されている。

## 1. 2) 脂質系とリोटロピック液晶

ここで脂質系 (lipids) という場合、いわゆる lipid の他に、石けんなどの脂肪酸金属塩も含めて考えることにする。

脂質系におけるリोटロピック液晶の性質を研究する意義として、著者らは、次の3つを考えている。

(1)脂質が示す液晶はその多くがリोटロピック液晶であるが、それは脂質系分子の両媒親性に基く重要な安定相である。その例として、レシチンなどの多くの複合脂質、石けん、モノグリセライドなどがある。とくにグリセライド類のような単純脂質のリोटロピック液晶は、分子構造が簡単であるから、モデルとする場合は適当である。

(2)脂質系の固体としての性質 (脂質の結晶物性) を調べるためにも、溶媒に溶かした時の液晶相の性質から得られる分子間相互作用の大きさに関する知識は結晶成長や物性測定の見点で有益である。たとえば、それはリोटロピック液晶内のそれぞれの相転移と分子間相互作用との関係を明らかにすることである。その結果から、結晶育成の難易性や結晶の弾性的異方性などの物性に関する基礎的データが期待される。

(3)脂質は生体膜を構成する主成分であり、生体膜モデルとして、リोटロピック液晶のニート相の中の2

分子層が考えられている<sup>8)</sup>。このニート相の熱的安定性や溶液内の不純物イオンによる変化、電場磁場効果あるいはニート相内の水の挙動などは、生命現象にアプローチする対象となる。<sup>2) 9)</sup>

本論文では、モノグリセライドのリオトロピック液晶の性質を光学的に調べた結果を報告する。研究の視点としては、上記(1)(2)の立場で、Wiltonらの結果<sup>10)</sup>と比較・検討しながら液晶の出現に対する濃度の効果を調べて相図をつくり各相間の相転移を観察すること、ならびにリオトロピック液晶成長の性質を考察することである。

## 2 試料および実験方法

### 2.1) 試料

モノグリセライド(以下 MG)は、脂質を構成する主成分である脂肪酸のグリセリンエステル的一种である。すなわち Fig. 2 に示すようにグリセリンの3つのアルコール基の1つが脂肪酸に置換されたもので

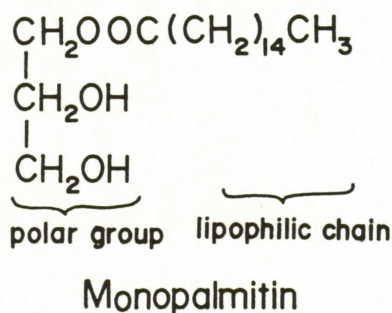


Fig. 2. Molecular structure of monopalmitin.

ある。固体としての安定状態は $\beta$ 型で、融液成長させると、折出直後の sub  $\alpha$  型から、経時変化により $\beta' \rightarrow \beta$ へと転移するいわゆる多形現象を示す。我々は MG として、脂肪酸の炭素鎖が16であるモノパルミチンを試料とした。

### 2.2) 実験方法

市販のモノパルミチンを乳ばちで細かい powder にして、種々の割合で水と混合したものを、ガラス板で厚さ約 100 $\mu$ 、広さ約 1 cm にうすくのばし、光透過可能な試料加熱装置に入れ、直交ニコル下の偏光顕微鏡を用いて観察した。この種の実験に伴う困難は、試料乾燥中の水の挙動である。すなわち MG は水に不溶であるから、調合した直後の室温では水と MG powder とが分散した状態となっている。そして高濃度の場合(MG 約70%以上)では、昇温して結晶の融解点に達するまでにわずかな水が乾燥したり、低濃度の場合(MG 約25%以下)では、ガラス板にうすく試料をはさむ時に、水が毛细管現象で、ガラス板のあいだに移動してしまうことなどによって、観察している部分の濃度に再現性のないバラツキが生じてしまうのである。このうち水の乾燥を防ぐため、調整後の試料を昇温させる時は室温から設定温度まで急激に上昇させ、一たん液晶や、溶液になったら温度の上昇下降はゆっくり行うことにした。しかし低濃度側は実験できないので、相図曲線は、MG 30%以上の結果を外そうした。温度変化の速度は相転移近傍では 1°C/min. その他では 2 ~ 3°C/min であり測定温度の誤差は  $\pm 1^\circ\text{C}$  である。また、実験はおもに液晶相の相変態に注目したので、約 55°C 以下のゲル相内の変化は調べなかった。

