

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「プロセスインテグレーションによる機能発
現ナノシステムの創製」
研究課題「濃厚ポリマーブラシの階層化による新規
ナノシステムの創製」

研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者：辻井 敬亘
(京都大学化学研究所、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、**新規分子組織体「濃厚ポリマーブラシ」の階層構造化**を鍵として、格段に**優れたナノシステムの創製**を目的とした。濃厚ポリマーブラシに特有の相互作用機構（高弾性、明確なサイズ排除効果、超低摩擦特性など）は、異常に大きな浸透圧と伸張応力の釣り合いとして、すなわち、エントロピー駆動により発現する。新材料合成技術としてのリビングラジカル重合（LRP）法の豊かな可能性・汎用性と併せ鑑みると、自在かつ革新的な機能設計が実現可能であると期待される。特に、この相互作用機構を**階層構造化のための駆動力（自発配向化）**として利用することを戦略として、分子スケールで発現する濃厚ポリマーブラシ効果をマクロ系へスケールアップ（ビルディングブロックの階層化によりボトムアップ手法でスケールアップを実現）するとともに、協同効果による機能増幅（新しい特性の発現を含む）を検討した。

濃厚ポリマーブラシの合成・階層化グループ（京大化研・辻井／山子グループ）、電気化学デバイス応用グループ（鶴岡高専・佐藤グループ）、バイオデバイス応用グループ（NIMS・小林グループ）が、後述の3つのステージにおいて、互いに緊密な連携のものと、特に複合微粒子積層型擬固体膜系、セルロースナノファイバー系、ボトルブラシ系を共通モデル系として、以下の主な研究成果を得た。

(i) 濃厚ポリマーブラシの精密合成法として、特に電池あるいは医療材料としての実際的な利用には、電池の劣化要因となる金属残渣の無い、また、毒性の懸念のないことが重要であり、**重金属触媒を用いない2つの相補的な LRP 法**（TERP 法と RTCP 法）による手法を確立するとともに、合成法の高度化・精緻化を達成した。

他方、階層構造化のためのビルディングユニットとして、粒子・ロッド・ディスク状材料をコア基材に各種ポリマーブラシを付与した**0次元・1次元・2次元材料**を合成し、濃厚ポリマーブラシの立体斥力による階層構造化（**3次元化**）を実現した。

(ii) イオン液体を可塑剤ならびに機能剤として含む複合微粒子積層型擬固体膜は、リチウムイオン電池（LIB）のみならず、電気二重層キャパシタ（EDLC）、高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）、色素増感太陽電池（DSC）など、**多種の電気化学デバイスへ応用可能**であることを実証した。LIB および EDLC においては、**パイポーラ設計による高電圧化**を実現（3スタックを実現）、特に、EDLC ではセパレータレス構造の試作品を製作した（不燃型の高電圧電気二重層キャパシタとしては初めての報告）。また、高いイオン伝導性の要因（濃厚ポリマーブラシの役割）を検証し、低いイオン拡散係数のために実用化が進んでいなかったイオン液体の電解質利用に新たな可能性を見出す結果となった。

(iii) 濃厚ポリマーブラシと生体関連物質との相互作用を、**各種医療デバイスへの展開**を念頭に検証した。特筆すべきは、ノニオン性濃厚ポリマーブラシがタンパク吸着や細胞接着を顕著に抑制できること、それに伴い、生体に留置するデバイスの生体内での安定性が向上すること、電解質濃厚ポリマーブラシ付与ナノファイバーが**新規な細胞増殖足場**として、また、特定物質の細胞内導入キャリアとして機能しうることなどを見出した。特に、細胞足場材料としては、今後、iPS、ES、MSC などの各種幹細胞や分化細胞に対する機能性足場としての可能性も期待される。

(iv) 高強度・高弾性、低熱膨張性、透明性などの特徴を有する**セルロースナノファイバー**に濃厚ポリマーブラシ効果を組み込み、階層化とともに、優れた力学物性の両立に成功した（具体的には、濃厚ポリマーブラシ付与または下記ボトルブラシ複合化による）。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 濃厚ポリマーブラシ合成技術の高度化

概要：実用的にも有用性に優れるリビングラジカル重合法である TERP ならびに RTCF 法を基盤として、多彩な濃厚ポリマーブラシ合成・修飾反応を開発した。具体的には、適応可能なモノマー種の拡張や高効率な末端変換法を確立するとともに、高度に立体規則性を制御しうる手法を見出した。濃厚ポリマーブラシの階層化手法の高度化と相まって、高度な表面設計が可能となった。

2. 濃厚ポリマーブラシ場での高速イオン伝導の実証

概要：新しいナノシステムとして、イオン液体／濃厚ポリマーブラシ付与複合微粒子のコンポジット固体電解質膜を開発した。濃厚ポリマーブラシは、微粒子の高度配列化、すなわち、ナノメートルオーダーの連続イオン伝導チャンネルの形成に寄与するのみならず、イオン伝導性の大幅な向上（20 倍の拡散係数）に寄与していることを明らかにし、高電圧のバイポーラ型リチウムイオン電池並びに電気二重層キャパシタへの応用に成功した。

3. 短繊維化ナノファイバー上への濃厚ポリマーブラシ付与と新規細胞凝集塊形成

概要：表面に濃厚ポリマーブラシを有する短繊維化ナノファイバーと細胞をビルディングブロックとして、両者相互作用による自己組織化現象を利用して、細胞 - 材料複合体形成に成功した。これは、細胞集合体の高機能発現と実用性の高い大きいサイズの細胞集合体を簡便に構築する新規コンセプトであり、再生医療への新たな技術シーズを提供するものと期待される。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 機能性ポリマーブラシ形成技術（高度表面制技術）

概要：表面開始 TERP の高い汎用性をいかすことにより、濃厚ポリビニルピロリドンブラシや濃厚プロトン性イオン液体ブラシなどの新規な濃厚ポリマーブラシを付与した材料を合成することが可能になった。これら材料は、その生体適合性やイオン電導性に基づく機能材料化が可能であり、濃厚ポリマーブラシ付与材料の応用用途を拡大することが期待できる。

2. 安全・安心の電気化学デバイスへの応用

概要：「濃厚ポリマーブラシ場での高速イオン伝導」に着眼し、ブラシの階層構造形成により固体内にイオンチャンネルを構築した全く新しい固体電解質を開発した。この電解質は、共通概念に基づき、各種電気化学デバイスに適用可能であり、既存デバイスの課題を解決しうるということが明らかとなった。

3. ノニオン性濃厚ポリマーブラシのバイオインターフェースとしての応用

概要：ノニオン性の水溶性モノマーを材料表面上に表面グラフト重合を行い濃厚ポリマーブラシを形成することで、タンパク質の吸着と細胞の吸着を極端に低減できることを示し、血管内留置デバイスへの応用をめざし兎の頸静脈への留置試験の結果良好な血液適合性が示され、この技術に関しては、オランダの多国籍企業との共同研究を開始し、この中で産業化を目指した技術へ展開中である。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①京大グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
辻井 敬亘	京大・化研	教授	H21.10～H27.3
山子 茂	京大・化研	教授	H21.10～H27.3
大野 工司	京大・化研	准教授	H21.10～H27.3
後藤 淳	京大・化研	准教授	H21.10～H27.3
中村 泰之	京大・化研	特定准教授	H21.10～H27.3
榊原 圭太	京大・化研	助教	H23.6～H27.3
Baek Sungchul	京大・化研	研究員（産官学連携）	H25.10～H27.3
許 書堯	京大・化研	D3	H25.6～H26.3
許 書堯	京大・化研	研究員（産官学連携）	H26.4～H26.11
中西 洋平	京大・化研	D3	H24.4～H27.3
劉 琳	京大・化研	M2	H23.4～H24.3
小西 翔太	京大・化研	M2	H21.10～H23.3
有馬 隆弘	京大・化研	M2	H23.7～H25.3
八幡 芳和	京大・化研	D2	H23.7～H27.3
仲西 幸二	京大・化研	M2	H22.4～H24.3

研究項目

- ・階層構造化ソフトマテリアルの創製
 - 1) 合成基盤の確立：新規 LRP 法の適用とブラシ構造制御
 - 2) 階層構造の創製と解析・評価：ビルディングユニットの合成と階層化、構造・物性評価

②鶴岡高専グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
佐藤 貴哉	鶴岡高専・物質工学科	教授	H21.10～H27.3
森永 隆志	鶴岡高専・物質工学科	准教授	H21.10～H27.3
丸金 祥子	鶴岡高専・物質工学科	技術員	H22.4～H27.3
佐藤 俊	鶴岡高専・物質工学科	技術員	H22.4～H23.6
井本 恵美	鶴岡高専・物質工学科	研究員	H26.1～H27.3

研究項目

- ・全固体型高電圧マイクロ蓄電デバイス（オンボードデバイス）の開発
 - 1) イオン伝導性を有する階層化ナノシステム（固体電解質）の創製
 - 2) （リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ）デバイス電極設計
 - 3) バイポーラ型高電圧デバイスの開発
 - 4) バイポーラ型積層マイクロ・デバイスの開発

③NIMS グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
小林 尚俊	NIMS・生体材料センター	グループリーダー	H21.10～H27.3

吉川 千晶	NIMS・MANA	独立研究者	H21.10～H27.3
服部 晋也	NIMS・生体材料センター	ポスドク研究員	H23.4～26.4
本田 貴子	NIMS・生体材料センター	研究業務員	H22.4～26.9
佐藤 正崇	NIMS・MANA	研究業務員	H25.12～26.3

研究項目

・高感度グルコース検出バイオデバイスの開発

- 1) 糖応答性材料設計・開発・機能評価
- 2) デバイス設計、開発・応答性評価
- 3) 蛋白・細胞・動物での機能評価
- 4) 階層化ナノファイバー（3D細胞足場・新規バイオインターフェースへの展開）
- 5) 生体親和性コーティング

（2）国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

領域内では豊橋技術科学大学・澤田グループ、東京大学・北森チームとの連携を推進してきた。また、産業界とは、本 CREST 研究とは直接的には関連しないが、各グループが個別に推進する産学共同研究の連携先と、今後、本成果の活用（実用化）に向けて、新たなネットワークの構築も検討したいと考えている。なお、京大化研としては、共同利用・共同研究拠点活動との連携も視野に取り組んでいる。

§ 3 研究実施内容及び成果

研究項目：1. 階層構造化ソフトマテリアルの創製

(京大化研(辻井・山子)グループにて実施、
得られた成果を鶴岡高専(佐藤)グループ、NIMS(小林)グループで活用)

濃厚ポリマーブラシの階層構造化ナノシステム(新規ソフトマテリアル)を創製すべく、本グループでは、濃厚ポリマーブラシ構造を有する0次元・1次元・2次元材料(階層構造化ビルディングユニットとして)の合成とその集積化(階層化)を図り、濃厚ポリマーブラシ効果のスケールアップと協同効果による革新的機能の発現(3次元化)を試みた。

なお、本グループは、合成グループと物性グループからなる。合成グループでは、濃厚ポリマーブラシに新しい付加価値を付与する基盤となる、重合反応そのものを高度化・精緻化する役割を担った。一方、物性グループは、濃厚ポリマーブラシ構造を利用した階層構造化(高次構造形成)技術の確立と拡張を図る役割を担った。得られた知見は、デバイス構築において重要な設計指針を与え、各デバイスに特化した階層化ナノシステムの創製についても、デバイス開発チームと協力して実施した。

(1) モノマー汎用性の拡大

モノマー種の拡張においては、既存のリビングラジカル(共)重合法が適応困難なモノマーおよびモノマー組み合わせに焦点を絞って検討を行った。ひとつのターゲットが、**非共役モノマーと共役モノマーとの共重合**であり、非共役モノマーとしてビニルエーテル、あるいは α -オレフィンを選び、これと共役モノマーである(メタ)アクリル酸エステルとの共重合について検討した。その結果、いずれの組み合わせにおいても、有機テルル化合物を用いる TERP 法に加えて、その類縁技術である有機アンチモン化合物およびビスマス化合物を用いる SBRP 法および BIRP 法を用いることで、狭い分子量分布を持つ高度に制御された共重合体の合成に成功した。

特に、ビニルエーテルとアクリレートの共重合では、**ほぼ完全な交互共重合体の合成に成功**し、さらには、生成した共重合体をマクロ開始剤として用い、ルイス酸を加えてビニルエーテルのリビングカチオン重合を行うことで、対応する新規ブロック共重合体の合成にも成功した(図1参照)。また、 **α -オレフィン含有共重合体を一セグメントとするブロック共重合体の合成にも初めて成功**した。

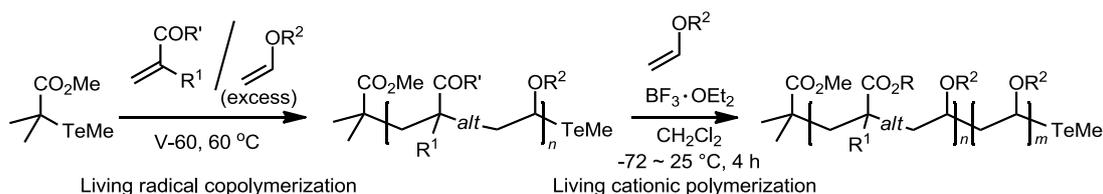


図1. ビニルエーテルと(メタ)アクリレートのリビング共重合体の合成と
それを用いたブロック共重合体の合成

もうひとつのターゲットが、ATRP法では重合制御が困難な**酸性プロトンを持つ四級アンモニウム塩型メタクリレートモノマー(DEMH-TFSI)**である(図2参照)。このモノマーにおいては、ARGET-ATRP法とTERP法を用いた制御重合の検討を行い、特にTERP法を用いた場合に、高いモノマー消費率と高度な分子量制御を達成することができた。これにより、狭い分子量分布を持つ幅広い分子量域(分子量5~39万)の重合体やこれを部分鎖とするブロック共重合体を得ることに成功した。さらに、以下に示す表面開始TERP法を用いることで、イオン液体型濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子を得ることに成功し、

ディップコート法によりこの微粒子が基板表面上で規則正しい 3 次元積層構造をとることを明らかにした。(=> **プロトン伝導性燃料電池の固体電解膜への応用** (後述))。

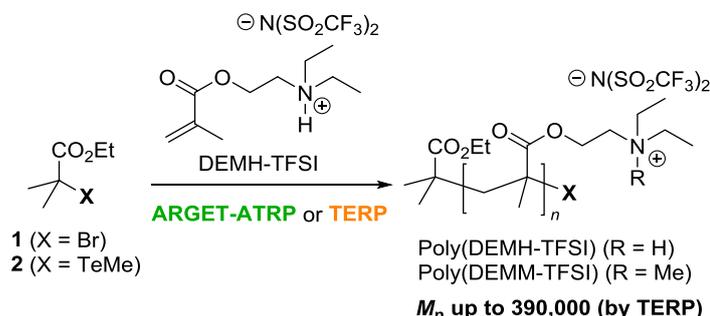


図 2. 酸性プロトンをもつ四級アンモニウム塩型モノマー (DEMHS-TFSI) の制御重合

(2) 重合末端の変換法

ラジカル重合に特徴的である極性官能基を持つ重合体において、TERP, SBRP, BIRP により合成した重合体の成長末端を選択的に炭素アニオン種に変換することに成功した。さらに、このアニオンに対し種々の求電子試薬を加えることで、対応する**末端変性重合体**がほぼ定量的に得られた (図 3 参照)。

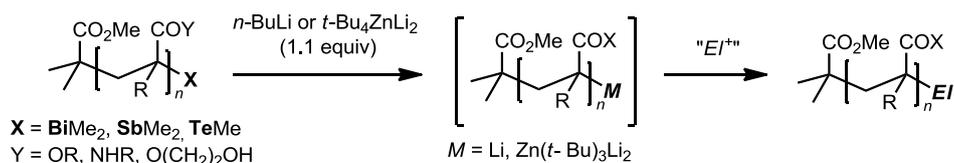


図 3. 有機金属試薬を用いる選択的な重合末端アニオン種の生成と反応

一方、TERP 法により得られるポリイソプレンに対し、光照射を行うことで選択的な重合末端ラジカルが二量化反応が進行することを明らかにした (図 4)。ポリスチレン (PSt) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) などのマクロ開始剤から始めることで、イソプレンとの共重合体の合成と、それに続く**光カップリング反応**が、対称構造を持つ**ABA-トリブロック共重合体**や**テレケリックポリマーの合成法**として優れていることを実証した。この反応を応用し、TERP で合成した種々のポリマーに共役ジエンあるいはスチレンを加えて光照射を行うことで、PMMA やポリアクリル酸メチル (PMA) など広い範囲のポリマーのカップリング反応が行えることを見出した。とくに官能基化したジエンを用いることにより、**ポリマー鎖の中央が選択的に官能基化された特殊構造ポリマー**を得ることに成功した。

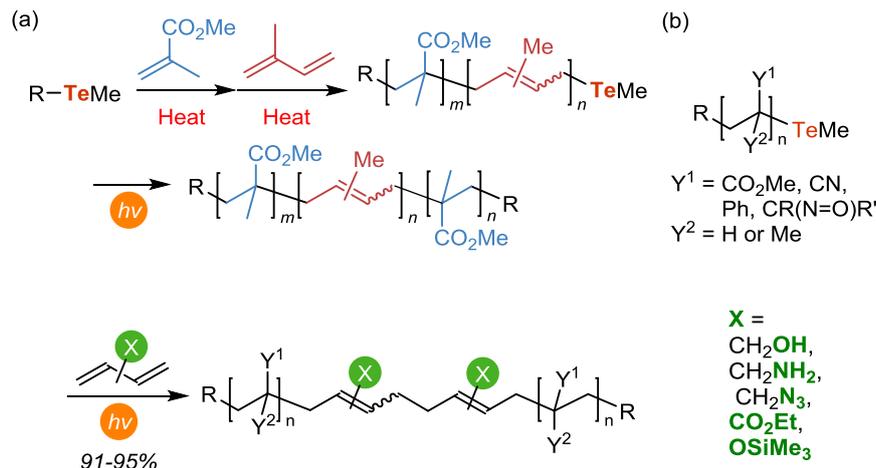


図 4. 光ラジカルカップリング反応を用いた合成反応
(a) ABA 型トリブロック共重合体、(b) 鎖中央官能基化ポリマー

(3) 新しい表面開始リビングラジカル重合法の開発

(i) 表面開始 TERP 法：TERP 法を濃厚ポリマーブラシ合成へと利用するために、図 5 に従って、シリコン基板に固定できる有機テルル重合開始剤の合成に成功した。3 を精製できないことから、当初 65%であった反応収率の向上が必要であり、種々検討した結果、メチルテラニルリチウムを作用させた後に 0.2 当量のメチルテラニルブロミドを加えることにより、**高い収率 (87%) を達成**した。

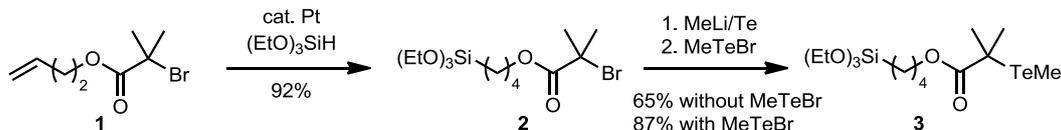


図 5. 表面開始有機テルル重合開始剤の合成

さらに、3 を常法によりシリコン基板やシリカナノ微粒子上に固定した後、表面開始 TERP を行うことで、対応する濃厚ポリマーブラシの合成が可能となった。これにより、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバズールなどの非共役モノマーや、上記のプロトン酸性側鎖を持つメタクリレートなどをモノマーとして用いる、**新しい機能性濃厚ポリマーブラシの合成に成功**した（電子顕微鏡／原子間力顕微鏡測定等により、望みの濃厚ポリマーブラシの生成を確認）。なお、3 の固定化やその後の重合反応においては、用いる溶媒やモノマーについて、通常の溶液重合よりも厳密な脱酸素操作が高品質な濃厚ポリマーブラシを合成する鍵であることを見出した。

(ii) 表面開始 RTCP 法：触媒にはじめて**非遷移金属**を利用した**可逆移動触媒重合 (RTCP) 法**でも同様に、重合の開始部位となるヨウ素を有するシランカップリング剤（表面固定化開始剤）を新たに合成し、濃厚ポリマーブラシの構築に成功した（図 6 参照）。RTCP 法では、例

Surface-initiated RTCP

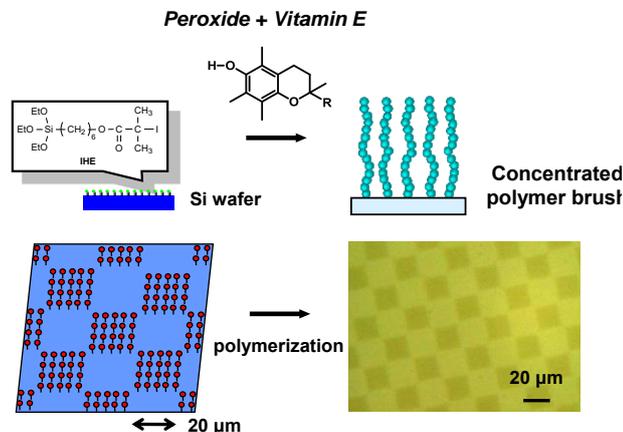


図 6. 表面開始 RTCP 法

例えば、重合触媒に天然物のビタミンを用い、不活性ガス置換なしに 10 分程度での重合で、簡便かつ高速に濃厚ポリマーブラシを作製できること、開始剤をパターン状に固定することにより濃厚ポリマーブラシのパターン合成が可能であることも実証した。また、RTCP 法を応用して、水酸基による重合開始に成功した。これにより、濃厚ポリマーブラシならびにボトルブラシを形成する基材の汎用性が大いに高まった。また、有機触媒系重合として、アミン触媒を用いた新しい重合制御法により、機能性ポリマーの合成ルートを確立した。

これらの手法により合成したポリマーは、ヨウ素末端を有する。これを、1 級アミン (RNH_2) と反応させたところ (HI の脱離と RNH_2 の付加を経て)、高い収率で反応が進行し、**RNH 基として長鎖アルキル基をポリマー末端に導入**できた。本手法により、様々な官能基をポリマーブラシ末端に効率的に導入できると期待される。

(5) 濃厚ポリマーブラシ付与ビルディングユニットの合成と階層構造化

(i) **0 次元系 (微粒子)**: 直径 100nm 以下の単分散シリカナノ粒子表面からのリビングラジカル重合を検討した。具体的には、逆相ミセル法により粒径分布の狭いシリカナノ粒子 (SiNP) を合成し、凝集を防ぎつつ SiNP 表面に重合開始基を導入することに成功した (合成条件の調整により **約 30~70nm の範囲で粒径制御を達成**)。得られた SiNP を用い、表面開始リビングラジカル重合を行った結果、密度が約 0.7 chains/nm² で PMMA をグラフトすることに成功するとともに、水面キャスト単粒子膜の顕微鏡観察により複合微粒子の高い分散性を確認した。また、リシン存在下でのゾルーゲル法により、**さらに粒径の小さい SiNP (直径約 10~20nm) を合成**し、次いで、開始基および濃厚 PMMA ブラシを付与することに成功した。

濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子の溶媒分散系コロイド結晶化に関して、粒径 100nm 以下のシリカコア粒子を用いては達成できていなかったが、上述の当該複合微粒子が合成できたことをうけ、その**コロイド結晶化**に取り組んだ。その結果、微粒子分散液が構造色を呈するとともに、図 7 に示すように、複合微粒子が結晶状に配列することを共焦点レーザースキャン顕微鏡により確認した。

(ii) **1 次元系 (ロッド)**: 濃厚ポリマーブラシを付与した 1 次元材料 (ロッド型粒子) を合成するため、酸化鉄ナノロッド (FeRod) 表面への高密度グラフト化を検討した。反応条件の最適化により、長軸約 200 nm/短軸約 30 nm、長軸約 600 nm/短軸約 90 nm の**2 種類の FeRod を作製**した。得られた FeRod はいずれも、溶媒中で高い分散性を有しており、その分散性を保持した状態で濃厚ポリマーブラシ付与に成功し、ロッド型ビルディングブロックの合成を達成した。このロッド状複合粒子の分散液を偏光顕微鏡 (POM) により観察した結果、特定の濃度領域において図 8 のようなテクスチャを示したことから、分散性と異方的形状を反映した**リオトロピック液晶を形成**することが明らかとなった。

次いで、このロッド状複合粒子のトルエン分散液を調製し、ディップコート法によりガラス表面に複合粒子の膜を形成させ、その表面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し

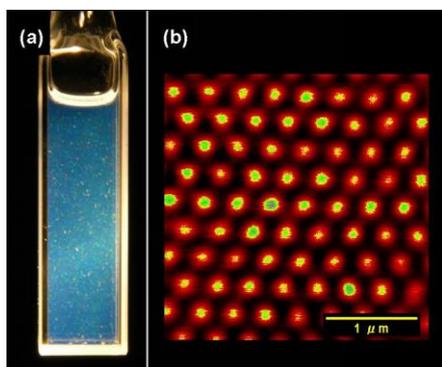


図 7. コロイド結晶の(a)外観と(b)その内部構造の共焦点レーザースキャン顕微鏡像

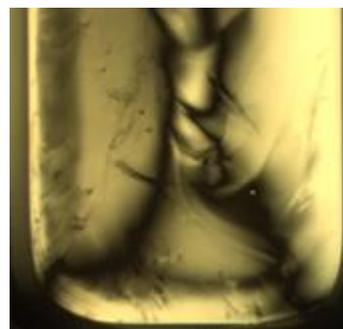


図 8. Rod-PMMA 分散液の偏光顕微鏡写真

た。図 9 に示すように、グラフト鎖の短いロッド 1 (数平均分子量 $M_n=88,000$) の膜では、複合粒子の形状異方性によりロッドが配向する様子が観察された。グラフト鎖が長くなるに伴い、異方性が減少することによる配向性の低下が見られ、グラフト鎖が最も長いロッド 3 ($M_n=660,000$) では形状が球形に近づくことから酸化鉄ロッドコアは等方的に近い状態で存在した。

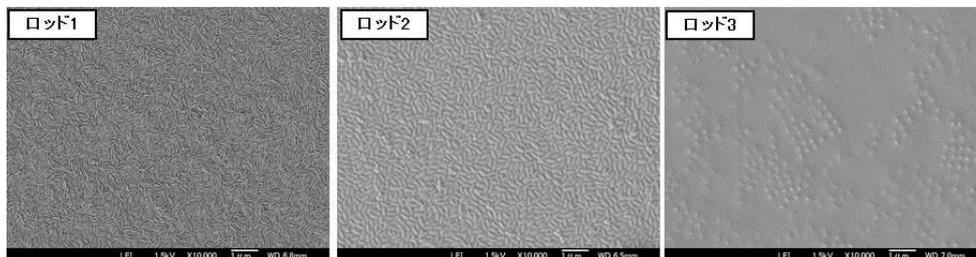


図 9. ロッド状複合微粒子膜の SEM 写真
(1: $M_n = 88,000$, 2: $M_n = 202,000$, 3: $M_n = 660,000$)

(iii) 2次元系 (ディスク) : 球状微粒子を機械的に変形して作製したディスク状微粒子の表面をシリカで被覆することで固定化開始剤 BPE の導入を可能とし、次いで、表面開始 ATRP により濃厚ポリマーブラシ付与ディスク状複合微粒子の合成を検討した(図 10 参照)。具体的には、ポリアクリル酸 (PAA) を分散剤として、粒径 $4.4 \mu\text{m}$ の単分散 PSt 微粒子を、THF を含む純水中に分散、シリンダー状の攪拌子で攪拌することにより、ディスク状粒子を作製した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、**直径約 $6.5 \mu\text{m}$ 、厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の単分散かつ非常に形状の整ったディスク状粒子**が確認された。これは、THF により膨潤、かつ、PAA により良く分散した粒子が攪拌子により押し潰されたことによる。これを、ゾル-ゲル法によりシリカで被覆し、ATRP の開始能を有するシランカップリング剤で処理し、表面に開始基を固定化した。ゾル-ゲル法を行う際に、KCl、ポリビニルピロリドンを添加することで、二次微粒子の発生を抑え、ディスク状粒子上に**均一にシリカ被覆することに成功**した。最後に、(ポリエチレングリコール) メチルエーテルメタクリレート (PEGMA) の表面開始 ATRP を行った。IR 測定や GPC 測定により、濃厚 poly(PEGMA) ブラシの導入を確認した。ディスク状の粒子は、2次元の異方性に基づく高次構造を発現すると期待される(予備実験として、**ネマティック状配列**を確認)。

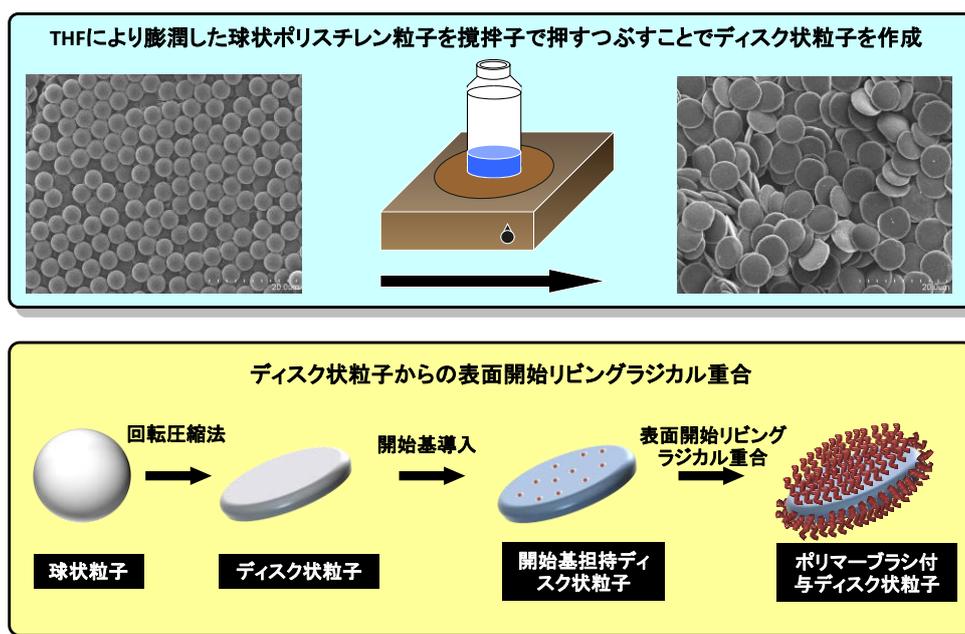


図 10. 濃厚ポリマーブラシ付与ディスク状粒子の合成

(5) ブロック共重合体の精密合成と高次構造形成

(i) 高分子量トリブロック共重合体：ABA トリブロック共重合体は最近、イオン液体を選択溶媒として、**イオンゲルとしての応用**が期待されている。機能性ブロック共重合体の有効かつ簡便な合成法として、リビングラジカル重合法があるが、本手法には原理的な分子量制限が存在する。本研究では、高压重合条件またはイオン液体溶媒利用により**高分子量化**の成功を基盤に (M_n が数百万を超える PMMA を合成)、通常条件では制御が困難な高分子量域のブロック共重合体の合成を検討し、これに成功した (PSt と PMMA の ブ ロ ッ ク 共 重 合 体 poly(St-b-MMA-b-St)系)。高分子量化に加えて、ブロック効率の向上により、効果的なイオン液体 (DEME-TFSI) のゲル化を実現した (高いイオン伝導性も確認)。図 11 に示すように、分子量と組成制御により**構造色の発現**をも達成し、**架橋 (PSt) ドメインの均質化**が示唆された。

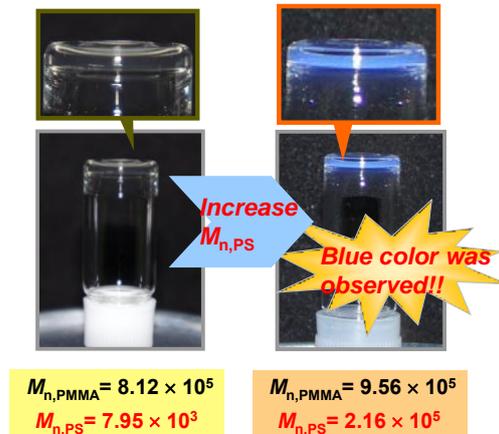


図 11. トリブロック共重合体 poly(St-b-MMA-St)のイオン液体ゲル (溶媒：DEME-TFSI)

(ii) 4本鎖星型ブロック共重合体：均一網目構造を有するゲルの創製を目的として、上記手法を発展させ (四官能性開始剤を用いて)、図 12 に示す 4 本鎖型星型ブロック共重合体の合成にも成功した。**高い開始効率 (95 %以上) と高いブロック効率 (90 %以上) を達成**するとともに、DEME-TFSI 中において、短鎖 PSt セグメント、かつ、低ポリマー濃度で、**効果的なゲル化**を実現した。小角 X 線散乱測定および動的粘弾性測定の結果、その架橋構造 (5-10nm 程度の PSt ドメイン) と物性は、分子構造 (分子量、組成) とゲル作製プロセスに依存することを明らかにした。

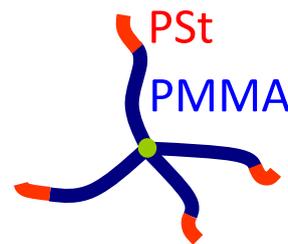


図 12. 4本鎖星型 triblock 共重合体 (-P(MMA-b-St)₄) の模式図

(6) 新しい階層化複合材料への展開

関節軟骨では、コラーゲンファイバーとボトルブラシ様のプロテオグリカン会合体から成る階層構造が形成されており、それぞれが**役割分担 (力学物性向上と機能発現)**することによって高強度と低摩擦が高度なレベルで両立されている。本系における機能発現は、静電相互作用を駆動力とした低摩擦/高潤滑性であるが、本研究では、このような精緻な複合化設計を取り入れるために、以下の取り組みを行った。

(i) **濃厚ポリマーブラシ効果を発現するボトルブラシの設計**：濃厚/準希薄ポリマーブラシの**密度境界**を実験的に検証し (密度 $\sigma^* = 10\%$)、これを分子設計指針として (高密度グラフト化とグラフト鎖長制御)、濃厚ポリマーブラシと同等の特性を発現するゲルの創製を企図した。具体的には、リビングラジカル重合法を駆使して鎖長の揃ったグラフト鎖を高密度に持つボトルブラシを合成し、グラフト末端架橋を試みた (**アミン触媒によるラジカルカップリング反応に成功**、ゲル薄膜化を実現) (図 13 参照)。得られたボトルブラシ架橋ゲル薄膜の表面摩擦特性を評価した結果、側鎖分子量の十分に小さいサンプルでは μ 値が v に依存 (両者にはべき乗則が成立) し、**流体潤滑機構**が示唆されるとともに、低速度域で μ 値が大きく低下することが判明した。これは、グラフト鎖が短くなるにつれてボトルブラシの最外表面積が減少し、結果として最表面における有効グラフト密度が増大したためであると考察される。すなわち、有効グラフト密度について準希薄ポリマーブ

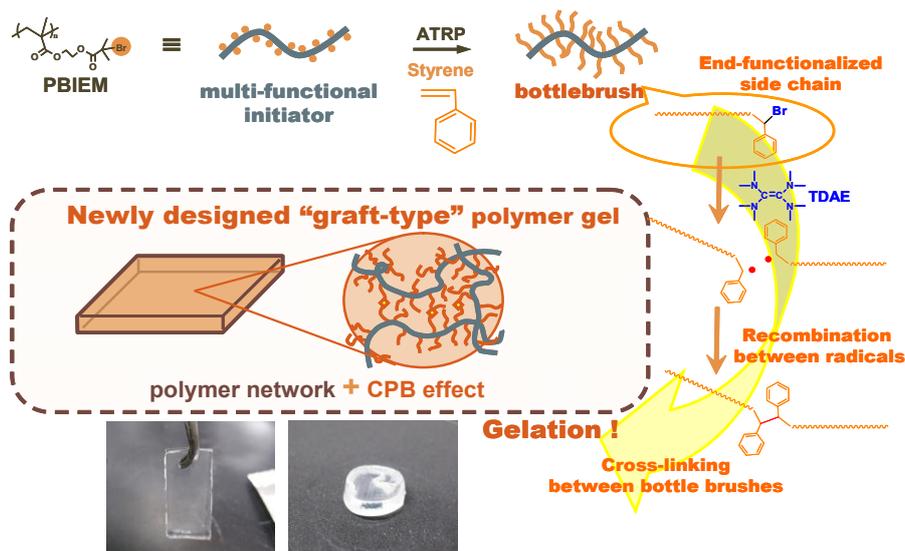


図 13. 側鎖構造の制御されたボトルブラシの合成と末端カップリング架橋によるゲル形成

ラシ領域から濃厚ポリマーブラシ領域への変化に起因すると考えられ、当初の目論み通りグラフト鎖長の精密制御がグラフト型ゲルの特性に大きく影響することが明かとなった（伸びきり鎖形態を仮定すると、 $\sigma^*=10\%$ は重合度に換算して約 10 に相当）。

(ii) セルロースナノファイバー／濃厚ポリマーブラシ階層構造体の創製：セルロースナノファイバー(CNF)は、バクテリアにより産生、または、木材などを解して得られる**天然のナノフィブリル**であり、それ自身だけでなく他材料との複合化により幅広い応用（例えば、CNF の優れた強度を利用した軽量高強度コンポジット樹脂材料）が検討されている。これに濃厚ポリマーブラシ効果を組み込むために、以下の 2 法を検討した。

a) ボトルブラシ含浸による複合化

親水性高密度くし型ポリマー（側鎖：PEG 鎖含有ポリメタクリレート poly(PEGMA)）を合成し、溶媒キャスト法により CNF 不織布に含浸、熱処理（架橋反応）により溶媒中でも安定な複合膜を作製した（図 14 参照）。

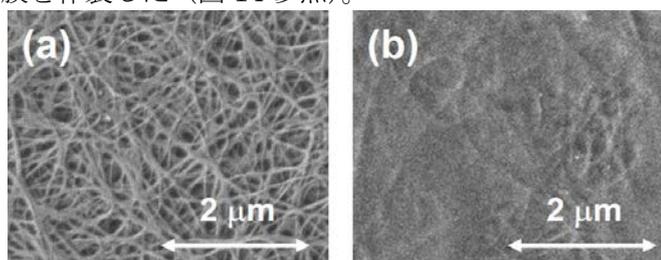


図 14. 走査型電子顕微鏡写真：
(a)CNF 不織布、(b) CNF／ボトルブラシ複合体

b) ナノファイバー表面へのグラフト鎖付与による複合化

不織布を 2-bromoisobutyryl bromide で処理し、**CNF 表面**の水酸基に重合開始基を導入した。続いて、重合溶液にこのフィルムを浸し、表面開始 ATRP 法により濃厚 poly(PEGMA)ブラシの付与に成功した。

原子間力顕微鏡コロイドプローブ法により、良溶媒中（膨潤状態）にて、その表面摩擦

特性の評価を行った結果、いずれの複合膜においても、CNF 間の吸着的相互作用が抑制され、摩擦係数が 2 桁程度低下し、**濃厚ポリマーブラシ効果が目論み通りに組み込めたと結論した** (図 15 参照)。加えて、水膨潤状態でも関節軟骨に匹敵する強靱性 (弾性率: 800 MPa) を達成した。本系では、低摩擦/高潤滑性のみならず、濃厚ポリマーブラシ効果に起因する、他の様々な機能の発現が期待される。事実、ボトルブラシ複合膜では、生体親和性 (非特異的相互作用による細胞接着抑制効果)、イオン伝導性 (イオン液体含浸による安全・安心電解質膜としての有用性) を確認した。

複合化と界面制御に注目した材料設計は、軽量高強度複合材料の開発にも適応し得た。一例として、**高度に発達した CNF ネットワークを一成分とする相互貫入型樹脂複合材料**の作製に取り組んだ。バクテリア産生 CNF ネットワークゲルを対象として、ブロック共重合体の吸着により CNF 表面を疎水化した後、ゲル内部をモノマー (MMA ならびに St) に置換し、フリーラジカル重合により、既存 CNF ネットワーク構造を維持し、かつ、(親水性) CNF / (疎水性) 樹脂界面を補強した複合材料の作製に成功した (図 16 参照)。本合成経路は、近年注目の集まる強靱エラストマー開発の大きな足掛かりとなりうる。

(7) 新しい階層構造の探索

濃厚ポリマーブラシ付与複合微粒子は、低微粒子濃度 (~10wt%) で規則配列構造 (コロイド結晶) を形成すること (前述)、イオン液体系では溶媒キャスト法により高微粒子濃度 (~75wt%) で凝固体膜を形成しうること (後述) を見出した。本研究では、新しい高次構造の探索を主眼として、後者について、超小角 X 線散乱法 (USAXS) および視斜角入射小角 X 線散乱法 (GI-SAXS) による詳細な構造解析 (Spring8 で実施) を行った。イオン液体型複合微粒子 (シリカコア粒径 130nm、濃厚 poly(DEMM-TFSI) ブラシ; $M_n = 25000$, $M_w/M_n = 1.13$) の凝固体膜の断面 FE-SEM 画像を図 17 に示す。球状微粒子が最密充填した規則配列が確認できた。この凝固体膜の USAXS パターンおよび強度プロファイルを、図 18 に示す。これら結果は、面心立方 (fcc) 格子を仮定することで全て指数付けが可能であった。球径に比してグラフト鎖長が短いため長距離相互作用が存在しないと考えられる本系では、**球の最密充填面がランダムに積層した構造が予想されたにも関わらず、fcc 構造が形成されたことは特筆すべき点である**。さらに興味深いことに、短鎖の濃厚 PMMA ブラシ付与微

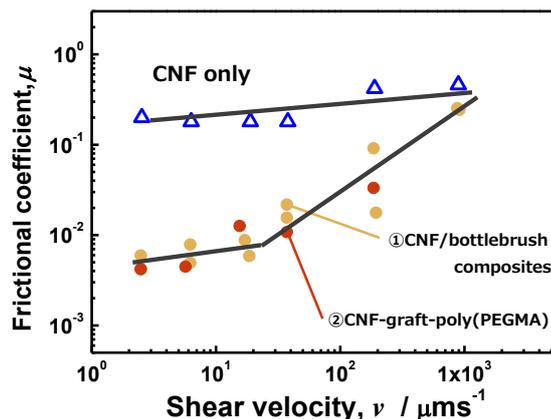


図 15. 摩擦特性の評価結果 (摩擦係数のずり速度依存性)



図 16. CNF ゲル/ポリマー複合材料の外観写真

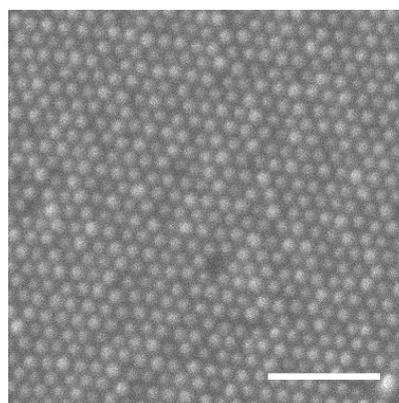


図 17. 濃厚ポリマーブラシ付与微粒子 / DEME-TFSI 複合膜 (キャスト膜) の断面 SEM 写真 (左: スケール 1 μm)

粒子でも同等の構造を確認し、良溶媒系での普遍的な構造であること、より低濃度域では r-hcp 構造が形成することを見出すとともに、より長鎖の濃厚ポリマーブラシ系ではさらにガラス状態に帰属されうる結果もている。非平衡状態ながら、コロイド結晶の構造形成過程を議論する重要な知見と考えている。本系は、後述のとおり固体電解質膜として機能する。H27 年度前記 SPring8 実験では、リチウムイオン電池デバイス動作下での微粒子構造の解析を行う予定である。

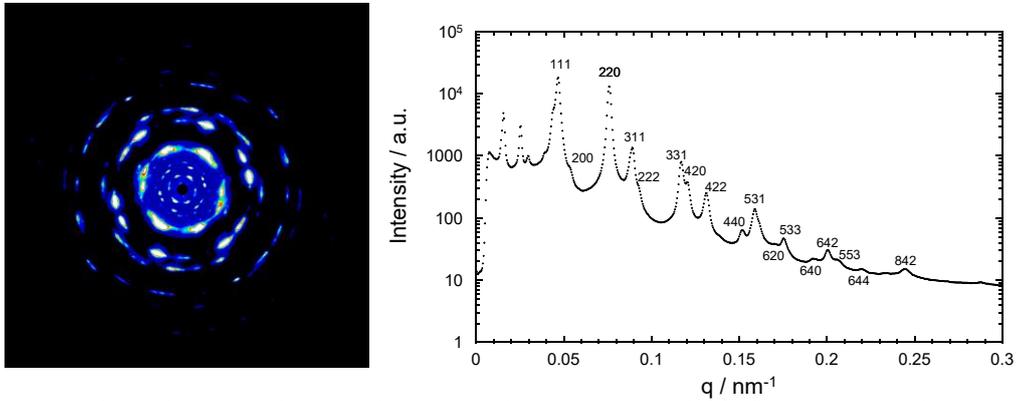


図 18.濃厚ポリマーブラシ付与微粒子/DEME-TFSI 複合膜 (キャスト膜) の USAXS パターン (右: 膜面垂直入射) と強度プロファイル (左)

