科学研究費助成事業

平成 30 年 6月 19日現在

研究成果報告書

機関番号: 17102 研究種目: 基盤研究(A)(一般) 研究期間: 2015~2017 課題番号: 15H02183 研究課題名(和文)水界面における高分子のダイナミクスと機能発現

研究課題名(英文) Dynamics and Function of Polymers at Water Interface

研究代表者

田中 敬二 (TANAKA, KEIJI)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号:20325509

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 32,200,000円

研究成果の概要(和文): 本研究では、非溶媒界面における高分子鎖の凝集状態と熱運動性の理解を深めることを目的として実験を行った。特に、非溶媒として水に限定し、分子鎖の局所コンフォメーション、密度分布、 セグメント運動のダイナミクスを明らかにし、これらの知見と高分子界面への生体成分の付着挙動の関係を検討した。得られた知見は、ライフイノベーションに貢献する高分子デバイスの新たな設計指針になり得ると期待する。

研究成果の概要(英文): The objective of this project is to give a better understanding of aggregation states and hierarchical molecular motion of polymer chains at the interfaces with corresponding non-solvents. The local conformation, the density profiles along the direction normal to the interface and the segmental dynamics of polymer chains were systematically studied at the interface with water, which is a typical non-solvent for conventional polymers. This was combined with the adhesion behavior of biological components onto the polymer interface, leading to a novel guideline for the design and construction of polymer devices, which contribute promisingly to life innovation.

研究分野: 高分子化学

キーワード: 高分子構造・物性 表面・界面物性 ナノ材料

2版

1.研究開始当初の背景

近年、有機半導体素子などの薄膜デバイス、 水処理膜、生体親和性が求められる人工臓器、 低摩擦表面材料、(高分子/無機)複合材料等、 界面が重要となる用途での高分子材料の利 用が増加している。空気、水をはじめとする 液体、また、無機固体等、異種相と接した界 面における高分子鎖の構造・物性を明らかに することは、学術的のみならず産業的にも非 常に重要な課題である。

2.研究の目的

本研究課題では、非溶媒界面における高分 子界面の溶解層と膨潤層に着目する。非溶媒 として水に限定し、異なる時空間スケールに おける分子鎖熱運動性、特に、セグメント運 動のダイナミクスを明らかにすることを目 的とする。また、界面における高分子のダイ ナミクスが機能特性への効果までを明らか にする。最終的には、界面層制御に基づく高 分子バイオインターフェースの新しい設計 指針を提案する。

3.研究の方法

非溶媒界面における高分子鎖の構造および物性は後述する種々の分光測定、また、顕 微鏡観察に基づき評価した。高分子膜最外領 域における機能特性の一つとして、タンパク 質吸着挙動を評価した。

4.研究成果

4 - 1)界面凝集状態:固体界面において、 高分子鎖の局所コンフォメーション、すなわ ち、官能基の配向状態を知ることは、高分子 鎖の熱運動性や機能性を理解する上で極め て重要である。非線形光学効果を利用した振 動分光法である和周波発生(SFG)分光は、界 面において異方的に配向した分子振動モー ドが評価可能であることから、高分子鎖の界 面局所コンフォメーションを観測する有効 な手段である。しかしながら、SFG 分光では 個々の分子振動モードの断片的な情報から 高分子鎖全体のコンフォメーションを推定 しなければならないことや凝集状態の安定 性が考慮されていないことなどの問題があ った。本研究課題では、代表的な非晶性高分 子であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)の 石英界面における局所コンフォメーション について、SFG 分光から得られる配向状態の 情報に加えて、分子動力学(MD)計算に基づく シミュレーションから得られる情報も考慮 して検討した。

SFG 分光用試料として、数平均分子量(*M*_n) および分子量分布指標がそれぞれ 15k および 1.15 のシンジオタクチック(*s*-)PMMA を用い た。示差走査熱量測定により求めたガラス転 移温度(*T*_g)は 398 K であった。*s*-PMMA 膜を 石英基板および石英プリズム上に溶媒キャ スト法に基づき調製し、これらを張り合わせ て真空下、433 K で 24 h 熱処理を施すことに