### 3 実験結果

#### 3.1) 液晶相のパターン

観察されたニート相, 逆ミドル相 (RM 相), 粘性等方相 (Vi 相) の図を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) で黒い部分は, Vi 相ではなく, クロスニコル下で消光位になっているニート相の部分である。このニート

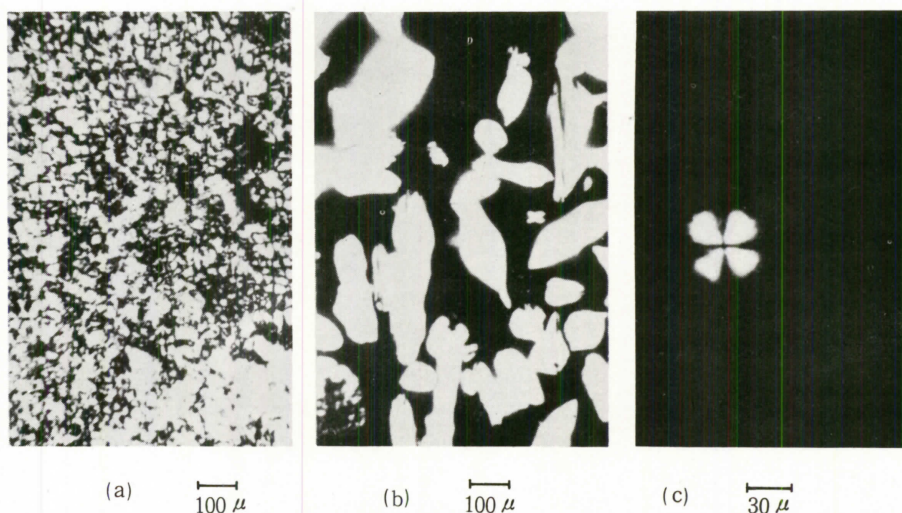


Fig. 3. Typical three phases observed in MG-Water system.

- (a) Neat
- (b) RM
- (c) Vi and spherulitic Neat

相はオレイン酸カリウム<sup>11)</sup> やあとで検討する Wilton らの MG (モノテアリンの場合) の結果と比べても一致している。Fig. 3 (b) の中の黒い部分は Vi 相であり白い部分が RM 相である。Fig. 3 (b) で高濃度側になるにつれて Vi 相の部分が少なくなっていく。Fig. 3 (c) では Vi 相を示すが, その中に球晶ニートが成長している。MG 濃度30%~96%の範囲と室温から 97°C の温度領域で観察された独立な相は以上の3種類である。

#### 3.2) 「MG - H<sub>2</sub>O」系の相図

種々の温度・濃度条件で偏光顕微鏡で観察された結果を用いて作成した「MG - H<sub>2</sub>O」系の相図を Fig. 4 に示す。純粋な MG は液晶を示さず, α 型の MG 結晶は約 68°C で融解する。水を加えていくと, 99% ~ 73% の濃度範囲で RM 相が安定となるが, 高濃度になるにつれ RM 相の安定領域は高温側にずれていく。濃度約 80% ~ 30% の広い範囲に亘って安定な相はニート相である。このニート相は約 70% を境界として2つの部分にわかれていて高濃度側では, 高温で現われた Vi 相がニート相の中に残ったり, ニート相と Vi 相がほぼ同じ割合で安定となっている。低濃度側では高温に Vi 相があって, 冷却してニート相に転移させたあとはニート相がほとんどとなり, Vi 相は冷却するにつれて消えてゆく。またこの領域では RM 相は全くみられない。約 40% 以下の低濃度になるにつれて, ニート相, Vi 相の安定領域はゆっくり

