

機関番号：34315

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21750131

研究課題名（和文）界面活性剤と高分子電解質からなる複合体薄膜の誘電緩和解析

研究課題名（英文）Dielectric relaxation analyses of thin films of polyelectrolyte-surfactant complexes

研究代表者

中村 健二（NAKAMURA KENJI）

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号：00511693

研究成果の概要（和文）：

ミクロ構造としてラメラ構造を有する界面活性剤-高分子電解質複合体の誘電緩和測定を行い、観測された3つの緩和がそれぞれ、高分子イオンと界面活性剤イオンの間で形成されるイオン対の運動、高分子鎖の運動、界面活性剤の運動を反映していることを明らかにした。また、複合体内で4割ほどの界面活性剤が解離し0.6nm程度の長さをホッピングしながらイオン伝導することが判明した。本研究の結果や解析法は、近年再検討されているPSCの電池材料への応用の道標となると期待される。

研究成果の概要（英文）：

Polyelectrolyte-surfactant complexes with ordered lamellar micro-structure showed three dielectric relaxation modes due to the motions of ion-pairs, polymer segments, and side-chain surfactants. Degree of dissociation of surfactants from complexes was estimated to be ca. 0.40. Surfactants are transported through the repetition of the ion-pair motion and dissociation process between plural electrolyte monomer units (ca 0.6 nm) in a polymer chain.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子構造・物性、複合材料・物性、表面・界面物性、誘電緩和

1. 研究開始当初の背景

高分子電解質と反対電荷を有するイオン性界面活性剤を水溶液中で混合すると、高分子電解質中の電解質モノマーと界面活性剤分子間に非常に強い静電引力が生じて1:1のモル比で結合し、電気的に中性な複合体（PSC）が沈殿する。PSCは、ラメラやヘキサゴナルシリンダーなどの数 nm オーダーの周

期構造を有する秩序高いミクロ構造をとることが知られている。ナノレベルで秩序高い構造を有する薄膜は有用であるという見解から、近年、PSC 薄膜を利用した光学材料や電気材料への応用が期待されている。

PSC 薄膜を光学材料や電気材料へ応用する際には、その薄膜の誘電特性が重要になる。誘電緩和測定は試料の誘電特性を評価する

測定手法の一つであり、この測定では試料に交流電場を与えてその応答を見ることで、試料内に存在する双極子の運動のタイムスケール(ダイナミクス)がわかる。しかし、PSCの誘電緩和測定を検討した研究は1990年代に公表された二報の論文のみにすぎず、これらの論文も各論にとどまっていた。

申請者は、以前所属していた研究グループにおいて、高分子電解質水溶液の誘電緩和に関する研究を行い、電解質モノマーとカウンターイオン間で生ずるイオン対に由来する誘電緩和の帰属に成功した。この研究成果から、PSCで観測される誘電緩和についても、すでに報告がある緩和以外にイオン対に由来する緩和などがあると考え、体系的な再検討が必要と考えた。

2. 研究の目的

本研究は、ミクロ構造としてラメラ、ヘキサゴナルシリンダー構造、らせん構造を有するPSC膜の誘電緩和の帰属を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) PSCの作成

ミクロ構造としてラメラ構造を持つPSCとしては、高分子電解質としてポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用い、界面活性剤として様々なアルキル鎖長 n ($n: 12, 14, 16$)を有するアルキルトリメチルアンモニウムブロマイドからなる系(C_n TAPSS)及び界面活性剤として二本鎖型の界面活性剤であるジドデシルジメチルアンモニウムブロマイドからなる系(dC_{12} DAPSS)を用いた。それぞれのPSCは水溶液中で各界面活性剤と高分子電解質を混合し、生成した沈殿物から得た。PSCをクロロホルムに溶解させ、その溶液をキャストして試料膜を作成した。

作成したPSCに対して以下の測定を行った。

(2) 誘電緩和測定

周波数 0.1 Hz ~ 2 MHz、温度 -90 ~ 200 の幅広い範囲で測定を行った。得られた誘電スペクトルを各緩和成分に分割し、緩和時間の温度依存性を検討した。

