



一般社団法人

日本液晶学会

The Japanese Liquid Crystal Society

本論文は日本液晶学会の学会誌「液晶」に掲載された日本液晶学会賞 論文賞B部門受賞記事です。

液晶学会にご入会いただけましたら、この他にも最新技術の紹介、講座記事など

研究に役立つ論文などがオンラインでいつでもご覧いただけます。

液晶学会への入会のお手続きは <https://jlcs.jp/access/enrollment> からお申込みください。

日本液晶学会設立20周年記念出版のお知らせ

液晶科学実験講座 -基礎と計測-

「液晶科学実験講座 -基礎と計測-」（日本液晶学会編：国際文献社）は日本液晶学会設立20周年を記念して2017年9月に発行予定です。学会誌「液晶」の講座記事、解説記事から選りすぐった記事を掲載し、A4版206頁の書籍の中には、液晶研究を行う上で基礎となる知識、具体的な方法はもちろん、機能性材料の評価方法が、きっちりとコンパクトにまとめられており、これから液晶研究を始める方にはもちろん、液晶の研究を続けている方にも、既刊の「液晶科学実験入門」と同様に有益な内容になっています。

また、購入者特典として、学会誌未収録の特別章5編についてWeb上で閲覧可能となっています。

[リーフレット\(PDF\)](#)



液晶の広範な未来を拓く

日本液晶学会

The Japanese Liquid Crystal Society (JLCS)

会員募集

主要活動

- 会誌「液晶」の発行（季刊）
- 年会「日本液晶学会討論会」の開催
- 研究フォーラムによるテーマ講演会の開催
 - 液晶物理・物性研究フォーラム
 - 液晶化学・材料研究フォーラム
 - 液晶ディスプレイ研究フォーラム
 - 液晶フォトンクス・光デバイス研究フォーラム
 - ソフトマター研究フォーラム
 - 分子配向エレクトロニクス研究フォーラム
- 特別講演会／講習会等の開催
- 国際液晶コミュニティとの交流
- インターネットによる情報提供

入会方法

- 電子メールによるお申し込み
jlcs-post@bunken.co.jp
- 学会ホームページからのお申し込み
<https://jlcs.jp/>
- 会費（年）

正会員	9,000円
学生会員	3,000円
賛助会員	80,000円/口

問い合わせ先

一般社団法人 日本液晶学会 事務局
〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5
アカデミーセンター

最近の液晶相または結晶相を活用した エマルションの動向について

宇山 允人

エマルションは混ざり合わない液体同士を分散させたものであり、食品、医薬品、化粧品など様々な分野で幅広く工業利用されている。エマルションは熱力学的に不安定で非平衡な系であるため、いつかは完全に相分離を引き起こす。エマルションの長期安定性を担保するために一般的にリオトロピック液晶やサーモトロピック液晶、(水和)結晶などを連続相として活用している。本解説では液晶相または(水和)結晶相を用いたエマルションの実用例について紹介する。

キーワード：リオトロピック、サーモトロピック、液晶、 α 型結晶、エマルション

1. はじめに

エマルションはoil-in-water (O/W)型とwater-in-oil (W/O)型に大別され、化粧品を始め、食品、医薬品、農業、燃料など多くの工業分野で広く利用されている。エマルションは熱力学的に非平衡な系であるため、いつかは完全に相分離を引き起こす。相分離に至るまでに乳化粒子には凝集や合一、クリーミングなどが起こる。乳化粒子の浮上(あるいは沈降)に伴うエマルションの不安定化は、Stokesの式によって説明されることが多い。Stokesの式は、

$$v = \frac{g(\rho - \rho_0)}{18\eta} d^2 \quad (1)$$

v :沈降速度, g :重力加速度, ρ :分散相の密度, ρ_0 :連続相の密度, d :粒子の直径, η :連続相の粘度, で表される。(1)式から長期安定なエマルションを得るためには、乳化粒子径を小さくし、連続相の粘度を高くする必要があることがわかる。乳化粒子径を小さくする方法としてはホモジナイザーなど機械力の利用または界面活性剤による界面張力の低下などが存在する。一方、連続相の粘度を上げる方法としては増粘剤の添加¹⁻³⁾や液晶相⁴⁻⁶⁾あるいは(水和)結晶相^{7,8)}を利用する方法がある。本解説では、連続相に液晶相または(水和)結晶相を用いた例について述べる。前者にはoil-in-liquid crystal (O/LC型)とwater-in-liquid crystal (W/LC型)の2種類があり、後者にはoil-in-hydrated crystal (O/HC型)とwater-in-crystal (W/C型)の2種類がある。