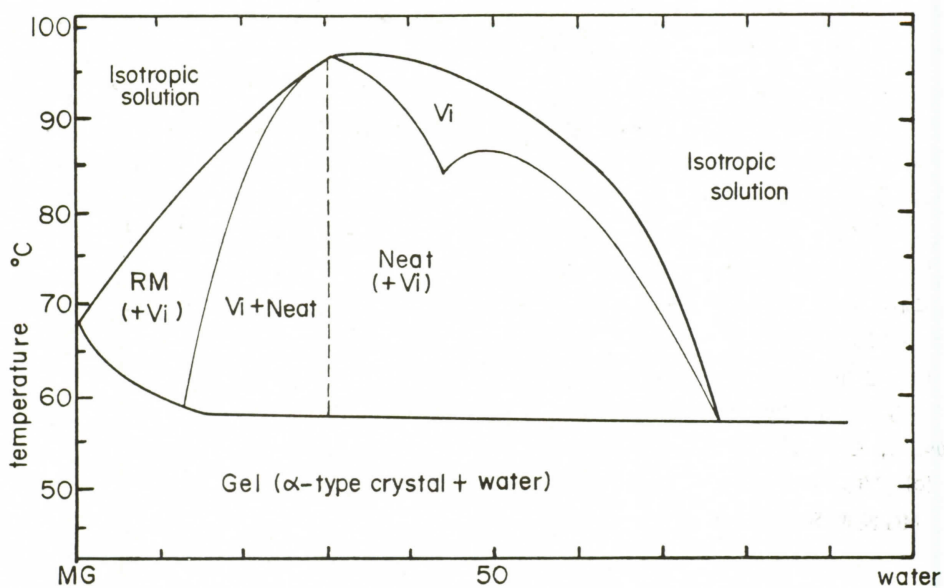


Fig. 4. Phase diagram of MG-water system by the optical study  
 Solid line : the melting points (high temperature) and the solidification points (low temperature) of the liquid crystalline phases.  
 Dashed line: the phase boundary between the high-concentration Neat and the low-concentration Neat.

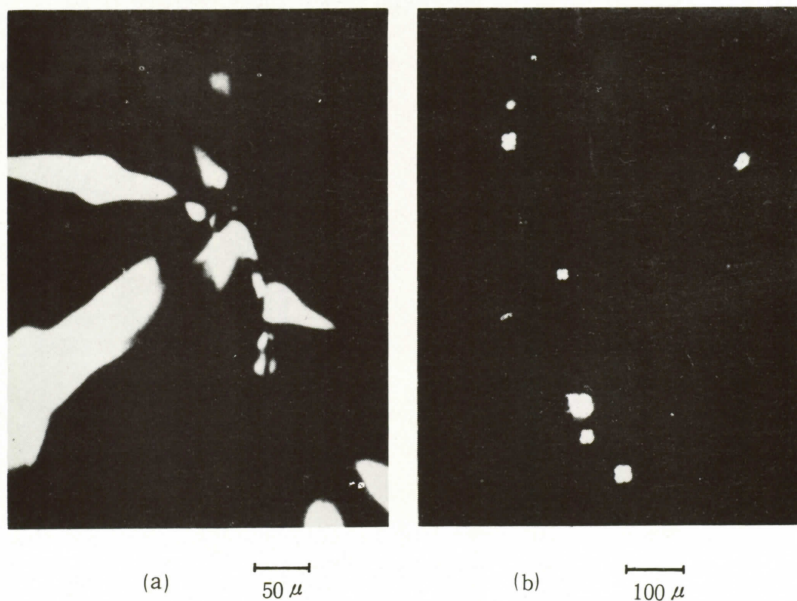


Fig.5. Successive pictures of the phase transition from (a) RM phase to (b) Vi+Neat phase at the MG-concentration of 80%.

低温側に移動し、約 23% が液晶が観測されなくなる濃度であると推察される。この相図で特徴的なことは、オレイン酸カリウムやパルミチン酸カリウム<sup>12)</sup>、ラウリン酸ナトリウム<sup>13)</sup>など多くの物質で観測されているミドル相が現れないことである。我々は、オレイン酸カリウムとオレイン酸ナトリウムのミドル相のパターンと比較しながら、注意深く「MG - H<sub>2</sub>O」系の検討を行ったが、ミドル相はみられない。このことについては後で議論する。

### 3.3) 液晶相間の相転移

等方溶液相、Vi 相、ニート相、RM 相のあいだの相転移を偏光顕微鏡写真で説明する。

#### (a) Solu.-RM 転移

これに対する図はないが Fig. 3 の(b)が溶液相内に現われ、くさび形のパターンが成長し大きな RM 相となって安定となる。

#### (b) Solu.-RM-(Vi + Neat) 転移

MG 濃度80%で約 82°C の転移点近くでの転移の様子を Fig. 5 に示す。冷却によってまず (a) RM 相が現れ、その後 (b) Vi 相と球晶ニートが現れる。