(3) 小角・広角X線散乱実験

研究協力者の深尾に協力頂きSpring-8にて測定した。PSCのミクロ構造の確認、及び構造の周期長を求めた。

(4) 密度測定

比重瓶を用いてPSC膜の密度を測定し、各PSCの部分比容を求めた。

4. 研究成果

(1) X線散乱実験

本研究で使用する C_n TAPSSと dC_{12} DAPSSの化学構造を図1に示す。同PSCの小角・広角X線散乱実験の結果、広角散乱ではアモルファ

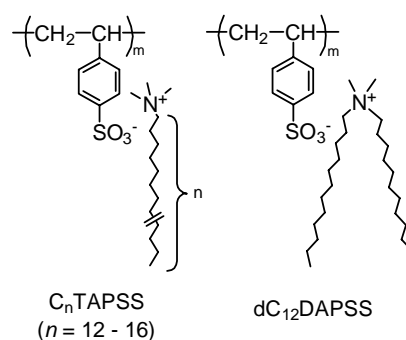


図1 PSCの化学構造。

スハローしか確認できなかったが、小角散乱では散乱ベクトル $q = 1.8 - 2.2 \text{ nm}^{-1}$ に散乱ピークが観測された。この散乱ピークから求めた各PSCの面間隔 l_{lam} を表1に示す。 l_{lam} は2.9 - 3.6 nmとなり、これは界面活性剤二本分の長さ(図1)と一致する。従って、 C_n TAPSSと dC_{12} DAPSSは l_{lam} を周期長としてもラメラ構造を実際にとることがわかった。

表1 PSCの密度 ρ 、ラメラ周期長 l_{lam} 、電解質モノマー間の距離 l_s とイオンのホッピング長 λ 。

	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	l_{lam} / nm	$l_s (\cong \lambda) / \text{nm}$
C_{16} TAPSS	1.08	3.56	0.636
C_{14} TAPSS	1.05	3.24	0.655
C_{12} TAPSS	1.08	3.10	0.639
dC_{12} DAPSS	0.980	2.86	0.819

(2) 誘電緩和測定

図2は C_n TAPSSと dC_{12} DAPSSの一定周波数における誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' の温度分散を示す。100以上で見られる急激な ϵ' と ϵ'' の上昇は電極分極に由来するもので、高分子の運動に由来するものではない。 C_n TAPSSは、110 ($i=1$)、0 ($i=2$)、そして-90 ($i=3$)の三種類の緩和が観測される。 dC_{12} DAPSSでも $i=1, 2$ の緩和が観測されるものの、 $i=3$ の緩和は観測されないように見える。図3(a)に-90における C_{12} TAPSSと

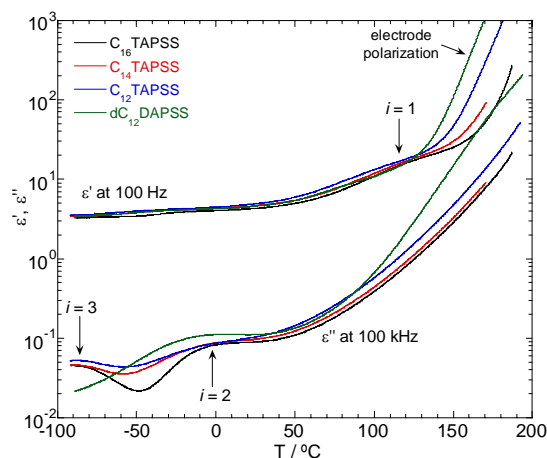


図2 各PSCの ϵ' と ϵ'' の温度分散。

dC₁₂DAPSS の ε' と ε'' の角周波数 ω の依存性 (誘電緩和スペクトル) を示す。dC₁₂DAPSS の $i = 3$ の緩和は存在しないのではなく、緩和がブロードになっているだけであることがわかる。これは、 $i = 3$ の緩和モードが界面活性剤分子由来の運動であることを強く示唆する結果である。

図 3(b) は 110 における C₁₆TAPSS の誘電緩和スペクトルを例として示す。 ε' スペクトルの $\omega < 10 \text{ rad s}^{-1}$ 、 ε'' スペクトルの $\omega < 10^5 \text{ rad s}^{-1}$ において、電極分極と伝導度由来の急激な強度の上昇が観測される。 ε' スペクトルでは $\omega = 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ 付近に $i = 1$ 由来の緩和が観測されるが、伝導度の影響を受けて ε'' スペクトルでは $i = 1$ の緩和が観測されない。そこで、 ε'' から伝導度 κ の寄与を取り除いた $\varepsilon''_{\text{der}}$ を以下の式

$$\varepsilon''_{\text{der}} = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon''(\omega)}{\partial \ln \omega} \quad (1)$$

