

脂質のリオトロピック液晶の光学的研究

II カプリン酸カリウム-水系

佐藤清隆・田村義明・岡田正和
広島大学水産学部食品工業化学科
1976年4月25日 受理

Optical Studies of Lyotropic Liquid Crystalline
Phases in Lipids
II. Potassium Caprate - Water System

Kiyotaka SATO, Katsuhiko TAMURA and Masakazu OKADA

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

(Figs. 1 ~ 7)

序 論

よく知られているように、脂肪酸金属塩と水の混合物はリオトロピック液晶を形成する¹⁾。前回報告したように、リオトロピック液晶に現われる相は、溶媒と有極性長鎖状分子の異なった凝集の仕方によって、ニート相、ミドル相、Vi相(粘性等方相)、RM相(逆ミドル相)、長方相など多様な形態をとる。(Fig.1)脂肪酸金属塩は、これらの相の中でニート相・ミドル相・Vi相を安定相としていることが、多くの物質によって明らかにされている。

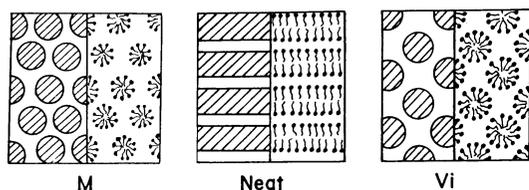


Fig. 1. Molecular models of lyotropic liquid crystalline phases.

N: neat phase (lamellar structure)
Vi: viscous isotropic phase (f.c.c. or b.c.c.)
M: middle phase (hexagonal phase)

我々はこのリोटロピック液晶の相転移に関連して、液晶の成長のメカニズムを検討している。前回の「モノグリセライド-水」系の研究において、ニート相の Vi 相からの成長のプロセスで、脂質の単分子膜と球状ミセルが発生の核となり、そこを中心として、ニート層 (neat layer) と球晶ニート (spherulitical neat) が成長することが明らかになった²⁾。我々は、この結果ならびに成長モデルを、脂肪酸金属塩の液晶で確認し、さらに「モノグリセライド-水」系で現われなかったミドル相の成長の機構を検討するために、今回の実験を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

カプリン酸カリウム (K-caprate : 以下 KC) を用いた。カプリン酸カリウムは飽和脂肪酸であるカプリン酸のカリウム塩であり、分子式は $C_9H_{19}COOK$ である。

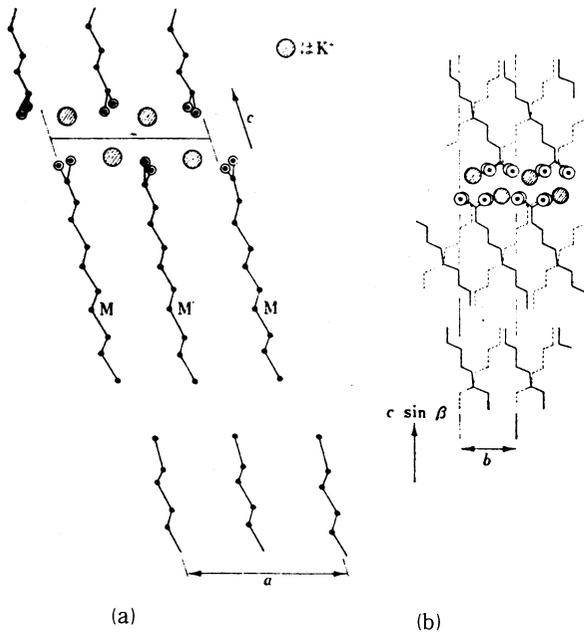


Fig. 2. Crystal structure of the A-form potassium caprate, showing (a) the (010) projection and (b) the (100) projection.