#### (c) Vi - Neat 転移

MG 濃度 50% で約 85°C での相転移の様子を Fig. 5 で示す。試料を Vi 相に急激に上昇させて冷却

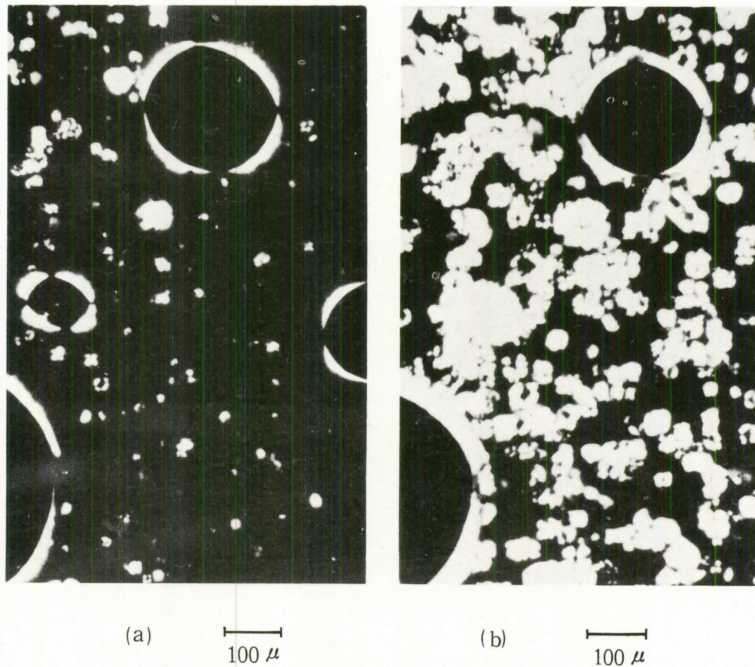


Fig.6. Successive pictures of the phase transition from Vi phase to Neat phase at the MG-concentration of 50%.

(a) just below the transition point

(b) at 70°C.

すると相転移点以下で約  $3 \sim 5^\circ\text{C}$  の過冷却を伴って、まず、空気のある回りにニート層が形成されはじめ、つづいて Vi 相の中から球晶ニートができる。冷却をつづけるとこの球晶ニートが Vi 相の中に成長して、転移点より充分下になると、ほぼ全体がニート相となる。Fig. 6 (a) は  $80^\circ\text{C}$  でのあわの回りのニート層と球晶ニートで、(b) は  $70^\circ\text{C}$  のニート相である。(a), (b) は同一の部分であるので球晶ニートが成長する様子がわかる。

以上の3つの相転移はいずれも可逆である。

### 3. 4) 液晶成長のパターン

RM 相、ニート相それぞれに特有な液晶成長のパターンの結果を得た。Fig. 7 は、RM 相が成長する時

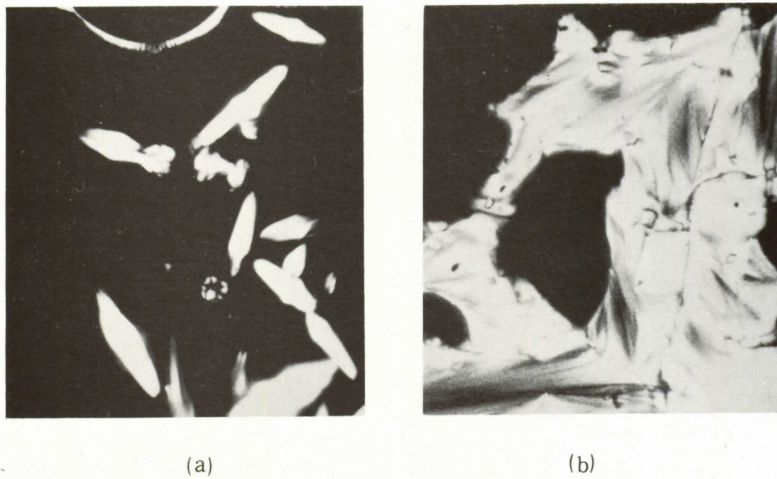


Fig. 7. Successive pictures of the liquid crystalline growth of the lyotropic RM phase.

- (a) batonnets appeared at the earlier stage of the growth.  
 (b) stable RM phase.