から求め、 $\varepsilon''_{\text{der}}$ スペクトルを図 3(b) にあわせて示す。 $\varepsilon''_{\text{der}}$ は ε'' と同様に $\omega = 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ 付近に $i = 1$ 由来の緩和を示すことがわかる。

伝導度と電極分極の寄与が強い温度範囲では、 ε'' の代わりに $\varepsilon''_{\text{der}}$ を使用し、各温度の誘電緩和スペクトルを以下に示す 3 つの

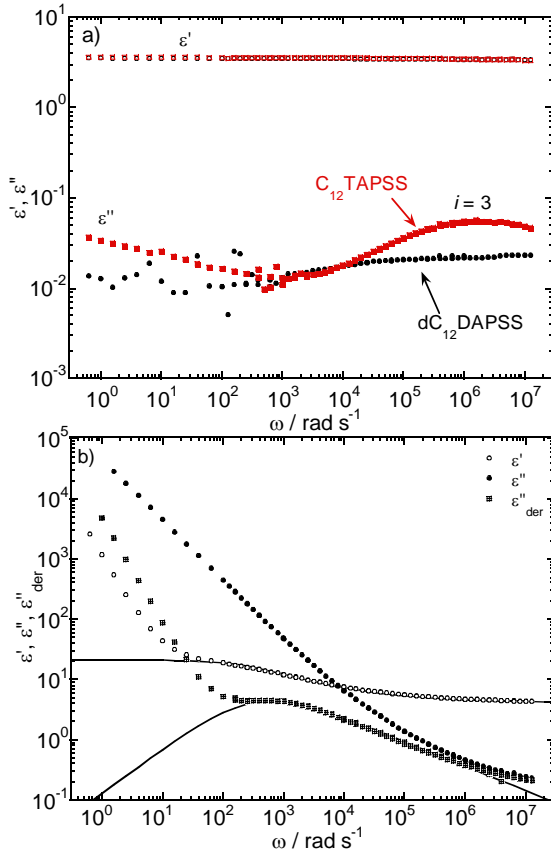


図 3 (a) C₁₂TAPSS と dC₁₂DAPSS の誘電緩和スペクトル (-90 °)、(b) C₁₆TAPSS の ε' 、 ε'' と $\varepsilon''_{\text{der}}$ スペクトル (110 °)。実線は(2)式によるフィッティングカーブ。

Havriliak-Negami 式と高周波極限の誘電率 ε_∞ の和で表現した。

$$\varepsilon^* = \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^{\rho_i})^{q_i}} + \varepsilon_\infty \quad (2)$$

ここで、 ε_i と τ_i は緩和 i の緩和強度と緩和時間、 ρ_i と q_i はブロードニングファクターである。例として、110 における C₁₆TAPSS の誘電緩和スペクトルのフィッティングカーブを図 3(b) に実線で示す。

フィッティングの結果得られた各緩和の τ_i の逆数と κ をアレニウスプロットの形で図 4(a)(b) に示す。 τ_1^{-1} と τ_3^{-1} 、 κ は次に示すアレニウス型の温度依存性を示した。

$$\tau_1^{-1} \text{ or } \tau_3^{-1} \text{ or } \kappa \propto \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数を意味する。一方、 τ_2^{-1} は次の Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 型の温度依存

