

小角 X 線散乱による疎水性溶質の添加と 2-ブトキシエタノール-水系のゆらぎ

(千葉大院・融合科学¹, 東北大院・理²)○森田 剛¹, 豊内 秀一², 梶本 真司², 福村 裕史², 西川 恵子¹

Hydrophobic solute effect on fluctuation of 2-butoxyethanol-water mixture using small-angle X-ray scattering

(Chiba University¹, Tohoku University²)* Takeshi Morita¹, Syuichi Toyouchi², Shinji Kajimoto², Hiroshi Fukumura², Keiko Nishikawa¹

【序】 ある種の液体は、混合により液液臨界点を示し、臨界点近傍では、通常の液体構造とは異なる、極めて大きな分子分布の不均一（構造のゆらぎ）を生じている。2-ブトキシエタノール(BE)は水との混合では、BE 濃度 30wt% を臨界組成として、48.9 °C で下部臨界点を示す。BE-水系のゆらぎ構造は、先駆的に、光散乱を用いて濃度ゆらぎなどの立場から詳細に検討されており、濃度と温度依存性の測定から、臨界組成と臨界温度近傍で濃度ゆらぎが顕著に変化することが示されている[1]。

豊内らは、BE-水系での大きなゆらぎ構造が、両親媒性、もしくは、疎水性を持つ蛍光分子の拡散に与える影響について、蛍光相関分光法 (FCS) により研究を行っている[2]。これによれば *N,N*-Bis(2,6-dimethylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic diimide (BDPI) の疎水性の色素を第三成分として添加し、粘性と有効共焦点体積の効果を考慮して求めた相対的な流体力学的半径は、臨界組成付近で特異的な増加を示した。これは、疎水性分子であるBDPIの周囲に選択的にBE分子が溶媒和し、BE分子を引き連れて拡散していることを示唆している。このことは、光散乱により示された大きな濃度ゆらぎが深く関与し、さらには、BDPI分子の添加により濃度ゆらぎが促進されていると考えられている。

また、墨らは、高分子-溶媒間相互作用に依存して、臨界点近傍において高分子鎖が膨潤する場合と、しない場合があることを見出した[3]。高分子鎖が大きく膨潤した場合は、一方の溶媒が高分子周りに集まり、もう一方の溶媒は高分子から遠ざかる傾向、すなわち高分子周りで液-液相分離が増幅される傾向にあることが示された。一方、臨界点近傍であるにも関わらず、高分子鎖がほとんど影響を受けない場合では、どちらの溶媒もわずかに高分子から遠ざかる傾向にあるが、液-液相分離傾向はほとんど見られないことが示された。以上の結果から2成分混合溶媒の系では、溶媒の高分子に対する選択的親和性が重要な要因であることが明らかとなった。

そこで、本研究は、選択的溶媒和に注目し、2成分溶液BE-水系のゆらぎ構造が、疎水性分子であるBDPIの添加により、選択的親和性に関連して、どのように変化するか検討することを目的とした。第三成分の添加により影響を受けた2成分系のゆらぎ構造の変化に注目し、ゆらぎ構造の観測に有効である小角X線散乱 (SAXS) 法により検討を行った。

【実験】 SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて行った。小角散乱シグナルは、半導体型二次元検出器である PILATUS 300K を用いて測定した。第三成分の添加による過剰散乱強度の算出には、試料の吸収補正が大きく影響するため、X 線吸収係数は既報の *in situ* 測定装置[4,5]を改良した装置にて同時測定で取得した。

濃度依存については、BE 濃度で 6.1, 12, 18, 30, 48, 59, 68, 及び、78wt% の 2 成分溶液と、さらに、BDPI を 1.0×10^{-5} mol/L 添加した同濃度の溶液を、等温条件下 24 °C にて測定した。温度依存については、臨界組成 (BE 濃度で 30wt%) において、BDPI を 4.5×10^{-5} mol/L 添加した溶液について、室温から臨界温度近傍 ($T/T_c = 0.999$) まで測定した。過剰散乱強度を算出する際に対となる測定系において、測定温度は ± 0.01 °C で一致させ、臨界点のシフトについても検討し、過剰散乱強度の算出において影響がないことを確認した。

【結果と考察】 2 成分 BE-水系と 3 成分 BDPI-BE-水系の各 SAXS 強度から、散乱角ゼロ度における散乱強度 $I(0)$ と、Ornstein-Zernike の相関距離 ξ を求めた。図 1 にその温度依存性を示す。温度が臨界点近傍になるに従い、BDPI 添加による増大が観測された。

