

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350061

研究課題名(和文)非平衡液体界面における階層的分子鎖熱運動特性と機能化への展開

研究課題名(英文)Polymer Function Based on Hierarchical Dynamics at Non-equilibrium Interfaces

研究代表者

田中 敬二(Tanaka, Keiji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20325509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：材料・デバイス創出におけるイノベーションを目的として高分子を使用する際、界面における構造・物性制御は必須の基盤技術である。本研究では、種々の界面選択分光法および走査フォース顕微鏡技術を組合せることで、液体界面における高分子の階層的ダイナミクスを明らかにした。セグメント運動に対応する過程のダイナミクスは液相に近づくほど速くなること、また、その活性化エネルギーはバルク試料の過程のそれよりも小さな値であることを見出した。得られた知見を精密合成にフィードバックすることで、界面の分子鎖ダイナミクスを制御し、生体適合性コーティングなどバイオ応用に資する高分子材料を創製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：At the outermost surface, aggregation states of polymers generally tend to alter to their most stable ones in response to their surrounding environment. Such could be attained even at a temperature being much lower than the bulk glass transition temperature. Chains at the outermost region are in part dissolved in the liquid phase and/or swollen due to the sorption of liquid molecules. Combining various surface sensitive experimental techniques, we have found that there exists the mobility gradient along the direction normal to the interface. The process arisen from the segmental motion in the interfacial region is faster than the bulk process at a given temperature. The extent of the surface reorganization might be explained in terms of the interfacial energy. Regulating the polymer mobility at the interface, the platelet adhesion on the polymer film can be controlled.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子 液体界面 分子鎖熱運動性 界面選択分光

1. 研究開始当初の背景

材料が小さくなると試料全体積に対する表面・界面積の割合が増加するため、バルク物性は勿論、その表面・界面の効果を正確に理解することが重要となる。高分子を材料として使用する場合、その表面は異種相と接触することになるため、機能化された材料を設計・構築するには異種相と接触した高分子の界面を理解する必要がある。

基板の上に製膜した高分子膜を非溶媒と接触させると、i)非溶媒が基板まで到達・濃縮する場合、ii)非溶媒の浸入が界面よりやや深いところで止まる場合、iii)非溶媒が高分子膜中に殆ど浸入しない場合、に大別できることを明らかにした。更に、i)の場合、非溶媒と高分子の界面は平衡状態にあり、液/液相分離の理論で取り扱えることまでを明らかにした。iii)は従来の概念であるが、ii)の非平衡状態にある界面はこれまで全く検討されておらず、かつ、材料創製には必要不可欠である。このため、非平衡液体界面に存在する分子鎖の振る舞いを理解することの重要性を痛感し、本研究課題の提案に至った。

2. 研究の目的

申請者が見出した『非溶媒と接触した高分子固体ナノ界面の溶解層と膨潤層』に着目する。非溶媒分子が高分子に収着する過程で動的に凍結された場合、界面に存在する分子鎖には一分子中に「液相に溶解した領域」、「液体分子によって膨潤した領域」、「固体として凍結した領域」が存在する。本研究では、非溶媒との接触界面における高分子の分子鎖熱運動特性を異なる時空間スケールで明らかにし、バルク状態との相違、また、その発現機構を明らかにする。得られた知見に基づき、液体界面における高分子鎖のダイナミクスを精密に制御する基盤技術を創出し、その応用展開を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

試料の精密合成、ならびに、界面ナノ構造の精密制御を駆使し、セグメントの溶解・膨潤動力学、溶解・膨潤層の階層的分子鎖熱運動特性、その深さ依存性を明らかにし、これらを制御する。試料の精密合成はリビングアニオン重合およびカチオン重合法を採用した。また、界面構造は和周波発生分光、中性子鏡面反射、走査プローブ顕微鏡を、界面物性は時空間分割蛍光分光、接触角測定、走査プローブ顕微鏡を用いて解析した。さらに、界面ダイナミクスを積極的に利用したバイオ分子の吸着制御等の機能発現についても検討した。