より、基板とプリズムで挟まれた s-PMMA 試 料を調製した。SFG 分光測定は、偏光条件を ssp (SFG 光: s、可視光: s、赤外光: p)および ppp として行った。ssp 条件では界面に対して垂 直方向、ppp 条件では垂直に加え平行方向の 配向情報も取得できる。また、MD 計算には バイオビア社の Materials Sutdio 2017 R2 の Forcite モジュールを使用し、力場には pcff を 用いた。セルの大きさは 3 × 3× 6.4 nm とし、 2 つの石英の間に s-PMMA(M_n: 15k)鎖を 2 本 配置した。石英表面は Si-OH 基で終端した。 このモデルで、構造最適化を行った後、分子 鎖を緩和させるため、700 K、NVT アンサン ブルの条件下で 500 ps ダイナミクス計算を行 った。更に、298 K においてダイナミクス計 算を行い、s-PMMA 分子鎖の局所コンフォメ ーションを議論した。

石英界面における s-PMMA の SFG ssp スペ クトルにおいて、2950 cm⁻¹ 近傍に側鎖エステ ルメチル(OCH₃)基の対称伸縮振動(OCH₃s)の ピークが強く観測された。一方、OCH₃基の 逆対称伸縮振動のピークは観測されなかっ たことから、OCH₃基が界面に対して垂直に 近い方向に配向していると考えられる。また、 OCH₃s 由来の SFG シグナルは*ppp* 条件でも大 きく、石英界面において OCH₃基が顕著に配 向していることが明らかであった。

MD 計算において、OCH3 基および C=O 基 の二面角の分布を評価したところ、ほぼ0°で あり、syn 配座体のみが存在していると推定 された。これは、OCH、基と主鎖との立体反 発が働くためである。シミュレーションに基 づき評価した、界面から 0.5 nm までの深さ領 域における OCH₃基および C=O 基の配向角 (φ_{OCH3}、 φ_{C=0})は、それぞれ、法線方向に対し て120°および180°程度を中心に分布していた。 OCH3基および C=O 基の二面角を 0°と仮定し、 上述したのの田 およびのこのの条件を満たすよ うに側鎖の配向を考えると、C=O 基の酸素原 子が石英界面に近く、石英界面の OH 基と水 素結合を形成すると考えられる。また、確率 は少ないながら、 $\phi_{C=0}$ は 30°程度の値も取り 得た。OCH3基の酸素原子と SiOH 基との間に も水素結合が働くことを考慮すれば、この結 果も理解できる。いずれの場合も OCH3基の 配向は顕著であり、SFG 分光測定の結果を良 く支持していた。

4 - 2)界面分子鎖のダイナミクス:これ まで、生体不活性な多分散ポリ(アクリル酸 2-メトキシエチル)(PMEA)とポリメタクリル 酸メチル(PMMA)を混合し熱処理を施すこと で、PMEAを表面偏析させた膜を作製してき た。SFG分光測定に基づき水界面における PMEAの分子鎖凝集構造を評価した結果、 PMEA鎖が乱雑化し、また、水の構造も乱雑 化することを明らかにしている。本研究課題 では、分子量制御を行った単分散 PMEAの水 界面における分子鎖熱運動性と生体不活性 の関係を理解することを目指した。

試料として、単分散 PMEA、クマリン標識

PMEA (C-PMEA)および PMMA を用いた。 PMEA/PMMA ブレンドの混合比は重量比で 50/50 (wt/wt)とした。ブレンド膜はスピンコ ーティング法に基づき石英基板上に作製し、 所定条件下で熱処理を施した。水界面におけ る分子鎖熱運動性を評価するため、C-PMEA の超薄膜をLangmuir-Blodgett法によりブレン ド膜表面に積層し、水中で蛍光偏光解消測定 を行った。また、誘電緩和測定に基づき PMEA バルク試料の分子鎖熱運動性を評価した。試 料は、溶媒キャスト法に基づき作製した PMEA 厚膜を金電極で挟み、室温下で真空乾 燥後、もしくは所定時間湿潤環境下に静置す ることで含水させた後、測定に供した。