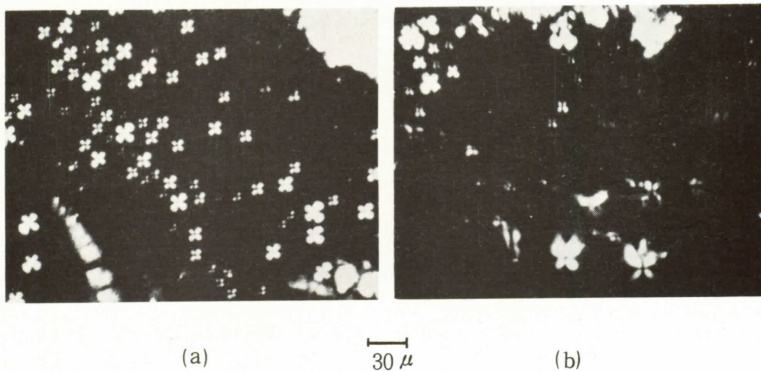


Fig. 8. Spherulitic Neat appeared at (a) growing process and (b) the melting process, respectively, of the high-concentration Neat.

のパターンである。くさび形の薄片が生成消滅しながら次第に大きくなる。 Fig. 8 は高濃度側ニート相が (a) 成長, (b) 融解する時に生ずる球晶ニートである。融解する時の球晶は, 溶液中に独立して残った Vi の中でのみできる。低濃度側でのニート相が成長するパターンはすでに Fig. 6 で示した。また試料に混入したあわ (bubble) の回りにはニート相ができる。ただし, 70% ~ 30% の高温 Vi 相中のあわの回りには, ニート相はできない。

### 3. 5) ニート線 (圧力効果)

液晶は, 外部からのさまざまな摂動に対して敏感に反応する。「MG - H<sub>2</sub>O」系に対して微少な圧力を

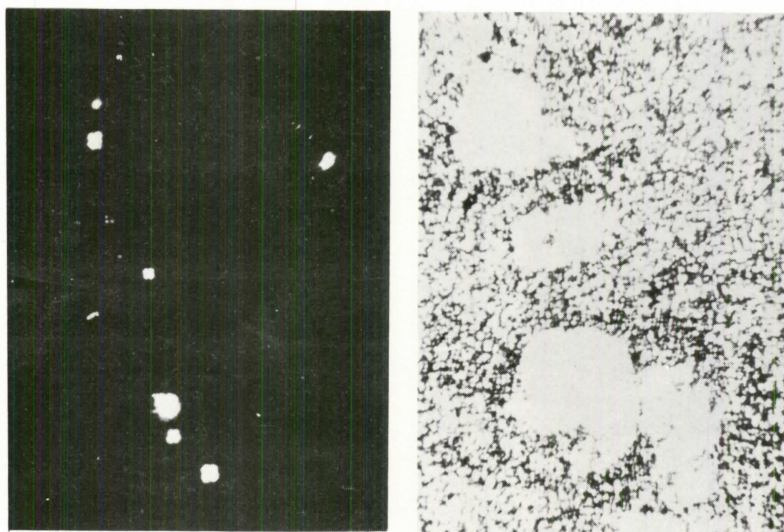


Fig. 9. Successive pictures showing the pressure effect on Vi + Neat phase at the MG-concentration of 80% at 72°C.

- (a) before pressing
- (b) after pressing

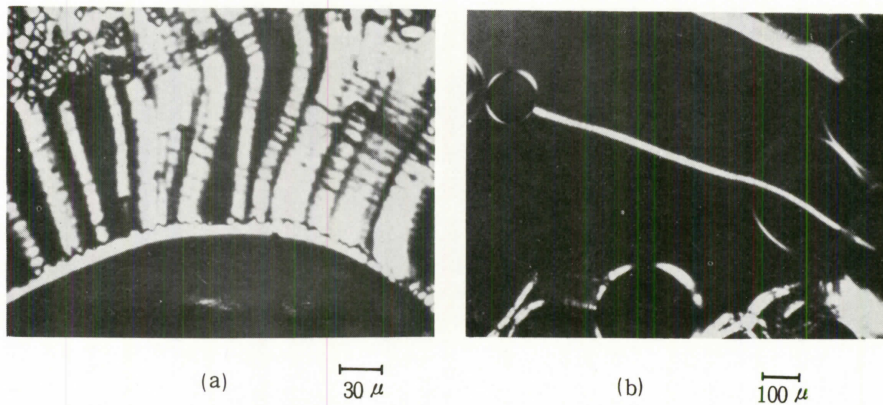


Fig. 10. Neat lines formed by the moving of the bubbles in Vi phase.

