



## GISAXS/WAXS 測定による天然由来の界面活性剤の 素材表面への作用機構解明

船城 健一, 川崎 惇, 小松 陽子, 山本 周平, 山田 浩司  
東洋紡株式会社

### 1. 測定実施日

2016年7月21日	10時00分 - 14時00分	(1シフト), BL8S1
2016年7月21日	14時30分 - 18時30分	(1シフト), BL8S3
2016年10月13日	10時00分 - 18時30分	(2シフト), BL8S1
2016年10月18日	10時00分 - 18時30分	(2シフト), BL8S3
2016年10月19日	10時00分 - 18時30分	(2シフト), BL8S3

### 2. 概要

天然由来のマンノシルエリスリトールリピッド(MEL)の基材表面への作用機構を調べるために斜入射小角散乱測定を実施した。動的な測定を実施した結果、溶媒の蒸発に伴い基材の表面に MEL 分子が自発的に整列し、基材に平行なラメラ構造が形成されることがわかった。

### 3. 背景と研究目的

近年、有限な石油資源から再生可能なバイオマス資源への原材料転換が求められている。各種工業用材料にとって界面活性剤は必要不可欠な成分であるが、我々は環境に調和した界面活性剤として微生物によってバイオマス資源から量産されるバイオサーファクタント(BS)に着目した。バイオサーファクタントの合成はすべて酵素反応によって位置選択的・立体選択的に行われるため分子の向き・形がそろっている。その結果、界面で効率的な分子集合や配向が可能になるため既存の合成界面活性剤に比べてより低濃度で機能を発揮できる。

バイオサーファクタントは1960年代に発見され現在数十種類が知られているが、これまでに工業的に国内で実用化されたものはわずか2例(ペプチド型及び糖型)しかない。そこで我々は糖脂質型のBSであるマンノシルエリスリトールリピッド(MEL)に注目した。MELには生産酵母により構造的な多様性(MEL-A, B, C)が存在するが、その中でも筑波山の花から単離された酵母 *P. tsukubaensis* が産出する MEL-B(図1)を化粧品原料としての製品開発を行っている。MEL-B

は代表的な角層細胞間脂質である天然セラミドに類似した構造を持ち、セラミドと同等の保湿作用を肌荒れ改善効果があることから<sup>1)</sup>、まずは化粧品原料として製品化を行った。その際に皮膚構造へ与える影響をシンクロトロン光実験により明らかにすることにより事業に貢献してきた<sup>2)</sup>。MEL-B のもつ

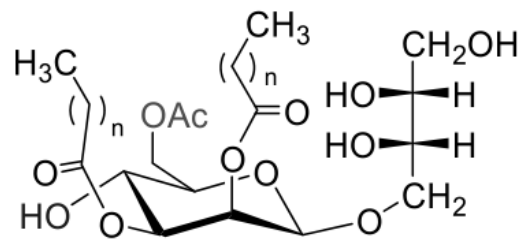


Fig.1 MEL-B の分子構造。Ac はアセチル基, n=8~12

優れた界面活性能，ラメラ形成能を生かしたさらなる用途展開のため工業用フィルムに塗布し高機能化する研究開発も平行して行っている。具体的には表面均質性及び平滑性を向上させる目的で使用されているレベリング剤として，現在主に用いられているフッ素を含むレベリング剤を天然由来のMEL-Bで代替することにより環境負荷を低減させることを期待している。MEL-B をフィルムなどに塗布した場合，これまでにシンクロトロン光実験によって溶液中・皮膚中で観察されたような二重膜・ラメラ構造が表面で選択的配向しているためにレベリング剤としての良好な性能がもたらされると推測しているが想像の域を出ていない。そこで表面構造を解明する手段としてシンクロトロン光を用いた斜入射(GI: Grazing-Incidence)SAXS/WAXS 法による構造解析を実施した。

#### 4. 実験内容

測定は BL8S1 においてピラタス 100k 検出器を用いて行った。測定条件は波長 0.867 Å，入射角は 0.1°とし，ピラタス検出器を 3°あおりをつけた位置に固定して行った。

実験はハッチ内に設置した基材上に試料溶液 5 μL を滴下し，ハッチ退出後溶媒が蒸発する過程の構造変化を露光時間は 2 秒で 3 秒毎に測定した。

#### 5. 結果および考察

試料として 2-プロパノール 50 vol% 水溶液に MEL-B を 0.1 wt% 溶解した溶液をシリコンウハー上に滴下した結果について示す。図 2 に滴下後からの時間ごとの代表的な小角散乱像及び想像される構造模式図を示した。初期状態(10 秒後)では MEL-B と溶媒が相溶しておりブロードな散乱しか得られていないが，60 秒後には out-of-plane 方向にピークが観察され始め，時間の経過と共に強くなり，120 秒後には 2 次，150 秒後には 3 次のピークまで確認できた。ピーク位置から

