

アミノ酸系アニオン界面活性剤によって形成される分子集合体の SAXS および USAXS によるナノ構造解析

Nano-Structural Analysis of Molecular Assembly Formed by Amino-Acid Based Anionic Surfactants by SAXS and USAXS

吉村 倫一^a, 脇坂 都^a, 矢田 詩歩^a, 松尾 諭^b, 藤田 博也^b, 水田 元就^b
Tomokazu Yoshimura^a, Miyako Wakizaka^a, Shiho Yada^a, Satoshi Matsuo^b, Hiroya Fujita^b,
Motonari Mizuta^b

^a奈良女子大学, ^b日油(株)

^aNara Women's University, ^bNOF Corporation

本研究では、現在シャンプーなどに使用されている既存のアミノ酸系界面活性剤の性能の向上や高機能性の発現を目指して、分子内にヒドロキシ基を導入したアシルヒドロキシアルキル-β-アラニン塩のアミノ酸系アニオン界面活性剤のアルカリ性水溶液中での会合体のナノ構造を X 線小角散乱 (SAXS) により調べた。水溶液中で形成するミセルのナノ構造は、アルキル鎖長およびヒドロキシ基に影響されることが明らかになった。

キーワード： アミノ酸系界面活性剤、SAXS、ミセルナノ構造解析

背景と研究目的：

アミノ酸は、タンパク質の主要な構成成分であり、環境や人体に対して高い安全性を有する。アミノ酸骨格にアルキル鎖が結合した構造のアミノ酸系界面活性剤は、低刺激性で環境に対する負荷が小さく、適度な洗浄力をもつことから主にシャンプーに使用されている[1, 2]。これらのアミノ酸系界面活性剤にヒドロキシ基を導入することで、ヒドロキシ基とカルボキシラートイオン間の水素結合やヒドロキシ基と水との水素結合により分子同士が密にパッキングでき、気/液界面での高い吸着・配向性や水溶液中で優れたミセル形成能を示すことが期待される。本研究では、ヒドロキシ基を有するアシルヒドロキシアルキル-β-アラニン塩のアミノ酸系アニオン界面活性剤 ($C_n\text{Ala}-C_2\text{OH}$, n はアルキル鎖長で $n=8, 10, 12, 14, 16$, Ala はアラニン, $C_2\text{OH}$ はヒドロキシエチル基) のアルカリ性水溶液中での会合体のナノ構造をビームライン BL19B2 設置の X 線小角散乱 (SAXS) 装置により調べ、分子構造とミセルナノ構造との関係について検討した。これらの分子構造とミセルナノ構造との関係が明らかになれば、本研究で用いるアミノ酸系アニオン界面活性剤の洗浄剤などのトイレタリー分野への製品化が可能となる。

実験：

ヒドロキシエチル基をもち、アルキル鎖長 8、10、12、14、16 のアミノ酸アニオン系界面活性剤を合成し、SAXS 測定に用いた。比較としてヒドロキシ基をもたない類似のアミノ酸系界面活性剤について、同様に SAXS 測定した。各アミノ酸系界面活性剤水溶液の濃度および温度を変えることにより測定を行い、形成する会合体の構造を決定し、会合体構造に及ぼすアルキル鎖長およびヒドロキシ基の有無、濃度および温度の影響を調べた。なお、広い Q 領域 (Q は散乱ベクトル、 $0.05\text{--}3\text{ nm}^{-1}$) の散乱曲線を測定するためにカメラ長 3.0 m、波長 0.7 \AA の条件で行い、露光時間は 3 分とした。散乱強度の絶対強度化を行うために glassy carbon の測定も行った。

結果および考察：

ヒドロキシ基をもつアルキル鎖長 12 のアミノ酸系界面活性剤の SAXS 散乱曲線の濃度依存性 ($50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000\text{ mmol dm}^{-3}$) を図 1 に示す。すべての濃度において $1\text{--}2\text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが見られた。このピークは親水基と疎水基の散乱長密度の違いを反映すると考えられる。濃度が増加するとこのピークは大きくなる傾向が見られた。600 mmol dm^{-3} までは散乱プロファイルを濃度規格化してもピーク付近の曲線はほぼ同じになった。これは濃度が増加しても、

