Infrared External Reflection Spectra of Mixed Monolayers of Sodium Dodecyl Sulfate and Myristic Acid at an Air/Water Interface

Takeshi KAWAI, Fumie KAWAGUCHI, Hiroaki KAMIO and Kijiro KON-NO

Department of Industrial Chemistry, Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo
(1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, JAPAN)

Edited by S. Ozeki, Shinshu Univ., and accepted September 12, 2001 (received for review July 27, 2001)

Abstract: The title spectra were measured at various concentrations of SDS. IER spectra demonstrated that conformational order of alkyl chains of SDS and MA and surface composition at the air/water interface was clarified. Conformational order was found to improve on increasing SDS concentration up to $[SDS]=3$ mM. MA showed essentially no change. The ratio of MA to SDS composition at the interface is exceeded that in bulk solution and decreased at greater SDS.

J. Oleo Sci., **51**, 51-55 (2002).

Key words: Gibbs monolayer, SDS, surfactant solution, air-water interface, IR, external reflection

1 緒 言

界面への分子の吸着挙動を解明することは界面科学の重要な課題の一つである。気水界面に吸着した界面活性剤分子の吸着量は表面張力-濃度曲線から算出できるが、直接的な測定法としてはラジオアイソトープ法などがある。田島ら (1) は、ラジオアイソトープ法をドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 系に適用し、表面張力-濃度曲線から算出した吸着量とよく一致することなどを報告している。吸着分子の分子レベル情報を得る方法はいろいろ開発されているが、Gibbs 吸着膜にそのまま利用できる手法は限られている (2)。この理由は、バルク溶液中にも膜と同じ分子が存在していることと対象が水面であるので測定配置に大きな制約があることによる。

Gibbs 吸着膜の有力な解析手法の一つとして非線形分光法がある (2-6)。この方法は、バルクの影響をほとんど受けず表面や界面の情報だけを選択的に検出できる。Bain ら (5) は、和周波 (SF) 分光法をドデシル硫酸ナトリウム水溶液にドデカノールを添加した Gibbs 膜系に適用し、気水界面に吸着した分子の状態や組成について詳しく検討している。その結果、混合単分子膜の相転移が一次相転移であることや SDS とドデカノールのモル比が固体相では 1:1、液体相では 3:2 であることを明かにした。

SF 法は界面分子を調べる有力な方法であるが、装置が大掛かりなために利用者は限定される。赤外分光法は SF 法と同様に各官能基ごとの情報が得られる手法であり、また SF 分光法と比べて測定波長域が広く、簡便な方法である。Dluhy らは、赤外外部反射 (IER) 法が水面上の不溶性単分子膜の解析法として有力であることを示した (7-9)。IER 法を界面活性剤水溶液の Gibbs 吸着膜系に利用するには、バルク中に溶解している界面活性剤分子の影響を排除する必要がある。先に我々 (10) は、これを補正する改良法を提案し、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液の気水界面における SDS 分子の吸着状態を詳しく解明した。しかしながら、その適用例はまだ少なく、混合水溶液系の研究に至っては全く行われていない。そこで本研究では、詳細な吸着挙動が明らかとなっている SDS にセッケンの前駆体である長鎖脂肪酸を添加した系を混合水溶液のモデル系として用い、この系に IER の改良法を適用してミセル形成にともなう Gibbs 吸着膜中のそれぞれの分子の状態変化やその組成変化について詳しく検討した。

2 実 験

2-1 試薬および溶液の調製

SDS は Nacalai 社製の特級試薬をメタノールから 2 回再結晶したものを用いた。添加物の長鎖脂肪酸としては、Aldrich 社製の重水素化ミリスチン酸 (MA) を用

いた。赤外外部反射スペクトルの補正に用いたペリフルオロオクタデカン酸 (PFODA) は Florochem 社製の試薬をそのまま用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。

測定に用いた試料溶液は、高濃度の混合水溶液 ($[\text{SDS}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{MA}] = 1 \text{ mM}$) を希釈して調製した。いずれの溶液も $\text{SDS} : \text{MA} = 100 : 1$ である。