測定した構造の繰り返し単位の大きさは3.2nmとなり、これはMEL-B単独で測定した場合の面間隔と一致し、溶媒蒸発後に水などが構造内にとりこまれていないと考えられる。次に1次のピークの積分強度を時間に対してプロットした結果を図3に示した。積分強度は100秒を経過した時点から急激に上昇するが、180秒経過後は減少することがわかった。300秒経過後で照射位置を変えて測定したところ強度の減少は見られないことから高輝度なX線を長時間照射することによりビームダメージにより構造が破壊されたと考えられる。強度が低下した180秒以降のデータを除外しシグモイド関数でフィッティングした結果、およそ200秒で構造が固定されていることがわかった。このようにMEL-Bは溶媒の蒸発に伴い、短時間で基材の表面に分子が自発的に整列し、基材に平行なラメラ構造が形成されることがわかった。

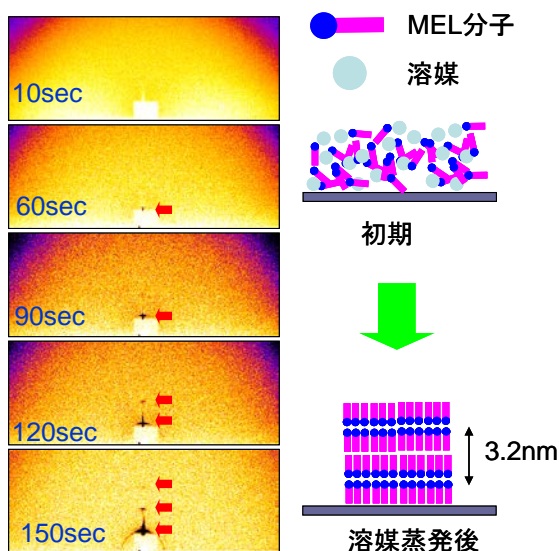


Fig. 2 経過時間ごとの代表的な小角散乱像と想定される構造

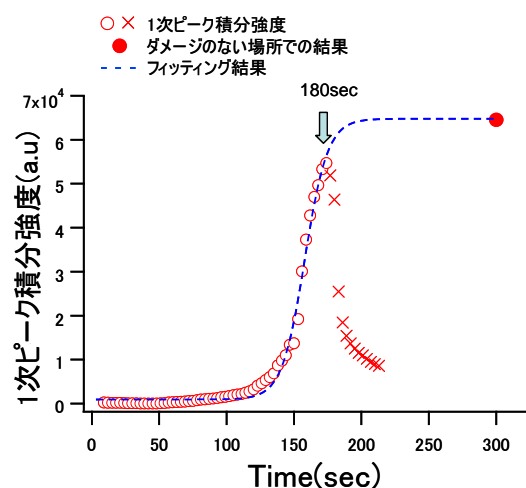


Fig.3 1次ピーク積分強度(○,×)の時間依存性とフィッティング結果(点線)

なお、BL8S3においても検出器としてイメージングプレート R-AXISIV++を用い広  $q$  レンジ測定を目指したが、結果として広角領域では有用な情報が得られた試料がなく、また想定より構造形成が早くイメージングプレートの読み取り間隔ではBL8S1以上の結果が得られなかったため本報告ではBL8S1で実施した結果についてのみ報告した。

## 6. 今後の課題

今回は滴下後に自然乾燥と実際の工程とは異なる場での実験であった。今後はバーコーターなどをハッチ内に設置し、実際の塗工過程を想定し一定の厚さで塗布した状態から観察を始めることでより定量的な評価を実施したい。また

透過測定と比較し斜入射測定はビームダメージの影響が大きく長時間露光した場合秩序性が乱れる現象が生じた。今後はヘリウム雰囲気下での実験や、ハッチ外から測定位置を変化させて測定できるようなメカニズムを導入を期待する。

## 7. 参考文献

- 1) 山本 周平, 北川 優, 柳谷 周作, 曾我部 敦, 北本 大, オレオサイエンス, **15(12)**, 547-554, (2015)
- 2) あいち SR センター2015 年度後期 成果公開無償利用事業成果報告書

## 謝辞

あいちシンクロトロン光センターの 2016 年度後期成果公開無償利用事業を実施するにあたり、名古屋産業科学研究所八田 一郎先生に多大なるご指導、ご支援をいただきました。また（公財）科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センターの杉山 信之氏、山本 健一郎氏には実験に際し光学系の設定、条件検討から実際の測定までご支援をいただきました。またあいち産業科学技術総合センター加藤 一徳氏には斜入射測定についてアドバイスをいただきました。加えて日程などの調整を行って下さいましたあいちシンクロトロン光センターコーディネーター野崎様及び事務局村木様、遠藤様、他関係者の皆様に深く感謝いたします。