また、シリコン基板上のディップコート膜についての GI-SAXS 像と in-plane 方向の強度プロファイルを図 19 に示す。プロファイル上で赤道方向にピークが等間隔に現れていることから、**球の最密充填面が基板に対して平行に積層した配向した六方最密格子 (hcp) またはランダム hcp 構造であると推察される** (H27 年度前記 SPring8 実験では、形成過程の in-situ 構造解析を行い、形成メカニズムを解明する予定である)。

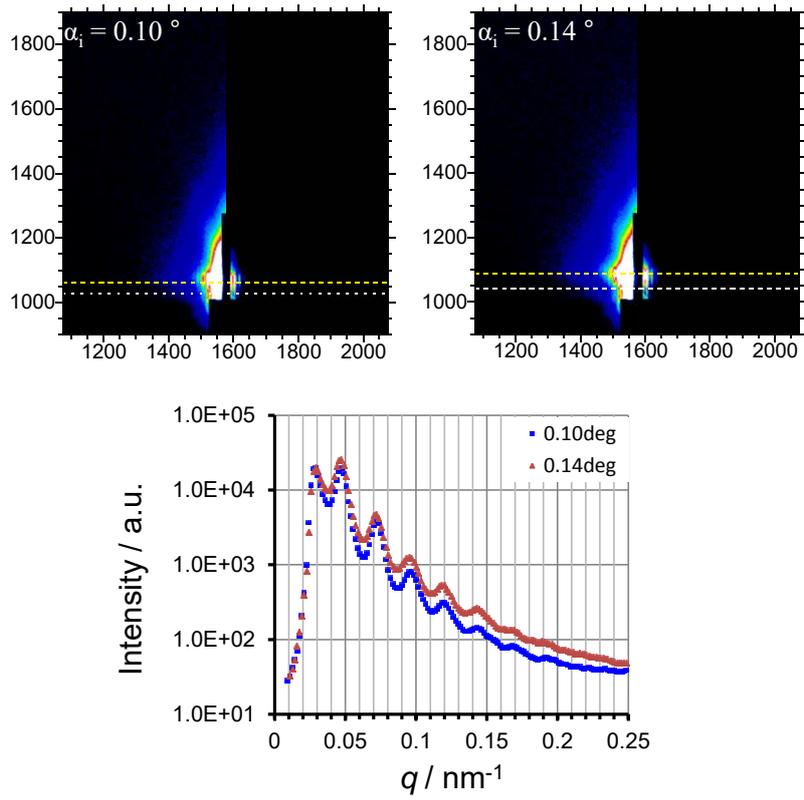


図 19. 濃厚ポリマーブラシ付与微粒子/DEME-TFSI 複合膜 (ディップコート膜) の GI-SAXS 像 (上) と in-plane 方向強度プロファイル (下)

研究項目：2. 全固体型高電圧マイクロ蓄電デバイス（オンボードデバイス）の開発
 （鶴岡高専（佐藤）グループにて実施、
 新規合成ルート・構造解析に関して京大化研グループが協力）

濃厚ポリマーブラシの特徴を活かし、特にはその階層構造化により、格段に優れたイオン伝導性と機械強度を併せ持つ**固体型ポリマー電解質膜**を開発し、今まで実現できなかったバイポーラ型高電圧リチウムイオン電池、およびそのオンボードデバイス化を目指した。

現在のリチウムイオン電池の多くは、有機溶媒を含む電解液を用いているために、液漏れによる発火などの危険性を完全には排除できないことに加え、（セル当りの駆動電圧を高められる）バイポーラ型電池の実用化を困難なものにしている（現在市場に流通しているリチウムイオン電池はモノポーラ構造）。このため、固体電解質の研究が活発に行われているが、ポリマー系では十分なイオン伝導性と機械特性の達成には至っていない。濃厚ポリマーブラシとイオン液体の複合化による新しいナノシステムの構築により、上記の課題解決、さらには、各種電気化学デバイスへの展開に取り組んだ。

（1）高性能固体電解質膜の開発と特性評価

シリカ/イオン液体型ポリマーブラシ複合体(SiP)と少量のイオン液体(DEME-TFSI)を含む微粒子集積型固体電解質の開発に成功した（図 20 参照）。膜中、SiP は**面心立方格子構造(fcc)の配列構造**を有することを明らかにした（規則配列構造の詳細については前述）。電解質固体マトリクス内にはブラシが偏在してできる連続的に繋がったイオンチャンネルが存在していると考えられ、本電解質は従来のポリマー固体電解質に比べて**三桁以上高いイオン伝導性**を示す。

複合微粒子のブラシ鎖の重合度（DP）とコア微粒子直径がイオン伝導性に与える影響を検討したところ、ブラシ鎖長の増加に伴い、イオン伝導性が減少する傾向を確認した（図 21 参照）。これは、微粒子表面から離れるに従い、濃厚ポリマーブラシ効果が損なわれるこ

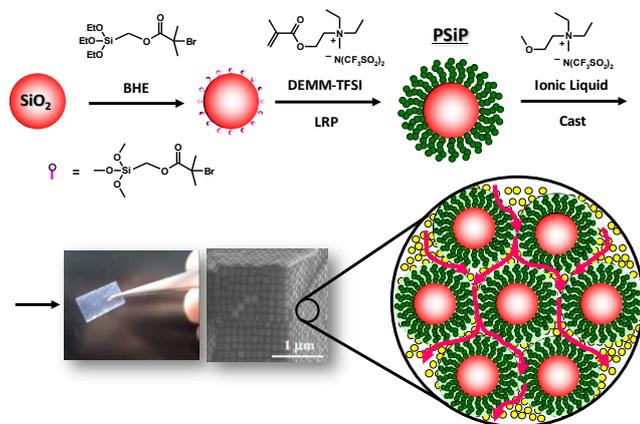


図 20. 微粒子積層型固体高分子電解質

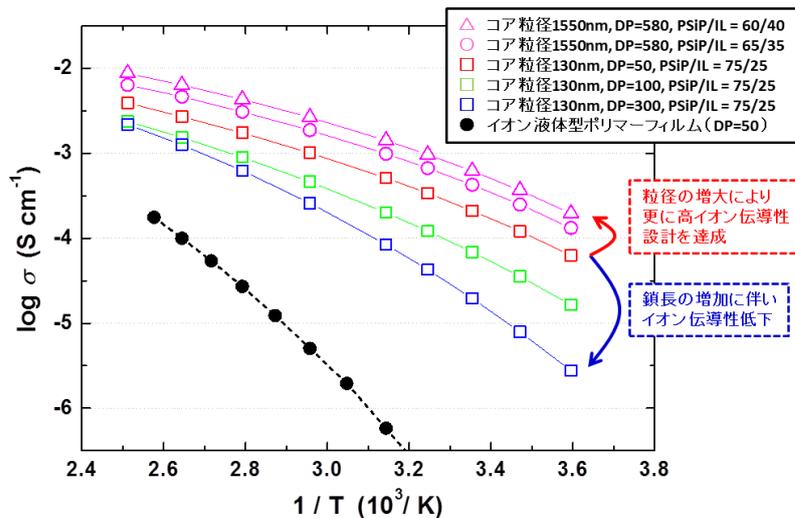


図 21. 複合微粒子積層電解質膜のイオン伝導性

表 1. 各種電解質中におけるイオン種の自己拡散係数値

電解質	自己拡散係数 $D / \text{m}^2\text{s}^{-1}$		
	Li^+	DEME^+	TFSI^-
イオン液体(DEME-TFSI)	—	1.71×10^{-11}	1.59×10^{-11}
Li を含むイオン液体 (DEME-TFSI)	4.92×10^{-12}	1.00×10^{-11}	8.06×10^{-12}
28wt%Poly(DEMM-TFSI) 含むイオン液体(DEME-TFSI), $\eta = 2200 \text{ mPa s}$	1.07×10^{-12}	2.74×10^{-12}	1.54×10^{-12}
微粒子集積固体電解質	2.08×10^{-11}	1.90×10^{-11}	1.28×10^{-11}

Li 塩濃度(0.3mol/kg), 測定温度(25°C)

とに起因していると考えられる。また、ポリマーグラフト量を一定として、コア微粒子直径を 280 nm (DP = 110)、500 nm (DP = 190)、1550 nm (DP = 580) に増大させた結果、固体状態におけるイオン液体含有可能量の増大とイオン伝導性の向上が確認された。コア微粒子直径 130 nm (DP = 50) では固体状態を維持できないイオン液体含有量 (PSiP/IL = 60/40) においても固体状態を維持しており、イオン液体含有量増大分 (約 1.5 倍) を上回るイオン伝導性の上昇 (約 3 倍) が確認されている。

パルス磁場勾配 NMR 法を用いて、固体電解質中の各種イオンの自己拡散係数(D)を測定した。その結果を表 1 にまとめる。イオン液体に Li-TFSI を 0.3mol/kg の濃度で添加すると、 Li^+ と TFSI^- の D 値が著しく低下し、イオン液体中での Li イオンクラスタ形成を示唆する結果となった。イオン液体/Li 複合電解質で、実用的なイオン伝導性が得られないのは、このクラスタ形成が原因であると考えられる。

一方、イオン液体モノマーを重合することによって得られる poly(DEMM-TFSI) を 28wt% 含有するイオン液体では、イオン液体単独の場合に比べて粘度が増大し、イオン種の D 値は、1/4~1/5 に低下する。興味深いことに、微粒子固体電解質中では、 DEME^+ 、 TFSI^- の D 値は、リチウムを含有しないイオン液体の拡散係数とほぼ同等の値を示した。特に、 Li^+ の D 値は、**Li 含有イオン液体の 4.2 倍、Li および poly(DEMM-TFSI) 含有イオン液体の 19 倍**にも達した。微粒子集積固体電解質内において、担持体で非イオン伝導性のシリカ・コア部を除くと、イオン伝導チャンネル内部は poly(DEMM-TFSI) を 28wt% 含有するイオン液体であると考えられ、イオン液体濃厚ポリマーブラシはリチウムイオン移動を大きく促進する効果があることが明白である。**濃厚ポリマーブラシ環境におけるイオン移動促進効果**は、本研究で初めて見出されたもので、濃厚ポリマーブラシ環境の利用によってイオン液体を用いた不燃イオン伝導体を実現できる可能性が高まった。

(2) バイポーラリチウムイオン電池(LIB)の開発

本研究開発で得られた複合微粒子積層型固体電解質を用いてバイポーラ型積層高電圧リチウムイオン電池(LIB)を設計試作した。1パッケージに2つの単位電池を直列構造で積層した電池は、設計通りの 3V⇔6V で充放電が可能であることを確認した (図 22 参照)。サイクル充放電では

50 サイクルで 98%の充放電効率を示し、当該固体電解質を用いることで、安全な高電圧 LIB が設計可能であることを明らかにした。

次いで、オンボード型電池開発を目指し

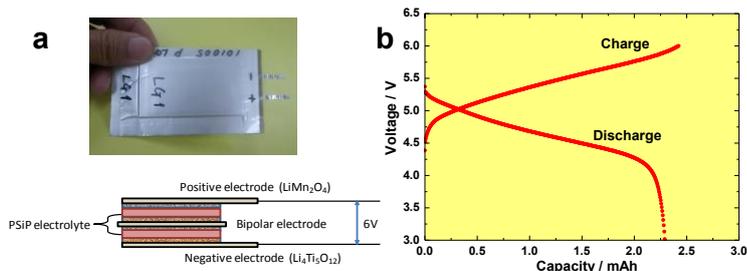


図 22. バイポーラ電池の(a)構造と(b)充放電カーブ

て、電極、電解質共に薄膜化し、4.5V⇔9V駆動バイポーラ型積層高電圧 LIB の設計試作を実施した。図 23 に電池構造、充放電挙動を示す。各単位電池の充放電挙動を測定した結果、各単位電池の内部抵抗の不均一性が原因となって、真ん中の単位電池が過放電になっていることが明らかとなった。この時の容量は設計値を下回り 50 サイクルでの充放電効率は 94%であった。積層数が多くなると、単位電池のわずかな内部抵抗差が過充電、過放電を引き起こし、電池の劣化を誘発する。**電極と電解質膜厚の均一性を確保するためのテクノロジー開発**が重要であることが示唆された。

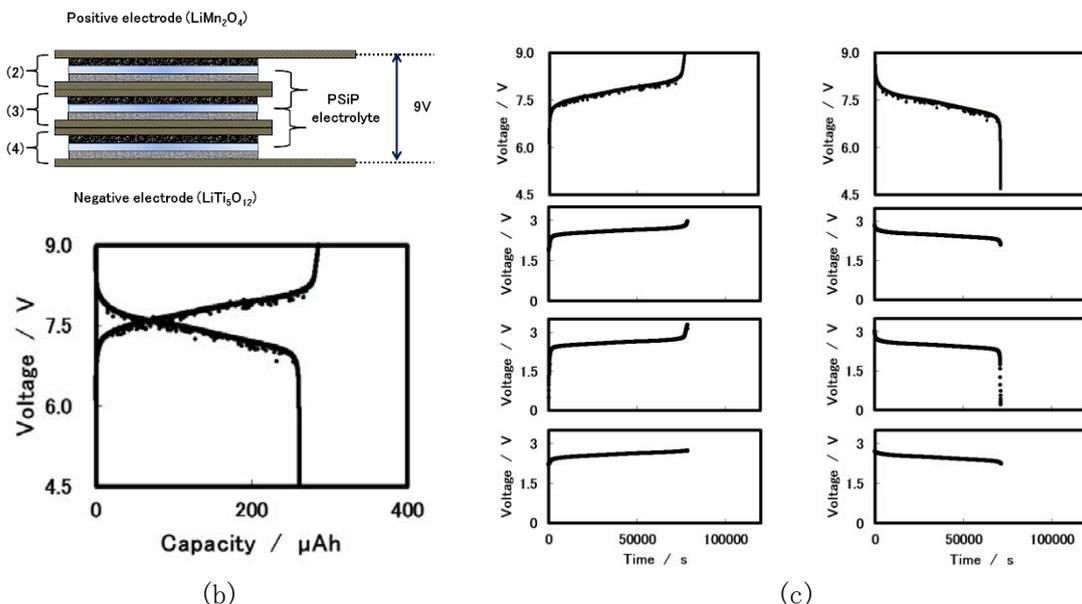


図 23. 3層型電池構造(a) 充放電カーブ (b) 充放電カーブ(c)各層の充放電カーブ

(3) バイポーラ型電気二重層キャパシタ(EDLC)の開発

バイポーラ型積層高圧リチウムイオン電池開発で得られた技術もとに三積層のバイポーラ型電気二重層キャパシタ(EDLC)を設計試作した。図 24 に設計構造、充放電挙動を示した。LIB の場合と異なり、**各層の単位セルでの充放電挙動はほとんど同じ**で、セル電圧の差異は見られない。

図 25 にレート特性とサイクル試験の結果を表示した。一般的に放電電流が大きくなっていくと、イオン移動が律速となり容量低下が発生する。粘度が大きい電解液ほど大きな容量低下が生じ、レート特性が悪くなる。バイポーラ EDLC(7.5V)は 40C (蓄積エネルギー全てを 90 秒で放電する場合) 程度の放電では、従来の有機液体電解質使用の EDLC(2.5V)とほぼ同程度の放電特性を示すことが明らかとなった。千回に及ぶ充放電サイクル試験において**ほとんど容量劣化は見られず**、高電圧で実用的な放電特性を有する不燃型 EDLC が開発できた。さらに、実用化を目指して、工業生産プロセスに適応可能なデバイス設計を実施し、**製品プロトタイプ** (図 26) の EDLC を 20 セル外注試作するとともに、セル性能を評価し、ラボ試作品と同等であることを確認した。

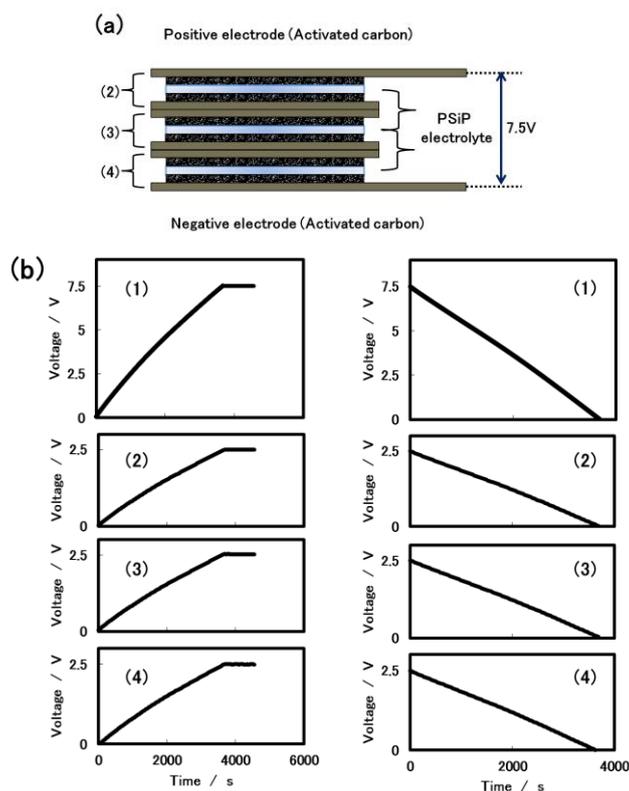


図 24. (a) 3層型 EDLC 構造と(b) 充放電カーブ (上から3直列/各層データ、左は充電、右は放電時)

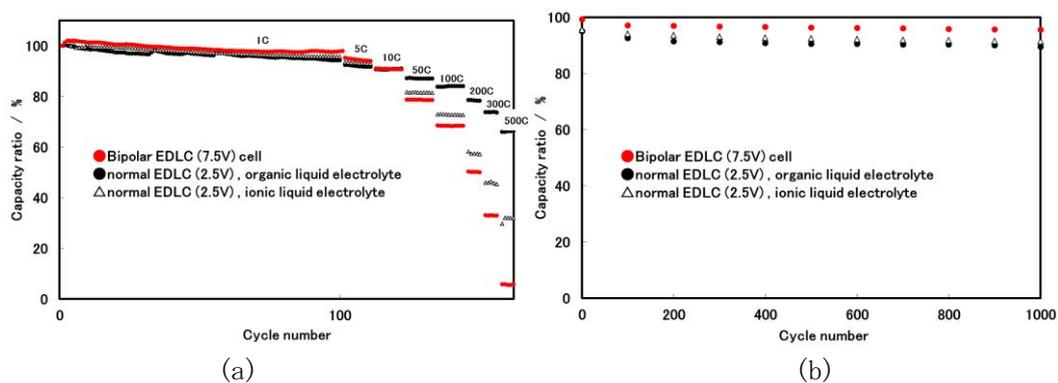


図 25. 3層型 EDLC の(a)初期特性・レート特性と(b)サイクル特性



図 26. プロトタイプ試作品

(4) オンボード型リチウムイオン電池の設計

現在 4.5V⇔9V 駆動オンボード型リチウムイオン電池の設計を進めている。本固体電解質と複数電極対の積層によって高電圧電池が構成可能であることが明らかとなった。バイポーラセルでは、各積層電池の容量および内部抵抗の均一性が必要となり、オンボード化、小型化には、より均一精細な製膜法が不可欠である。そこで、イオン液体型ポリマーグラフト微粒子積層型固体電解質を電極表面へ薄膜として塗布する技術の探索を行った。

はじめに、新しい成膜技術として近年注目を集めているスーパーインクジェット法による製膜を検討したところ、高い描画制度で膜厚 20 μm 程度の微粒子積層型電解質を形成することが可能であった (図 27 参照)。

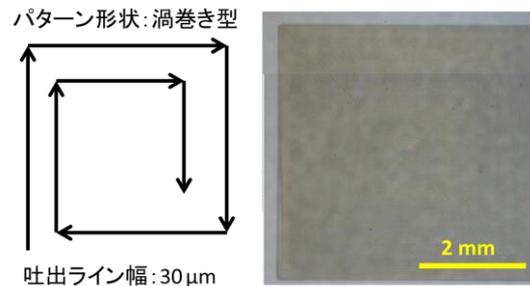


図 27. スーパーインクジェット法による作製した電解質薄膜 (シリカコア粒径 130 nm、グラフトポリマー重合度 DP = 50)

しかしながら、本プロジェクトで良好なイオン伝導性の発現が見出されている粒径の大きな試料に関しては、インクヘッドの目詰まりが起こるために適用できないことが明らかになった。そこで、電池用電極に浸漬しても構造に変化が起こらないことが確認されている、アセトニトリル/ジメチルカーボネート混合溶媒 (50/50 by wt.) を用いたディップコート法の検討を行った。シリコン基板上に形成させた電解質薄膜の断面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、約 20~30 μm の均一な厚みの規則配列構造を有していることが確認され、粒径の大きな複合微粒子を用いた電解質薄膜の形成も可能であった。

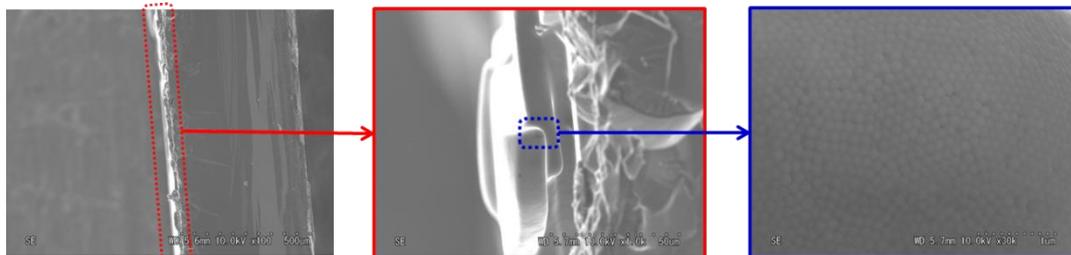


図 28. ディップコート法により作製した複合微粒子積層電解質膜の FE-SEM 写真 (シリカコア粒径 130 nm、グラフトポリマー重合度 DP = 50)

(5) 新規構造化ブラシの検討

微粒子集積型固体電解質膜の強度アップのために架橋性反応基を有するバインダーポリマーと架橋反応性を有するポリマーブラシを新たに開発した (図 29 参照)。低分子イオン液体にバインダーポリマーを 10~30wt% 添加したものを可塑剤として使用することで電解質の固体化が可能となった。架橋剤濃度のコントロールによって、従来のイオン伝導性を損なうことなく膜の