- (a) many Neat lines
- (b) single Neat line



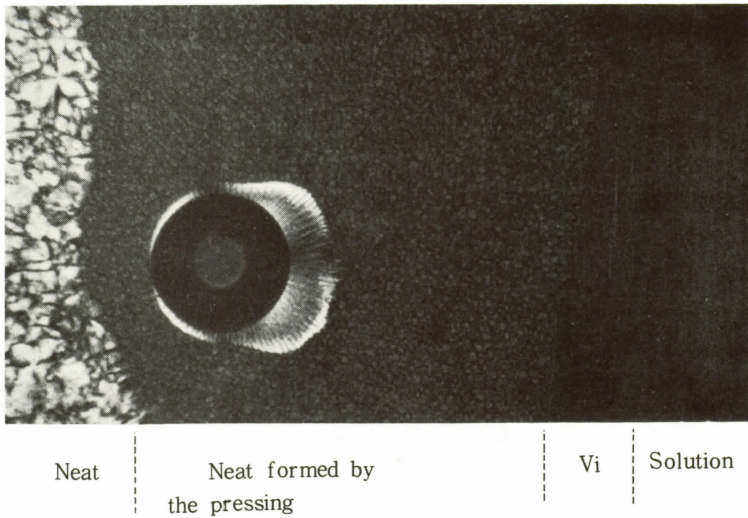


Fig. 11. Pressure effect on Vi phase, showing distinctively the Neat phase Neat phase formed by the pressing, Vi phase and the isotropic solution.

加え、変位（流動）を起こさせた時に、液晶相がどう変わるかを調べた。結果として、高濃度側の Vi 相は圧力印加に伴う変位によって容易にニート相に変換することがわかった。Fig. 9 は、MG 濃度 80% で現われた低温の (Vi + Neat) 相に圧力を加えたために Vi 相がニート相になった様子を示している。また Fig. 10 は濃度 70% で、融点直下で、あわの移動によって生ずるニート線である。ニート線とは、Vi 相中に非常に狭い領域で形成されるニート相に対して著者らが名付けたものである。Fig. 10 (a) は数本のニート線が並んだものであり、(b) は写真の右下にあった“あわ”が左上に移動した跡に生じたニート線である。また Fig. 11 は濃度 80% で (Vi + Neat) 相に圧力を加えて全体をニート相にした後、昇温して半分融解し再び冷却した時に生ずる Vi 相が、圧力によってニート相になる様子を示す。図では、ニート相、圧力印加で生じたニート相、Vi 相、溶液、あわの回りのニート相が示されている。低濃度側の Vi 相では、圧力によるニート相への変化は生じない。

#### 4 考 察

Wilton らは、Fig. 12 のようなモノステアリンと水の系の相図を作成した。彼らの結果によればこの相図ならびに、液晶相転移の特徴は、確認された相はニート相、逆ミドル相、粘性等方相の 3 相であること、濃度が 35 ~ 60% で最大 2 ~ 3°C の狭い温度範囲でニート相となり、Vi - Neat 相転移は不可逆、Vi - RM 相転移は可逆であることである。今回の著者らの相図は Wilton らの結果に比べて、ニート相の安定領域がより広く、溶液相から液晶相が現われる温度が 10°C ~ 20°C 高い点が異っている。また Vi 相と溶液相との境界も区別されている。相転移のいずれも可逆であることも Wilton らとは異っている。

また我々が観察した Vi 相は、圧力の効果やあわの回りのニート相の成長の振舞からみて、相図の 70% を境界として、高濃度側と低濃度側では、異った構造をしていると予測される。しかし以上の相図と Vi 相の構造については、カロリメーターや電子顕微鏡を用いたさらに詳しい測定が必要である。

「MG - H<sub>2</sub>O」系で確認された相が、3 つだけであり、ミドル相が現れないことは、Wilton らの結果と一致している。このことは、パルミチン酸カリウムやラウリン酸ナトリウムが 30% ~ 55% の濃度でミ