会合体の形状とサイズは変わらず、構造の転移は認められないことを示す。アミノ酸系界面活性剤の 600 mmol dm^{-3} の濃度における cryo-TEM 写真からも球状ミセルが確認された。DLS の結果は、 $50\text{--}600 \text{ mmol dm}^{-3}$ の濃度で数 nm サイズの見かけの流体力学的半径を観測した。cryo-TEM および DLS は SAXS の結果と一致した。濃度が $800\text{--}1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ に増加すると、散乱プロファイルに $1 : \sqrt{3}$ のピーク比が確認され、濃度増加に伴いヘキサゴナルに転移していることがわかった。その他のアルキル鎖長においても同様の傾向が認められた。また、SAXS プロファイルはアミノ酸系界面活性剤のアルキル鎖長によっても異なった。ヒドロキシ基をもつ 600 mmol dm^{-3} のアミノ酸系界面活性剤の SAXS 散乱曲線のアルキル鎖長依存性 (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16}) を図 2 に示す。アルキル鎖長が 8 から 16 に増加すると、 2.2 nm^{-1} 付近のピークは 1.0 nm^{-1} 付近まで低 Q 領域側にシフトした。これは形成する会合体の半径がアルキル鎖長が増加すると増大することを意味しており、鎖長によって会合体の構造が異なることがわかった。

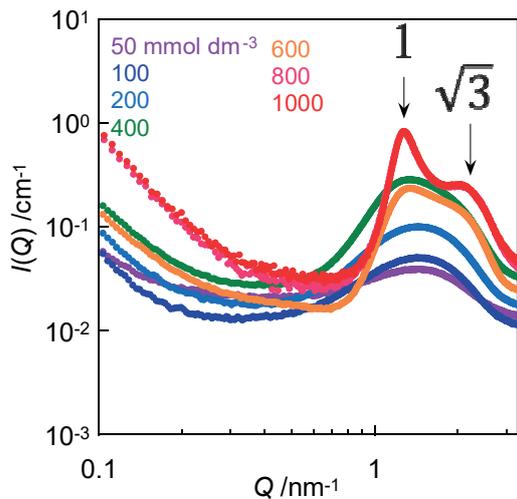


図 1. ヒドロキシ基をもつアミノ酸系界面活性剤の SAXS プロファイルの濃度依存性 (アルキル鎖長 12 固定)

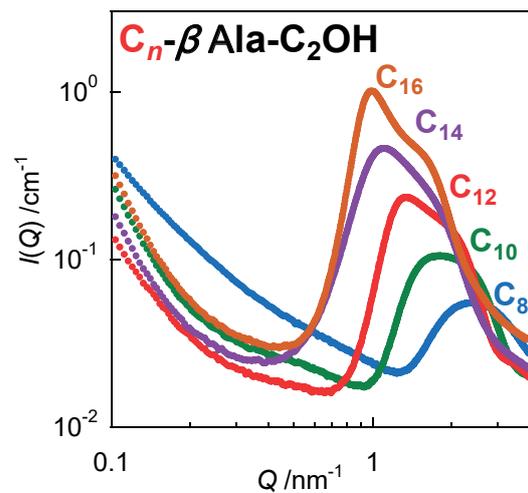


図 2. ヒドロキシ基をもつアミノ酸系界面活性剤の SAXS プロファイルのアルキル鎖長依存性 (600 mmol dm^{-3} 固定)

今後の課題：

得られた散乱プロファイルのモデル解析を、球状のコアシェルあるいは楕円状のコアシェルモデルを用いて行う。ミセルのコアと全体の長さ、長軸・短軸の長さ比、会合数、水和数などを見積もる予定である。また、ギニエプロットにより、ミセルの回転半径や会合数を算出する予定である。

参考文献：

- [1] 坂本一民、油化学、**44** (4), 256 (1995).
- [2] M. R. Infante, et al., in “Amino Acid – Based Surfactants”, K. Holmberg, Novel Surfactants, 2003, Chapter 5, P. 193.