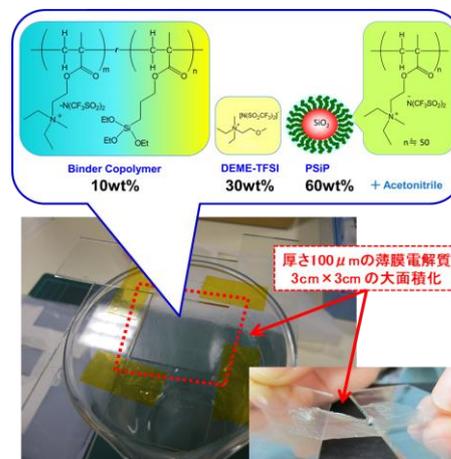


図 29. 微粒子積層型固体電解質薄膜の作成

タフネスを上げることに成功した。さらに、上記バインダーポリマーを微粒子電解質キャスト溶液に添加し、溶媒揮発後に 100 μm 厚のスペーサーを介したテフロンフィルム間で加熱することにより、完全に架橋された固体電解質薄膜を得ることに成功した (図 30 参照)。現時点で 3 cm \times 3 cm 面積での均一な電解質薄膜の作製が可能であり、更に大面積化への応用も可能なプロセスであると期待される。電解質の薄膜化によって膜抵抗の低減が可能であり、更なるデバイスの性能向上が期待できる。

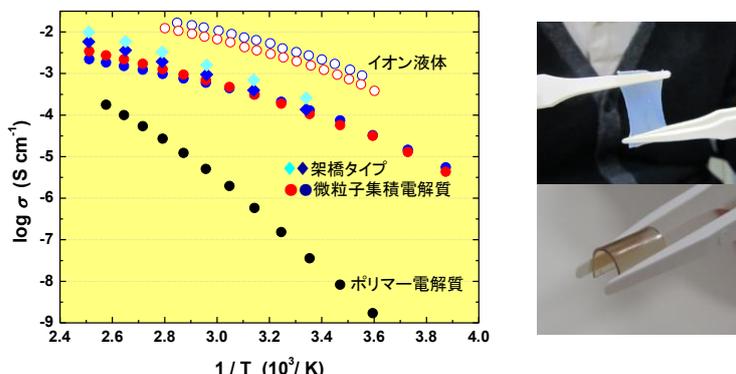


図 30. 架橋補強された微粒子集積型固体電解質膜とそのイオン伝導性

(6) 各種機能性イオン液体モノマーの合成

アニオン型イオン液体モノマーの合成によって、イオン液体型ポリマーへの発電キャリア輸送機能の付加が期待される。具体的には、アミノ基を有するメタクリレート化合物を出発物質としてトリフルオロメチルスルホン化を行うことで、前駆体となるアニオンモノマーを合成し、還元条件下でのリチオ化ならびにイオン交換反応により生成する (図 31)。

また、4級アンモニウム塩型メタクリレートを出発物質とするイオン交換反応による、親水性イオン液体モノマーの合成にも成功し、イオン液体型ポリマーの溶媒親和性の制御を可能とする基盤技術を確立した。

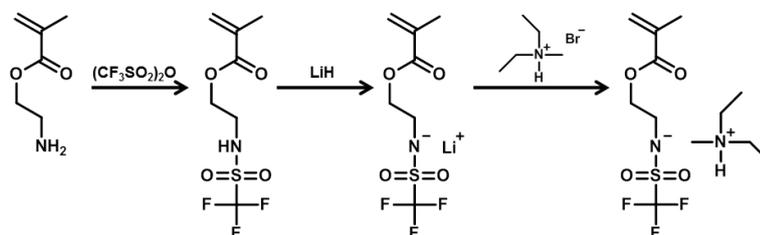


図 31. アニオン型イオン液体モノマーの合成スキーム

(7) 微粒子積層型固体電解質の展開：固体高分子形燃料電池 (PEFC) 等への応用

微粒子積層型電解質設計にプロトン性イオン液体を組み込むことにより、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用電解質を開発した (図 32 参照)。この固体電解質は、イオン液体型ポリマーのフィルムに比べ約 3 桁も高いイオン伝導性を発現した。イオン液体系における電極反応メカニズムは従来の水媒体のプロトン伝導と異なることが報告されているが、本系においても PEFC の無加湿駆動が可能であり、発電性能は最大出力密度は 25 mW/cm^2 (80 $^{\circ}\text{C}$) であった。さらに、中高温・無加湿条件下の安定した駆動を目的とした電解質膜の物理的強度の向上のため、微粒子間への架橋構造の導入による電解質設計 (図 37 参照) を MEA 設計に組み込んだところ、高温領域 (120 $^{\circ}\text{C}$) における開回路電圧の大幅な改善を確認した。発電性能に結び付けるためには電極との接合等の技術的問題の解決が必要であるものの、上記成果は中高温・無加湿駆動イオン液体系 PEFC の実用化に資するものである。なお、山子グループより提供された新規複合微粒子 (前述) を用いて、80 $^{\circ}\text{C}$ において

無加湿運転が可能な固体電解質膜の構築に成功し、より高性能なデバイスへの展開を検討中である。

また、色素増感太陽電池 (DSC) への応用では、ブラシ成分の最適化 (添加イオン液体との親和性を担保) により、高度規則配列を有するヨウ素レドックス系複合微粒子膜の作製に成功し、この固体電解質膜 (膜厚 20 μm) を用いた全固体型セルにおいて優れた特性を実証した。電解質液揮発による性能劣化を克服できる固体電解質として期待される。

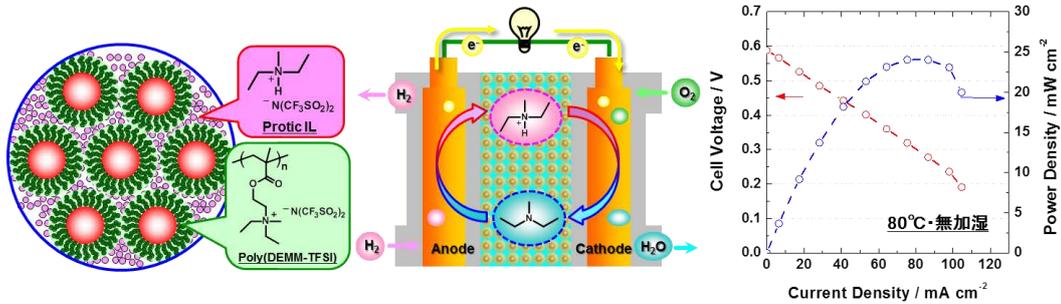


図 32. 微粒子積層型電解質を用いたイオン液体系 PEFC

研究項目：3. 新規バイオデバイスの開発

(NIMS (小林) グループにて実施、
合成・階層化に関して京大化研グループが協力)

バイオインターフェースとして濃厚ポリマーブラシ場を有効活用するための基盤研究を展開しつつ、インプラント可能な簡易測定型の血糖値アラートデバイスとして、目を検出サイトとした *In vivo* センサーの開発を検討した。しかしながら、当初想定したデバイス応用に関しては、ポリマーブラシ場の (糖認識特性が高い) pH 環境維持ならびに膨潤・脱膨潤転移の課題のために、その開発を中断することとなった。一方、これらの研究過程で発見・確立した研究・技術シーズをもとに、新たなバイオインターフェースの概念と新規階層化システムの構築を展開した。

(1) 濃厚ポリマーブラシの生体親和性とコーティング技術への展開

生体内で長期可動するデバイスには、生体適合性の高いインターフェースが求められる。濃厚ポリマーブラシは、蛋白、細胞との相互作用において顕著な抑制効果を発現する (図 33 参照)。これらの基礎評価を詳細に実施し、外部発表を行ったところ、**技術移転、新規技術構築のステージに進展**した。さらに、この優れた生体親和性を実用デバイスに応用するためには、特に複雑な形状からなる医療材料を念頭に置くと、開始基の導入、不活性ガス下での重合反応、洗浄などの多段階プロセスが課題となることも考えられる。これを解決すべく、**新しい**

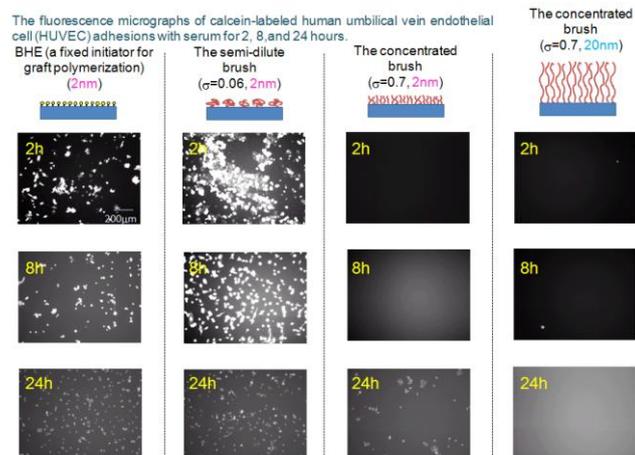


図 33. PHEMA 表面に対する HUVEC の接着挙動：
濃厚ポリマーブラシ表面での細胞接着抑制

コーティング技術の開発を行った。

(2) 糖応答性を有する濃厚ポリマーブラシの合成と特性評価

ボロン酸基はグルコースと可逆的に共有結合を形成することが知られており、グルコース濃度の変化に応じて、解離平衡がシフトする。本研究ではこの性質を利用し、フェニルボロン酸含有ポリマーPAAPBAを濃厚ポリマーブラシ化することで、グルコース濃度の変化に伴いブラシ層の構造相転移を誘起させるシステムの構築を検討した。具体的には、**ボロン酸含有モノマー (AAPBA)、可逆的不加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合用キャッピング剤の簡便かつ高収率の合成ルートを確立**するとともに、遊離 RAFT 剤 ECPMT(図 34b)、固定化開始剤 EHT(図 34c)を用いて、RAFT 重合 (表面開始リビングラジカル重合) を行い、反応条件の最適化により、濃厚ポリマーブラシの合成に成功した (例えば、数平均分子量 M_n : 61,900, 分子量分布指数 M_w/M_n : 1.2、グラフト密度: 0.20 chains/nm²)。

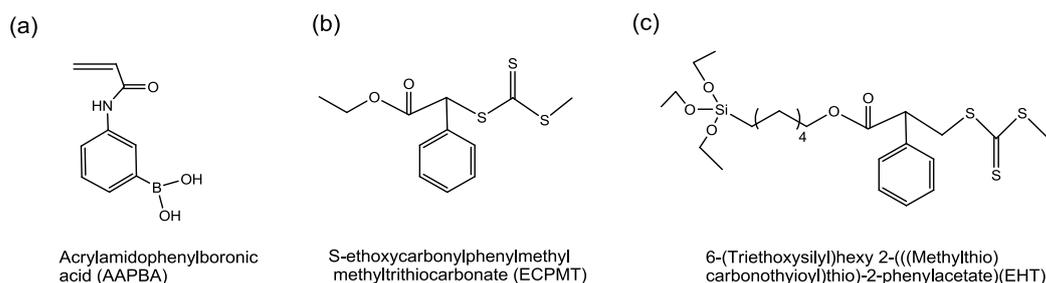


図 34. (a) ボロン酸含有モノマー, (b) 遊離 RAFT 剤, (c) 固定化 RAFT 剤の化学構造

次いで、この濃厚ポリマーブラシについて、原子間力顕微鏡 (AFM) や電気化学測定等により、グルコース応答性 (膨潤収縮挙動) を評価した。一例として、ITO 基板の上にグラフトしたサンプルのサイクリックボルタメトリー測定結果を示す。pH7.4 では、応答は観察されなかったが (PAAPBA の pKa が 8-9 と高く、ほとんど糖と結合しないためと考察)、トリエチルアミンをボロン酸基に配位させ、PAAPBA の pKa を下げると、**糖認識を確認**できた (図 35 参照)。膨潤・脱膨潤転移との連携により、応答速度ならびに感度の向上が今後の課題である。

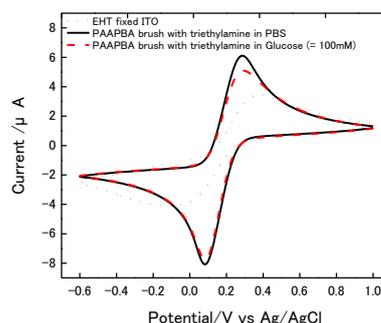


図 35. 濃厚 PAAPBA ブラシ付与 ITO 基板のサイクリックボルタグラム。トリエチルアミン (配位) 処理; [グルコース]₀=100mM、pH=7.4、室温で測定

(3) 電界紡糸ナノファイバーを用いた糖認識デバイスの開発

ボロン酸基を鍵として、グルコースに応答する (局所 pH 変化に起因) 高分子システムをナノファイバー化することにより、有効表面積とバルク運動性を増大させて、センシングの高感度化と高速化を検討した。図 36 に示すように、ポリスルホン酸ナトリウム (5.8 wt%, M_w =163 kDa) とスチレン-アクリルアミド共重合体 (2.9 wt%, M_w =399 kDa) の HFPI 混合溶液を用いて、白金電極上に電界紡糸を行い (電圧 9.3 kV、送液量 0.08 mL/h、電極間距離 27 cm)、その後アミノフェニルボロン酸を吸着させたセンシングパーツを作製した。グルコース添加に対する電流値の変化を測定したところ、グルコース濃度 0.75 mM から 14 mM まで直線性が得られ、血中のグルコース濃度の 5 分の 1 の量までおよそ 4 秒で測定できる **高速高感度なシステムを構築**することに成功した (特許出願済み)。涙液中に含まれるグルコースの変化値を検討するには、濃厚ポリマーブラシ効果を組み込み、更なる高感

度化が必要である。

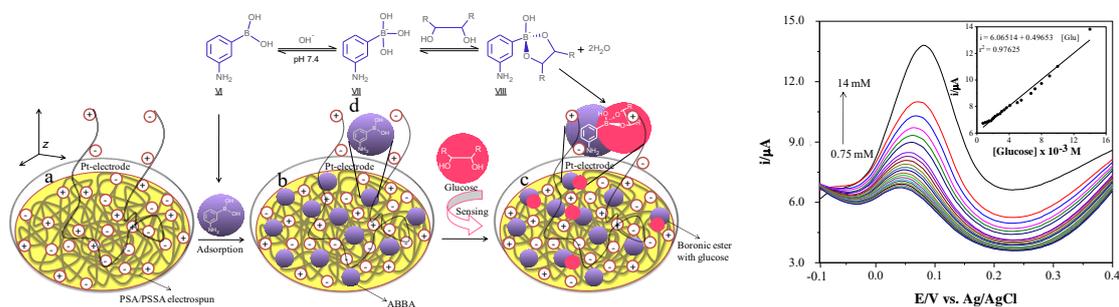


図 36. グルコースセンシングシステムの概念図とグルコースに対する応答挙動

(4) 電解紡糸ナノファイバーへの濃厚 PSSNa 付与と短繊維化

濃厚ポリマーブラシ階層化のためのビルディングユニット作製法として、電解紡糸技術を活用し、ファイバーベースの細胞・組織足場材料の開発や医用デバイスの開発に注力した。第一に、ナノファイバーを階層構造体のビルディングブロックとして用いるため、ナノファイバー上への濃厚ポリマーブラシの導入と分散性向上を目的としたファイバーの短繊維化を試み、磁場などを用いた高次構造体の形成手法検討と新規な細胞足場材料としての可能性の検討を行った。この過程で、**電界紡糸ナノファイバーからの短ナノ繊維作製技術を開発**（特許出願済み）するとともに、この材料が**細胞と自己組織化能を持ち、再生医療足場やバイオリアクター担体として応用可能**であることを見出した（短繊維—細胞凝集塊製造法：特許出願済み）（図 37 参照）。

ATRP of SSNa on nanofiber surface

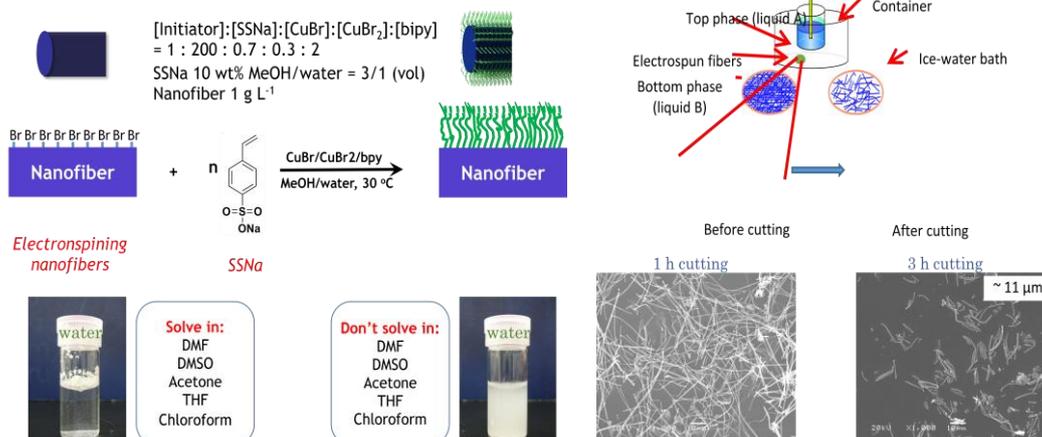


図 37. 電界紡糸ナノファイバー上への濃厚ポリマーブラシ導入と短繊維化

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌 66件)

1. C. Yoshikawa, Y. Hashimoto, S. Hattori, T. Honda, K. Zhang, D. Terada, A. Kishida, Y. Tsujii, H. Kobayashi, "Suppression of Cell Adhesion on Well-defined Concentrated Polymer Brushes of Hydrophilic Polymers" *Chem. Letters*, **39**, 142-143 (2010). *
2. J. Kim, A. Nomura, T. Fukuda, A. Goto, A. Y. Tsujii, "Use of Alcohol as Initiator for Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP)", *Macromol. React. Eng.*, **4**, 272-277 (2010).
3. T. Honma, K. Hirose, T. Komatsu, T. Sato, S. Marukane, "Fabrication of LiFePO₄/carbon composites by glass powder crystallization processing and their battery performance" *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 3032-3036 (2010).
4. K. Ohno, T. Akashi, Y. Huang, Y. Tsujii, "Surface-Initiated Living Radical Polymerization from Narrowly Size-Distributed Silica Nanoparticles of Diameters Less Than 100 nm", *Macromolecules*, **43**, 8805-8812 (2010).
5. K. Ohno, Y. Kayama, V. Ladmiral, T. Fukuda, Y. Tsujii, "A Versatile Method of Initiator Fixation for Surface-Initiated Living Radical Polymerization on Polymeric Substrates", *Macromolecules*, **43**, 5569-5574 (2010).
6. A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kaji, "Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP)", *Macromolecules*, **43**, 7971-7978 (2010).
7. A. Goto, T. Wakada, T. Fukuda, Y. Tsujii, "A Systematic Kinetic Study in Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs) with Germanium, Tin, Phosphorus, and Nitrogen Catalysts", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **211**, 594-600 (2010).
8. A. Tiwari, C. Yoshikawa, D. Terada, H. Kobayashi, "An enzyme-free highly glucose-specific assay using self-assembled aminobenzene boronic acid upon polyelectrolytes electrospun nanofibers" *Talanta*, **82**, 1725-1732 (2010).
9. H. Mutsuzaki, M. Sakane, S. Hattori, H. Kobayashi, N. Ochiai, "Firm anchoring between a calcium phosphate-hybridized tendon and bone for anterior cruciate ligament reconstruction in a goat model", *Biomedical Materials*, **4** (4), 045013-1~045013-7 (2010).
10. Y. Hashimoto, S. Funamoto, S. Sasaki, T. Honda, S. Hattori, N. Kwangwoo, T. Kimura, M. Mochizuki, T. Fujisato, H. Kobayashi, A. Kishida, "Preparation and characterization of decellularized cornea using high-hydrostatic pressurization for corneal tissue engineering", *Biomaterials*, **31** (14), 3941-3948 (2010).
11. E. Mishima, T. Yamada, H. Watanabe, S. Yamago, "Precision Synthesis of Hybrid Block Copolymers by Organotellurium-Mediated Successive Living Radical and Cationic Polymerizations", *Chem. Asian J.* **6**, 445-451 (2011).
12. E. Kayahara, H. Yamada, S. Yamago, "Generation of Carbanions via Stibin-Metal and Bismuthine-Metal Exchange Reaction and Its Applications to Precision Synthesis of ω -End Functionaized Polymers", *Chem. Eur. J.* **17**, 5272-5280 (2011). (VIP [very important paper] に選出される)
13. E. Mishima, S. Yamago, "Controlled Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates and Vinyl Ethers by Using Organoheteroatom-Mediated Living Radical Polymerization", *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 893-898 (2011).
14. E. Kayahara, N. Kondo, S. Yamago, "Substituent Effect on the Antimony Atom in Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization", *Heteroatom Chem.* **22**, 307-315 (2011).
15. T. Sato, S. Marukane, T. Morinaga, T. Uemura, K. Fukumoto, S. Yamazaki, "A thin layer including a carbon material improves the rate capability of an electric double layer capacitor" *Journal of Power Sources*, **196**, 2835-2840 (2011).
16. C. Yoshikawa, K. Zhang, E. Zawadzak, H. Kobayashi, "A Novel Shortened Electrospun Nanofiber Modified with "Concentrated" Polymer Brush" *Science and Technology of Advanced Materials*, **12**, 015003(7pp) (2011). DOI: 10.1088/1468-6996/12/1/015003
17. K. Ohno, Y. Ma, Y. Huang, C. Mori, Y. Yahata, Y. Tsujii, T. Maschmeyer, P. S. Moraes,