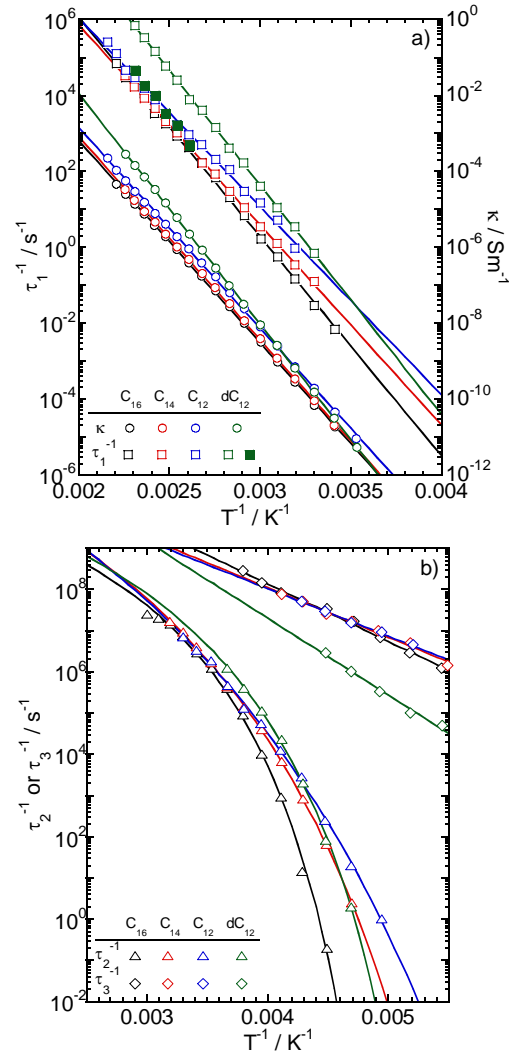


図 4 各 PSC の (a) τ_1^{-1} と κ (b) τ_2^{-1} と τ_3^{-1} のアレニウスプロット。実線は(3)式と(4)式によるフィッティングカーブ。

性を示した。

$$\tau_2^{-1} \propto \exp\left(\frac{U}{T-T_0}\right) \quad (4)$$

ここで、 U は活性化温度、 T_0 は Vogel 温度である。(3)(4)式による τ_1^{-1} と κ のフィッティングの結果を同図にあわせて直線で示す。フィッティングの結果得られた、 τ_1^{-1} と κ の E はPSCの種類に依存せず約 100 kJmol^{-1} であった。この結果は、 $i = 1$ の緩和モードが電気伝導と関係することを強く示唆する。一方、VFT型の温度依存性を示した $i = 2$ の緩和モードは T_0 ($-100 \sim -150$)においてその運動が停止することを意味する。

(3) 誘電緩和の帰属

以上の誘電緩和測定の結果を基に、観測された三つの緩和を以下のように帰属した(図5)。

$i = 1$ のモードは、電気伝導と共同性があることから、高分子の電解質モノマーと界面活性剤イオンの間で形成されるイオン対の運動に由来すると考えられる。イオン対の緩和はアイオノマーや高分子化イオン液体などの他の高分子電解質系でも観測されることから、この帰属は妥当である。図5に示すように、電解質モノマー間で界面活性剤イオンがイオン対の生成・消滅を繰り返してホッピングしながらイオン伝導すると考えられる。

$i = 2$ のモードは、 τ_2 がVFT型の温度依存性を示すことから、高分子主鎖のセグメント運動と帰属できる。しかし、このPSCのガラス転移温度は今回の測定温度よりも高い(> 200)ことがすでにわかっている。従って、ラメラ層を形成している高分子セグメントの運動は凍結しており、誘電緩和を発現しない。PSCを形成しているポリスチレンスルホン酸はスルホン化度が94%であるため、高分子主鎖の中には未反応のスチレンモノマー部位がある。スチレン部位は界面活性剤イオンを持たないため、ラメラ層の中に取り込まれずラメラ層の外に出る可能性がある(図5)。この外に出た高分子鎖は他のラメラとつながったり、元のラメラにもどったり、ダングリグを形成する。これらの高分子のセグメントは、ラメラ層を形成している高分子セグ

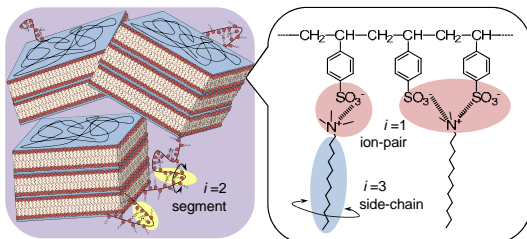


図5 PSCの各誘電緩和モードの運動様式。

メントよりも運動が早いはずであり、このセグメント運動が $i = 2$ の緩和として観測されている可能性が考えられる。

$i = 3$ のモードは、図3(a)で議論したように界面活性剤側鎖の運動と帰属できる。これは、図4(b)で示すように dC_{12} DAPSSの τ_3 が C_n TAPSSの τ_3 よりも一桁遅いことから示唆される。

(4) 界面活性剤イオンのホッピング長と解離度

本PSCでは界面活性剤イオンがイオン対を介してホッピングしながらイオン伝導する。このホッピング長と解離度を算出した。まず、各PSCの密度 ρ (表1)を用いてモノマーユニットあたりの体積を算出した。このモノマーユニットがラメラ内に存在することから、高さ $l_{\text{lam}}/2$ 、縦・横 l_s のテトラゴナル構造をしていると考え、 l_s の値を算出した(表1)。 l_s は C_n TAPSSは0.6nm、 dC_{12} DAPSSは0.8nm程度の長さとなる。 l_s は電解質モノマー間の距離に相当するため、イオンホッピング長 λ と近似できる。