水界面における C-PMEA の蛍光異方性比 (r)の時間依存性を評価した。r は時間ととも に減少したことから、クマリンが回転緩和し たことが明らかである。r の減衰曲線を二成 分指数関数でフィットして平均回転緩和時 間(<てroi>)を見積もった。C-PMEA の分子量の 低下とともに<てroi>は短くなった。誘電緩和測 定に基づき任意の含水率に制御した PMEA バルク試料の分子鎖熱運動性を評価し、その 結果を外挿することで、水界面における PMEA の分子鎖熱運動性を検討した。

含水率(ϕ_{H20})11.3 vol%の PMEA-23.5k にお ける誘電損失(ϵ')と温度・周波数依存性を評 価した。ここで、 $\phi_{H20} = 11.3$ vol%は PMEA の飽和含水率である。260 K 付近および 170 K 付近に測定周波数に依存したピークが観測 された。高温側から α および β 緩和と定義し、 それぞれセグメント運動および比較的小さ なスケールの運動に起因する。飽和含水にお ける α 過程の緩和温度の逆数と周波数の関係 を Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)式に基づき解 析した。分子量の低下に伴い $T_{\tau=100s}$ が減少し た。一方、 β 過程は分子量に依存しなかった。 これらは、セグメント運動が分子量の低下と ともに速くなることを示している。

(PMEA/水)界面における σ_{H20} は、中性子反 射率(NR)測定より 56 vol%であることがわかっている。Gordon-Taylor 式および VFT 式を 用いて $\sigma_{H20} = 56$ vol%とした際の α 過程の $T_{\tau=100s}$ s および緩和時間($\tau_{\alpha,R,T}$)を見積もった。水 界面における $\tau_{\alpha,R,T}$ は $<\tau_{rot}$ >と同程度であった。 この結果は、PMEA は水界面で著しく速く運 動していることを示している。また、分子量 の低下に伴い $\tau_{\alpha,R,T}$ が減少した。すなわち、回 転緩和の分子量依存性は PMEA 主鎖の運動 性の違いによるものであり、水界面において PMEA 主鎖の熱運動は、低分子量体ほど活性 化した。このことが、界面近傍の水の凝集構 造の乱雑化、ひいては生体不活性発現の支配 因子の一つであると結論した。

4 - 3)界面選択膨潤による生体不活性付 与:高分子のバルク特性を維持したまま表面 のみを改質する技術は、種々の分野において 極めて重要である。これまでに、非溶媒界面 における PMMA 鎖の分子鎖凝集状態を評価 し、その結果、PMMA とアルコールの相互作 用パラメータやアルコール分子のサイズに 応じて、界面でセグメントレベルの溶解が起 こることを明らかにしている。ここでは、非 溶媒による高分子の膨潤特性を利用して機 能性高分子の表面選択導入を目指した。

試料として、M_n=16k、分子量分布指標 $(M_w/M_n)=4.69 \text{ } \mathcal{O} \text{ PMEA}, M_n=300 \text{ } M_w/M_n=1.09$ の PMMA、および、 M_n =300k、 M_w/M_n =1.09 の重水素化 PMMA(dPMMA)を用いた。PMEA および PMMA の表面自由エネルギーは、そ れぞれ 36.7 および 42.2 mJ·m⁻² である。PMMA 膜はスピンコーティング法に基づき基板上 に作製し、室温下で24h真空乾燥を施した。 その後、0.5 wt% PMEA メタノール溶液に所 定時間浸漬することで PMEA を含浸させた。 メタノール接触下における PMMA 膜の膨潤 挙動、および、PMEA 含浸挙動は、光学反射 (OR)率測定に基づき評価した。PMEA 含浸 PMMA 膜の表面特性は、水滴をプローブに用 いた静的接触角測定、および X 線光電子分光 (XPS)測定に基づき評価した。水界面におけ る PMEA 含浸 PMMA 膜の膨潤構造は NR 測 定に基づき評価した。PMEA、PMMA、dPMMA、 SiO₂、H₂O、および、D₂Oの散乱長密度(b/V) 11.15×10^{-4} , 1.04×10^{-4} , 7.02×10^{-4} , 3.48×10^{-4} , -0.56×10^{-4} 、および、 6.38×10^{-4} nm⁻²を用いた。 血小板粘着試験は、全血より調製した多血小 板血漿を用いて行った。