4. 研究成果

4-1 高分子膜最外領域の局所構造とその環境応答性 水接触前後におけるポリメタクリル酸メチル(PMMA)膜最表面の局所コンフォメーションに関する知見を得るため、和

周波発生(SFG)分光測定を行った。試料として、数平均分子量(M_n) = 300k、分子量分布(M_w/M_n) = 1.05 の PMMA を用いた。立体規則性はシンジオタクチックリッチである($mr = 19\%$, $rr = 81\%$)。示差走査熱量測定(DSC)に基づき評価した PMMA のバルクガラス転移温度(T_g^b)は 405 K であった。SFG 分光測定に用いる PMMA 膜は石英プリズム上に調製した。膜厚は約 200 nm とした。SFG 分光法では、反転対称性が崩れる界面に存在する分子の振動分光が可能である。また、入射光および SFG 光の偏光の組み合わせを変えることで、界面に存在する官能基の配向に関する情報を得ることができる。励起光ならびに SFG 光の偏光組み合わせは *ssp* (*s* 偏光 SFG, *s* 偏光 Vis, *p* 偏光 IR)としたため、界面に対して垂直方向の情報が検出できる。測定試料として、室温で 24 h 真空乾燥を施した膜、ならびに、真空下、433 K で 24 h 熱処理を施した膜の二つを用いた。2908、2936、2955 cm^{-1} に、それぞれ、メチレン基の C-H 対称および逆対称伸縮振動とメトキシ基の C-H 対称伸縮振動に帰属できるピークが観測される。空気界面において、熱処理後、2908 および 2936 cm^{-1} のピークが明確に観測された。この結果は、PMMA 膜に熱処理を施すと表面に疎水的なメチレン基が配向することを示しており、接触角測定によっても同様の結論が得られている。すなわち、製膜直後の PMMA 膜表面の凝集状態は非平衡性の強い構造に凍結されているといえる。水界面においては、主鎖メチレン基由来の 2908 および 2936 cm^{-1} のピークが消失した。また、スペクトルの形状は膜の熱処理に依存しなかった。すなわち、膜表面における PMMA 鎖は熱処理の有無に依存せず、水との接触によってより親水的な局所コンフォメーションをとると結論できる。C-H 領域の SFG スペクトル、カルボニル領域のスペクトル、また、接触角測定の結果を総合すると、空気界面および水界面における PMMA の最も安定な凝集状態が議論可能となる。空気界面の場合、エステルメチル基は空気側に、主鎖のメチレン基は面内で配向する。一方、水界面の場合は、カルボニル基が水相側に配向し、主鎖はランダムとなる。 α -メチル基は空気、水両界面において面内で配向していることは興味深い。

4-2 高分子膜最外領域の構造ダイナミクス

平滑な固体表面上の液滴接触角は最表面の化学的情報を反映する。接触角測定に用いる PMMA 膜はシリコン(Si)基板上に調製した。偏光解析測定に基づき評価した膜厚は約 200 nm であった。PMMA 膜上に水滴を滴下した際の接触角の経時変化を測定温度の関数として測定した。試料には、真空下、433 K で 24 h 熱処理を施した膜を用いたため、初期状態の表面は擬平衡状態にあると考えてよい。対水接触角は時間に対して指数関数的に減少した後、単調に減少した。接触角の時間