さらに、観測された各散乱シグナルから過剰分を算出した。図 2 に過剰散乱強度の温度依存性を示す。興味深いことに、臨界点に接近するにつれ過剰散乱強度は増加するが、臨界温度極近傍では、逆に減少した。これは、臨界散乱が極めて優位となり、BDPI 添加によるゆらぎ構造の変化分が相対的に顕著でなくなったためと考えられる。一方、図 3 に示す通り、24 °C で臨界温度から離れている場合、BDPI 添加の効果は見られなかった。これは、BDPI の添加濃度が希薄であったことから検出限界以下であった可能性もあり、今後、BDPI の濃度依存性の検討も必要と考えられる。

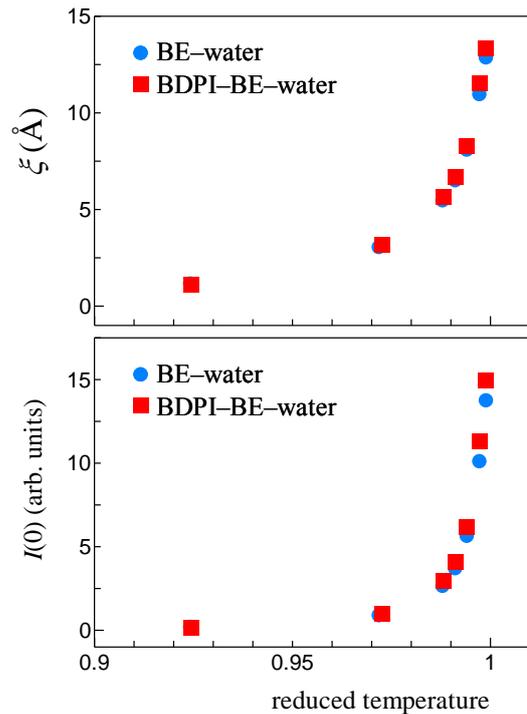


図 1 $I(0)$ と ξ の規格化温度依存性

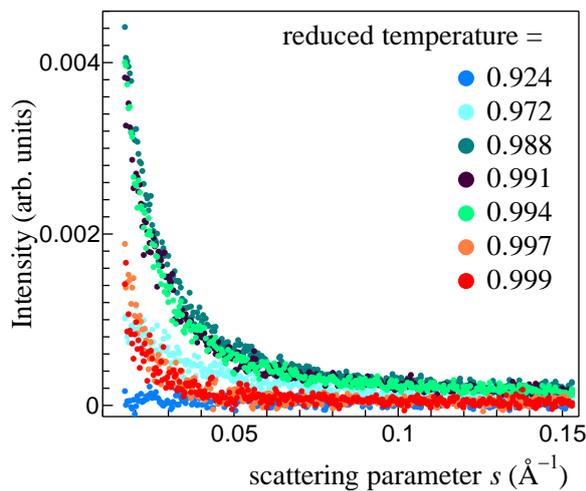


図 2 BDPI 添加による過剰散乱プロファイル

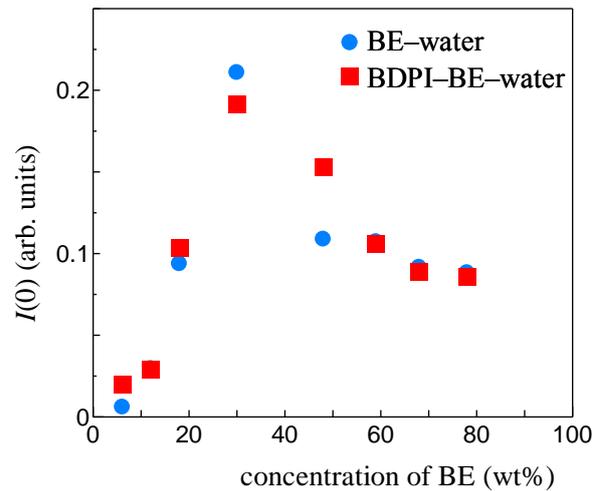


図 3 $I(0)$ の濃度依存性 ($T/T_c = 0.924$ 等温条件)

参照文献

- [1] N. Ito, T. Fujiyama, and Y. Udagawa: Bull. Chem. Soc. Jpn. **56** (1983) 379. [2] S. Toyouchi, S. Kajimoto, H. Fukumura, A. Kiel, and D.-P. Herten: Annual Meeting on Photochemistry (2010). [3] T. Sumi, K. Kobayashi, and H. Sekino: 7th Liquid Matter Conference (2008). [4] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa: J. Appl. Crystallogr. **40** (2007) 791. [5] T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, and K. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 076703.