- “Surface-Initiated Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization from Fine Particles Functionalized with Trithiocarbonates”, *Macromolecules*, **44**, 8944-8953 (2011). DOI: 10.1021/ma202105y
18. M. Tokita, O. Sato, Y. Inagaki, A. Nomura, Y. Tsujii, S. Kang, T. Fukuda, J. Watanabe, “High-Density Poly(methyl methacrylate) Brushes as Anchoring Surfaces of Nematic Liquid Crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, [071701-1]-[071701-5] (2011). DOI: 10.1143/JJAP.50.071701
 19. A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, “Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Quality and Thereby Swelling State”, *Macromolecules*, **44**, 5013-5019 (2011). DOI: 10.1021/ma200340d
 20. A. Nomura, A. Goto, K. Ohno, E. Kayahara, S. Yamago, Y. Tsujii, “Controlled Synthesis of Hydrophilic Concentrated Polymer Brushes and Their Friction/Lubrication Properties in Aqueous Solutions”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 5284-5292 (2011). DOI: 10.1002/pola.25005
 21. A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii, H. Kaji, “Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts”, *Macromolecules*, **44**, No. 22, 8709-8715 (2011). DOI: 10.1021/ma2014589
 22. E. Kayahara, N. Kondo, S. Yamago, “Substituent Effect on the Antimony Atom in Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization”, *Heteroatom Chem.* **22**, 307-315 (2011). DOI: 10.1002/hc.20681
 23. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates and Vinyl Ethers by Organoheteroatom-Mediated Living Radical Polymerization”, *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 893-898 (2011). DOI: 10.1002/marc.201100089
 24. Y. Nakamura, Y. Kitada, Y. Kobayashi, B. Ray, S. Yamago, “Quantitative Analysis of the Effect of Azo Initiators on the Structure of alpha-Polymer Chain Ends in Degenerative Chain-Transfer-Mediated Living Radical Polymerization Reactions”, *Macromolecules*, **44**, 8388-8397 (2011). DOI: 10.1021/ma201761q
 25. T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane, T. Narutomi, T. Igarashi, Y. Kawano, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, “Novel Solid-state Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with Ionic-liquid Polymer Brush”, *Adv. Mater.*, **23**, 4868-4872 (2011). DOI: 10.1002 / adma.201101983
 26. A. Tiwari, D. Terada, PK, Sharma, V. Parashar, C. Yoshikawa, AC. Pandey, H. Kobayashi, “An ultra sensitive saccharides detection assay using carboxyl functionalized chitosan containing Gd2O3, Eu3+ nanoparticles probe”, *Anal Methods-Uk*, **3**, 217-226 (2011). DOI:10.1039/C0AY00574F
 27. H. Mutsuzaki, M. Sakane, S. Hattori, H. Fujie, H. Kobayashi, N. Ociai, “Effect of Calcium Phosphate-Hybridized Tendon Graft on Biomechanical Behavior in Anterior Cruciate Ligament Reconstruction in a Goat Model, Novel Technique for Improving Tendon-Bone Healing”, *Am J Sports Med*, **39**(5), 1059-1066 (2011). DOI:10.1177/0363546510390427
 28. CH. Huang, C. Yoshikawa, K. Zhang, S. Hattori, T. Honda, E. Zawadzak, H. Kobayashi, “Fabrication of Shortened Electrospun Fibers with Concentrated Polymer Brush toward Biomaterial Applications”, *1st international congress on advanced materials*, **306-307**, 58-62 (2011). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.58
 29. S. Hattori, D. Terada, T. Honda, C. Yoshikawa, H. Teramoto, T. Kameda, Y. Tamada, H. Kobayashi, “Influence of sterilizations on silk protein-based materials for developing a novel artificial cornea”, *Bioinspired Biomimetic and Nanobiomaterial*, **1**, 195-199 (2011). DOI:10.1680/bbn.11.00006
 30. D. Terada, H. Kobayashi, K. Zhang, A. Tiwari, C. Yoshikawa, N. Hanagata, “Transient charge-masking effect of applied voltage on electrospinning of pure chitosan nanofibers from aqueous solutions”, *Sci Technol Adv Mat*, **13**(Number 1), 015003-015001~015003-015009 (2011). DOI:10.1088/1468-6996/13/1/015003
 31. A. Goto, Y. Tsujii, H. Kaji, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts”, *Kobunshi Ronbunshu*, **68**, 223-231 (2011) (in Japanese).
 32. K. Ohno, T. Akashi, Y. Tsujii, M. Yamamoto, Y. Tabata, “Blood Clearance and Biodistribution of Polymer Brush-Afforded Silica Particles Prepared by Surface-Initiated

- Living Radical Polymerization”, *Biomacromolecules*, **13**, 927-936 (2012). DOI: 10.1021/bm201855m
33. A. Nomura, K. Ohno, T. Fukuda, T. Sato, Y. Tsujii, “Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Viscosity”, *Polym. Chem.*, **3**, 148-153, (2012). DOI: 10.1039/c1py00215e
 34. F. Shou, W. Xu, K. Nakanishi, S. Yamago, “Highly Controlled Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) in Ionic Liquids (ILs). The New Role of ILs in Radical Reactions”, *ACS Macro Lett.* **1**, 146-149 (2012). DOI: 10.1021/mz200133d
 35. Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, S. Yamago, “Photoinduced Switching from Living Radical Polymerization to a Radical Coupling Reaction Mediated by Organotellurium Compounds”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5536-5539 (2012). DOI: 10.1021/ja300869x
 36. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled random and alternating copolymerization of (meth)acrylates, acrylonitrile, and (meth)acrylamides with vinyl ethers by organotellurium-, organostibine-, and organobismuthine-mediated living radical polymerization reactions”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **50**, 2245-2264 (2012). DOI: 10.1002/pola.26004
 37. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, “Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, *Macromolecules*, **45**, 2989-2994 (2012). DOI: 10.1021/ma300325r
 38. D-H. Hwang, A. Nomura, J. Kim, J-H. Kim, H. Cho, C. Lee, K. Ohno, Y. Tsujii, “Synthesis and Characterization of Polystyrene Brushes for Organic Thin Film Transistors”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 4137-4141 (2012). DOI: 10.1166/jnn.2012.5930
 39. K. Sakakibara, F. Nakatsubo, A.D. French, T. Rosenau, "Chiroptical Properties of an Alternatingly Functionalized Cellotriose Bearing Two Porphyrin Groups", *Chem. Commun.*, **48**, 7672-7674 (2012). DOI: 10.1039/c2cc30805c
 40. S. Feng, W. Xu, K. Nakanishi, Y. Yamago, “Highly Controlled Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) in Ionic Liquids (ILs). A New Role of ILs in Radical Reaction”, *ACS Macro Lett.* **1**, 146-149 (2012). DOI:10.1021/mz200133d
 41. E. Mishima, S. Yamago, “Highly Controlled Random and Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates, Acrylonitrile, and (Meth)acrylamides with Vinyl Ethers by Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Mediated Living Radical Polymerization Reactions”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **50**, 2254-2264 (2012). DOI:10.1021/bk-2012-1101.ch007
 42. Y. Nakamura, A. Arima, S. Tomita, S. Yamago, “Photo-induced Swiching from Living Radical Polymerization to a Radical Coupling Reaction Mediated by Organotellurium Compounds”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5536-5539 (2012). DOI:10.1021/ja300869x
 43. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, “Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, *Macromolecules*, **45**, 2989-2994 (2012). DOI:[10.1021/ma300325r
 44. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, “Controlled Copolymerization of 1-Octene and (Meth)acrylates via Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, *Macromolecules*, **45**, 8998-9003 (2012). DOI:10.1021/ma301570r
 45. Y. Sharma, A. Tiwari, S. Hattori, D. Terada, A. K. Sharma, R. Murugan and H. Kobayashi, “Fabrication of Three-dimensional Conducting Scaffolds Based on Polyaniline-carbon nanotube/poly(N-isopropyl acrylamide-co-methacrylic acid nanofibers for Tissue Engineering Application”, *International Journal of Macromolecules*, **51**, 627-631 (2012). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.06.014
 46. D. Terada, H. Kobayashi, K. Zhang, A. Tiwari, C. Yoshikawa and N. Hanagata, “Transient Charge-masking Effect of Applied Voltage on Electrospinning of Pure Chitosan Nanofibers from Aqueous Solutions”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **13**, 015003-1-015003-9 (2012). DOI: 10.1088/1468-6996/13/1/015003
 47. A. Tiwari, H. Kobayashi and A. P. F. Turner, “Detection of p53 pointmutation using sequence-specific molecularly-imprinted PoPD electrode”, *Biosensors & Bioelectronics*, **35**, 224-229 (2012). DOI:10.1016/j.bios.2012.02.053
 48. C. Yoshikawa, S. Hattori, T. Honda, C.-F. Huang and H. Kobayashi, “Non-biofouling of Well-defined Concentrated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)”, *Materials Letters*, **83**, 140-143 (2012). DOI:10.1016/j.matlet.2012.05.123

49. K. Ohno, H. Tabata, Y. Tsujii, "Surface-Initiated Living Radical Polymerization from Silica Particles Functionalized with Poly(ethylene glycol)-carrying initiator", *Colloid Polym. Sci.*, 291, 127-135 (2013). DOI: 10.1007/s00396-012-2734-7
50. O. Sato, T. Kasai, A. Nomura, Y. Tsujii, S. Kang, M. Tokita, J. Watanabe, "Viscoelastic PS Brush Surface Offering Strong Anchoring at Low Temperature and Near-Zero Anchoring at High Temperature for LC Molecules", *Liquid Crystals*, Vol. **40**, No. 2, pp.221-227 (2013). DOI: 10.1080/02678292.2012.736546
51. O. Sato, T. Kasai, M. Sato, K. Sakajiri, Y. Tsujii, S. Kang, J. Watanabe, M. Tokita, "High-Density Poly(hexyl methacrylate) Brushes Offering a Surface for Near-Zero Azimuthal Anchoring of Liquid Crystals at Room Temperature, *J. Mater. Chem. C*, Vol. **1**, pp.7992-7995 (2013). DOI: 10.1039/C3TC31700E
52. K. Sakakibara, M. Granstrom, I. Kilpelainen, J. Helaja, S. Heinilehto, R. Inoue, T. Kanaya, J. P Hill, F. Nakatsubo, Y. Tsujii, K. Ariga, "Light-Harvesting Nanorods Based on Pheophorbide-Appending Cellulose", *Biomacromolecules*, Vol. **14**, No. 9, pp. 3223-3230 (2013). DOI: 10.1021/bm400858v
53. Y. Nakamura, S. Yamago, "Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization under Photoirradiation by a Low-Intensity Light-Emitting Diode", *Beilstein J. Org. Chem.*, Vol. 9, pp.1607-1612 (2013). DOI: 10.3762/bjoc.9.183
54. S. Yamago, Y. Yahata, K. Nakanishi, S. Konishi, E. Kayahara, A. Nomura, A. Goto, Y. Tsujii, "Synthesis of Concentrated Polymer Brushes via Surface-Initiated Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (SI-TERP)", *Macromolecules*, Vol. **46**, No. 17, pp.6777-6785 (2013). DOI:10.1021/ma401385a
55. A. Tiwari, Y. Sharma, S. Hattori, D. Terada, A. K. Sharma, A. PF Turner, H. Kobayashi, "Influence of poly(N-isopropylacrylamide)-CNT-polyaniline three-dimensional electrospunmicrofabrics scaffolds on cell growth and viability", *Biopolymers*, vol. **99**, No. 5, pp. 334-341 (2013). DOI:10.1002/bip.22170
56. Naomi Sekiya, Shigeru Ichioka, Dohiko Terada, Sunao Tsuchiya and Hisatoshi Kobayashi, "Efficacy of a Poly Glycolic Acid (PGA)/Collagen Composite Nanofiber Scaffold on Cell Migration and Neovascularization in vivo Skin Defect Model", *J. Plast. Surg. Hand Surg.*, vol. **47**, No. 6, pp. 498-502 (2013). DOI:10.3109/2000656X.2013.788507
57. D. Terada, S. Hattori, T. Honda, M. Iitake, H. Kobayashi, "Embossed-carving Processing of Cytoskeletons of Cultured Cells by using Focused Ion Beam Technology", *Microsc. Res. Tech.*, vol. **76**, pp. 290-295 (2013). DOI:10.1002/jemt.22166
58. H. Kobayashi, D. Terada, Y. Yokoyama, D. Wonmoon, Y. Yasuda, H. Koyama, T. Takato, "Vascular-inducing poly(glycolic acid)-collagen nanocomposite-fiber scaffold", *J. Biomed. Nanotech.*, vol. **9**, No. 8, pp. 1318-1326 (2013). DOI:10.1166/jbn.2013.1638
59. A. Goto, A. Ohtsuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, H. Kaji, "Reversible Generation of a Carbon-Centered Radical from Alkyl Iodide Using Organic Salts and Their Application as Organic Catalysts in Living Radical Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **135**, No.30, 11131-11139, (2013). DOI: 10.1021/ja4036016
60. R. Taniki, K. Matsumoto, R. Hagiwara, K. Hachiya, T. Morinaga, T. Sato, "Highly Conductive Plastic Crystals Based on Fluorohydrogenate Anions" *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**, 955-960 (2013). DOI: 10.1021/jp311558h
61. Y. Nakamura, K. Nakanishi, S. Yamago, Y. Tsujii, K. Takahashi, T. Morinaga, T. Sato, "Controlled Polymerization of Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET-ATRP and TERP", *Macromol. Rapid Commun.* Vol. **35**, No.6, pp. 642-648, (2014). DOI: 10.1002/marc.201300855
62. M. Tanishima, A. Goto, L. Lei, A. Ohtsuki, H. Kaji, A. Nomura, Y. Tsujii, Y. Yamaguchi, H. Komatsu, M. Miyamoto, "Macromolecular Architectures Designed by Living Radical Polymerization with Organic Catalysts", *Polymers*, Vol.6, No.2, pp.311-326 (2014). DOI: 10.3390/polym6020311
63. L. Lei, M. Tanishima, A. Goto, H. Kaji, "Living Radical Polymerization via Organic Superbase Catalysis," *Polymers*, Vol.6, No.3, pp.860-872, (2014). DOI: 10.3390/polym6030860
64. Y. Nakamura, T. Arima, S. Yamago, "Modular Synthesis of Mid-Chain Functionalized

- Polymers by Photoinduced Diene- and Styrene-Assisted Radical Coupling Reaction of Polymer-End Radicals”, *Macromolecules*, Vol **47**, No.2, pp.582-588 (2014). DOI:10.1021/ma402354m
65. Y. Huang, T. Morinaga, Y. Tai, Y. Tsujii, K. Ohno, “Immobilization of Semisoft Colloidal Crystals Formed by Polymer-Brush-Afforded Hybrid Particles”, *Langmuir*, Vol. **30**, pp. 7304-7312 (2014). DOI: 10.1021/la5011488
 66. A. Ohtsuki, L. Lei, M. Tanishima, A. Goto, H. Kaji, “Photo-Controlled Organocatalyzed Living Radical Polymerization Feasible over a Wide Range of Wavelengths”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **137**, ASAP published online on April 15 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b02617
 67. Yoshikawa C.; Qiu, J.; Huang, C.; Shimizu, Y.; Suzuki J.; van den Bosch, E. “Non-biofouling property of well-defined concentrated polymer brushes” *Colloid and Surfaces Part B: Biointerfaces* **127**, 213-220 (2015). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.01.026

(2)その他の著作物（総説、書籍など）

1. 佐藤貴哉, “高性能蓄電池, 2.1.2.2 イオン液体を電解質とする電気二重層キャパシタの特性”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2009/9/11). ISBN978-4-86043-263-8.
2. K. Ohno, “Colloidal Crystals Formed by Polymer Brush-Afforded Fine Particles”, *Polym. Chem.*, **1**, 1545-1551 (2010).
3. C. Yoshikawa, H. Kobayashi, Y. Tsujii, “医用材料のための表面改質 / 医用材料のための表面改質”, *新訂版 ラジカル重合ハンドブック*, 757-768 (2010).
4. Edited by A. K. Mishra, A. Tiwari, S. B. Mishra, H.Kobayashi, “Smart Biomolecules in Medicine”(Peer-Reviewed Book) , VBRI Press, Allahabad, India, Preface Chapter 1, Saccharides-nanocarriers for drug delivery, 1-13(2010), A. Tiwari, S. B. Mishra, H.Kobayashi, Chapter 7, Chitosan in therapeutics, 178-187(2010) DOI:10.5185/sbm-2010-01
5. A. Tiwari, D. Terada, C.Yoshikawa, H.Kobayashi, “Chitosan derived Smart Materials”, *Chitosan:Manufacture, Properties, and Usage*, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, 2010.
6. T. Sato, S. Marukane, T. Morinaga, “Ionic Liquids for the Electric Double Layer Capacitor Applications” in Applications of Ionic Liquids in Science and Technology Chapter 6, edited by: Prof. Scott Handy, pp.109-134 (2011). ISBN 979-953-307-202-8
7. A. Tiwari, D. Terada, H. Kobayashi, Nova Science Publishers, Bionanomaterials for emerging biosensors technology, vol. Chapter 1, 30 (2011).
8. A. Tiwari, D. Terada, H. Kobayashi, Wiley-Scrivener, Polyvinyl modified guar-gum bioplastics for packaging applications, pp.177-188 (2011).
9. R. Murugan, A. Tiwari, R. Seeram, H. Kobayashi, VBRI Press、Preface of Integrated Biomaterials: Materials in Medicine (Peer-Reviewed Book). In: Integrated Biomaterials: Materials in Medicine (Peer-Reviewed Book), VBRI Press, vol. 1 , pp.1-2 (2011).
10. Rk. Dutta, PK. Sharma, H. Kobayashi, AC. Pandey, Polymerin Nanomedicine、Functionalized Biocompatible Nanoparticles for Site Specific Imaging and Therapeutics. In: Springer Advances polymer science series, p48, (2011).
11. 小林尚俊, 吉川千晶, ものづくりからみる再生医療-細胞研究・創薬・治療- (シーエムシー出版) , 6章: バイオマテリアルの表面修飾・ナノ-マイクロ-マクロ構造制御技術, pp. 142-151 (2011).
12. S. Yamago, “ヘテロ元素間σ結合の機能”, *有機金属化学の最前線 (現代化学増刊44)* , 126-137 (2011).
13. S. Yamago, E. Kayahara, “Sb, Bi, Te, and I-Transfer Polymerization and Applications”, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials*, C. Chatgililoglu, A. Studer, Eds, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 1931-1964 (2012)
14. E. Kayahara, S. Yamago, “Synthesis of ω-End Functionalized Polymers through Tellurium-Metal Transmetallation Reaction”, *Progress in Controlled Radical Polymerization Materials*, K. Matyjaszewski, B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky, Eds., American Chemical Society: Washington, DC, Chap. 7, pp99-114 (2012).

15. S. Yamago, Y. Nakamura, "Other Degenerative Transfer Systems", *Comprehensive Polymer Chemistry II, Vol. 3 (Chain Vinyl Polymerization)*, K. Matyjaszewski, M. Moeller, M. Sawamoto, G. Coates, Eds, Elsevier, 227-247 (2012).
16. S. Yamago, Y. Nakamura, "Organotellurium Compounds as Chain Transfer agents for Living Radical Polymerization", *Patai's Chemistry of Functional Groups, Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 3*. Z. Rappoport, I. Marek, J. F. Liebman, Eds, Wiley Online Library, pat0579 (2012).
17. A. Tiwari, H. Kobayashi, Wiley-Scrivener, Intelligent Nanomaterials, vol. 1, pp.xxii~xxiv (2012).
18. A. Goto, Y. Tsuji, H. Kaji, "Reversible Complexation Mediated Polymerization (RCMP) of Methyl Methacrylate", *ACS Symp. Ser.*, **1100**, 305-315 (2012).
19. S. Yamago, E. Kayahara, "Sb, Bi, Te, and I-Transfer Polymerization and Applications", *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials*, C. Chatgililoglu, A. Studer, Eds, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, pp1931-1964 (2012).
20. S. Yamago, Y. Nakamura, "Other Degenerative Transfer Systems", Yamago, S.; Nakamura, Y. *Comprehensive Polymer Chemistry II, Vol. 3 (Chain Vinyl Polymerization)*, K. Matyjaszewski, M. Müller, M. Sawamoto, G. Coates, Eds, Elsevier BV, Amsterdam, pp227-247 (2012).
21. H. Kobayashi, "Dear Leader", *Advanced Materials Letter*, **3**, 256-256 (2012). DOI: 10.5185/amlett.2012.9001
22. Y. Sharma, A. Tiwari, H. Kobayashi, "Conducting polymer composites for tissue engineering scaffolds", *Biomedical Materials and Diagnostic Devices*, WILEY-Scrivener Publishing, USA, (2012).
23. A. Tiwari and H. Kobayash, "Preface", *Biomedical Materials and Diagnostic Devices*, Wiley Scrivener, **1**, 15-16 (2012).
24. S. Yamago, Y. Nakamura, "Recent Progress in the Use of Photoirradiation in Living Radical Polymerization", *Polymer*, **54**, 981-994 (2013). DOI:10.1016/j.polymer.2012.11.046
25. 山子茂, "有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP の開発と応用", *未来材料*, **13**, 15-21 (2013).
26. 山子茂, "有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP の最近の進歩", *触媒*, 65-70 (2013).
27. T. Sato, T. Morinaga, T. Ishizuka, "Preparation, physicochemical properties and battery applications of a novel poly(ionic liquid)" in *Ionic Liquids – New Aspects for the Future*, edited by: Dr. Jun-ichi Kadokawa, ISBN 980-953-51-0937-2, InTech-Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, (2013/1/23).
28. Y. Sharma, A. Tiwari, H. Kobayashi, In *Nanomaterials in Drug Delivery, Imaging, and Tissue Engineering*, 16pages, 2013
29. A. Goto, Y. Tsujii, H. Kaji, "Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts", in "Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization" N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, Eds., Royal Society of Chemistry, London, 250-286 (Chapter 7) (2013).
30. A. Goto, Y. Tsujii, "Surface-Initiated Living Radical Polymerizations Using Iodine, Organotellurium, and Organic Catalysts", *Adv. Polym. Sci.*, in press (2015).
31. 服部晋也, 小林尚俊, "シルクフィブロインナノ繊維集合体の角膜再生足場としての有用性", *SEN-I GAKKAISHI*, **71**, 117-122 (2015).
32. 服部晋也, 小林尚俊, "角膜再生材料", *工業材料*, **63**, 45-50 (2015).