経過させたものを観察に用いた。

試料の少量をガラス片にはさみ、厚さを一様にして Hot stage 内に挿入し、温度を注意深く上昇下降させながら、偏光顕微鏡の直交ニコル下で観察し、熱電対を用いて記録計で転移温度を測定した。100℃以上では、水分が速かに蒸発してしまうためガラス板にはさむ方法は不可能となるので、毛细管内に試料を入れ、両端を封じて水分の蒸発がないようにして高温の安定相を調べた。

液晶成長の観察は、前回とは異なり、濃度を変化させる方法を用いた。その理由は、後に示す相図から明らかのように、「KC-Water」系で、液晶が100℃以上でも安定であることから、高温の溶液相あるいは Vi 相から温度降下によって液晶を成長させることができないからである。そのため、液晶の成長プロセスを観察するために、温度を一定のままにして試料セルの両端から水を蒸発乾燥させることによって試料の内部に濃度勾

Fig. 2 に KC の A 形 ($a = 8.119$, $b = 5.650$, $c = 28.907\text{\AA}$, $\beta = 108^\circ 2'$, $P2_1/a$) の結晶構造を示す³⁾。カルボキシル基が K^+ イオンとともに親水性のイオン層をつくり、末端のメチル基は隣接分子層のメチル基とたがいに向き合うように配置して、疎水性の層をつくっている。この物質が溶媒の水と混合すると、親水性のイオン層のあいだの結合が、イオンと水との結合力の増大によって切断され、Fig. 1 に示すような、脂質分子と水分子とが交互に規則正しく配列したリोटロピック液晶を形成することになる。

2. 測定方法

相図の作成において、KC と水を試験管内でよく混合して、試料濃度が KC 30 重量% (以下%) 35, 40, 42.5, 45, 50, 60, 65, 67.5, 70, 72.5, 75, 80, 90, 100% の試料を作成した。充分均等に混合されるべく、攪拌を繰返しながら数日

配と濃度変化をつくり出して、ある位置での濃度が相図で見出された臨界濃度以上になった時に液晶が出現するような乾燥法を用いた。この方法と前回の温度勾配法とのちがいは、液晶相が出現するに際して、前者が水分がなくなってミセル同士の結合を促すのに対して、後者はミセル自身の熱運動と脂肪酸分子の熱運動が抑えられることによって凝集が促されることにある。ニート相の成長については両者の結果の比較に興味を持たれる。

結果ならびに考察

1. 相 図

Fig. 3 に「KC-Water」系の相図を示す。ラウリン酸ナトリウムの実験では、⁴⁾ 高濃度側のゲル相は、さらに細かいゲル相となっている（たとえば *super waxy*, *sub waxy* など）が本実験では詳細な説明は省略した。

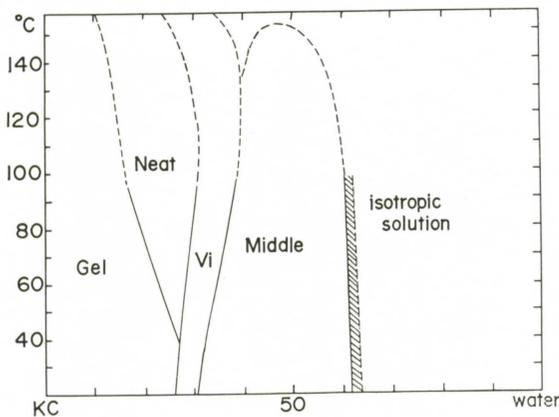


Fig.3. Phase diagram of the KC-Water system by optical study.

solid line: the phase boundary between each phase observed by optical study
dashed line: the inferred phase boundary at a temperature higher than 100°C
shaded region: the quasi-stable middle phase