に対する単調な減少は、液滴の蒸発に起因する。指数関数的な接触角の減少を定量的に議論するため、実験結果を $\theta(t) = (\theta_{\text{ini}} - \theta_{\text{er}}) \cdot \exp(-t/\tau) - k \cdot t + \theta_{\text{er}}$ でフィットした。ここで、 θ_{ini} および θ_{er} はそれぞれ着滴直後および指数関数的な減少が終了した際の接触角、 k は水の蒸発による接触角の減衰速度、 τ は時定数である。 t は温度上昇に伴って小さくなった。対水接触角の時間に対する指数関数的な減少は、PMMA の水との接触による局所コンフォメーション変化に対応すると考えれば、 τ の温度上昇に伴う減少は理解できる。 τ の逆数の自然対数と測定温度の逆数との関係は直線で近似できた。そこで、直線の傾きから $\Delta H = -R_{\text{gc}} \cdot d(\ln 1/\tau)/dT$ を用いて構造再編成の見かけの活性化エネルギー ΔH を評価した。ここで R_{gc} 、 T は気体定数および測定温度である。得られた ΔH は $39 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。PMMA バルク試料における α および β 緩和過程の ΔH は、それぞれ、 660 ± 60 および $80 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。前者はセグメント運動に、後者は側鎖の束縛回転と主鎖の局所モードがカップルした運動に対応する。これまでの著者らの研究において、PMMA 表面における α および β 緩和過程の ΔH は、それぞれ、 230 ± 20 および $50 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。また、水界面から深さ約 5 nm の領域における α 過程の ΔH は約 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ あった。上述したような構造再編成は β 緩和過程では達成できないこと、また、接触角測定が表面からサブナノメートルオーダーの情報を取得していること、を考慮すると、水界面における PMMA の熱運動性には膜厚方向に勾配があり、水相に近づくにつれて著しく活性化すると結論できる。

4-3 立体規則性の影響

4.3.1 空気界面での分子鎖凝集状態 水界面における PMMA 鎖の凝集状態ならびに熱運動性と立体規則性の関係を検討した。ここでは、試料として、アイソタクチック PMMA (*i*-PMMA) および前述のシンジオタクチックリッチである PMMA (*s*-PMMA) を用いた (Polymer Source, Inc.)。膜はトルエン溶液から Si 基板、石英プリズム上にスピコート法に基づき調製し、真空下、それぞれ 363 K および 433 K で 24 h 熱処理を行った。偏光解析測定に基づき評価した膜厚は約 200 nm であった。SFG 測定において、*ssp* 条件では面に対して垂直方向の、*ppp* 条件では全方向の双極子モーメントを検出できる。2990 cm^{-1} のピークは α -メチル基およびメトキシ基の逆対称伸縮振動に帰属できる。空気界面において、*i*-PMMA 膜では *s*-PMMA 膜の場合と異なった形状のスペクトルを与えた。*s*-PMMA 膜においては、2908 および 2936 cm^{-1} にメチレン基由来のピークが明確に観測されたのに対し、*i*-PMMA 膜では明確には観測されていない。この結果は、空気界面において *i*-PMMA の主鎖メチレン基の配向性は乏しいことを示し

ている。一方、2955 cm^{-1} におけるピークは両膜共に明確に観測されたことから、エステルメチル基は界面に対して垂直方向に配向していると考えられる。また、両膜共に 2990 cm^{-1} におけるピークが *ppp* 条件においてのみ観測された。したがって、 α -メチル基は界面に対して水平方向に配向しているといえる。PMMA 主鎖の内部回転角を *trans-trans* 型および *trans-gauche* 型に分類し、SFG スペクトルと対応するコンフォメーションを検討した。その結果、空気界面において *i*-PMMA は不完全な *trans-trans* 型あるいはヘリックス構造を形成し、*s*-PMMA は *trans-trans* および *trans-gauche* 型のコンフォメーションのため疎水性表面を形成する。

4.3.2 水界面での分子鎖凝集状態 水界面において、*i*-および *s*-PMMA 膜ともに、2908、2936 cm^{-1} のピーク強度が弱くなり、同様のスペクトル形状になった。両膜ともに 2955 cm^{-1} のピークが偏光の組み合わせに依存せず明確に観測されたことから、エステルメチル基は界面に垂直方向に配向していることが明らかである。また、*ppp* 条件において、両膜共に 2990 cm^{-1} におけるピークが観測された。これは、疎水性官能基である α -メチル基が界面内で配向していることを意味している。上述と同様な議論から、*i*-PMMA は水界面において *trans-gauche* 型をとらないと考えられる。*i*-PMMA はヘリックス構造を形成することが知られている。したがって、水界面においても *i*-PMMA は、不完全な *trans-trans* 型あるいはヘリックス構造を維持すると考えられる。