また λ を利用して、以下のNernst-Einstein, Einstein-Smoluchowski式から解離している界面活性剤イオン濃度 n_{ion} を算出した。

$$\kappa = \frac{n_{\text{ion}} q^2 \lambda^2}{2kT\tau_h} \quad (5)$$

ここで、 q は電気素量、 k はボルツマン定数、 τ_h はイオンホッピングに要する時定数である。 τ_h は τ_1 の値をそのまま利用した。得られた n_{ion} から界面活性剤イオンの解離度を算出すると、 C_n TAPSSは約0.40、 dC_{12} DAPSSは約0.12となった。

(5) 総括と今後の展望

本研究では、ラメラ構造を有するPSCの誘電緩和測定を行い、観測される3つの緩和の帰属に成功した。また、イオン伝導の様式や解離度などの情報を得ることに成功した。研究開始当初は、ラメラ構造だけでなく複数のマイクロ構造を有するPSCの誘電緩和挙動を検討する予定であったが、全ての試料の検討を行うことは出来なかった。しかし、当初の予定では期待していなかったマイクロ構造内の詳細な構造情報やイオンの解離度など、一種類のPSCにたいしてより多くの情報を引き出すことに成功した。他のマイクロ構造を有するPSC種も類似の誘電緩和挙動を示す可能性が高いため、本研究で得られた解析手法は他PSC種に対して同様の検討を行う際の強力なツールになると期待する。また、当研究のようにPSC内の詳細なイオンダイナミクスを解析した研究はなく、十分に新規性がある結果を得ることができた。

本研究を論文としてまとめ投稿した際に、

レビュアーの一人から、PSC を伝導体として利用する燃料電池やリチウムイオン電池の応用研究が近年なされていることを教授頂いた。電池技術にはイオンダイナミクスや誘電情報などの電気化学的情報が必要である。本研究で得られた誘電緩和法を用いたイオン解離や高分子ダイナミクスの解析方法・結果は、同技術分野を発展する際の開発指針になることを期待する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

著者名: Nakamura, K.; Fukao, K.、論文
標題: Systematic Dielectric Relaxation
Study of Solid-like
Polyelectrolyte-Surfactant Complexes
formed between Poly(styrenesulfonate)
and Cationic Surfactants、雑誌名:
Macromolecules、査読: 有、巻: 44、発
行年: 2011、ページ: 3053-3061

著者名: Mizuno, M.; Nakamura, K.;
Konishi, T.; Fukao, K.、論文標題: Glass
transition and thermal expansivity in
silica-polystyrene nanocomposites、雑
誌名: Journal of Non-Crystalline
Solids、査読: 有、巻: 357、発行年: 2011、
ページ: 594-597

著者名: Nakamura, K.; Saiwaki, T.;
Fukao, K.、論文標題: Dielectric
Relaxation Behavior of Polymerized
Ionic Liquids、雑誌名: Macromolecules、
査読: 有、巻: 43、発行年: 2010、ペー
ジ: 6092-6098

著者名: Fukao, K.; Oda, Y.; Nakamura,
K.; Tahara, D.、論文標題: Glass
transition and dynamics of single and
stacked thin films of
poly(2-chlorostyrene)、雑誌名: The
European Physical Journal Special
Topics、査読: 有、巻: 189、発行年 2010:、
ページ: 165-171

著者名: Nakamura, K.; Takase, S.;
Shikata, T.、論文標題: Viscoelastic
Behavior of Aqueous Solutions of
Charged Hybrid Threadlike Micelles、
雑誌名: Nihon Reorogi Gakkaishi、査読:
有、巻: 38、発行年: 2010、ページ: 31-39

著者名: Nakamura, K.; Shikata, T.、論
文標題: Systematic Dielectric and NMR
Study of the Ionic Liquid
1-Alkyl-3-Methyl Imidazolium、雑誌
名: ChemPhysChem、査読: 有、巻: 11、
発行年: 2010、ページ: 285-294

[学会発表](計18件)

発表者名: 中村健二、発表標題: 高分子
化イオン液体のダイナミクス、学会名:
第4回ソフトマター物理若手勉強会、発
表年月日: 2010年11月12日、発表場所:
大阪大学(大阪)

発表者名: 中村健二、発表標題: 高分子
化イオン液体の誘電緩和ダイナミクス、
学会名: 第58回レオロジー討論会、発表
年月日 2010年10月04日:、発表場所:
仙台国際センター(宮城)