2.2 IR 測定

赤外外部反射 (IER) スペクトル測定には、Spectra-Tech 社製の Horiz ATR 附属装置を用いた。水溶液表面に s 偏光の赤外線を角度 30° で入射し、水面からの反射赤外線を MCT 検知器に導いた。リファレンスには、 $[\text{SDS}] \leq 10 \text{ mM}$ では純水を用いた。一方、 $[\text{SDS}] > 10 \text{ mM}$ では、既報と同様に、同濃度の $\text{SDS} + \text{MA}$ 水溶液の表面を PFODA 単分子膜で覆った系を用いた (Fig. 1)。すなわち、PFODA 単分子膜をエタノール/ヘキサン溶液から純水上に展開し、PFODA の分子占有面積が 0.20 nm^2 となるまで膜を圧縮した。その後、所定量の $\text{SDS} + \text{MA}$ 水溶液 ($[\text{SDS}] = 100 \text{ mM}$) を注入し、測定試料と同じ濃度に調製した。溶液が均一になるまでに約一時間静置させた後、リファレンススペクトルを測定した。なお、IER スペクトルの縦軸は $-\log(R/R_0)$ とした。ここで、 R_0 と R はそれぞれリファレンスおよび $\text{SDS} + \text{MA}$ 水溶液の反射率である。

赤外透過スペクトル測定には、 CaF_2 窓板を固定した Spectra-Tech 社製の液体セルホルダーを用いた。試料の

厚みはテフロン製スペーサを用いて $25 \mu\text{m}$ とした。

IER および赤外透過スペクトル測定には、Nicolet 社製の 510 M 赤外分光光度計を用い、インターフェログラムの積算は 1000 回、分解能は 4 cm^{-1} とした。

3 結果と考察

3.1 バルク溶液中の界面活性剤分子の状態

CH_2 伸縮振動バンドはアルキル鎖のコンフォメーション変化に敏感なバンドで、オールトランス構造の結晶状態からゴーシュ構造を含む液晶状態に変化すると、その吸収位置は 2918 cm^{-1} から 2924 cm^{-1} に高波数シフトすることが知られている (11–12)。そこで、まずバルク溶液中の SDS と MA のアルキル鎖の状態を調べるために、混合溶液の赤外透過スペクトルを測定した。Fig. 2 には、 SDS の CH_2 逆対称伸縮振動バンド $\{\nu_a(\text{CH}_2)\}$ および MA の CD_2 逆対称伸縮振動バンド $\{\nu_a(\text{CD}_2)\}$ の吸収位置の濃度変化を示した。ここで、 5 mM 以下の $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの値は吸収強度が弱いため求められなかった。

$\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの吸収波数は 2933 cm^{-1} で一定値を示した後、 8 mM 以上から急激に低波数側に移動した。 SDS の臨界ミセル濃度 (cmc) が 8 mM であることから、この低波数シフトはミセル形成にともなう変化と考えられる (13)。すなわち、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの吸収波数が 8 mM まで一定であるのは、モノマー状態の SDS のみが存在し、アルキル鎖の環境や構造に変化がないことを示している。一方、 cmc 以上ではミセルが共存する

Fig. 1 Schematic Illustration of the Experimental Setup for Obtaining the Corrected IER Spectra of Gibbs Monolayers.

Fig. 2 Concentration Dependence of the Wavenumber of the Antisymmetric CH₂ Stretching Band of SDS (●) and the Antisymmetric CD₂ Stretching Band of MA (■).

ため、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの波数はモノマーの吸収位置からミセルの吸収位置にミセル量の増加とともに徐々に移動する。ここで、SDS のアルキル鎖の状態はミセルとモノマーとは異なるため、モノマーバンドはミセルのそれより高波数側に現れる (13)。また、30 mM 以上で吸収位置はほぼ一定となるのは、ミセル量がモノマー量より十分に多いためである。同様の結果は長鎖アルカンスルホン酸ナトリウム水溶液系においても得られている (13)。

