

アミノ酸系アニオン界面活性剤混合系の会合体の
SAXS によるナノ構造解析
Nano-Structural Analysis of Aggregates Formed by Mixtures of
Two Amino Acid-type Anionic Surfactants by SAXS

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とヒドロキシ基をもたない 3 種類のアミノ酸系界面活性剤の混合系における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、界面活性剤の濃度に依存せずミセルを形成してい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、界面活性剤混合系、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(C₁₂-βAla-C₂OH)は、ヒドロキシ基とカルボキシラートイオン間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・配向性を示し、また、水溶液中で数ナノメートルサイズのみセルを形成することを明らかにした(課題番号 2016A1758)。本研究では、この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と、ヒドロキシ基をもたない N-メチル-β-アラニン塩、N-メチルグリシン塩、N-メチルタウリン塩の各種アミノ酸系界面活性剤(C₁₂Me-βAla、C₁₂MeGly、C₁₂MeTau)を混合させた系の水溶液中における会合体のナノ構造についてビームライン BL19B2 設置の X 線小角散乱 (SAXS) 装置により検討した。これらの混合系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 12 のアミノ酸アニオン系界面活性剤とヒドロキシ基をもたない類似のアミノ酸系界面活性剤(C₁₂Me-βAla、C₁₂MeGly、C₁₂MeTau)の混合系について、SAXS 測定した。各アミノ酸系界面活性剤水溶液の濃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ヒドロキシ基の有無、濃度の影響を調べた。なお、広い Q 領域(Q は散乱ベクトル、0.05–3 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 Å 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 の測定を行った。

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(50、100、200、400、600、800、1000 mmol dm⁻³)の SAXS 散乱曲線は、いずれの濃度においても親水基と疎水基の散乱長密度の違

いを反映する $1\text{--}2\text{ nm}^{-1}$ 付近にピーク (Q_{m2}) が見られた。濃度が 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であり、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。なお、cryo-TEM および DLS から数ナノメートルサイズのみセルが確認され、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。

混合系 $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}/C_{12}\text{Me-}\beta\text{Ala}$ の水溶液における会合挙動について調べた。混合系 $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}/C_{12}\text{Me-}\beta\text{Ala}$ ($\alpha = 0.2$ 、 α は $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}$ のモル分率) の SAXS 曲線の濃度依存性を Fig.1 に示す。 $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}/C_{12}\text{Me-}\beta\text{Ala}$ において濃度が増加しても、 $1\text{--}2\text{ nm}^{-1}$ 付近のピークは大きく変わらなかった。これは、会合体の構造が濃度に依存せず、大きく変わらないことを示唆する。また、モル比 α が増加しても Q_{m2} は変わらなかった。これより、会合体の構造およびミセル半径は、組成に依存せず変化しないことがわかった。 $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}/C_{12}\text{MeGly}$ および $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}/C_{12}\text{MeTau}$ の混合系についても同様の傾向が見られた。

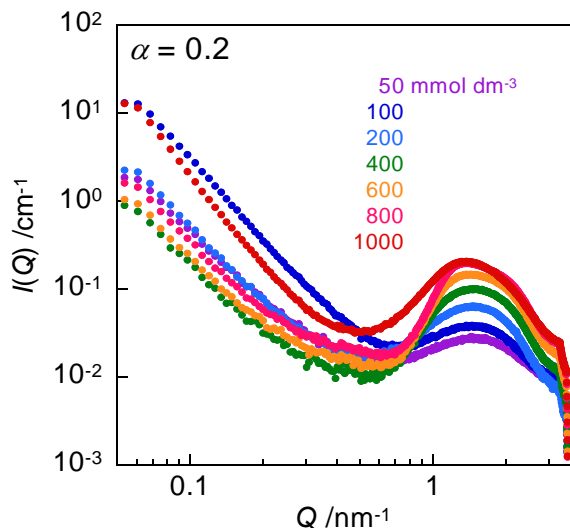


図 1. 混合系 $C_{12}\text{-}\beta\text{Ala-C}_2\text{OH}/C_{12}\text{Me-}\beta\text{Ala}$ ($\alpha = 0.2$) の SAXS 曲線の濃度依存性

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.