未処理の PMMA 膜の静的接触角は 70.1 ± 0.80°であるのに対し、PMEA 含浸後のそれ は 76.0 ± 0.70°まで増加した。これは低表面 自由エネルギーである PMEA が膜表面に導 入されたことを示唆している。また、PMEA 含浸処理に伴い、エリプソメトリーで評価し た膜厚は約12nm 増加した。光電子取出角(φ) 15°で評価した XPS C1s スペクトルには、中 性炭素、エーテル炭素、およびカルボニル炭 素に由来するピークが、それぞれ、285、286.5、 および 289 eV 付近に観測された。PMEA 含浸 後のスペクトルは含浸前のそれと比較して、 エーテル炭素の比率が増加したことから、膜 表面に PMEA 鎖が導入されたと結論した。分 析深さ 2.4 nm における PMEA の体積分率は 約 71 vol%であった。

メタノールと接触した大気中における初 期膜厚 33.1 nm の PMMA 膜の OR 曲線の時 間変化を追跡した。全反射領域において、プ ラズモン共鳴による反射率の減少、即ちディ ップが 76°付近に観測された。実験から得ら れた反射率曲線に、transfer-matrix 法に基づく フレネル反射を適用することで、フィッティ ング解析を行った。共鳴角はメタノールとの 接触時間とともに低角度側にシフトた。 Lorentz-Lorenz 式を用いて屈折率を PMMA の 体積分率に変換し、膜厚を算出した。反射率 曲線の変化が平衡に達した接触時間 5400 s に おいて、膜厚は 55.8 nm まで増加した。続け て、接触媒体をメタノールから PMEA メタノ ール溶液に置換した。接触時間とともに共鳴 角の高角度側へのシフト、また共鳴角におけ る反射率が減少した。接触時間 12000 s における反射率曲線から算出した膜厚は 70.1 nm であり、メタノール中において、厚さ約 14 nm の PMEA 層が形成したことが示唆された。

PMEA 含浸前後における各膜に粘着した血 小板を走査電子顕微鏡(SEM)観察に基づき評 価した。PMEA 含浸前では、多くの血小板が 粘着し、さらには II ないし III 型まで活性化 したの対し、PMEA 含浸後では、粘着数が減 少し、また、活性化が抑制された。すなわち、 PMMA 薄膜面に導入した PMEA 層が、生体 成分の付着抑制に寄与したと結論できる。

4 - 4)温度応答性高分子界面への生体成 分吸着挙動:近年、水界面の制御法として、 温度応答性高分子の利用が注目されている。 温度応答性高分子は、外部刺激である温度変 化に応じてその凝集状態が変化するため、細 胞シート作製用スキャホールドなどへの応 用展開が進んでいる。細胞が高分子材料に接 着する際、タンパク質などから構成される細 胞外マトリクスを介する。したがって、水環 境下における高分子膜最外領域の構造・物性 とタンパク質吸着特性との関係を理解する ことは極めて重要である。しかしながら、温 度応答性高分子上におけるタンパク質吸着 特性の温度依存性、また、吸着タンパク質が 高分子膜の凝集状態変化にどの様に応答す るかについての詳細は明らかになっていな い。本研究課題では、OR 測定に基づき温度 応答性高分子薄膜の凝集状態とタンパク質 吸着特性の関係について検討した。