4.3.3 界面での水の凝集状態 *s*-PMMA が *trans-trans* 型あるいは *trans-gauche* 型コンフォメーションをとれば、親水性のカルボニル基を水相側へ配向可能である。これらの考察は、C=O 伸縮振動領域における SFG スペクトルとも矛盾しない。したがって、*s*-PMMA は水との接触により比較的親水性のコンフォメーションに変化する。*i*-および *s*-PMMA 膜ともに 3150 および 3400 ~ 3600 cm^{-1} 付近にピークが観測され、*i*-PMMA 膜においてのみ 3750 cm^{-1} にピークが観測された。3150 cm^{-1} のピークは highly-ordered water に帰属され、水分子同士で水素結合した水に対応する。一般に、highly-ordered water は疎水性表面に形成されやすい。*i*-および *s*-PMMA とともに疎水性のエステルメチル基ならびに α -メチル基が界面において配向しているため、highly-ordered water が観測されたのは容易に理解できる。3400 ~ 3600 cm^{-1} 付近のピークは ordered water に帰属され、ピークの位置および幅は立体規則性に依存した。ordered water は highly-ordered water の水素結合ネットワークが親水性官能基や pH、温度によって乱れた水に対応する。また、ピークの位置は水素結合ネットワークの乱れ具合によって大きく変動する。PMMA のカルボニル基と水分子との相互作用の程度が立体規則性に強く依存するため、水素結合ネットワークの乱れ具

合も立体規則性に依存したと考えられる。 3750 cm^{-1} のピークは free water の O-H 伸縮振動に帰属される。free water は他の水分子と水素結合を形成しない水に対応し、界面近傍の PMMA 膜の含水率と関係している。したがって、界面近傍での PMMA 膜の含水率は立体規則性と関係があると予測でき、中性子反射測定の結果ともよく対応している。

4.3.4 界面分子鎖凝集状態の水による変化
膜最外層の凝集状態変化に及ぼす立体規則性の効果について議論した。*i*-および *s*-PMMA 膜における対水接触角の時間依存性を検討した。*s*-PMMA 膜の場合、接触角は時間に対して指数関数的に減少した後、単調に減少したが、*i*-PMMA 膜の場合の指数関数的減少は明確でなかった。この差を定量的に議論するため、上述で議論した式に基づき実験データの再現を試みた。得られた θ_{mi} の大小関係から、*s*-PMMA 膜表面は *i*-PMMA 膜より疎水的であるといえる。この結果は、4.3.1 節で議論した *s*-および *i*-PMMA の界面局所コンフォメーションの結果と良く対応している。また、水との接触による濡れ性変化 ($\theta_{\text{mi}} - \theta_{\text{er}}$) は、*s*-PMMA 膜の方が *i*-PMMA よりも顕著であった。SFG 測定に基づき、*s*-PMMA は比較的疎水的な表面から水存在下で親水的な表面へ変化すること、また、*i*-PMMA 膜最外層のコンフォメーションは水と接触しても大きく変化しないこと、が明らかとなっている。これらを考えると、上述の接触角変化の議論も容易に理解できる。

以上のことから、PMMA の立体規則性は、界面におけるその局所コンフォメーション、界面における水の凝集構造、水と接触した際の膜表面の環境応答性に大きく影響すると結論できる。

4-4 側鎖カルボニル基

4.4.1 界面での分子鎖凝集状態
水界面における PMMA の最外領域における凝集状態とその再編成、また、界面における水の凝集状態を検討した結果、カルボニル基が界面構造に大きく影響することが示唆された。そこで、PMMA と類似の化学構造を有しつつも、側鎖にカルボニル基を持たないポリ(メチル 2-プロペニルエーテル)(PMPE)に着目した。PMPE/水界面の構造を評価し、PMMA/水界面で得られた知見と比較することで、側鎖カルボニル基の有無が界面における高分子および水の凝集構造に及ぼす影響を検討した。PMPE は、イソブチルビニルエーテル酢酸付加体-Et_{1.5}AlCl_{1.5}/SnCl₄ 開始剤系を用い、酢酸エチル存在下、トルエン中 195 K でリビングカチオン重合により合成した。重合は制御され、比較的分子量分布の狭いポリマーを得た ($M_n = 32\text{k}$, $M_w/M_n = 1.31$)。¹³C 核磁気共鳴(¹³C NMR)分光測定に基づき評価した PMPE の立体規則性はややシンジオタクチックであった ($rrr = 21\%$)。比較検討のため、同程度の重合度を有する $M_n = 44\text{k}$, $M_w/M_n = 1.02$ の