2. 連続相にリオトロピック液晶相を用いたエマルション

連続相にリオトロピック液晶相を用いたエマルションすなわち、O/LC型エマルションとW/LC型エマルション

に関する総説がAlamとAramakiによってまとめられている⁹⁻¹¹⁾。液晶相をエマルションの分散相として用いる研究は1969年のFribergらの報告に端を発する¹²⁾。

まずO/LC型について述べる。2000年にRodriguezらが初めてnormal micellar cubic液晶相(I_1 相)を用いたO/ I_1 型エマルションを報告した⁵⁾。その中で彼らは界面活性剤にpolyoxyethynene(25)dodecyl etherを用い、油分にはdecaneなどの炭化水素を用いている。彼らの報告によると、 I_1 相を連続相とすることで最大90wt%の油分を分散でき、分散相と連続相の屈折率を調節することで透明な外観が得られるとしている。Fig. 1にO/ I_1 エマルションの写真と顕微鏡イメージ、概略図を示す。連続相に I_1 相という非常に粘度の高い液晶相を利用することで乳化粒子の合一やクリーミングを防ぐことができ、その結果として安定性の向上が期待できる。さらに2008年にはAlamとAramakiが界面活性剤にpolyoxyethylene(8)lauryl ether ($C_{12}EO_8$)を用い、油分にliquid paraffinを用い、water/ $C_{12}EO_8$ /liquid paraffinの三成分系相平衡図を作成し(Fig. 2(a)), normal hexagonal液晶相(H_1 相)を用いた乳化の研究を精力的に行った^{10,11)}。彼らの報告によると、過剰の油分と H_1 相が共存する領域があり、O/ H_1 エマルションの調製と安定性は用いる油分の性質に依存し、分子量の大きな油分を用いると良好なエマルションが得られるとしている。得られたエマルションの顕微鏡写真がFig. 2(b)である。

続いてW/LC型について述べる。Normalタイプのリオトロピック液晶相と同様にReverseタイプも食品や薬剤送達(ドラッグデリバリー)、合成の反応場などの観点から大いに興味を集めている¹³⁻¹⁵⁾。ここで言うNormalタイプとは疎水基を内側に向け、親水基を外側に向けた連続相が水の場合のものであり、Reverseタイプとはその逆で親水基を内側に向け、疎水基を外側に向けた連続相が油の場合のも

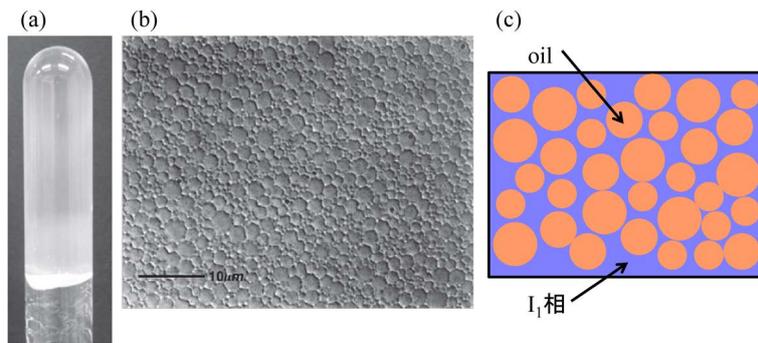


Fig. 1 (a) Photograph and (b) microscopic image, reprinted with permission from ref. 5 and 9. (c) Schematic illustration of O/I₁ emulsions.