試料として、*M*_n=30k のポリ(N-イソプロピ ルアクリルアミド-r-アクリル酸 n-ブチ ル)(P(NIPAAm-r-BA)) を 用 い た 。 P(NIPAAm-r-BA)は、310Kにおいて水に不溶 であるが、降温に伴い 298 K を臨界点として 水に溶解する。基板として、真空蒸着法に基 づき Ag 次いで SiOx を蒸着した BK7 ガラス を用いた。Ag および SiOx 層の厚さは、それ ぞれ 41 および 4 nm とした。P(NIPAAm-r-BA) 薄膜は、スピンコーティング法に基づき SiO 層上に調製し、真空下 423 K で 24 時間熱処 理を施した。薄膜の厚さ(td)は約 20 nm に制御 した。水環境下における P(NIPAAm-r-BA)薄 膜凝集構造の温度依存性、および、薄膜表面 に対するタンパク質の吸着特性は、OR 測定 に基づき評価した。モデルタンパク質として、 ヒト血清アルブミン(HSA)を用い、測定はト リス-酢酸-エチレンジアミン四酢酸緩衝液 (TAE)中、310 K から 298 K までの降温過程を 入射角 60 - 75°の範囲で走査することで評価 した。さらに、TAE 中における P(NIPAAm-r-BA)薄膜の表面形態、および、薄 膜表面に吸着したタンパク質の吸脱着挙動 は、原子間力顕微鏡(AFM)観察に基づき評価 した。観察は TAE 中 310 K および 300 K にお いて行った。

TAE 緩衝液に浸した P(NIPAAm-r-BA)薄膜のOR 曲線において、共鳴角は 310 K から温度の低下とともに低角側へシフトした。これ

は、P(NIPAAm-r-BA)薄膜の凝集状態が温度に 依存することを示している。OR 曲線を解析 することで P(NIPAAm-r-BA)薄膜の TAE 中で の膜厚(tw)および屈折率(nw)を温度の関数と して評価した。310 K における tw および nw は 21.5 nm および 1.462 であり、乾燥状態の値と 比較して、それぞれ大きく、また、小さかっ た。膜厚の増加率(膨潤率)、および、nwに加 成性が成り立つと仮定して算出した薄膜の 含水率は、ともに3 vol%となり、膨潤率と含 水率は良く一致した。310-303 K の温度域で は、twおよびnwは温度によらず一定であった。 一方、温度が 302 K 以下に低下すると、t_wは 増大し、nwは減少した。298 K より低温にな ると、twは減少に転じ、nwはバルク値に収束 した。この結果は、298 K 以下において、 P(NIPAAm-r-BA) 膜が緩衝液中に溶出したこ とを示している。さらに、OR 測定に基づき 310-298 K の各温度において HSA の吸着試験 を行った結果、HSA 吸着は温度に依存し、よ り低温域において吸着が抑制された。これは、 P(NIPAAm-r-BA)薄膜がより膨潤している場 合に、HSA 吸着が抑制されることを示してい る。

AFM を用いて、TAE 中、310 および 300 K において、P(NIPAAm-r-BA)薄膜上に吸着した HAS を観察した。310 K の場合、 P(NIPAAm-r-BA)薄膜表面は平滑であり、また、 HAS の吸着が観察された。この際、HSA は 膜表面に対して一様には分布しておらず、数 100 nm 程度の凝集体を形成していた。一方、 300 K において、P(NIPAAm-r-BA)薄膜の表面 形態は顕著に粗くなった。薄膜がより膨潤し た領域から HSA が脱着したことが示唆され、 これは上述した OR 測定の結果と対応してい る。

本課題では、非溶媒界面における高分子の 凝集状態および熱運動性に関する理解を深 めることを目的として研究を行った。従来の 高分子科学では、良溶媒および貧溶媒のみに 着目しているが、今後は、非溶媒とセグメン トの相互作用に関する検討も必要である。ま た、上述したように、非溶媒界面における高 分子の理解は、生体材料、マイクロリアクタ -、バイオセンサーなど工業的応用にも繋が る。今後、非溶媒界面をキーワードにした高 分子研究が発展することを期待する。

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 30 件)