純粋な KC は高温で融解しても液晶とならない。以下相図を 80°C の状態で説明する。水を加えていくと、KC 90 ~ 68% の範囲でニート相が安定となるが、高濃度側になるにつれてゲルからニート相の出現する温度が高温側にずれていく。KC 72 ~ 62% の範囲で安定な相は Vi 相である。この Vi 相は室温近くでは、低濃度側ではミドル相が少し混合し、高濃度側ではゲル相が少し混合しているが、温度を 40°C まで上昇させれば全体が Vi 相となり安定である。KC 62 ~ 38% の範囲で安定な相はミドル相である。38% から 2% ほど水分の多い領域では、ミセル溶液の中にミドル相の液晶片が散在している領域がある。これは、系が液晶出現の臨界濃度に達する以前に、部分的にミセルが凝結して、いわばミドル相の準安定領域となっているためと思われる。

以上の相図に見られた液晶のパターンを Fig. 4 にて示す。なお Fig. 4 (d) には、38% のミドル相で観察された fan structure を示すが、これはミドル相に典型的な texture の一つであって、⁵⁾ 臨界濃度よりわずかに低濃度側のミドル相の準安定領域から乾燥法で成長させたミドル相である。

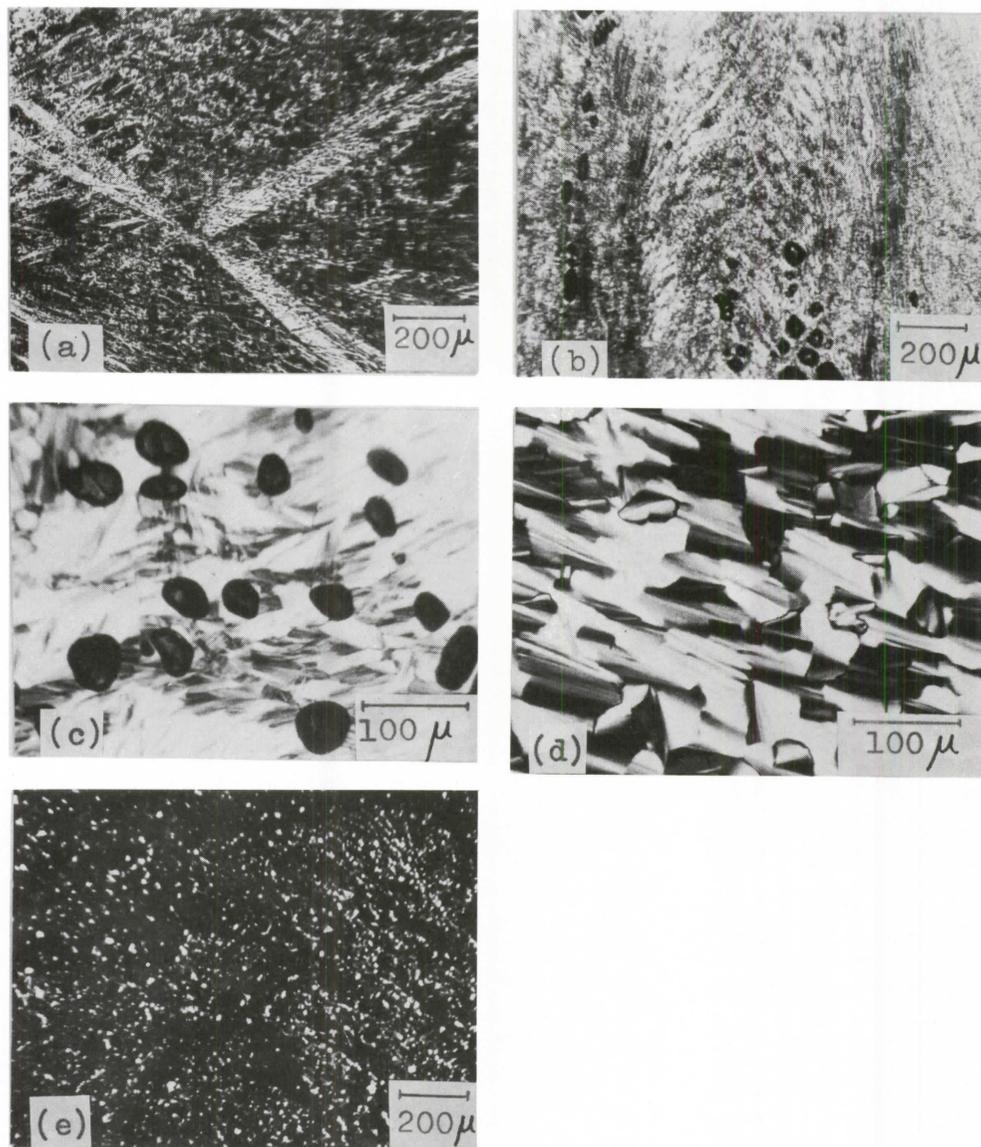


Fig. 4. Typical pictures observed in the KC-Water system.

- (a) gel phase (KC crystal and water)
 - (b) neat phase
 - (c) middle phase
 - (d) fan structure observed in the middle phase grown from the quasi-stable middle phase by the drying method
 - (e) quasi-stable middle phase
- Vi phase could not be shown. Many small bubbles could not be removed in the cases of (a), (b) and (c).