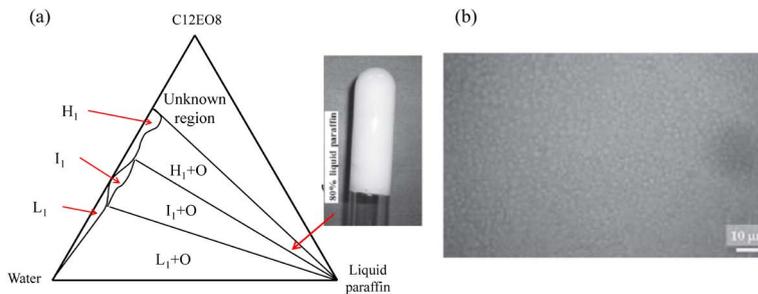


Fig. 2 (a) Ternary phase diagram of water/C12EO8/liquid paraffin system at 25°C and photograph of O/H₁ emulsions containing 80 wt% liquid paraffin, (b) microscopic image of O/H₁ emulsions, reprinted with permission from ref. 9, 10, and 11. The phases shown are normal micellar (L₁), normal micellar cubic (I₁), and normal hexagonal (H₁) phases.

のである。Reverseタイプのリोटロピック液晶相をエマルジョンの連続相として用いた例もいくつか報告されている。2002年 Watanabeらによって reverse micellar cubic 液晶相 (I₂相) を用いた W/O エマルジョンの安定化に関する研究が報告されている¹⁶⁾。彼らは界面活性剤にコマーシャルグレードの疎水的な polyoxyethylene polydimethylsiloxane 共重合体 (PEOS, HLB=5) を用い、油分に *m*-xylene, *d*-limonene, decane, hexadecane, octamethylcyclotetrasiloxane を用いた。Water/PEOS の 2 成分系では reverse hexagonal 液晶相 (H₂相) を形成するが、上記の油分を加え、water/PEOS/oil の 3 成分系とすると H₂相から I₂相へ相転移が起こる。その理由は油分が polydimethylsiloxane 部に可溶化されることで、見かけ上、疎水基の体積が増え、PEOS の自発曲率がさらに負に傾く (油水界面の曲率が水を内側に向けて大きくなる) からである。H₂相、I₂相ともに過剰の水と平衡状態で共存することができ (水+H₂相または水+I₂相)、water/PEOS/*d*-limonene = 89/8.25/2.75 (wt%) の組成において安定的に W/I₂ エマルジョンが得られると報告している。この場合でも同様に I₂相が高い粘度を有するため長期安定性に効果が期待できる。また 2011 年には Mayらにより Pluronic を用いた W/I₂ と W/H₂ エマルジョンの系について報告されている¹⁷⁾。Pluronic は polyoxyethylene と polyoxypropylene からなるブロック型共重合体ポリマーであり、彼らは P-121 (polyoxyethylene(5)-polyoxypropylene(68)-polyoxyethylene(5)) という親油的な界面活性剤を用い、water/P-121/hexane の三成分系相平衡図を作成した (Fig. 3)。調製方法は低粘度な L₂相からスタートし、そこに水を加えていくことで目的の W/H₂

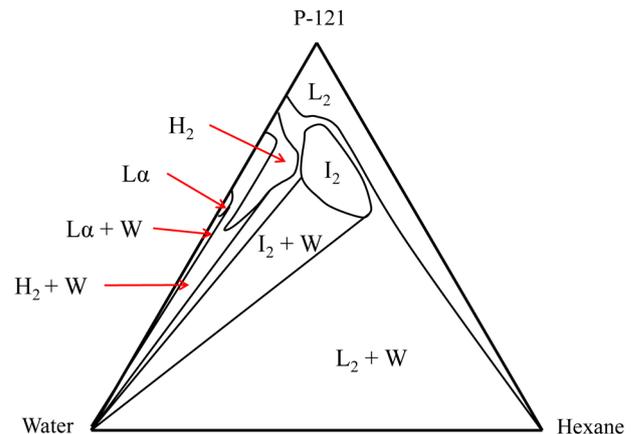


Fig. 3 Ternary phase diagram of water/P-121/hexane system at 25°C, edited with permission from ref. 9, 17. The phases shown are reverse micellar (L₂), reverse micellar cubic (I₂), reverse hexagonal (H₂), and lamellar (L_α) phases.