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 55 件、国際会議 47 件)

1. A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, "Reversible Chain-Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) with Carbon Catalysts" The 11th Pacific Polymer Science (PPC11), Australia, 2009.12.7.
2. K. Ohno, "Some Applications with Polymer Brush-Grafted Fine Particles Synthesized by Surface-Initiated Living Radical Polymerization" The 11th Pacific Polymer Science (PPC11), Australia, 2009.12.7.
3. 山子茂, "ヘテロ元素の特性を利用する精密ラジカル反応の開発", 日本化学会第 90 春

- 季年会, 大阪, 2010.3.26.
4. 辻井敬亘, “リビングラジカル重合による精密表面設計—濃厚ポリマーブラシ系の実現”, 第9回関西若手高分子セミナー, 大阪, 2010.5.12.
 5. A. Tiwari, C. Yoshikawa, D. Terada, H. Kobayashi, “Glucose-responsive self-assembled polyelectrolyte reactor”, Biosensors 2010, 20th Anniversary World Congress on Biosensors, Glasgow, UK, 2010.5.26-28.
 6. S. Yamago, “Recent Advances in Controlled/Living Radical Polymerizations Utilizing Organoheteroatom Compounds”, EUCHEM Conference on Organic Free Radicals, Bologna, Italy, 2010.6.28-7.2.
 7. K. Ohno, T. Akashi, Y. Tsujii, Y. Takafuji, Y. Tabata, “Biological properties of polymer brush-afforded particles prepared by surface-initiated living radical polymerization: Circulation lifetime in the blood”, 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, 2010. 7.12.
 8. H. Kobayashi, “Biocompatible nano-fibrous materials application to tissue engineering scaffolds”, Indo-Japan Seminar at NSC on Nanomaterials in Biomedicals, Nanotechnology application center, Allahabad, India, 2010.10.22.
 9. H. Kobayashi, “Recent outcome about development of reliable artificial cornea, Top down and bottom up approaches”, Banaras Hindu University Seminar, Varanasi, India, 2010.10.26.
 10. H. Kobayashi, “Nanofiber based biomaterials and their applications”, Hindustan college of science and technology, Agra, India, 2010. 10.28.
 11. H. Kobayashi, “Toward early neovascularization and tissue ingrowths into the scaffold; Three-dimensional Nanofiber fabric consisted of PGA-Collagen composites prepared by using wet bath collector”, India-Japan seminar on Nanomaterials for therapeutics & diagnosis, Rohtak, India, 2010.10.29.
 12. H.Kobayashi, “Top down and bottom up approaches to develop reliable artificial cornea”, Indo-Japan Seminar on Smart nanobiomaterials, Bhaskaracharya College of Applied Sciences, Delhi, India, 2010.11.1.
 13. H.Kobayashi, “Challenges to develop highly functionalized reliable medical materials/devices from nanofiber to 3D structure: to develop artificial cornea”, DCR University of Sc. & Tech. Seminar, Sonipat, India, 2010.11.2.
 14. 辻井敬亘, “リビングラジカル重合によるポリマーブラシの創成と機能”, 第19回ポリマー材料フォーラム, 名古屋, 2010.12.2.
 15. S. Yamago, “Recent Developments in Living Radical Polymerization Reactions Mediated by Heavier Heteroatom Chain Transfer Agents”, 1st Chiang Mai – Kyoto Symposium on Materials Science and Technology, Chiang Mai, Thailand, 2010.12.2-4.
 16. S. Yamago, “Origin of the Reactivity of Organoheteroatom Compounds under Radical Conditions”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010.12.15-20.
 17. Y. Tsujii, A. Nomura, W. Gao, K. Ohno, T. Fukuda, “Entropically driven super-lubrication of concentrated polymer brushes in solvents”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010.12.16.
 18. 後藤淳, “有機触媒で制御する新しい型のリビングラジカル重合”, 近畿化学協会平成23年度第1回合成フォーラム, 大阪, 2011.4.28.
 19. H. Kobayashi, “Fabrication of Shortened Electrospun Fibers with Concentrated Polymer Brush toward Biomaterial Applications”, 1st International Congress on Advanced Materials 2011, Jinan, China, 2011.5.13-16.
 20. A. Tiwari, “A highly sensitive saccharides sensor using Pt-modified acid functionalized chitosan/Gd₂O₃:Eu³⁺ nanocomposite electrode”, 1st International Congress on Advanced Materials 2011, Jinan, China, 2011.5.13-16.
 21. CF. Huang, “Fabrication of Shortened Electrospun Fibers with Concentrated Polymer Brush toward Biomaterial Applications”, 1st International Congress on Advanced Materials 2011, Jinan, China, 2011.5.13-16.
 22. 山子茂, “有機合成に先導される新材料の創製”, 第21回万有福岡シンポジウム, 福岡, 2011.5.21.

23. A. Goto, "Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts", Hangzhou International Polymer Forum (HIPF), Hangzhou, China, 2011.5.23.
24. 後藤淳, "材料設計のための有機触媒を用いた新規リビングラジカル重合", 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25.
25. 大野工司, "ポリマーブラシ付与微粒子の精密設計と機能", 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.26.
26. 後藤淳, "有機触媒を用いたリビングラジカル重合", 第 136 回東海高分子研究会講演会, 名古屋, 2011.6.25.
27. 辻井敬亘, "リビングラジカル重合による精密材料設計ー濃厚ポリマーブラシの創製と新材料開発", 第 138 回ポバール会, 京都, 2011.7.2.
28. S. Yamago, "Precision Polymer Synthesis Based on Organoheteroatom-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization", 43rd IUPAC World Chemistry Congress, San Juan, Puerto Rico, 2011.8.3.
29. S. Yamago, "Controlled Radical Polymerization and Radical Coupling Reactions Mediated by Organotellurium Compounds", 6th Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Hiroshima, Japan, 2011.8.19.
30. S. Yamago, "Controlled Radical Polymerization and Radical Coupling Reactions Mediated by Organotellurium Compounds", 242nd ACS National Meeting International Year of Chemistry Symposium: Controlled Radical Polymerization, Denver, USA, 2011.8.28.
31. A. Goto, "Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts", ACS Fall 2011 National Meeting&Exposition, Denver, USA, 2011.8.28.
32. Y. Tsujii, R. Nakahara, A. Nomura, A. Goto, K. Ohno, T. Fukuda, "Novel tribomaterials newly designed/synthesized by living radical polymerization", ACS Fall 2011 National Meeting&Exposition, Denver, USA, 2011.8.31.
33. 大野工司, "リビングラジカル重合による材料設計", 高分子界面科学の新展開, 富山, 2011.9.11.
34. Y. Tsujii, "Novel Tribomaterials Newly Designed/Synthesized by Living Radical Polymerization", The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-3), Fukuoka, Japan, 2011.9.20.
35. S. Yamago, "Precision Polymer Synthesis Based on Organoheteroatom-Mediated Living Radical Polymerization", 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Shirahama, Japan, 2011.9.25-28.
36. A. Goto, "Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts via Reversible Chain Transfer and Reversible Complexation Mechanisms", 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-5), Wakayama, Japan, 2011.9.27.
37. 大野工司, "リビングラジカル重合によるポリマーブラシ/無機微粒子複合材料の精密設計", 「ソフトインターフェースの分子科学」ワークショップ, 富山, 2011.11.4.
38. 後藤淳, "有機触媒で制御するリビングラジカル重合の基礎と展開", 第 11 回高分子学会中国四国支部高分子材料研究会, 徳島, 2011.11.4.
39. 辻井敬亘, "濃厚ポリマーブラシによる表面潤滑制御", 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 長野, 2011.11.5.
40. 大野工司, "表面開始リビングラジカル重合によるポリマーブラシ付与複合微粒子の精密設計とその応用", 第 81 回千葉地域活動高分子研究交流講演会, 千葉, 2011.11.8.
41. 山子茂, "光刺激を利用するリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応", 財団法人 日本化学繊維研究所講演会 (第 69 回), 京都, 2011.11.9.
42. 中村泰之, "光と有機テルル化合物を用いた高分子合成", 第 8 回 G-COE 有機元素セミナー, 宇治, 2011.11.21-22.
43. 山子茂, "ヘテロ元素の特徴を生かした高分子の精密合成", 第 38 回有機典型元素化学討論会, 金沢, 2011.12.7.
44. H. Kobayashi, "Nano fibrous materials for tissue engineering scaffolds", ICNANO 2011, Delhi, India, 2011. 12.18-21.
45. T. Sato, "Smart coatings for a safety and high voltage energy storage devices", Smart

Coatings 2012, Florida, USA, 2012.2.22.

46. 辻井敬亘, “制御ラジカル重合による表面設計—濃厚ポリマーブラシの基礎と応用”, 接着界面科学研究会第8回例会, 大阪, 2012.3.13.
47. 山子茂, “有機合成を基盤とした高分子の精密合成”, 日本化学会第92春季年会, 横浜, 2012.3.25-28.
48. 山子茂, “高性能リビングラジカル重合制御剤の開発”, 第101回有機合成シンポジウム, 東京, 2012.6.6.
49. 辻井敬亘, “セルロースナノファイバー/ボトルブラシ複合化による新規トライボマテリアルの創製”, 東京, 平成24年度繊維学会年次大会, 2012.6.6-8.
50. 山子茂, “高周期元素を用いるリビングラジカル重合”, 第11回高分子材料研究会, 京都, 2012.6.13.
51. S. Yamago, “Recent Advances in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, 2nd Annual Akron, Kyoto, and Peking Trilateral Conference, Akron (USA), 2012.6.20.
52. 山子茂, “高周期ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合”, 第140回ポパーレ会, 京都, 2012.7.7.
53. 山子茂, “有機合成に先導される新材料の創製”, 有機合成化学協会関西支部有機合成夏季セミナー「明日の有機合成化学」, 大阪, 2012.8.30.
54. H. Kobayashi, “Nanofibrous materials for tissue engineering applications”, Sweden-Japan workshop, Sweden, 2012.9.10-11.
55. 小林尚俊, “機能化再生医療用ナノナノファイバーの創製”, 平成24年度繊維学会秋季研究発表会, 福井, 2012.9.25-26.
56. 辻井敬亘, “先端リチウムイオン電池—ポリマー電解質使用安全高電圧リチウムイオン電池等”, 財産法人生産開発科学研究所 新材料・新技術利用研究会, 京都, 2012.9.28.
57. 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ効果を活用した新規イオニクス材料の創製”, 高分子学会九州支部 有機材料研究会, 長崎, 2012.10.19.
58. H. Kobayashi, “Nano fibrous materials for tissue engineering scaffolds”, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), Australia, 2012.10.22-25.
59. 山子茂, “先端機能性ポリマー リビングラジカル重合法を用いた機能性高分子精密合成”, 財産法人生産開発科学研究所 新材料・新技術利用研究会, 京都, 2012.11.2.
60. 山子茂, “有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 TERP を用いた共役モノマーと非共役モノマーの制御共重合”, 財団法人日本化学繊維研究所講演会(第70回), 京都, 2012.11.13.
61. 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ構造を利用したトライボロジー制御”, 第32回表面科学学術講演会, 仙台, 2012.11.21.
62. 辻井敬亘, “新表面「濃厚ポリマーブラシ」の開発と有機デバイス材用への応用”, 第7回京都大学発・新技術セミナー, 東京, 2013.1.17.
63. 榎原圭太, “位置選択的機能化セルロース薄膜の構造制御”, セルロース学会第18回ミクロシンポジウム, 京都, 2013.1.18.
64. 小林尚俊, “角膜再生治療の現状と展望 / 角膜再生治療の現状と展望”, N IAS シンポジウム第7回「フィブロイン・セリシンの利用」研究会, 東京, 2013.2.21.
65. 辻井敬亘, “ナノブラシ技術が生み出す新しいバイオ・エネルギーデバイス”, CREST 「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創成」領域 第2回公開シンポジウム, 東京, 2013.3.15.
66. 辻井敬亘, “リビングラジカル重合による表面/界面制御と新材料創製”, 第62回高分子年次大会, 京都, 2013.5.29.
67. 小林尚俊, “高機能医療用ナノ材料の開発”, 豊橋ライブデモンストレーションコース, 愛知, 2013.5.31.
68. 山子茂, “有機合成に先導される新材料の創製”, 早稲田大学講演, 東京, 2013.6.3.

69. 辻井敬亘、“ポリマーブラシによる表面・界面制御”、ポリマーフロンティア 21、東京、2013.6.10
70. S. Yamago, “Synthesis of Structurally Controlled Macromolecules Based on Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization”, 6th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Canada, 2013.6.18.
71. A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts Induced by Thermal Heating and Photo Irradiation”, 6th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-6), Vancouver, Canada, 2013.6.18.
72. 辻井敬亘、“濃厚ポリマーブラシによるトライボロジー制御”、第 440 回トライボロジー懇談会、和歌山、2013.6.21.
73. 佐藤貴哉、“微粒子集積型ポリマー電解質の電気化学デバイスへの応用”、第 53 回電気化学セミナー 次世代電池のためのキーマテリアル：新規電解質開発の最前線、大阪、2013.6.27.
74. 山子茂、“有機合成に先導される新材料の創製”、神戸大学特別講義、兵庫、2013.6.28.
75. A. Goto, “Thermally and Photochemically Induced Living Radical Polymerization with Organic Catalysts”, 34th Australasian Polymer Symposium (34APS), Darwin, Australia, 2013.7.9.
76. 吉川千晶、“精密に制御された高分子界面の創製技術とその生体適合性”、第 48 回茨城地区活動講演会、茨城、2013.7.19.
77. S. Yamago, “Recent Advances in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, UK, 2013.7.23.
78. 吉川千晶、“濃厚ポリマーブラシの血液適合性”、第 30 回鶴田フォーラム、東京、2013.7.27.
79. H. Kobayashi, “Nano fibrous materials for tissue engineering applications”, EUROMAT 2013, Spain, 2013.9.8-13.
80. Y. Tsujii, “New type of solid-state ionics by self-assembling/solidifying hairy particles with ionic liquids and its application to dye-sensitized solar cell”, 246th ACS National Meeting & Exposition, USA, 2013.9.9.
81. S. Yamago, T. Arima, Y. Nakamura, “Synthesis of Structurally Well Controlled Mid-chain Functionalized Polymers by Successive TERP and Radical Coupling Reaction”, ACS 246th National Meeting, USA, 2013.9.9.
82. H. Kobayashi, “Nano fibrous materials for tissue engineering applications”, Advanced Materials World Congress 2013, Turkey, 2013.9.16-19.
83. 辻井敬亘、“リビングラジカル重合と表面・界面制御：新しい機能の創出に向けて”、第 83 回高分子材料セミナー、京都、2013.9.20.
84. S. Yamago, “Recent Developments in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Japan, 2013.9.26.
85. 辻井敬亘、“ポリマーブラシの基礎と応用”、第 6 回 Webinar 講演会、東京、2013.11.12.
86. 山子茂、中村泰之、野口直樹、“ラジカル重合停止反応の機構解析”、財団法人日本化学繊維研究所第 71 回講演会、京都、2013.11.12.
87. 森永 隆志、“イオン液体型濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子を用いた燃料電池用電解質の開発”、第 23 回日本 MRS 年次大会、神奈川県、2013.12.10.
88. S. Yamago, “Recent Advances in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization”, National Taiwan University & Kyoto University Symposium 2013, Taiwan, 2013.12.20.
89. 後藤 淳、“有機触媒を用いたリビングラジカル重合の開発と展開”、高分子学会東海支部 平成 25 年度東海シンポジウム、名古屋、2014.1.23.
90. 後藤 淳、“有機触媒を用いたリビングラジカル重合の開発と展開”、早稲田大学高等研究所 高分子研究講演会、東京、2014.2.27.
91. 山子茂、中村泰之、“リビングラジカル重合からラジカルカップリング反応への光によるスイッチングを利用した構造の制御された対象構造ポリマーの合成”、文部科学

省科学研究費補助金「新学術研究」感応性化学種が拓く新物質化学 第3回公開シンポジウム, つくば市, 2014.6.16.

92. S.Yamago, "Recent Developments in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)", EUChem Conference on Organic Free Radicals, Prague, Czech Republic, 2014.7.2.
93. 辻井敬亘, "新しい機能表面の設計に向けてーポリマーブラシの基礎と応用", 第32回高分子表面研究会講座, 東京, 2014.7.11.
94. 辻井敬亘, "リビングラジカル重合による機能性ポリマーの合成と表面・界面制御", 第30回新材料・新技術利用研究会, 京都, 2014.7.14.
95. S.Yamago, "Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) under Photo Irradiation", 248th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, USA, 2014.8.12.
96. S.Yamago, "Termination Mechanism of Radical Polymerization", 18th International Research Training Group Joint Symposium, Münster, Germany, 2014.11.29
97. S. Yamago, "Photo-Induced Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) and Radical Coupling Reaction", MACRO2015, International Symposium on Polymer Science and Technology, Kolkata, India, 2015.1.24.
98. A. Goto, "Living Radical Polymerization Using Organic Catalysts by Thermal Heating and Photo Irradiation", 248th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, USA, 2014.8.10.
99. 後藤淳, "ヨウ素を用いた有機触媒型リビングラジカル重合: ヨウ素の特性を活用した高分子の制御合成", 第17回ヨウ素学会シンポジウム, 千葉, 2014.9.19.
100. H. Kobayashi, "New material concept for corneal regeneration", Sweden-Japan seminar on Nanomaterials and Nanotechnology, Linköping, Sweden, 2015.3.10
101. 辻井敬亘, "ポリマーブラシによる表面/界面設計とその応用", 第23回ポリマー材料フォーラム, 奈良, 2014.11.6.
102. 榎原圭太, "セルロースナノファイバー強化樹脂複合材料における高分子分散剤の役割", グリーンケミストリー研究会, 東京, 2015.3.13.

② 口頭発表 (国内会議 86 件、国際会議 30 件)

1. C. Yoshikawa, H. Kobayashi, (NIMS), "Novel Biocompatible Surface with Concentrated Brushes Obtainable by Living Radical Polymerization" NIMS-MPI workshop, Stuttgart, Germany, 2009.11.2.
2. D. Terada, C. Yoshiakwa, S. Hattori, T. Honda, T. Ikoma, H. Kobayashi, "Biofunctional culture environment composed of nanofibers to control cell behavior" NIMS-MPI workshop, Stuttgart, Germany, 2009.11.2.
3. 寺田堂彦, 吉川千晶, 服部晋也, 本田貴子, 生駒俊之, 小林尚俊, "ナノファイバーによる細胞培養モデル環境の作製と細胞挙動に関する研究 / ナノファイバーによる細胞培養モデル環境の作製と細胞挙動に関する研究", 第31回日本バイオマテリアル学会大会, 京都, 2009.11.16-17.
4. 小西翔太, 茅原栄一, 山子茂, 野村晃敬, 後藤淳, 辻井敬亘, "有機テルル化合物を用いる表面開始制御重合による濃厚ポリスチレンブラシの合成", 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010.3.27.
5. 笹野竜也, 黄 云, 大野工司, 福田 猛, 辻井敬亘, "濃厚ポリマーブラシ付与酸化鉄ロッドの合成", 第59回高分子年次大会, 横浜, 2010.5.26.
6. 鈴木智博, 新城綾香, 後藤 淳, 辻井敬亘, "有機物を触媒として用いた新しいリビングラジカル重合", 第59回高分子年次大会, 横浜, 2010.5.27.
7. S. Yokota, A.Nomura, A. Goto, T. Fukuda, Y. Tsujii, E. Kayahara, S. Yamago, "Swelling properties of concentrated polymer brushes of weak polyelectrolytes", 第59回高分子年次大会, 横浜, 2010.5.27.
8. 寺田堂彦, 吉川千晶, 張 坤, 服部晋也, 生駒俊之, 小林尚俊, "高分子電解質のエレクトロスピンニング", 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010.5.26-28.

9. 吉川千晶, 服部晋也, 本田貴子, 小林尚俊, “親水性濃厚ポリマーブラシの生体適合性 / 親水性濃厚ポリマーブラシの生体適合性”, 粉体工学会 第 46 回夏季シンポジウム, 京都, 2010. 8. 9-10.
10. 中原 亮, 野村晃敬, 大野工司, 後藤 淳, 福田 猛, 辻井敬亘, “グラフト型ゲルの精密構造制御と濃厚ブラシ効果”, 第59回高分子討論会, 札幌, 2010. 9. 16.
11. 笹野竜也, 黄 云, 大野工司, 福田 猛, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与ロッド型微粒子の精密合成”, 第59回高分子討論会, 札幌, 2010. 9. 16.
12. 鈴木智博, 後藤 淳, 辻井敬亘, “有機触媒を用いた機能性モノマーのリビングラジカル重合”, 第59回高分子討論会, 札幌, 2010. 9. 17.
13. 三島絵里, 山子 茂, “有機テルル元素化合物を用いた制御リビングラジカル重合による新しいランダムおよびブロック共重合体の合成”, 第59回高分子討論会, 札幌, 2010. 9. 15-17.
14. 寺田堂彦, 吉川千晶, 張 坤, A. Tiwari, 岡村愛子, 服部晋也, 本田貴子, 生駒俊之, 小林尚俊, “高分子量キトサンのトゥルーナノファイバー”, 第 59 回高分子討論会, 札幌, 2010. 9.15-17.
15. 張 坤, E. Zawadzak, 吉川千晶, 小林尚俊, “Fabrication of Well-defined Concentrated Polymer Brush on Electrospun Nanofibers”, 第 59 回高分子討論会, 札幌, 2010. 9.15-17.
16. 茅原栄一, 佐伯昂太郎, 山子 茂, Chung Lungwa Chang, 諸熊奎治, “15,16,17族ヘテロ元素化合物およびジヘテロ元素化合物と炭素ラジカルの置換反応におけるヘテロ元素種の効果に関する理論的研究”, 第57回有機金属化学討論会, 東京, 2010. 9. 16-18.
17. 佐藤貴哉, 辻井敬亘, “電池の高安全性と高電圧化を実現するための微粒子集積ポリマー電解質”, 平成 22 年度化学系学協会東北大会・日本化学会東北支部 大会実行委員特別企画 -未来に資する新型電池-, 盛岡, 2010. 9. 25.
18. Y. Zhu, N. Hanagata, H.Kobayashi, “Modified Hollow Mesoporous Spheres as Carriers for Targeted Drug Delivery”, 11th IUMRS International Conference in Asia, Qingdao, China, 2010. 9. 25-28.
19. 森永隆志, 石塚竹生, 五十嵐辰也, 丸金祥子, 佐藤貴哉, 大野工司, 辻井敬亘, 福田 猛, “リビングラジカル重合によるイオン液体ポリマーの構造制御と高いイオン伝導性固体電解質への応用”, 山形大学, 米沢, 2010.9.28.
20. 辻井敬亘, “Newly Designed Tribomaterials Synthesized by Living Radical Polymerization”, Japan-Taiwan Joint Symposium on Innovative Synthesis for New Materials Chemistry, 宇治, 2010.10.4.
21. 大野工司, 田畑泰彦, 辻井敬亘, “ポリマーブラシ付与複合微粒子の精密合成と応用”, 第16回高分子ミクロスフェア討論会, 福井, 2010.11.12.
22. 橋本良秀, 船本誠一, 根岸淳, 佐々木秀次, 服部晋也, 木村 剛, 藤里俊哉, 小林尚俊, 岸田晶夫, “脱細胞化角膜実質を用いた角膜再生の検討”, 第 32 回日本バイオマテリアル学会, 広島, 2010. 11.26-27.
23. Y. Nakamura, Y. Kitada, Y. Kobayashi, B. Ray, S. Yamago, “Quantitative investigation of the effect of AIBN on polymer-end structure in organoheteroatom-mediated living radical polymerization”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010. 12. 15-20.
24. E. Kayahara, S. Yamada, S. Yamago, “Synthesis of ω -end functionalized polymers by highly chemoselective heteroatom-metal exchange reactions”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010. 12. 15-20.
25. 中原 亮, 野村晃敬, 大野工司, 後藤 淳, 福田 猛, 辻井敬亘, “ボトルブラシ型ゲルの精密構造制御と濃厚ブラシ効果”, 第14回高分子表面研究討論会, 宇治, 2011.1.28.
26. 三島絵里, 田村友樹, 山子 茂, “高周期ヘテロ元素連鎖移動剤を用いたアクリレートと α,α -ジアルキルエチレンのリビングラジカル重合”, 日本化学会第 90 春季年会, 神奈川, 2011. 3.26-29.
27. 中村泰之, 富田 空, 山子 茂, “高周期ヘテロ元素連鎖移動剤を用いたイソプレンの