2 液晶の成長過程

(a) 水溶液からのミドル相の成長機構

水溶液から、乾燥法によってミドル相が成長する様子を観察した。相図で示せば、50°Cに保ってKC 30%水溶液を入れた試料セルの端から、ミドル相とVi相が成長する状態を観察した。その様子をFig.5に示す。ミ

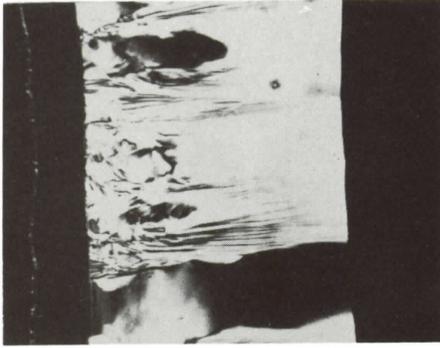


Fig. 5. Growth pattern of the middle phase grown from the isotropic solution at the concentration of KC 30 weight %. Vi phase is also shown.

ドル相の成長面はガラス端に平行な面となっていて、温度が高いほど成長速度は大きくなっている。また成長界面は明瞭であり、それは水溶液内の濃度勾配に垂直な面上にある。ミドル相の内部の規則性は一様でなく、偏光顕微鏡のクロスニコル下で消光する領域の広さは、比較的規則性の高い fan structure で $50 \times 50 \mu^2$ の程度であるが、この領域は脂質ミセルのヘキサゴナルな配向が揃っている領域である。ところで、ミドル相成長界面を微細に観察すると必ずしも flat ではなく、領域毎に成長速度が異なっていることを示す 荒さ が識別できる。これをFig.6に示すが、このことはミドル相の成長について着目した位置の濃度が臨界濃度に達することで律速されるが、最終的な成長速度はミセルの配向方向に依存することを示している。同様の現象は、成長速度が大きくなる高温における乾燥実験でより明瞭に確認され、Fig. 6(c)で示す。

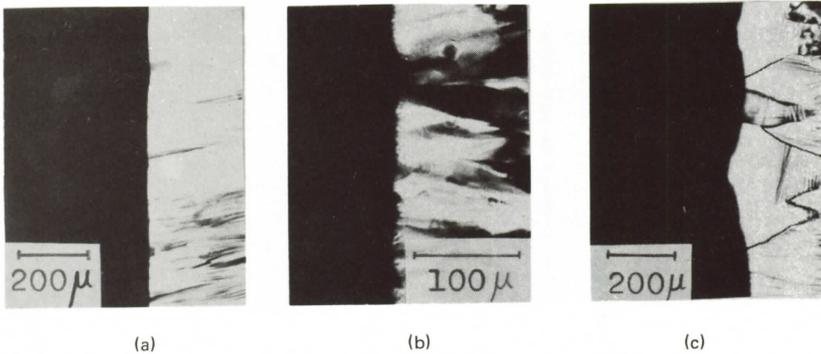


Fig. 6. Typical pictures of the interface between the isotropic solution and the middle phase, showing (a) and (b) at 40 C and (c) at 90 C respectively.