エマルジョンもしくは W/I₂ エマルジョンを得ている。含有できる最大の水の量はそれぞれ 88 wt%, 93 wt% である。得られたサンプルについて SAXS (Small Angle X-ray Scattering) やレオロジー測定を行い、物性評価ならびに温度安定性について議論をしている。H₂相も十分に高い粘度を有するが、I₂相ほどではないため W/I₂ エマルジョンの方がより安定であると結論づけた。

以上、O/LC 型エマルジョンと W/LC 型エマルジョンは基本的な概念は確立され、基礎的な研究は現在も進行中であり、今後ますます実用化への展開が期待される分野である。しかし、化粧品製剤など工業製品への応用に際しては系がより複雑になることによる不安定化、幅広い温度安定

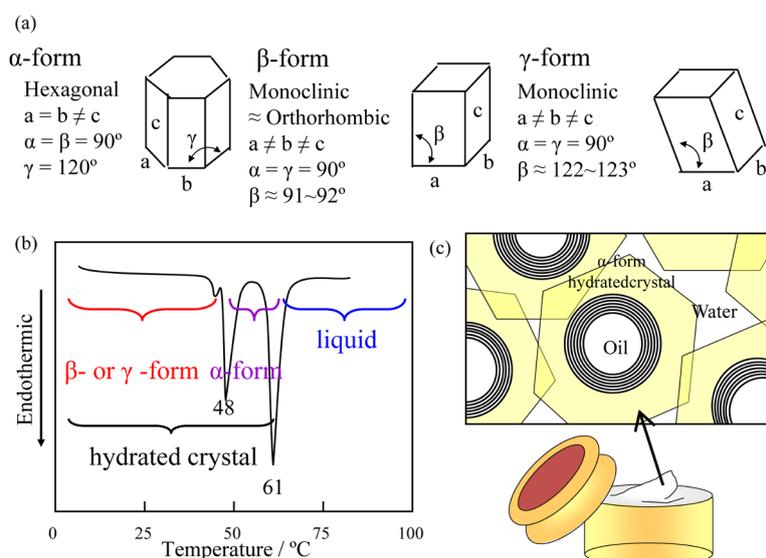


Fig. 4 (a) Crystal forms of higher alcohols. (b) DSC (Differential Scanning Calorimetry) thermogram of hydrated octadecyl alcohol. (c) Schematic illustration of O/HC (α -form hydrated crystal) emulsions in a cosmetic cream.

性、年単位での長期安定性など課題が多く残されているのも事実である。

3. 連続相に (水和) 結晶相を用いたエマルション

連続相に (水和) 結晶相を用いたエマルションすなわち、O/HC型エマルションとW/C型エマルションは化粧品、医薬品、食品などの製品で幅広く使われている技術である。用いる原料によって安定化メカニズムや結晶多形は大きく異なるため、本解説ですべてをカバーすることはできない。本解説ではO/HC型エマルションの一例として化粧品や医薬品で用いられている α 型水和結晶相によるエマルションの安定化について述べ、W/C型エマルションの一例として食品で用いられている油脂の結晶によるエマルションの安定化について述べる。

まずO/HC型エマルションについて述べる。化粧品や医薬品の製品の多くに高級アルコール (脂肪族アルコール) が配合されている。その理由は使用感触の観点または安定性の観点など様々である。1964年にTasumiらによって高級アルコールの水和結晶構造が提示された¹⁸⁾。それによると高級アルコールは室温付近以下の温度では β 型もしくは γ 型の構造を取る一方で、温度を上げていくと α 型に移り、さらに温度を上げると融点を超え、液状になる (Fig. 4(a) and (b))¹⁹⁾。 α 型水和結晶相とは、長軸方向はラメラ液晶のように二分子膜が層状に積み重なり、短軸の副格子は六方晶に充填した構造をした結晶相のことである。 α 型水和結晶相とラメラ液晶はX線散乱で容易に区別することができる。前者の場合、 15 nm^{-1} 付近に六方晶の副格子構造に由来するピークが確認できるのに対し、ラメラ液晶の場合、疎水基が融解しているため、そのようなピークは確認できない。その後、Fukushimaらにより高級アルコールに直鎖型の親水性の界面活性剤を添加すると、共融

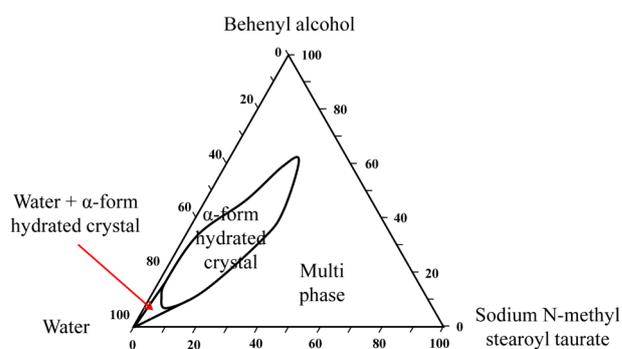


Fig. 5 Ternary phase diagram of water/sodium *N*-methyl stearyl taurate/behenyl alcohol system at 25 $^\circ\text{C}$.