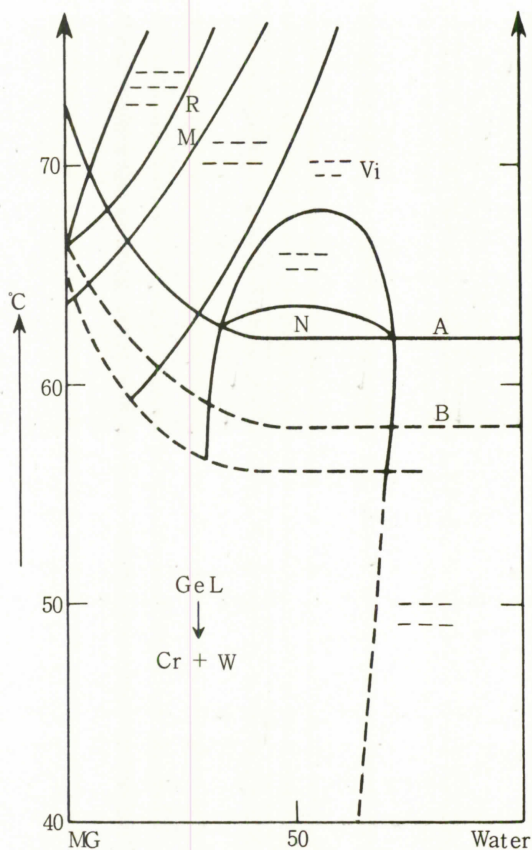


Fig. 12. Phase diagram of monostearin-water system by Wilton et al.<sup>10)</sup>

Line A: the melting points for crystals of the water-containing  $\beta$ -form

Line B: the solidification temperatures of the water-containing  $\alpha$ -form, the gel.

ドル相を形成していることに比べると、一つの特徴である。

Winsor は、濃度によるニート相やミドル相の安定性の変化を、両媒親性単分子層 ( $\bar{C}$ ) と、lipophilic environment ( $\bar{O}$ ) ならびに polar environment ( $\bar{W}$ ) との attractive molecular interaction  $A\bar{C}\bar{O}$ ,  $A\bar{C}\bar{W}$  の比  $R$  で説明している。<sup>5)</sup> すなわち、

$$R = \frac{\bar{C} \text{ が } \bar{O} \text{ に凸になろうとする力}}{\bar{C} \text{ が } \bar{W} \text{ に凸になろうとする力}} = \frac{A\bar{C}\bar{O}}{A\bar{C}\bar{W}}$$

とすると、ニート相ではすべての方向で  $R = 1$  が成り立つが、それ以外の相では  $R < 1$  か  $R > 1$  となっている。ミドル相の場合は、cylindrical micelle 軸 (y 軸) 方向は  $R_y = 1$  だが、それに垂直な方向 (x 軸) は  $R_x < 1$  となっていて、分子の濃度が増加するにつれて、 $A\bar{C}\bar{W}$  が減少して  $R_x = 1$  になるとしている。また、これによって炭素鎖が長くなるにつれてニート相の安定領域が低濃度側に移る事実も説明されている。このモデルは、ニート相とミドル相を現象論的に説明しているが、著者らは、むしろ分子の側面方

向の分子間力の強さと、分子と水との相互作用の強さの比較を行い、低濃度側でニート相が安定となる場合は、側面の分子間力が強く、2次元的に単分子層がパラフィン基を互いに接触し合っながら状態（ニート相）をつくると考える。したがって、そのような分子は、分子間の packing がよく、純粋な状態での結晶性も向上することになる。モノグリセライドがラウリン酸ナトリウムなどに比べて結晶性が高いことや、MGと同様にミドル相がないレシチンが、斜方晶系の結晶をつくっていること<sup>14)</sup>は、著者らの考察にとって示唆的である。

次に、リオトロピック液晶成長のメカニズムを、サーモトロピック液晶と比較しながら考察する。

Friedel<sup>15)</sup> はスメクチック液晶では、等方性液体の暗視野に Fig. 13 のような短い棒状の模様 (batonnets) が交叉集合しながら成長することを見出している。 Fig. 7. で示した高濃度の RM 相の成長パターンは、こ

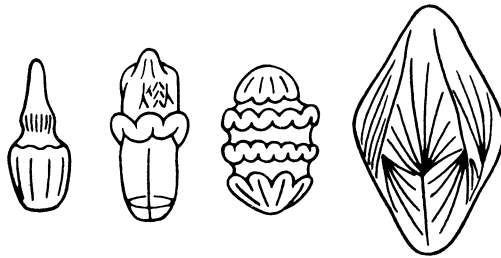


Fig. 13. Batonnets by Friedel, observed at the growing process of the smectic liquid crystal.