(b) Vi相からのニート相の成長機構

「KC-Water」系は、相図にあるようにミドル相とニート相の中間にVi相をついている。そして、このVi相はクロスニコル下で透過光を持たないため、Vi相からニート相の成長は水溶液からのミドル相の成長と同様に乾燥法で容易に観察することができる。90°C、67.5%のVi相からニート相を成長させたときの結果をFig.7に示す。我々が前回「モノグリセライドー水」系で観察したように、Vi相からニート相が成長する時、Vi相との間に明瞭な界面をつくらず、Vi相中に球晶ニートが成長し、それが次第にassembleしてニート相が形成されていくことが「KC-Water」系の乾燥法による観察でも確認された。さらに、Vi相中に球晶ニートができる以前に、bubbleの回りにニート層が成長することも確認された。

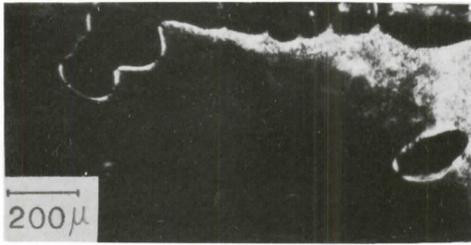


Fig. 7. Growth patterns of the neat phase, showing a neat layer around the bubbles and a spherulitic neat in the Vi phase.

ト相成長の核が、ミセルと bubble の回りの単分子膜であり、そこからそれぞれ球晶ニートとニート層が成長するというモデルが、この乾燥法による「KC-Water」系での成長でも確認されたことを意味している。

要 約

光学顕微鏡によって、カプリン酸カリウムと水の系の示す、リオトロピック液晶の性質を調べた。

観測された相として、ミドル相、ニート相、粘性等方相の3相があった。カプリン酸カリウムと水の系の相図は、一般の石けんと水の系とよく似た形をしていることがわかった。

リオトロピック液晶の成長の機構を、乾燥法によって観察した。その結果、ニート相の成長パターンは、我々が前回モノグリセライドと水の系の研究で報告したような、球晶ニートと「あわ」の回りのニート層が、その成長の初期段階の特徴的パターンであることが確かめられた。ミドル相成長の様相は、ニート相とは異なり、むしろ固体結晶の成長パターンに類似している。

引 用 文 献

- 1) たとえば、岡田正和：分子性結晶，幸書房（1975）
- 2) SATO, K., TAMURA, Y., and OKADA, M.: *J. Fac. Fish. Anim. Husb. Hiroshima Univ.* **14** 69-80 (1975)
- 3) 舟橋，原，山川編：脂質1，共立出版，p.411 (1970)
- 4) "Liquid Crystals and Plastic Crystals" (edited by G. W. GRAY and P. A. WINSOR), vol. 1, Ellis Horwood, Ltd. Chichester, 1974, chap. 5.
- 5) *ibid.*, vol. 2, chap. 1.

SUMMARY

The lyotropic liquid crystalline phases of the potassium caprate-water system have been investigated by means of a polarizing microscope.

Three typical phases of lyotropic liquid crystal were observed in the binary mixture of potassium caprate and water, as being respectively a neat phase, a viscous isotropic phase and a middle phase. The phase diagram of the potassium caprate-water system shows the same form as the other soap-water systems qualitatively, for example the potassium palmitate-water system.

The liquid crystal growth experiments for both the neat phase and the middle phase were performed by the drying method. As for the neat phase, it was confirmed that the spherulitic neat and the neat layer around the bubble are the characteristic

patterns of the earlier stage of the growth. This was reported by us in the study of the monoglyceride-water system. The growth patterns of the middle phase grown from the isotropic solution differ from those of the neat phase but resemble those of the "solid" crystal.

(Received April 25, 1976)