B. Zuo, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, X. Wang, and <u>K. Tanaka</u>, Conformational Relaxation of Poly(styrene-co-butadiene) Chains at Substrate Interface in Spin-Coated and Solvent-Cast Films, *Macromolecules* 51, 2180-2186, 查読有, 2018. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02756 <u>H. Matsuno</u>, S. Irie, T. Hirata, R. Matsuyama, <u>Y. Oda</u>, H. Masunaga, Y. Seki, S. Aoshima, and <u>K.</u> <u>Tanaka</u>, Heterogeneous Adhesion of Cells on Polymer Surfaces with Underlying Amorphous/crystalline Phases, *J. Mater. Chem. B* 6, 903-907, 査読有, 2018. DOI: 10.1039/c7tb03250a

H. Taneda, <u>A. Shundo, H. Matsuno</u>, and <u>K.</u> <u>Tanaka</u>, Design of a Well-Defined Polyrotaxane Structure on a Glassy Polymer Surface, *Langmuir* 34, 709-714, 查読有, 2018. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03130

S. Sugimoto, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, and <u>K. Tanaka</u>, Reorientation Kinetics of Local Conformation of Polyisoprene at Substrate Interface, *ACS Macro Lett.* 7, 85-89, 査読有, 2018.

DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00927

H. K. Nguyen, A. Konomi, S. Sugimoto, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, and <u>K. Tanaka</u>, Rotational Dynamics of a Probe in Rubbery Polymers Characterized by Time-resolved Fluorescence Anisotropy Measurement, *Macromol. Chem. Phys.* 219, 1700329, 查読有, 2017.

DOI: 10.1002/macp.201700329

Y. Matsumoto, <u>A. Shundo</u>, M. Ohno, N. Tsuruzoe, M. Goto, and <u>K. Tanaka</u>, Evolution of Heterogeneity Accompanying Sol-gel Transitions in a Supramolecular Hydrogel, *Soft Matter* 13, 7433-7440, 查読有, 2017. DOI: 10.1039/c7sm01612c

<u>H. Matsuno</u>, R. Tsukamoto, <u>Y. Oda</u>, and <u>K. Tanaka</u>, Platelet Adhesion on the Surface of a Simple Poly(vinyl ether), *Polymer* 116, 479-486, 查読有, 2017.

DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.036

<u>Y. Oda</u>, C. Zhang, D. Kawaguchi, <u>H. Matsuno</u>, S. Kanaoka, S. Aoshima, and <u>K. Tanaka</u>, Design of Blood-compatible Interfaces with Poly(vinyl ether)s, *Adv. Mater. Interfaces* 3, 1600034, 査読 有, 2016.

DOI: 10.1002/admi.201600034

<u>H. Matsuno</u>, R. Tsukamoto, <u>Y. Oda</u>, and <u>K. Tanaka</u>, Platelet Adhesion on the Surface of a Simple Poly(vinyl ether), *Polymer* 116, 479-486, 查読有, 2017.

DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.036

S. Shimomura, <u>H. Matsuno</u>, T. Ohta, S. Kawahara, and <u>K. Tanaka</u>, Initial Adhesion of Fibroblasts on Thin Rubber Scaffolds, *Chem. Lett.*

45,475-477, 査読有,2016. DOI: 10.1246/cl.160061

H. Lee, S. Jo, T. Hirata, N. L. Yamada, <u>K.</u> <u>Tanaka</u>, E. Kim, and D. Y. Ryu, Interpenetration of Chemically Identical Polymer onto Grafted Substrates, *Polymer* 74, 70-75, 查読有, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.05

T. Hirata, <u>H. Matsuno</u>, D. Kawaguchi, N. L. Yamada, M. Tanaka, and <u>K. Tanaka</u>, Effect of Interfacial Structure on Bioinert Properties of Poly(2-methoxyethyl acrylate)/Poly(methyl methacrylate) Blend Films in Water, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 17399-17405, 查読有, 2015. DOI: 10.1039/c5cp01972a

[学会発表](計 31件)

<u>K. Tanaka</u>, Dynamics of Polymers at Interfaces, Advances and Innovation in Materials Science (AIMS) 2018, (招待講演), 2018.2.6, Manila (Philippines)