- リビングラジカル重合とラジカルカップリング反応”, 日本化学会第 90 春季年会, 神奈川, 2011. 3.26-29.
28. 茅原栄一, 山田裕人, 山子 茂, “有機テルル、アンチモン、ビスマス化合物のヘテロ元素—金属交換反応を用いた ω -端変換重合体の精密合成”, 日本化学会第 90 春季年会, 神奈川, 2011. 3.26-29.
 29. A. Tiwari, “Creatine amidinohydrolase modified dendritic polyester polyol-gold nanoparticles based rapid creatine biosensor”, 1st International congress on Advanced materials 2011, Jinan, China, 2011.5.13-16.
 30. 老田紀子, 大野工司, 辻井敬亘, “ブロックポリマー/イオン液体混合系におけるマイクロ相分離構造の制御”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25.
 31. 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 辻井敬亘, 佐藤貴哉, 佐川 尚, 吉川 暹, “ポリマーブラシ付与複合微粒子積層膜を用いた色素増感太陽電池の開発”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25.
 32. S. Konishi, E. Kayahara, S. Yamago, A. Nomura, A. Goto, Y. Tsujii, “Synthesis of Concentrated Polymer Brush via Surface-Initiated TERP”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25.
 33. 小西翔太, 茅原栄一, 山子茂, 野村晃敬, 後藤淳, 辻井敬亘, “表面開始 TERP による濃厚ポリマーブラシの合成”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25.
 34. 吉川千晶, “濃厚ポリマーブラシ被膜電界紡糸ファイバーの短繊維化とその応用”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25-27.
 35. Y. Huang, K. Ohno, Y. Tsujii, “Structural analysis of immobilized semi-soft colloidal crystals”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.27.
 36. 辻井敬亘, 川野佑子, 中西洋平, 森永隆志, 佐藤貴哉, “新規固体電解質膜の創製: ディップコート法によるポリマーブラシ付与微粒子の高度配列化とイオン伝導性”, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 東京, 2011.6.8.
 37. 佐藤俊, 森永隆志, 大野工司, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, “プロトン伝導性イオン液体を用いた固体高分子形燃料用固体電解質膜の創製とその発電特性”, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 東京, 2011.6.8.
 38. 橋本良秀, “脱細胞化角膜の臨床応用に向けた試み”, 第 40 回医用高分子シンポジウム, 大阪, 2011.7.25-26.
 39. 寺田堂彦, “水溶液系エレクトロスピニングによる高分子量キトサン単一成分ナノファイバー”, 第 25 回キチン・キトサンシンポジウム, 奈良, 2011.8.30-31.
 40. A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, “Lubrication mechanism of concentrated polymer brushes in Solvents”, ACS Fall 2011 National Meeting & Exposition, USA, 2011.8.30.
 41. 茅原栄一, 山田裕人, 山子茂, “有機アンチモン、ビスマス化合物におけるヘテロ元素—金属交換反応の反応性とそれを用いた ω -末端変換重合体の精密合成”, 第 58 回有機金属化学討論会, 名古屋, 2011.9.7-9.
 42. 前田圭史, 中原 亮, 野村晃敬, 後藤 淳, 大野工司, 辻井敬亘, “高密度グラフト型ゲルの創製と低摩擦材料への応用”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.29.
 43. 中川順一, 大野工司, 辻井敬亘, “ポリマーブラシ付与複合微粒子の構造因子がタンパク質吸着量に及ぼす影響に関する研究”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.29.
 44. 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 森永隆志, 佐藤貴哉, 佐川 尚, 吉川 暹, 辻井敬亘, “ポリマーブラシ付与複合微粒子積層膜を用いた色素増感太陽電池の開発”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.29.
 45. Y. Huang, K. Ohno, Y. Tsujii, “Fabrication of semi-soft colloidal crystals with high stability”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.29.
 46. 中村泰之, 有馬隆広, 富田空, 山子茂, “有機テルル化合物からのラジカル生成制御による選択的リビングラジカル重合とラジカルカップリング反応”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.28-30.

47. 仲西幸二, 八幡芳和, 辻井敬亘, 森永隆志, 佐藤貴哉, 山子茂, “イオン液体性モノマーの表面開始 TERP による濃厚ポリマーブラシの合成”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.28-30.
48. 老田紀子, 大野工司, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, “機能性ブロック共重合体の精密合成とイオン液体ブレンドによる高次構造形成”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.30.
49. 辻井敬亘, “ビングラジカル重合による表面/界面制御と新材料創製”, 高分子表面研究会, 東京, 2011.10.21.
50. 辻井敬亘, 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, “濃厚ブラシ効果を利用した新規イオニクス材料の創製”, 第 69 回化繊研講演会, 京都, 2011.11.9.
51. 服部晋也, “絹タンパク質を用いた新規人工角膜開発の試み”, 第 33 回日本バイオマテリアル学会大会, 京都, 2011.11.21-22.
52. D. Terada, “Silk fibroin nanofibers for corneal tissue engineering and regeneration”, The XXIIInd Congress of The International Sericultural Commission, Chiang Mai, Thailand, 2011.12.1-5.
53. S. Hattori, “Development of novel artificial cornea using silk-derived materials”, The XXIIInd Congress of The International Sericultural Commission, Chiang Mai, Thailand, 2011.12.1-5.
54. C. Yoshikawa, “A Novel Biointerface with Well-defined “Concentrated” Polymer Brushes”, ICNANO-2011, Delhi, India, 2011.12.18-23.
55. CH. Huang, “Synthesis and Properties of Concentrated Polymer Brushes with Glucose-Sensing Ability”, ICNANO-2011, Delhi, India, 2011.12.18-23.
56. S. Hattori, “Novel approaches for fabricating artificial corneal stroma using silk protein derived materials”, ICNANO-2011, Delhi, India, 2011.12.18-23.
57. Y. Sharma, “Biocompatible smart matrices based on CNT/nanofiber composite”, ICNANO-2011, Delhi, India, 2011.12.18-23.
58. 中村泰之, 有馬隆広, 山子茂, “有機テルル化合物を用いた光ラジカルカップリング反応”, 日本化学会第 93 回春季年会, 横浜, 2012.3.25-28.
59. K. Ohno, Y. Tsujii, Y. Tabata, “Physiological Properties of Polymer Brush-decorated Fine Particles Prepared by Surface-initiated Living Radical Polymerization”, Sendai, 2012IACIS (International Association of Colloid and Interface Scientists), 2012.5.16.
60. Y. Nakamura, T. Arima, S. Yamago, “Development of Organotellurium-Mediated Radical Coupling Reaction for Polymer Synthesis”, ICHAC-10 (10th International Conference on Heteroatom Chemistry), Kyoto (Japan), 2012.5.21.
61. 有馬隆広, 中村泰之, 山子茂, “末端有機テルル化ポリマーの光ラジカルカップリング反応”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.31.
62. 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 辻井敬亘, 森永隆志, 佐藤貴哉, 佐川 尚, 吉川 暹, “ポリマーブラシ付与複合微粒子積層膜を用いた色素増感太陽電池の開発”, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 東京, 2012.6.7.
63. 老田紀子, 中西洋平, 大野工司, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, “機能性ブロック共重合体/イオン液体ブレンドによる高次構造制御と固体電解質への応用”, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 東京, 2012.6.8.
64. 水田悠生, 大野工司, 辻井敬亘, “構造色を有するポリマーブラシ付与微粒子膜の創製”, 第 58 回高分子研究発表会, 神戸, 2012.7.13.
65. 木田勝也, 許 書堯, 榊原圭太, 辻井敬亘, “構造の明確な 4 本腕型スターポリマーの精密合成”, 第 58 回高分子研究発表会, 神戸, 2012.7.13.
66. 小林尚俊, “短繊維形状をもつナノファイバー-濃厚ブラシ構造体から成る機能化人工 ECM の創製”, CREST「ナノシステム創製」領域 バイオ系関連研究チーム合同ワークショップ, 東京, 2012.8.3.
67. 脇内新樹, 榊原圭太, 大野工司, 登 政博, 村田靖次郎, 辻井敬亘, “フラーレンを連結点とした新規ジブロックコポリマーの合成と高次構造形成”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋, 2012.9.19.
68. 前田圭史, 野村晃敬, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “セルロースナノファイバーを

- 基材とした高性能トライボマテリアルの創製”,第 61 回高分子討論会,名古屋,2012.9.19.
69. 許 書堯, 大野工司, 辻井敬亘, “リビングラジカル重合法による高分子量 ABA トリブロックコポリマーの合成とイオンゲルの創製”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋, 2012.9.19.
70. Yun Huang, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Ordered arrays of nano-rods grafted with polymer brush”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋, 2012.9.20.
71. 有馬隆広, 中村泰之, 山子茂, “TERP とラジカルカップリング反応を用いた末端および中央官能基化ポリマーの合成”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋, 2012.9.20.
72. 藤井鑑, 三島絵里, 山子茂, “有機テルル化合物を連鎖移動剤として用いた高圧下におけるリビングラジカル重合”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋, 2012.9.20.
73. Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, S. Yamago, “Photoinduced Switching from Living Radical Polymerization to a Radical Coupling Reaction Mediated by Organotellurium Compounds”, IKCOC-12 (11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry), Kyoto (Japan), 2012.11.15.
74. S. Abe, S. Sato, T. Morinaga, T. Sato, “Capacitor Performances of Newly Designed Multiple-ammonium Type Electrolytes”, The Second international Symposium on Technology for Sustainability (ISTS2012), Session TB5: Nano-technology (I) No.2, The Swissotel Le Concorde, Bangkok, Thailand, 2012.11.22.
75. 八幡芳和, 山子茂, “ヘテロ元素化合物のラジカル反応性を利用したボトルブラシポリマーの短段階合成”, 第 39 回有機典型元素化学討論会, 盛岡, 2012.12.8.
76. T. Sato, “Novel Solid Polymer Electrolyte for High Voltage Lithium Ion Cell” The 5th GREEN Symposium, NIMS, Tsukuba, 2012.12.17.
77. Y. Nakamura, T. Arima, S. Yamago, “Synthesis of End- and Midchain-Functionalized Polymers by The Combination of Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization and Radical Coupling Reaction”, The 9th International Polymer Conference (IPC2012), Kobe (Japan), 2012.12.12.
78. 八幡芳和, 山子茂, “ヘテロ元素化合物のラジカル反応性の違いを利用した分岐ポリマーの短段階合成”, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013.3.25.
79. 有馬隆広, 中村泰之, 山子茂, 有機テルル化合物を用いた光ラジカルカップリング反応による中央および末端官能基化ポリマーの合成”, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013.3.25
80. 中西洋平, 小西京子, 榊原圭太, 大野工司, 石塚紀生, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, “イオン液体/高分子モノリス複合膜の創製と色素増感太陽電池への応用”, 第 62 回高分子年次大会, 京都, 2013.5.30.
81. 榊原圭太, 前田圭史, 大野工司, 辻井敬亘, “構造制御および潤滑特性の向上”, 第 62 回高分子年次大会, 京都, 2013.5.31.
82. 榊原圭太, 脇内新樹, 大野工司, 村田靖次郎, 辻井敬亘, “異種ポリマー鎖を導入した 1,4-付加型フラーレン誘導体の合成と高次構造形成”, 平成 25 年度繊維学会年次大会, 東京, 2013.6.12.
83. 辻井敬亘, 前田圭史, 榊原圭太, 大野工司, “濃厚ポリマーブラシ付与による機能性セルロースナノファイバー複合材料の創製”, 平成 25 年度繊維学会年次大会, 東京, 2013.6.14.
84. 中村泰之, 有馬隆広, 山子茂, “有機テルル化合物の光活性化に基づくポリマーの精密ラジカルカップリング反応の開発”, 高分子研究発表会, 兵庫県, 2013.7.12.
85. 榊原圭太, 前田圭史, 大野工司, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与によるセルロースナノ材料の機能化”, セルロース学会第 20 回年次大会, 京都, 2013.7.18.
86. Y. Tsujii, K. Sakakibara, K. Ohno, “Concentrated polymer brushes: from fundamentals to novel applications”, IUPAC 44th World chemistry Congress, Material Science, Turkish, 2013.8.11.
87. T. Sato, T. Morinaga, T. Kamijo, K. Ohno, Y. Tsujii, “Novel Solid Polymer Electrolyte for Nonflammable Lithium Ion Battery”, IUPAC 44th World chemistry Congress, Material

- Science, Turkish, 2013.8.12.
88. T. Morinaga, S. Honma, T. Sato, K. Ohno, Y. Tsujii, "Development of a Protic Polymer Electrolyte for Fuel Cell using Ionic Liquid-type Polymer", IUPAC 44th World chemistry Congress, Material Science, Turkish, 2013.8.12.
 89. 中村泰之, 野口直樹, 山子茂, "Determination of the termination mechanism in radical polymerization of conjugated monomers", 第 63 回高分子討論会, 石川県, 2013.9.1.
 90. T. Sato, T. Morinaga, K. Ohno, Y. Tsujii, "Novel solid polymer electrolyte for nonflammable lithium ion battery", 246th ACS National Meeting & Exposition, USA, 2013.9.8-12.
 91. 許書堯, 秋元周平, 大野工司, 辻井敬亘, 平山朋子, "リビングラジカル重合法による厚膜濃厚ポリマーブラシの合成とそのマクロトライボロジー特性評価", 第 62 回高分子討論会, 石川県, 2013.9.11.
 92. 高橋研一, 許書堯, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, "AFMコロイドプローブ法によるポリマーブラシのトライボロジー特性評価", 第62回高分子討論会, 石川県, 2013.9.11.
 93. 中西洋平, 中西洋平, 小西京子, 榊原圭太, 大野工司, 石塚紀生, 森永隆志, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, "イオン液体/高分子モノリス複合膜の創製と色素増感太陽電池への応用", 62回高分子討論会, 石川県, 2013.9.11.
 94. 藤田健弘, 山子茂, "Stereospecific living radical polymerization of acrylimides bearing chiral oxazolidinones", 第 63 回高分子討論会, 石川県, 2013.9.11.
 95. 木田勝也, 許書堯, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, "リビングラジカル重合法による高分子量スター・ブロックコポリマーの合成と構造均一性ゲルの創製", 第62回高分子討論会, 石川県, 2013.9.12.
 96. 中村泰之, 仲西幸二, 山子茂, 辻井敬亘, 森永隆志, 佐藤貴哉, "高度に構造制御されたプロトン性アンモニウム塩型イオン液体ポリマーのリビングラジカル重合を用いた合成", 第 63 回高分子討論会, 石川県, 2013.9.13.
 97. 森永隆志, 本間彩夏, 丸金祥子, 佐藤貴哉, 大野工司, 辻井敬亘, "リビングラジカル重合によるイオン液体型ポリマーの構造設計と電池材料への応用", 第 62 回高分子討論会, 石川県, 2013.9.13.
 98. S. Matsumoto, H. Xiaobo, H. Kobayashi, N. Tomita, M. Ohta, "Influence of Ni-Ti wire under the Shear Stress Environment on Endothelialization", Tenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2013), 宮城県, 2013.11.25-27.
 99. C. Yoshikawa, "Novel Biointerface with Concentrated Polymer Brushes Obtainable by Surface-initiated Living Radical Polymerization", JSPS 二国間若手研究者交流プログラム, 茨城県, 2013.12.9.
 100. 長谷川正太, 森永隆志, 佐藤貴哉, "多角度光散乱測定法を用いたイオン液体ポリマーの構造解析", 第 19 回高専シンポジウム in 久留米, 福岡県, 2014.1.25.
 101. 中村泰之, 山子茂, "ラジカル重合停止機構の解明", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014.3.27.
 102. 仲内阿季, 中村泰之, 登阪雅聡, 山子茂, "TERP-RC 反応により合成したテレケリックポリマーを用いた、構造の制御されたポリ(N-ビニルピロリドン)ゲルの合成", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014.3.27.
 103. 中村泰之, 山子茂, "ビニルモノマーのラジカル重合停止反応機構の解明", 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋, 2014.5.28.
 104. 黄云, 大野工司, 辻井敬亘, "準ソフトコロイド結晶の固定化", 平成 26 年度繊維学会年次大会, 東京, 2014.6.12.
 105. 木田勝也, 石毛亮平, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, "4 本鎖星型ブロックコポリマーの精密合成と構造均一性ゲルの創成", 平成 26 年度繊維学会年次大会, 東京, 2014.6.13.
 106. Y. Tsujii, R. Ishige, K. Sakakibara, K. Ohno, "Controlled synthesis of tetra-arm star-block copolymers and fabrication of gel with homogeneous network structure", 248th ACS National Meeting & Exposition, U.S.A, 2014.8.13.

107. Y. Tsujii, "New Architecture of Polymer Brushes Toward Better Lubrication", Swiss-Japanese Tribology Meeting 2014 Energy Savings through Tribology, Switzwelend, 2014.9.9.
108. S. Baek, Y. Nakanishi, Y. Tsujii, F. Dasai, K. Okumura, T. Hattori, K. Sawada, "Concentrated Polymer Brushes as functional membranes for ion sensing", 第63回高分子討論会, 長崎, 2014.9.24.
109. 石毛亮平, 木田勝也, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, "4本鎖星型ブロックコポリマーの精密合成と構造均一性ゲルの創成", 第63回高分子討論会, 長崎, 2014.9.24.
110. K. Sakakibara, Y. Tsujii, "Cellulose nanofiber reinforced resin composite materials by using novel polymer dispersants", International Symposium on Fiber Science and Technology (ISF2014), Tokyo, 2014.10.1.
111. R. Ishige, K. Kida, K. Sakakibara, K. Ohno, Y. Tsujii, "Controlled synthesis of tetra-arm star-block copolymers and fabrication of gel with homogeneous network structure", International Symposium on Fiber Science and Technology (ISF2014), Tokyo, 2014.10.1.
112. 辻井敬亘, 許書堯, 石毛亮平, 大野工司, "LRP法による高分子量ブロック共重合体の合成と構造形成", 日本化学繊維研究所第72回講演会, 京都, 2014.11.11.
113. 山子茂, 中村泰之, 荻原祐, "ポリマー末端ラジカルの反応性", 日本化学繊維研究所第72回講演会, 京都, 2014.11.11
114. 中村泰之, 山子茂, "有機テルル化合物の光活性化を用いたラジカル重合停止機構の解明", 第41回有機典型元素化学討論会, 宇部, 2014.11.28
115. 中村泰之, 山子茂, "(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合における停止反応機構の解明", 日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015.3.28
116. 荻原祐, 中村泰之, 山子茂, "ラジカルラジカル反応の選択性における溶媒ケージ効果", 日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015.3.28

③ポスター発表 (国内会議 60 件、国際会議 30 件)

1. 許書堯, 佳山祐造, 有田稔彦, 大野工司, 福田猛, 辻井敬亘, "高圧原子移動ラジカル重合法による厚膜濃厚ポリマーブラシの合成", 2009KIPS 若手高分子シンポジウム, 京都, 2009.12.11.
2. 野村晃敬, 後藤淳, 山子茂, 福田猛, 辻井敬亘, "カルボキシル基を有する親水性濃厚ポリマーブラシの合成と物性", 2009KIPS 若手高分子シンポジウム, 京都, 2009.12.11.
3. 寺田堂彦, 吉川千晶, 服部晋也, 本田貴子, 生駒俊之, 小林尚俊, "ナノファイバーを用いた細胞培養環境の作製と細胞挙動に関する基礎的検討", つくば医工連携フォーラム 2010, つくば市, 2010.1.13.
4. C. Yoshikawa, S. Hattori, T. Honda, H. Kobayashi, "Suppression of Cell Adhesion on Well-defined "Concentrated" Polymer Brushes" MANA International Symposium 2010, Tsukuba, Japan, 2010.3.3-4.
5. 許書堯, 大野工司, 辻井敬亘, "イオン液体中における原子移動ラジカル重合—高分子量体の合成と表面グラフト重合への応用", 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010. 5. 26-28.
6. 野村晃敬, 大野工司, 福田 猛, 辻井敬亘, "イオン液体中における濃厚ポリマーブラシの摩擦特性", 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010. 5. 26-28.
7. 三島絵里, 山子 茂, "有機テルル化合物を用いた制御リビングラジカル重合による(メタ)アクリレートとビニルエーテルとの制御交互共重合", 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010. 5. 26-28.
8. 茅原栄一, 近藤紀彰, 山子 茂, "有機アンチモン化合物を用いた制御リビングラジカル重合におけるアンチモン上の置換基効果の解明", 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010. 5. 26-28.
9. 小西翔太, 茅原栄一, 山子 茂, 野村晃敬, 後藤淳, 辻井敬亘, "表面開始TERPによる