混合物が形成され、 $\beta, \gamma \rightarrow \alpha$ 転移点が低温にシフトし、 α 型を形成する温度領域が飛躍的に広がるという研究がなされた¹⁹⁻²¹⁾。現在では様々な親水性界面活性剤と高級アルコールの共融混合物からなる α 型水和結晶相で安定化されたO/HC型エマルションが数多く報告されており、工業的にも利用されている。製品中におけるO/HC型エマルションを模式的に示した図がFig. 4(c)となっている。2012年にWatanabeらがイオン性界面活性剤にsodium *N*-methyl stearyl taurateを、高級アルコールにbehenyl alcohol ($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OH}$)を用い、water/sodium *N*-methyl stearyl taurate/behenyl alcoholの三成分系相平衡図を報告した (Fig. 5)²²⁾。相図からも明らかのように水は α 型水和結晶相の二分子膜の層間に取り込まれ、最大85wt%の水を取り込めることがわかる。またその際、面間隔はSAXS測定から水の添加とともに10nmから30nmまで広がり、85wt%を超えると面間はそれ以上広がらなくなり、面間に取り込まれなくなった水は過剰水として2相共存状態となる。Watanabeらは面間の水と面間に取り込まれなかった水の自己拡散係数をNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 測定で求めており、それぞれ 10^{-12} 、 $10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであると報告している。さ

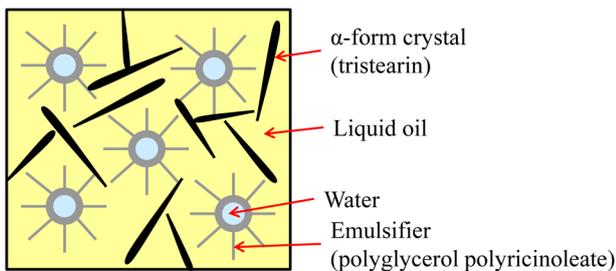


Fig. 6 Schematic illustration of W/C (α -form crystal) emulsions.

らに筆者は2013年に water/sodium *N*-methyl stearyl taurate/behenyl alcohol の系にカチオン性界面活性剤の1種である distearyl dimethyl ammonium chloride を添加することによる、イオンコンプレックスの形成と粘度安定性に及ぼす影響について SAXS や SEM (Scanning Electron Microscopy) を用いて報告した²³⁾。 α 型水和結晶相を連続相に用いた O/HC 型エマルションの研究は現在も盛んに行われており、様々な界面活性剤と高級アルコールの組み合わせが新たに報告されている。

最後に W/C 型エマルションについて取り上げる。 W/C 型エマルションの身近にある代表例としてバターやマーガリンが挙げられる。油脂の結晶とエマルションの安定性に関する総説が2000年に Rousseau によってまとめられている²⁴⁾。 1998年には Garti らがトリアシルグリセロールの α 型結晶と乳化剤を組み合わせることによって W/O 型エマルションが安定化されることを報告している²⁵⁾。 トリアシルグリセロールとは油脂の一種で1分子のグリセリンに3分子の脂肪酸がエステル結合物質の総称であり、脂肪酸の種類によって大きく性質が異なる。また先述の O/HC 型で述べた α 型水和結晶の場合は親水性界面活性剤と高級アルコールの組み合わせから構成される結晶相であったが、 W/C 型で用いられる α 型結晶は疎水性の高いトリアシルグリセロールから構成される結晶相である点が異なる。 しかしながら、どちらも結晶学的な構造は同じである。 Garti らは報告の中で、界面活性剤として polyglycerol polyricinoleate が glycerol monooleate や lecithin よりも優れていたが、界面活性剤だけでは W/O エマルションの粘度が低く、乳化粒子である水滴の凝集や合一が防げず、十分な安定性が担保できないと述べている。 その一方、トリアシルグリセロールの一種である tristearin の α 型結晶は急速冷却プロセスにより得ることができ、そのサイズはサブミクロンスケールで制御可能で均一に単分散であると述べられている。 α 型結晶相で連続相のオイルを固化することにより、系の粘度は上昇するが、それだけでは乳化粒子である水滴の合一や相分離は防げない。 そこで Garti 等は乳化剤として polyglycerol polyricinoleate を、連続相の油分を固化させる成分として tristearin を併用し、 tristearin の濃度を 1.0~2.0 wt%， polyglycerol polyricinoleate : tristearin = 2.0 (w/w) とすることで8週間以上の安定性を確保できたと述べている。 この W/C 型エマルション