<u>田中 敬二</u>,非溶媒界面における高分子鎖 の凝集状態と熱運動特性,17-1 高分子基礎物 性研究会 高分子の薄膜・界面解析の新展開, (招待講演),2017.7.10,愛知県産業労働センタ ー(愛知県・名古屋市)

<u>K. Tanaka</u>, Chain Conformation at Solid Interfaces, Ewha Chemistry and Nanoscience International Symposium (ECNIS) 2016, (招待 講演), 2017.10.10-11, Seoul (Korea)

<u>K. Tanaka</u>, Design of Dynamic Interface of Polymers for Bio-applications, International Conference on Advanced Polymeric Materials Commemorating the 40th Anniversary of the Polymer Society of Korea (IUPAC-PSK40), (招 待講演), 2016.10.4-7, Jeju (Korea)

<u>K. Tanaka</u>, Effect of Cross-linking on Mechanical Properties of Bio-macromolecules, 2016 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (TJBPS2016), (招待講演), 2016.9.7-10, Hsinchu (Taiwan)

<u>田中敬二</u>,異種固体界面における分子鎖の凝集状態と緩和挙動,第 54 回高分子材料 自由討論会,(招待講演),2016.7.3-5,鹿児島サンロイヤルホテル(鹿児島県・鹿児島市)

<u>K. Tanaka</u>, Structure and Dynamics of Polymer Chains at Solid Interfaces, 2016 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis: -Polymer Synthesis for a Sustainable Future-, (招 待講演), 2016.6.24-28, Hilton Niseko Village (Hokkaido) <u>K. Tanaka</u>, Relaxation Behavior of Polymer Chains at Solid Interfaces, 第7回 SFG 研究会, (招待講演), 2016.6.10-11, 東京工業大学大岡 山キャンパス (東京都・目黒区)

<u>K. Tanaka</u>, Polymer Dynamics at Water Interface, 13th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science, (招待講演), 2015.11.15-18, Nara Women's University (Nara)

<u>K. Tanaka</u>, Water Sorption and Proton Conductivity in Thin Nafion Films, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (JTBPS2015), (招待講演), 2015.9.2-6, Hokkaido University(Hokkaido)

〔図書〕(計 7件)

<u>松野 寿生</u>、<u>春藤 淳臣</u>、福永 靖雄、<u>田中 敬</u> <u>二</u>, 日本工業出版株式会社, 超音波 TECHNO, 2018, 5

<u>田中 敬二</u>, 一般社団法人 繊維学会, 繊維 学会誌, 2017, 1

<u>松野 寿生</u>、<u>田中 敬二</u>, 公益社団法人 高分 子学会, 高分子, 2017, 2

犬束 学、<u>田中 敬二</u>, 日本加速器学会, 加 速器, 2017, 6

<u>田中 敬二</u>、中嶋 健, 共立出版, 物性 :高 分子ナノ物性, 2017, 132

川口 大輔、<u>田中 敬二</u>,株式会社エヌ・テ ィー・エス,表面・界面技術ハンドブック, 2016,858

<u>織田 ゆか里、田中 敬二</u>,シーエムシー出 版,水溶性高分子の最新動向,2015,261

〔産業財産権〕
○出願状況(計 1件)
名称:ポリマー含浸基材樹脂の製造方法
発明者:<u>田中敬二</u>、他
権利者:国立大学法人 九州大学、他
種類:特許
番号:特願 2017-095755
出願年月日:2017/05/12
国内外の別: 国内

○取得状況(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:<u>田中敬二</u>、平井智康、島藤千誉、原口将幸、松山元信
 権利者:国立大学法人九州大学、日産化学工業株式会社
 種類:特許
 番号:特許第 6334397 号

登録年月日:2018/05/11 国内外の別: 国内

〔その他〕 ホームページ等 http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/

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
 春藤 淳臣 (SHUNDO, Atsuomi)
 九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授
 研究者番号: 40585915

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 ゆか里(ODA, Yukari) 九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 研究者番号: 20625595