- 濃厚ポリマーブラシの合成”, 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010. 5. 26-28.
10. 堀江慶太, 中村泰之, 山子 茂, “フタルイミドメチルテルリドを用いたリビングラジカル重合とアミノ基重合末端ポリマーの合成”, 第59回高分子学会年次大会, 2010. 5. 26~28, 横浜.
 11. 北田有希絵, 中村泰之, 小林優, Ray Biswajit, 山子茂, “有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合におけるAIBNの影響の定量分析”, 第59回高分子学会年次大会, 横浜, 2010. 5. 26-28.
 12. Y. Nakamura, Y. Kitada, Y. Kobayashi, B. Ray, S. Yamago, “Quantitative Investigation of the Effect of AIBN on Polymer-end Structure in Organoheteroatom-mediated Living Radical Polymerization”, 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, 2010. 7. 11-16.
 13. 中原 亮, 金 正植, 後藤 淳, 辻井敬亘, 平井諒子, “セルロースナノファイバーの精密表面修飾とその応用”, セルロース学会第17回年次大会, 香川, 2010.7.15-16.
 14. 北田有希絵, 中村泰之, 小林 優, Ray Biswajit, 山子 茂, “有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合におけるAIBNの影響の定量分析”, 第37回有機反応懇談会, 宇治, 2010. 8. 2.
 15. 小西翔太, 茅原栄一, 山子 茂, 野村晃敬, 後藤淳, 辻井敬亘, “表面開始TERPを用いた濃厚ポリマーブラシの合成”, 第37回有機反応懇談会, 宇治, 2010. 8. 2.
 16. 石塚竹生, 森永隆志, 佐藤貴哉, 大野工司, 辻井敬亘, 福田 猛, “イオン伝導性ハイパーランチポリマーの合成と特性解析”, 第59回高分子討論会, 札幌, 2010. 9. 15.
 17. 大矢康太, 丸金祥子, 森永隆志, 佐藤貴哉, “環状ジアンモニウム塩を電解質とする電気二重層キャパシタの特性”, 平成22年度化学系学協会東北大会, 盛岡, 2010. 9. 25.
 18. E. Mishima, S. Yamago, “Synthesis of Novel Random and Block Copolymers by Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Vinyl Ethers”, The 6th International Symposium on Integrated Synthesis, Kobe, Japan, 2010. 10. 23-24.
 19. 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 辻井敬亘, 佐川 尚, 吉川 暹, 佐藤貴哉, “新規固体電解質膜を用いた色素増感太陽電池の開発”, 第19回ポリマー材料フォーラム, 名古屋, 2010. 12. 2-3.
 20. S. Konishi, E. Kayahara, S. Yamago, A. Nomura, A. Goto, Y. Tsujii, “Synthesis of concentrated polymer brushes via surface-initiated TERP”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010. 12. 15-20.
 21. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled copolymerization of (meth)acrylates and vinyl ethers by organoheteroatom-mediated controlled/living radical polymerization”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010. 12. 15-20.
 22. T. Sato, T. Igarashi, T. Morinaga, S. Marukane, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Development of a solid polymer electrolyte with high ion-conductive network structure for a safety lithium ion battery”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010. 12. 18.
 23. 中村泰之, 冨田空, 山子茂, “高周期ヘテロ元素連鎖移動剤を用いたイソプレンのリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応”, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011.5.25-27, 大阪.
 24. 仲西幸二, 小西翔太, 茅原栄一, 山子茂, 辻井敬亘, “非共役モノマーの表面開始 TERP による濃厚ポリマーブラシの合成”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25-27.
 25. 三島絵里, 田村友樹, 山子茂, “高周期ヘテロ元素連鎖移動剤を用いたアクリレートと α,α -ジアルキルエチレンおよび α -アルキルエチレンとのリビングラジカル共重合”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25-27.
 26. 寺田堂彦, “各種シルクのナノファイバー化および角膜再生材料としての可能性試験”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25-27.
 27. 岡村愛子, “医療用生体吸収性ポリリンゴ酸—生体由来物質複合体の開発”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25-27.
 28. 服部晋也, “絹材料を用いた新規人工角膜の生体内埋植の組織評価”, 第 60 回高分子学

- 会年次大会, 大阪, 2011.5.25-27.
29. 黄智峰, “濃厚ポリマーブラシの生体適合性”, 第 60 回高分子学会年次大, 大阪, 2011.5.25-27.
 30. H. Kobayashi, “Development of decellulized cornea for corneal transplantation”, TERMIS-EU 2011 Annual Meeting Granada, Spain, 2011.6.7-10.
 31. D. Terada, “Silk nsnofibers as biomaterial for corneal regenerative medicine”, TERMIS-EU 2011 Annual Meeting Granada, Spain, 2011.6.7-10.
 32. 寺田堂彦, “シルクのナノファイバー化と角膜再生材料としての評価”, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 東京, 2011.6.8-10.
 33. T. Sato, S. Marukane, T. Morinaga, T. Uemura, S. Yamazaki, “Thin coating layer including a carbon material improves the rate capability of some energy storage devices”, The 242nd American Chemical Society (ACS) National Meeting, Denver, USA, 2011.8.28.
 34. E. Mishima, S. Yamago, “Highly alternating copolymerization of (meth)acrylates and vinyl ethers under organoheteroatom-mediated controlled/living radical polymerization reactions”, 242th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Denver, USA, 2011.8.29.
 35. 中村泰之, 有馬隆広, 富田空, 山子茂, “有機テルル化合物からのラジカル生成制御による選択的ナリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応”, 第 58 回有機金属化学討論会, 名古屋, 2011.9.7-9.
 36. Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, S. Yamago, “Selective Living Radical Polymerization and Radical Coupling by Controlled Radical Generation from Organotellurium Compounds”, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Shirahama, Japan, 2011.9.25-28.
 37. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled Random Copolymerization of (Meth)acrylates and Nonconjugated Monomers by Organoheteroatom-mediated Living Radical polymerization”, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Shirahama, Japan, 2011.9.25-28.
 38. Y. Yahata, K. Nakanishi, S. Konishi, Y. Tsujii, S. Yamago, “Synthesis of Cocentrated Polymer Brushes via Surface-Initiated TERP”, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Shirahama, Japan, 2011.9.25-28.
 39. 寺田堂彦, “シルクフィブロインナノファイバーからなる角膜組織再生用足場材料”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.28-30.
 40. 服部晋也, “ナノファイバー足場が細胞に及ぼす影響について”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.28-30.
 41. 三島絵里, 田村友樹, 山子茂, “有機テルル化合物を用いたアクリレートとアルキルエチレンとのリビングラジカル共重合反応における光照射の効果について”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.28-30.
 42. 高橋研一, 佐藤俊, 森永隆志, 佐藤貴哉, 大野工司, 辻井敬亘, “プロトン伝導性イオン液体ポリマーを用いた有機/無機複合固快電解質の創製”, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011.9.30.
 43. S. Yamago, Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, “Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) and Radical Coupling Reaction under Photoirradiation”, 11th Tateshina Conference on Organic Chemistry, Tateshina, Japan, 2011.11.12.
 44. 中村泰之, 有馬隆広, 富田空, 山子茂, “有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応の光誘起スイッチング”, 第 8 回 G-COE 有機元素セミナー, 宇治, 2011.11.21-22.
 45. 寺田堂彦, “シルクナノファイバーからなる角膜再生材料の開発”, 第 33 回日本バイオマテリアル学会大会, 京都, 2011.11.21-22.
 46. A. Nomura, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, “Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents”, Sendai, 2012IACIS(International Association of Colloid and Interface Scientists), 2012.5.13-18.
 47. Y. Nakanishi, Y. Kawano, K. Ohno, T. Morinaga, T. Sato, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Y. Tsujii, “Development of all-solid dye-sensitized solar cell using self-assembled nanoparticles with high-density, concentrated polymer brushes”, Sendai, 2012IACIS(International Association of Colloid and Interface Scientists), 2012.5.13-18.

48. T. Morinaga, S. Honma, T. Sato, K. Ohno, Y. Tsujii “Fabrication of protoic solid-state polymer electrolyte of colloidal crystal decorated with ionic liquid polymer brush” Sendai, 2012IACIS (International Association of Colloid and Interface Scientists), 2012.5.13-18.
49. 前田圭史, 野村晃敬, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “セルロースナノファイバーシートの潤滑特性と低摩擦材料への応用”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.29-31.
50. 水田悠生, 大野工司, 辻井敬亘, “ポリマーブラシ付与複合微粒子集積体による構造色材料の創製”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.29-31.
51. 寺脇智紀, 登阪雅聡, 中村泰之, 山子茂, “有機テルルリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応を用いたテレケリックポリマーの合成と架橋体合成への応用”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.29.
52. 八幡芳和, 仲西幸二, 小西翔太, 山子茂, 辻井敬亘, “表面開始 TERP による濃厚ポリマーブラシの合成, シリコン基板の取り扱い法の効果”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.30.
53. 藤井鑑, 三島絵里, 山子茂, “有機テルル化合物を連鎖移動剤として用いた共役モノマーと非共役モノマーの高圧下におけるリビングラジカル重合”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.30.
54. 中村泰之, 劉琳, 登阪雅聡, 山子茂, 遊佐真一, “機械的刺激による両親媒性ブロック共重合体の可逆的な会合構造変化”, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜, 2012.5.31.
55. J. Suzuki, C. Huang, C. Yoshikawa, H. Kobayashi, “Synthesis and Properties of Concentrated Polymer Brushes with Glucose-Sensing Ability”, 9th World Biomaterial Congress, China, 2012.6.1-5.
56. S. Hattori, T. Honda, D. Terada, C. Yoshikawa, H. Kobayashi, “Time Laps Study on the Interaction between a Single-nanofiber and Cells”, 9th biomaterial congress, China, 2012.6.1-5.
57. 脇内新樹, 榊原圭太, 大野工司, 登 政博, 村田靖次郎, 辻井敬亘, “構造の明確なフラレン末端導入ポリマーの合成”, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 東京, 2012.6.6-8.
58. T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane, K. Ohno, Y. Tsujii, “Novel Solid Polymer Electrolyte for High Voltage Energy Storage Devices”, Vth International Conference on Molecular Materials. MOLMAT 2012 – Barcelona, 2012.7.3-6.
59. T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane, K. Ohno, Y. Tsujii, “Novel Protoic Solid-State Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with ionic Liquid polymer Brush,”, 9th International Symposium Polyelectrolyte 2012 (ISP 2012), Ecole Polytechnique Federale De Lausanne (EPFL), 2012.7.10.
60. 前田圭史, 野村晃敬, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシを付与したセルロースナノファイバーの創製(1)”, セルロース学会第 19 回年次大会, 名古屋, 2012.7.12-13
61. 榊原圭太, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシを付与したセルロースナノファイバーの創製(2)”, セルロース学会第 19 回年次大会, 名古屋, 2012.7.12-13.
62. K. Sakakibara, Y. Tsujii, “Self-assembly of cellulose nanomaterials grafted with concentrated polymer brushes”, 3rd International Cellulose Conference (ICC2012), Sapporo, 2012.10.10-12.
63. K. Maeda, A. Nomura, K. Sakakibara, K. Ohno, Y. Tsujii, “Fabrication of high-performance tribomaterials based on cellulose nanofiber”, 3rd International Cellulose Conference (ICC2012), Sapporo, 2012.10.10-12.
64. 黄瀬雄司, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “ATRP による新規 hairy-rod 型セルロース誘導体の合成”, 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会, 愛知県, 2013.5.6.
65. C. Yoshikawa, Q. Jun, C.-F. Huang, Y. Shimizu, S. Hattori, H. Kobayashi, “Biocompatibility of Well-defined Concentrated Polymer Brushes Prepared By Surface-initiated Living Radical Polymerization”, Polymer-13, Spain 2013.5. 21-23.
66. 木田勝也, 許書堯, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “リビングラジカル重合法による高分子量 4 本腕型スター・ブロックコポリマーの合成”, 第 62 回高分子年次大会, 京

- 都, 2013.5.29.
67. 藤田健弘, 山子茂, “光学活性オキサゾリジノンを持つアクリルイミドのルイス酸存在下における立体特異的ラジカル重合”, 第62回高分子学会年次大会, 京都, 2013.5.30.
 68. 藤田健弘, 山子茂, “光学活性オキサゾリジノンを有するアクリルイミドの立体特異的ラジカル重合”, 第9回有機元素化学セミナー, 京都, 2013.5.30.
 69. H. Kobayashi, S. Hattori, D. Terada, H. Teramoto, T. Kameda, Y. Tamada, “Fibroin Fiber For Artificial Corneal Stroma”, TERMIS-EU, Turkey, 2013.6.17-20.
 70. 黄瀬雄司, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “グラフト側鎖位置を制御したセルロース系ボトルブラシの合成”, セルロース学会第20回年次大会, 京都, 2013.7.19.
 71. 木田勝也, 許書堯, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “リビングラジカル重合法による高分子量スター・ブロックコポリマーの合成と構造均一性ゲルの創製”, 第44回繊維学会夏季セミナー, 群馬県, 2013.8.9.
 72. H. Kobayashi, D. Terada, S. Hattori, Y. Tamada, “Influence of insolubilizing process of silk fibroin to the cell”, ESB-2013, Spain, 2013.9.8-12.
 73. S. Hattori, D. Terada, T. Honda, T. Kameda, H. Teramoto, Y. Tamada, H. Kobayashi, “Evaluation of the fibroin nanofiber nonwoven mat as an artificial corneal stroma”, Advanced Materials World Congress 2013, Turkey, 2013.9.16-19.
 74. 中村泰之, 山子茂, “有機テルル制御重合を基盤とした新高分子材料の創製”, CREST3 領域合同シンポジウム, 東京, 2013.9.17.
 75. 山子茂, 中村泰之, “Termination Mechanism of Radical Polymerization”, Tateshina Conference on Organic Chemistry, 長野県, 2013.11.9.
 76. 吉川千晶, 清水善久, “パターン化濃厚ポリマーブラシ上での血管内皮細胞の遺伝子発現”, 茨城県, 2014.1.28.
 77. C. Yoshikawa, “Non-biofouling Property of Concentrated Polymer Brushes Prepared by Surface-initiated Living Radical Polymerization”, ICRIS'14, Uji, Japan, 2014.3.10.
 78. 宿利隆司, 大野工司, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与ディスク状粒子の合成”, 第63回高分子学会年次大会, 名古屋, 2014.5.28.
 79. 丹野駿, 本間彩夏, 佐藤貴哉, 大野工司, 辻井敬亘, 森永隆志, 森利之, “ARGE T-ATRP法によるプロトン性イオン液体型ポリマーの制御重合と燃料電池用電解質への応用”, 平成26年度繊維学会年次大会, 東京, 2014.6.11.
 80. 吉川千晶, “親水性濃厚ポリマーブラシの生体適合性”, 繊維学会年次大会, 東京, 2014.6.11-13.
 81. H. Pan, 吉川千晶, 榊原圭太, 辻井敬亘, “濃厚ポリマーブラシ付与短繊維と細胞との相互作用に関する研究”, 繊維学会年次大会, 東京, 2014.6.11-13.
 82. 丸金祥子, 森永隆志, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, 斎藤駿, L. Macaraig, 佐川尚, “エレクトロスピンニング法を用いたLiFePO₄ナノファイバーの合成とその性能評価”, 平成26年度繊維学会年次大会, 東京, 2014.6.12.
 83. 野上直嗣, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “グラフト密度の異なるポリマーブラシ付与セルロースナノファイバーの合成と分散性評価”, セルロース学会第21回年次大会, 鹿児島, 2014.7.17.
 84. 黄瀬雄司, 榊原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, “位置選択的反応を用いた両親媒性セルロース系ボトルブラシの合成”, セルロース学会第21回年次大会, 鹿児島, 2014.7.18.
 85. 中西洋平, 石毛亮平, 小川紘樹, 榊原圭太, 大野工司, 森永隆志, 佐藤貴哉, 金谷利治, 辻井敬亘, “超小角X線散乱法によるポリマーブラシ付複合微粒子積層膜の構造解析”, 第63回高分子討論会, 長崎, 2014.9.24.
 86. 森永隆志, 正村亮, 本間彩夏, 丸金祥子, 佐藤貴哉, 森利之, 大野工司, 辻井敬亘, “イオン液体型ポリマーブラシを用いたイオン液体系固体電解質の構造設計”, 第63回高分子討論会, 長崎, 2014.9.24.
 87. 荻原祐, 中村泰之, 山子茂, “メタクリロニトリルのラジカル重合停止反応機構の解明”, 第63回高分子討論会, 長崎, 2014.9.25.

88. 范唯佳, 中村泰之, 登阪雅聡, 山子茂, “構造制御されたテレケリックポリマーと多分岐架橋剤のチオール・エン反応によるゲルの合成”, 第63回高分子討論会, 長崎, 2014.9.25.
89. H. Kobayashi, “Biodegradable shortened electrospun nanofibers scaffold for big size Spheroid formation”, TERMIS-AM2014, Washington D.C., USA, 2014.12.14.
90. Keita Sakaibara, Keishi Maeda, Koji Ohno, Yoshinobu Tsujii, “Polymer Brush-Afforded Cellulose Nanofibers Exhibiting Highly Lubrication and Mechanical Property in water and in ionic liquids”, Japanese-European Workshop “Cellulose and functional polysaccharides”, Berlin, Germany, 2014.10.14.

(4)知財出願

①国内出願 (9 件)

1. 電界紡糸ファイバーマット複合体及びグルコースセンサ,小林尚俊, Tiwari Ashutosh, 寺田堂彦, 吉川千晶,特願 2010-118973, 出願日 2010 年 5 月 25 日、出願人: 独立行政法人 物質・材料研究機構.
2. 繊維片製造方法,小林尚俊, 吉川千晶, 張坤,特願 2010-197279, 出願日 2010 年 9 月 3 日, 出願人: 独立行政法人 物質・材料研究機構.
3. ポリマーの製造方法及び該方法により製造されたポリマー, 山子茂, 中村泰之, 亀島隆, 特願 2011-100661, 出願日 2011 年 4 月 28 日, 出願人: 国立大学法人京都大学, 大塚化学株式会社
4. 粘着性基材及びその製造方法,小林尚俊, 特許 JP2011-104571, 出願日 2011 年 5 月 9 日, 出願人: 物質・材料研究機構
5. 短繊維足場材料、短繊維-細胞複合凝集塊作製方法及び短繊維-細胞複合凝集塊, 小林尚俊, 吉川千晶,特許 JP2011-102759, 出願日 2011 年 5 月 2 日, 出願人: 物質・材料研究機構
6. イオン液体ポリマー複合微粒子を用いた高分子固体電解質, 辻井敬亘, 大野工司, 福田猛, 佐藤貴哉, 特許 5093656, 登録日 2012 年 9 月 28 日, 出願人: 国立大学法人京都大学, 独立行政法人国立高等専門学校機構
7. ポリマー電解質及びその製造方法, 佐藤貴哉, 青木康次, 特許 5067728, 登録日 2012 年 8 月 24 日, 出願人: 独立行政法人国立高等専門学校機構
8. 濃厚ブラシを備えた機能性膜を有するイオンイメージングセンサ, 辻井敬亘, スンチョル ベグ, 澤田和明, 太齋文博, 奥村弘一, 服部敏明, 特願 2014-178565, 出願日 2014 年 9 月 2 日、出願人: 京都大学, 豊橋技術科学大学.
9. コーティング剤及び当該コーティング剤を含む材料並びにそれらの製造方法, 吉川千晶, 辻井敬亘, 大野工司, 榊原圭太, 野村晃弘, 後藤淳, 2015 年 5 月 11 日出願予定, 出願人: 物質・材料研究機構, 京都大学.

②海外出願 (1 件)

1. 高分子ファイバーとその製造法及び製造装置,小林尚俊, 寺田堂彦, 特許 PCT/JP2011/060758 (JP2010-108171) , 出願日 2011 年 5 月 10 日, 出願人: 物質・材料研究機構

③その他の知的財産権

1. 特願 2010-118973 電界紡糸ファイバーマット複合体及びグルコースセンサが特許査定をうけ登録された。特許第 5403520 号

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 日本化学会学術賞, 山子茂
2. AVI Award 2010, 小林尚俊
3. Honorary Huest Professor of University of Jinan, H. Kobayashi, 2011.4.12.
4. IAAM Scientist Award 2011 For notable and outstanding research presentation in The 1st International Congress of Advanced Materials-2011, C. Yoshikawa, 2011.5.16.
5. AML Medal-2011 for notable and outstanding editorship contribution to the Advanced Materials Letters in year 2011, H. Kobayashi, 2011.12.19.
6. IAAM Young Scientist Award-2011 For best oral presentation in the Nanomaterials & Nanotechnology, C. Yoshikawa, 2011.12.21.
7. IAAM Young Scientist Award-2011 For best oral presentation in the Nanomaterials & Nanotechnology, C. Hattori, 2011.12.21.
8. IAAM Young Scientist Award-2011 For best oral presentation in the Nanomaterials & Nanotechnology, CF. Huang, 2011.12.21.
9. 第44回市村学術賞(貢献賞), 山子茂, 4月27日
10. 第4回有機合成化学協会 DIC・機能性材料賞, 「高性能リビングラジカル重合制御剤の開発」山子茂, 2012.2.17.
11. Honorary Guest Professor of Denbandhu Chliotu Ram University of Science & Technology, Murthal (Sonapat), India, Hisatoshi Kobayashi (2012.3-)
12. Advanced materials Medal-2013 for notable and outstanding research contribution in the Biomaterials for Healthcare (Advanced Materials World Congress, Turkey), Hisatoshi Kobayashi, 2013.9.17.
13. 日本接着学会技術賞, 「リビングラジカル重合を用いた粘着剤の開発および産業化」, 亀島隆, 安井勝, 河野和浩, 山子茂, 2013.6.20.
14. 平成27年度文部科学大臣表彰 科学技術賞, 「実用性に優れた新規リビングラジカル重合反応の研究」, 山子茂, 2015.4.15.

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 荘内日報 “特殊技術で電解質「固体化」安全性高め軽量化にも成功” 2011.10.1.
2. 山形新聞 “新たな電解質 高電圧可能に” 2011.10.1.
3. 朝日新聞 “固体で開発リチウムイオン電池” 2011.9.30.
4. 京都新聞 “電解質に固体膜成功リチウムイオン電池 高性能化” 2011.9.30.

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- 微粒子積層型固体電解質膜において、イオン伝導ナノチャネルの形成とその内部への濃厚ポリマーブラシ付与が高イオン伝導性発現の鍵であることに鑑み、重合誘起相分離法による有機ポリマー多孔体のチャネル構造制御を検討し、ベンチャー企業との連携により、各種電気化学デバイスのセパレータとしての実用化検討を開始した(NEDO「新エネルギーベンチャー技術革新事業」採択)。
- ノニオン性の水溶性モノマーを材料表面上に表面グラフト重合を行い濃厚ポリマーブラシを形成することで、タンパク質の吸着と細胞の吸着を極端に低減できることを示し、血管内留置デバイスへの応用をめざし兔の頸静脈への留置試験の結果良好な血液適合性が示され、この技術に関しては、オランダの多国籍企業との共同研究を開始し、この中で産業化を目指した技術へ展開中である。
- 副次産物として得られた新規再生医療用のボトルブラシタイプの短繊維化足場材料の検討を進めるよう助言を受けた結果として、短繊維ファイバーの製造法の特許の権利化、この足場を用いた細胞凝集塊の特許出願などの成果が得られるとともに、海外の大学との共同研究に向けたスカウティングが開始されるなど国際的な技術の認知度が上昇し

つつある。

②社会還元的な展開活動

- 得られた成果「濃厚ポリマーブラシを階層化した新規電解質膜の開発とデバイス応用」について、平成 27 年 1 月開催のナノテク展 JST ブースに出展した。

§ 5 研究期間中の活動

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2012年 6月1日	品川セミナー	京大東京オフィス	62人	一般公開講
2012年 7月30日 -8月3日	文部科学省 SSH プログラム「サイエンスⅡ研究室訪問研修」	京大化研	4人	高校生向け実習
2013年 7月27日	京都大学工学部公開講座（一般向け）	京大吉田キャンパス	150人以上	一般公開講演
2013年 7月28日	京都大学工学部オープンセミナー（中学生，高校生向け）	京大吉田キャンパス	150人以上	一般公開講演
2013年 8月1-7日	文部科学省 SSH プログラム「サイエンスⅡ研究室訪問研修」	京大化研	4人	高校生向け実習
2015年 1月28-30日	ナノテク展	東京ビッグサイト	3人	「濃厚ポリマーブラシ付ナノ粒子を階層化した新規電解質膜の開発とデバイス応用」と題する展示と発表