一方、 $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの吸収波数は 8 mM 以上から急激に高波数シフトし、10 mM 以上では 2196.5 cm^{-1} の一定値を示した。この高波数シフトは MA 分子の SDS ミセルへの可溶化によると考えられる。すなわち、 $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの吸収波数は、MA 分子が水中に溶解していると 2194 cm^{-1} に、ミセルのアルキル鎖部に可溶化されると 2196.5 cm^{-1} に現れると考えられる。吸収位置が可溶化にともなって変化する理由は 2 つ考えられる。一つは MA のアルキル鎖周囲の誘電率変化であり、もう一つはアルキル鎖の構造変化、すなわちコンフォメーション変化である。前者の高誘電率 (水中) から低誘電率 (ミセル) への変化では、 $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの吸収波数は低波数側に移動することが予想される (12)。しかし、**Fig. 2** の結果はそれと逆である。一方、 $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの吸収波数はオールトランス構造の結晶状態では約 2193 cm^{-1} に、ゴーシュ構造の割合が増すほど高波数側に現れることが知られている (14)。したがって、**Fig. 2** の高波数シフトはアルキル鎖の構造変化によると考え

られる。すなわち、水中からミセル内に可溶化されると、MA のアルキル鎖はほぼオールトランスからゴーシュの割合が多い構造に変化すると考えられる。

3.2 気水界面における吸着状態

気水界面に吸着した SDS および MA 分子の状態は、SDS の CH 伸縮振動領域および MA の CD 伸縮振動領

Fig. 3 Wavenumber shift of the Antisymmetric CH₂ Stretching Band of SDS at the Air/Water Interface at Various Concentrations.

域の IER スペクトル測定から調べた。**Fig. 3** には、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの吸収波数の結果を示した。 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの吸収波数は、SDS 濃度の増大とともに低波数側にシフトし、3 mM 以上では約 2924 cm^{-1} の一定値を示した。気水界面に吸着した SDS のアルキル鎖周囲の誘電率はほぼ一定と考えられることから、この波数変化はアルキル鎖のコンフォメーション変化による。すなわち、**Fig. 3** の結果は、 $[\text{SDS}] < 3\text{ mM}$ の領域では SDS のアルキル鎖のコンフォメーション秩序（トランス/ゴーシュ比）は SDS 濃度の増大とともに徐々に高くなるが、 $[\text{SDS}] > 3\text{ mM}$ の領域ではそれがほぼ一定であることを示している。さらに、吸収波数はいずれも結晶状態の 2918 cm^{-1} よりも高いことから、SDS 濃度にかかわらずアルキル鎖はゴーシュ構造を含む液晶状態であることがわかる (11, 12)。また、これらの結果は既報の SDS 単独系の結果 (10) とほぼ同じであることから、SDS の気水界面への吸着状態は MA が共存しても影響を受けないことが明かとなった。

一方、MA のアルキル鎖の状態は、**Fig. 4** から明らかに、SDS 濃度にはほとんど依存しないことがわかる。また、**Fig. 4** の吸収波数の値 2197 cm^{-1} はバルク溶液の cmc 以上の値 (**Fig. 2**) とほぼ一致することから、気水界面とミセル内部に可溶化されている MA のアルキル鎖の状態はほぼ同じと考えられる。

3.3 表面組成

気水界面の SDS と MA の吸着状態については $\nu_a(\text{CH}_2)$

Fig. 4 Wavenumber Shift of the Antisymmetric CD_2 Stretching Band of MA at the Air/Water Interface at Various Concentrations.

バンドと $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの吸収波数変化から議論したが、これらのバンドの強度から気水界面の SDS と MA の組成比を求めることもできる。**Fig. 5** には、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドと $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの吸収強度の SDS 濃度依存性を示した。 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンド強度は約 8 mM までは増大し、それ以上ではほぼ一定となった。これとは逆に、 $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの強度は 8 mM 以上で減少した。すなわち、cmc 以下では、気水界面における MA の吸着量は一定であるが、SDS の吸着量は徐々に増加する。これに対して cmc 以上では、SDS の吸着量は一定であるが、MA の吸着量は急激に減少する。SDS の吸着量が CMC 以上で一定となるのは、飽和吸着に達したためと考えられる。また、MA の吸着量が 8 mM 以上で減少したのは、MA がミセルに可溶化された影響と考えられる。