PMMA(Polymer Source, Inc.)を適宜用いた。DSC に基づき評価したバルク PMPE および PMMA の T_g^b はそれぞれ 310 および 403 K であった。PMPE および PMMA 膜はトルエン溶液から Si 基板上ならびに石英プリズム上にスピコート法に基づき調製した。偏光解析測定に基づき評価した PMPE および PMMA 膜の膜厚は約 200 nm であった。調製した膜はそれぞれ真空下、330 および 433 K で 24 h 熱処理を施した。いずれの膜においても面平均二乗粗さは 1 nm 以下であり、表面は平滑であった。偏光組み合わせを *ssp* ならびに *ppp* として、空気界面および重水界面における PMPE の SFG 測定を行った。各ピークは、PMPE のフーリエ変換赤外(FT-IR)分光測定結果に基づき帰属した。空気界面において、*ssp*、*ppp* どちらの条件においても、メトキシ基およびメチレン基の C-H 対称・逆対称伸縮振動、および α -メチル基の C-H 逆対称伸縮振動のピークが観測されたことから、主鎖ならびに側鎖は配向していると考えられる。一方、重水界面における SFG スペクトルは、空気界面のそれと異なっていた。特に、 2970cm^{-1} 付近で観測されるメトキシ基の C-H 逆対称伸縮振動のピークが、空気界面の場合より小さくなった。これらの結果は側鎖にカルボニル基を持たない PMPE でさえも、その膜最外層の凝集状態は水と接触することで変化すると結論できる。SFG スペクトルから界面における PMPE の取り得る局所コンフォメーションを推定した。PMPE においても α -メチル基は空気界面だけでなく水界面においても面内で平行に配向していることは興味深い。

4.4.2 界面での水の凝集状態 (PMPE/水)
および(PMMA/水)界面における水の凝集構造を検討した。両膜ともに 3150 cm^{-1} 付近に highly-ordered water の O-H 伸縮振動由来のピークが観測された。PMMA と同様に、PMPE 界面にも疎水性ドメインが形成されることが示唆され、これは上述した PMPE の界面コンフォメーションとも矛盾しない。PMMA では $3400 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 付近に ordered water に由来するピークが観測されているが、PMPE 膜では明確に観測されず、 3450 および 3600 cm^{-1} 付近に僅かなショルダーが観測された。これらは、PMPE のメトキシ基と水分子との比較的弱い相互作用に起因すると考えられる。さらに、 3750 cm^{-1} 付近には、free water に由来するピークも観察された。以上のことから、カルボニル基の有無が界面における水の凝集構造にも影響を及ぼすことが明らかとなった。要約すると、PMPE の α -メチル基が疎水性ドメインを形成し、ひいては、界面における highly-ordered water を形成する。一方で、側鎖にカルボニル基を持たないため、界面における高分子は水と積極的に水素結合を形成せず、ordered water の形成を抑制すると考えられる。

4.4.3 界面分子鎖凝集状態の水による変化
PMPE 最外層の凝集状態の水による再編成ダ

イナミクスを検討するため、対水接触角の経時変化を測定した。着滴直後における PMPE 膜上の対水接触角($\theta_{\text{ni}} = 89^\circ$)は PMMA のそれ($\theta_{\text{ni}} = 74^\circ$)と比較すると 15° 程度大きく、より疎水的であった。この結果は、これまで議論してきた膜表面の凝集構造と矛盾しない。PMMA 膜の場合、着滴直後から接触角の指数関数的な減少が明確に観測された。前述の式に基づき評価した τ は 3.6 ± 0.26 s であった。一方、PMPE 膜においては接触角の指数関数的な減少が明確でなかったため、水滴の接触半径に着目した。接触半径の経時変化は接触角の経時変化と良く対応するため、相補的な利用が可能である。両膜ともに、接触半径は着滴直後から指数関数的に増加したが、その程度は PMMA の方が顕著であった。構造変化に必要な時間を定量的に議論するため上述と同様な $R(t) = (R_{\text{ini}} - R_{\text{ter}}) \cdot \exp(-t/\tau) + R_{\text{ter}}$ に基づき実験データの再現を試みた。ここで、 R_{ini} および R_{ter} はそれぞれ着滴直後および構造変化が見かけ上終了した際の接触角、 τ は緩和時間である。得られた PMPE の τ は 5.8 ± 1.3 s であり、PMMA の τ より若干大きかった。水との接触による PMPE の表面構造再編成は PMMA のそれと比較してわずかに遅く、側鎖カルボニル基の有無がこのような違いに起因していると考えている。