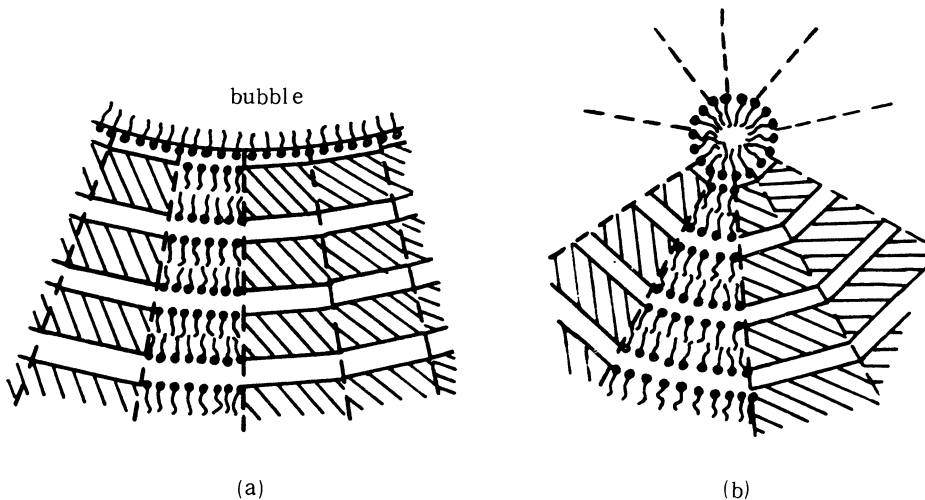


Fig. 14. Molecular model of the growth mechanism of Neat phase in Vi phase.  
 (a) Neat layer around the bubble  
 (b) Spherulitic Neat

の模様の1つと一致している。一方、ニート相の特徴的な成長パターンは球晶ニートとあわの回りのニート層である。これを Fig. 14 のモデルで説明すると、 $V_i$  相からニート相に転移する過程で、あわの回りに疎水基を空气中に突き出し親水基を  $V_i$  中に入れてできた、MG の単分子膜を発生核として成長したのがニート層である。また球晶ニートは、 $V_i$  相中のミセルの回りに放射状にニート相が成長して  $V_i$  相を喰いつぶしていくことによって生ずる。以上をまとめると、高濃度では、スメクチック液晶のパターンができ、低濃度では単分子膜とミセルが発生の核となっている。

## 要 約

モノグリセライドと  $H_2O$  の2成分系がつくるリオトロピック液晶を、偏光顕微鏡を使って観察した。その結果、ニート相、粘性等方相そして逆ミドル相の3相が安定相として確認され、相転移は粘性等方相と他の2相とのあいだで可逆であることがわかった。リオトロピック液晶成長の様子も観察された。

本論文の一部は、日本物理学会第30会年会（京都、1975）で著者らによって発表されたことを付記する。

## 参 考 文 献

- 1) DE GENNS P. G.: "The Physics of Liquid Crystals", Oxford (1974).
- 2) 立花太郎, 小林謙二, 艸林成和, 鈴木英雄, 本多健一, 鋤柄光則: 液晶, 共立出版 (1972)。
- 3) "Liquid Crystals and Plastic Crystals" (edited by G. W. GRAY and P. A. WINSOR), Vol. 2, Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1974, Chap. 2.
- 4) GILCHRIST C. A. et al.: *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 409 (1971).
- 5) WINSOR P. A.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **12**, 141 (1971).
- 6) 文献3)
- 7) LUZZATI V.: *Nature*, **218**, (1968).
- 8) 岩柳茂夫・杉浦嘉彦: 応用物理, **40**, 539 (1971).
- 9) FERGASON J. L. and BROWN, G. H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 120 (1968).
- 10) WILTON I. and FRIBERG S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 771 (1971).
- 11) BALMERA et al.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **11**, 173 (1970).
- 12) LUZZATI V. and HUSSON F.: *J. Cellular Biol.*, **12**, 207 (1962).
- 13) MACBAIN J. W. and LEE, W. W.: *Oil and Soap*, **20**, 717 (1943).
- 14) 岩柳茂夫ら: 第30回日本物理学会年会講演予稿集 p.25 (1975).

## Summary

The lyotropic liquid crystalline phases of the monopalmitin- $H_2O$  system have been investigated by means of a polarizing microscope.

As a result, the three stable phases of the monoglyceried- $H_2O$  system were observed, as being respectively the neat phase, the reversed middle phase and the viscous isotropic phase. It is concluded that the phase transitions both from the viscous isotropic phase to the neat phase and from the viscous isotropic phase to the reversed middle phase are reversible processes. This is contrary to Wilton *et al.*'s result for the phase diagram of the monostearin- $H_2O$  system.

The patterns of the lyotropic liquid crystal growth were observed in relation to those of the smectic liquid crystal. Their growth mechanism is discussed too.