次に、気水界面に存在する SDS と MA の組成比 ($[\text{MA}]/[\text{SDS}]$) を $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの強度 I_{SDS} と $\nu_a(\text{CD}_2)$ バンドの強度 I_{MA} から算出した。まず、SDS と MA が等モル含まれる KBr 錠剤の IR 測定を行い、 I_{SDS} と I_{MA} の換算定数を求めたところ、 $[\text{SDS}] = [\text{MA}]$ では $I_{\text{SDS}} = 1.6 \times I_{\text{MA}}$ であることがわかった。この結果を用いて、**Fig. 5** から $[\text{MA}]/[\text{SDS}]$ を算出した。**Fig. 6** からわかるように、 $[\text{MA}]/[\text{SDS}]$ は 12 mM までは急激に減少し、それ以上ではほぼ 0.1 の一定値を示した。試料溶液の $[\text{MA}]/[\text{SDS}]$ は 0.01 であるから、 $[\text{SDS}] > 12\text{ mM}$ の領域においても気水界面の $[\text{MA}]/[\text{SDS}]$ の値はバルクより 10 倍ほど大きいことがわか

Fig. 5 Concentration Dependence of Band Intensities of the Antisymmetric CH_2 Stretching Band of SDS (●) and the Antisymmetric CD_2 Stretching Band of MA (■) in the IER Spectra.

Fig. 6 Molar Ratio of MA to SDS as a Function of Concentration.

る。これは、MA 分子の疎水性が高いためと考えられる。また、 $[MA]/[SDS]$ が 12 mM まで減少する理由は **Fig. 5** の結果から解釈できる。すなわち、cmc までの減少は、気水界面への SDS の吸着量が増大するためである。一方、cmc から 12 mM までの減少は、MA 分子がミセルに可溶化するため、MA の表面吸着濃度が減少したことを反映している。

ここで、吸着量 (**Fig. 5** と **Fig. 6**) は 8 mM を境に、SDS の状態 (**Fig. 3**) は 3 mM を境に変化しており、吸着量とアルキル鎖のコンフォメーションが変化する濃度領域が一致していない。この理由は本実験からは明らかにできなかった。SDS とドデカノール混合水溶液系ではドデカノールが気水界面でドメイン構造を形成することが報告されている (15)。この事実を考慮すると、本研究の吸着量とコンフォメーションの挙動の相違もマイクロドメイン形成と関係している可能性がある。今後、原

子間力顕微鏡やブリュスター顕微鏡等を用いて、気水界面における SDS と MA の共存状態、すなわち SDS と MA が均一混合しているのかあるいはマイクロドメイン構造を形成しているのか、さらにはその構造が濃度とともにどのように変化するのかを解明することが必要と思われる。

References

1. Tajima, K., Muramatsu, M. & Sasaki, T. (1970) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1991-1998.
2. Binks, B. P. (1999) *Modern Characterization Methods of Surfactant Systems* (Binks, B. P., ed.), Marcel Dekker, New York, pp.3-61.
3. Grubb, S. G., Kim, M. W., Rasing, T. & Shen, Y. R. (1988) *Langmuir*, **4**, 452-454.
4. Miranda, P. B. & Shen, Y. R. (1999) *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3292-3307.
5. Casson, B. D. & Bain, C. D. (1998) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7434-7441.
6. Casson, B. D. & Bain, C. D. (1999) *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4678-4686.
7. Dluhy, R. A., Stephens, S. M., Widayati, S. & Williams, A. D. (1995) *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 1413-1447.
8. Dluhy, R. A. & Cornell, D. G. (1985) *J. Phys. Chem.*, **89**, 3195-3197.
9. Sakai, H. & Umemura, J. (1997) *Langmuir*, **13**, 502-505.
10. Kawai, T., Kamio, H. & Kon-No, K. (1998) *Langmuir*, **14**, 4964-4966.
11. Kawai, T., Umemura, J., Takenaka, T., Gotoh, M. & Sunamoto, J. (1988) *Langmuir*, **4**, 449-452.
12. Kawai, T., Umemura, J., Takenaka, T., Kodama, M. & Seki, S. (1985) *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 56-61.
13. Kawai, T., Umemura, J. & Takenaka, T. (1984) *Colloid Polymer Sci.*, **262**, 61-66.
14. Calvez, E. Le., Blaudez, D., Buffeteau, T. & Desbat, B. (2001) *Langmuir*, **17**, 670-674.
15. Vollhardt, D. & Emrich, G. (2000) *Colloids and Surface*, **161**, 173-182.