の模式図を Fig. 6 に示す。

4. ま と め

本解説では、エマルションの長期安定性を改善するために液晶相もしくは結晶相を用い連続相の粘度を高める技術について述べてきた。 エマルションは食品、医薬品、化粧品、塗料、農薬など数多くの身近な製品に含まれている。 そのため、エマルションの安定性をどのような手段で改善するかは現在でも盛んに研究されている分野である。 本解説では触れなかったが、油水界面膜を強固にすることによるエマルションの安定化技術など、ここで挙げた以外にも数多くの技術が存在する。 液晶の専門家である読者が本解説に少しでも興味を抱き、それぞれのご専門内容をエマルション分野に応用していただけると幸いである。

参 考 文 献

- 1) P. Perrin and F. Lafuma, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 317 (1998).
- 2) M. E. Malone and I. A. M. Appelqvist, *J. Control. Release*, **90**, 227 (2003).
- 3) E. Dickinson, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **288**, 3 (2006).
- 4) S. E. Friberg, C. Solans and L. Gan-zuo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **109**, 159 (1984).
- 5) C. Rodríguez, K. Shigeta and H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **223**, 197 (2000).
- 6) M. Yada, J. Yamamoto and H. Yokoyama, *Langmuir*, **18**, 7436 (2002).
- 7) S. Ghosh and D. Rousseau, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 4944 (2012).
- 8) D. Rousseau, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **18**, 283 (2013).
- 9) M. M. Alam and K. Aramaki, *J. Oleo Sci.*, **63**, 97 (2014).
- 10) M. M. Alam and K. Aramaki, *Langmuir*, **24**, 12253 (2008).
- 11) S. C. Sharma and G. G. Warr, *Langmuir*, **28**, 11707 (2012).
- 12) S. Friberg, L. Mandell and M. Larsson, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 155 (1969).
- 13) N. Alcaraz, Q. Liu, E. Hanssen, A. Johnston and B. J. Boyd, *Bioconjug. Chem.*, **29**, 149 (2018).
- 14) W. Leesajakul, M. Nakano, A. Taniguchi and T. Handa, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **34**, 253 (2004).
- 15) M. Hasegawa, *Langmuir*, **17**, 1426 (2001).
- 16) K. Watanabe, N. Kanei and H. Kunieda, *J. Oleo Sci.*, **51**, 771 (2002).
- 17) A. May, K. Aramaki and J. M. Gutierrez, *Langmuir*, **27**, 2286 (2011).
- 18) M. Tasumi, T. Shimanouchi, A. Watanabe and R. Goto, *Spectrochim. Acta.*, **20**, 629 (1964).
- 19) M. Yamaguchi, M. Takahashi, F. Harusawa and S. Fukushima, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **12**, 16 (1978).
- 20) S. Fukushima, M. Takahashi and M. Yamaguchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 201 (1976).
- 21) S. Fukushima, M. Yamaguchi and F. Harusawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 159 (1977).
- 22) K. Watanabe, H. Inoue, T. Teshigawara and T. Kimura, *J. Oleo Sci.*, **61**, 29 (2012).
- 23) M. Uyama, K. Ikuta, T. Teshigawara, K. Watanabe and R. Miyahara, *J. Oleo Sci.*, **62**, 9 (2013).
- 24) D. Rousseau, *Food Res. Int.*, **33**, 3 (2000).
- 25) N. Garti, H. Binyamin and A. Aserin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 1825 (1998).

受理：2018.4.20



Makoto UYAMA

資生堂グローバルイノベーションセンター

研究員

神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 (〒224-8558)

E-mail: makoto.uyama@to.shiseido.co.jp

2009年, 京都大学大学院薬学研究科修士課程修了. 同年, 株式会社資生堂入社. 2014年, 東京工業大学理学院化学系博士課程修了. 理学博士.