高分子科学における溶媒は良溶媒、貧溶媒および非溶媒に大別できる。良溶媒ならびに貧溶媒を用いた高分子科学は学術的に体系化され、十分な理解が得られている。一方、非溶媒に関しては、高分子が巨視的には溶解しないため、ほとんどの場合で検討されていない。近年の分析手法の著しい発展に伴い、材料中に埋もれた界面の構造や物性がナノレベルで評価可能となってきた。高分子と非溶媒との界面も例外ではない。非溶媒が高分子内部まで収着した場合、膜内部では比較的大きな分子運動が解放されるため、擬平衡状態にあると考えてよい。この場合、高分子と非溶媒の界面は液/液相分離界面として理解できる。しかしながら、PMMA と水のように、非溶媒は多くの場合で高分子内部まで十分に収着できず、その界面は非平衡である。このような界面における分子鎖の凝集状態とダイナミクスを系統的な研究に基づき体系化することは学術的に極めて重要であり、機能発現の設計と制御という観点から工業的にも波及効果は大きい。液相側に存在するセグメントは溶液中と同等のダイナミクスを示すと予想できる。しかしながら、このセグメントは運動が凍結されたセグメントと隣接しているため、三次元バルク状態とは異なった環境にある。非溶媒と高分子の相互作用は、分子構造因子はもちろん、それらの組み合わせによって調整可能であるため、液相側セグメントの束縛状態を種々制御できる。したがって、非溶媒界面における高分子の階層的ダイナミクスに関する研究は、高分子物性

分野で長く議論されている束縛状態における高分子ダイナミクスの理解へ繋がることを期待する。

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 29 件)

① Toyoaki Hirata, Hisao Matsuno, Daisuke Kawaguchi, Tomoyasu Hirai, Norifumi L. Yamada, Masaru Tanaka, Keiji Tanaka, Effect of Local Chain Dynamics on a Bioinert Interface, *Langmuir* 31, 3661-3667, 査読有, 2015.

DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00258

② Yudai Ogata, Daisuke Kawaguchi, Keiji Tanaka, An Effect of Molecular Motion on Carrier Formation in a Poly(3-hexylthiophene) Film, *Sci. Rep.* 5, 8436, 査読有, 2015.

DOI: 10.1038/srep08436

③ Hisao Matsuno, Toshiyuki Ohta, Atsuomi Shundo, Yasuo Fukunaga, Keiji Tanaka, Simple Surface Treatment of Cell-Culture Scaffolds with Ultrafine Bubble Water, *Langmuir* 30, 15238-15243, 査読有, 2014.

DOI: 10.1021/la5035883

④ Ayanobu Horinouchi, Norifumi L. Yamada, Keiji Tanaka, Aggregation States of Polystyrene at Nonsolvent Interfaces, *Langmuir* 30, 6565-6570, 査読有, 2014.

DOI: 10.1021/la500829p

⑤ Jie Zhan, Hisao Matsuno, Hiroyasu Masunaga, Hiroki Ogawa, Keiji Tanaka, Green Solid Films with Tunable Mechanical Properties made from Deoxyribonucleic Acid, *NPG Asia Materials* 6, e92, 査読有, 2014.

DOI: 10.1038/am.2014.4

⑥ Yukari Oda, Ayanobu Horinouchi, Daisuke Kawaguchi, Hisao Matsuno, Shokyoku Kanaoka, Sadahito Aoshima, Keiji Tanaka, Effect of Side-Chain Carbonyl Groups on the Interface of Vinyl

Polymers with Water, *Langmuir* 30, 1215-1219, 査読有, 2014.