発表者名: 中村健二、発表標題: 高分子
電解質と界面活性剤からなる複合体の誘
電緩和挙動、学会名: 第59回高分子討論
会、発表年月日: 2010年09月15日、発
表場所: 北海道大学(北海道)

発表者名: 中村健二、発表標題: 高分子
化イオン液体の誘電緩和挙動、学会名:
第59回高分子討論会、発表年月日: 2010
年09月15日、発表場所: 北海道大学(北
海道)

発表者名: 水野誠、発表標題: ポリスチ
レン-シリカナノコンポジットのガラス
転移 III、学会名: 第59回高分子討論会、
発表年月日: 2010年09月15日、発表場
所: 北海道大学(北海道)

発表者名: 湧口恵太、発表標題: ポリエ
チレンオキサイド薄膜の結晶化、学会
名: 第59回高分子討論会、発表年月日:
2010年09月15日、発表場所: 北海道大
学(北海道)

発表者名: Nakamura K.、発表標題:
Dielectric Relaxation Behavior of
Polymerized Ionic Liquids、学会名:
International Symposium on
Non-Equilibrium Soft Matter 2010、発
表年月日: 2010年08月17日、発表場所:
奈良県新公会堂(奈良)

発表者名: Nakamura K.、発表標題:
Viscoelastic Behavior of Aqueous
Hybrid Threadlike Micellar Solution、
学会名: 5th Pacific Rim Conference on
Rheology (PRCR-5)、発表年月日: 2010
年08月05日、発表場所: 北海道大学(北
海道)

発表者名: 才脇達也、発表標題: 誘電緩
和測定を用いた高分子化イオン液体のダ
イナミクスの検討、学会名: 第59回高分
子学会年次大会、発表年月日: 2010年05
月28日、発表場所: パシフィコ横浜(神
奈川)

発表者名: 水野誠、発表標題: ポリスチ
レン-シリカナノコンポジットのガラス
転移 II、学会名: 第59回高分子学会年
次大会、発表年月日: 2010年05月26日、
発表場所: パシフィコ横浜(神奈川)

発表者名: 湧口恵太、発表標題: ポリス
チレン薄膜における dewetting 挙動、学

立命館大学・理工学部・教授
研究者番号：50189908

会名：第 59 回高分子学会年次大会、発表年月日：2010 年 05 月 26 日、発表場所：パシフィコ横浜（神奈川）

発表者名：中村健二、発表標題：高分子化イオン液体薄膜の誘電緩和ダイナミクス、学会名：第 57 回レオロジー討論会、発表年月日：2009 年 10 月 07 日、発表場所：宇部全日空ホテル（山口）

発表者名：中村健二、発表標題：高分子化イオン液体薄膜の誘電緩和ダイナミクス、学会名：第 58 回高分子討論会、発表年月日：2009 年 09 月 16 日、発表場所：熊本大学（熊本）

発表者名：深尾浩次、発表標題：高分子積層薄膜のガラス転移とダイナミクス、学会名：第 58 回高分子討論会、発表年月日：2009 年 09 月 16 日、発表場所：熊本大学（熊本）

発表者名：水野誠、発表標題：ポリスチレン-シリカナノコンポジットのガラス転移、学会名：第 58 回高分子討論会、発表年月日：2009 年 09 月 16 日、発表場所：熊本大学（熊本）

発表者名：中村健二、発表標題：高分子化イオン液体薄膜の誘電緩和挙動、学会名：第 4 回ソフトマター物理領域研究会、発表年月日：2009 年 07 月 01 日、発表場所：北海道大学（北海道）

発表者名：水野誠、発表標題：ポリスチレン-シリカナノコンポジットのガラス転移、学会名：第 59 回高分子学会年次大会、発表年月日：2009 年 05 月 27 日、発表場所：神戸国際展示場（兵庫）

発表者名：中村健二、発表標題：イオン液体の電極分極挙動の誘電的解析、学会名：第 36 回レオロジー年次大会、発表年月日：2009 年 05 月 14 日、発表場所：京大会館（京都）

〔図書〕（計 1 件）

著者名：G．R．ストローブル、深尾浩次、宮本嘉久、田口健、中村健二
出版社名：シュプリンガー・ジャパン株式会社
書名：高分子の物理 改訂新版 構造と物性を理解するために
発行年：2010 総ページ数：503

6．研究組織

(1)研究代表者

中村 健二 (NAKAMURA KENJI)
立命館大学・理工学部・助教
研究者番号：00511693

(2)研究協力者

深尾 浩次 (FUKAO KOJI)