DOI: 10.1021/la404802j

⑦ Shinichiro Shimomura, Hisao Matsuno, Keiji Tanaka, Effect of Mechanical Instability of Polymer Scaffolds on Cell Adhesion, *Langmuir* 29, 11087-11092, 査読有, 2013.

DOI: 10.1021/la4027706

⑧ Atsuomi Shundo, Koichiro Hori, Takuya Ikeda, Nobuo Kimizuka, Keiji Tanaka, Design of a

Dynamic Polymer Interface for Chiral Discrimination, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 10282-10285, 査読有, 2013.
DOI: 10.1021/ja404701s

⑨David P. Penaloza, Jr., Atsuomi Shundo, Keigo Matsumoto, Masashi Ohno, Katsuaki Miyaji, Masahiro Goto, Keiji Tanaka, Spatial Heterogeneity in the Sol-gel Transition of a Supramolecular System, *Soft Matter* 9, 5166-5172, 査読有, 2013.
DOI: 10.1039/C3SM50225B

⑩Hirofumi Tsuruta, Yoshihisa Fujii, Naoki Kai, Hiroshi Kataoka, Takashi Ishizone, Masao Doi, Hiroshi Morita, Keiji Tanaka, Local Conformation and Relaxation of Polystyrene at Substrate Interface, *Macromolecules* 45, 4643-4649, 査読有, 2012.
DOI: 10.1021/ma3007202

⑪Ayanobu Horinouchi, Hironori Atarashi, Yoshihisa Fujii, Keiji Tanaka, Dynamics of Water-Induced Surface Reorganization in Poly(methyl methacrylate) Films, *Macromolecules* 45, 4638-4642, 査読有, 2012.
DOI: 10.1021/ma3002559

[学会発表] (計 20 件)

①Keiji Tanaka, Effect of Mechanical Instability at Polymer Surface on Cell Adhesion, MSAT-8(招待講演), 2014.12.15, Bangkok(Thailand)

②Keiji Tanaka, Physical Properties of Polymer Solids: from Bulk to Surface, 9th JCC(招待講演), 2014.11.12, Semarang(Indonesia)

③Keiji Tanaka, Local Conformation of Polymer Chains at Interfaces, MACRO 2014(招待講演), 2014.7.6, Chiang Mai(Thailand)

④Keiji Tanaka, Conformational Relaxation of Polystyrene at Substrate Interface, 7th IDMRCS(招待講演), 2013.7.21, Barcelona(Spain)

⑤Keiji Tanaka, Conformational Relaxation of Polymers at Solid Interface by Sum-Frequency Generation Spectroscopy, IWAMSN 2012(招待講演), 2012.10.31, HaLong City(Vietnam)

⑥Keiji Tanaka, Time-dependent Heterogeneity in Viscoelastic Properties of Supramolecular Systems, PP'12(招待講演), 2012.6.6, Chengdu(China)

[図書] (計 3 件)

①松野 寿生、田中 敬二, (株)技術情報協会, ウェットプロセスによる精密薄膜コーティング技術(第5節 光学多重反射測定に基づく高分子薄膜の膨潤挙動評価), 2014, 561(285-292)

②田中 敬二(松下 裕秀 編著), 講談社, 高分子の構造と物性(第7章 高分子の固体物性 第1節 高分子固体の緩和現象), 2012, 538(445-462)

③ Yoshihisa Fujii, Hiroshi Morita, Atsushi Takahara, Keiji Tanaka, Springer, Advances in Polymer Science 252 (Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films), 2012, 141(1-28)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 生体分子親和性高分岐ポリマー及び生体分子認識表面

発明者: 田中 敬二

権利者: 九州大学、日産化学工業株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2012-140875

出願年月日: 2012/06/22

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 敬二 (TANAKA, Keiji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号: 20325509

(2)研究分担者

松野 寿生 (MATSUNO, Hisao)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号: 50376696

織田 ゆかり (ODA, Yukari)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号: 20625595