

ERATO 高原ソフト界面プロジェクト事後評価（最終評価）報告書

【研究総括】 高原 淳（九州大学 先導物質化学研究所／教授）

【評価委員】（敬称略、五十音順）

太田 隆夫（委員長；東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻／客員共同研究員
京都大学 名誉教授）

中壽賀 章（積水化学工業株式会社 高機能プラスチックカンパニー／シニアフェロー）

西 敏夫（東京工業大学／名誉教授・特任教授）

宮田 隆志（関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科／教授）

吉江 尚子（東京大学 生産技術研究所 サステイナブル材料国際研究センター／教授）

評価の概要

ERATO 高原ソフト界面プロジェクトは、ソフト界面の階層構造とその特徴的なダイナミクスを解明し、高い機能性を持ったソフト界面を人工的に構築するための普遍的原理の確立を目指したものである。生物の構造や機能、生産プロセス等に着想を得て、技術開発に活かす試みをバイオミメティクス（生体模倣）と言い、材料分野においても国内外の多くの研究者が取り組んでいる。本プロジェクトは、材料の機能発現と構造の相関を物理的・化学的な観点から理解し、その上で超高性能のソフト界面の構築を目指しており、ナノスケールからマイクロスケールまでの統一的・体系的取り組みは他の研究グループと比較して特に優れている点である。

本プロジェクトは、界面分子設計グループ、階層構造制御グループ、先端界面構造物性解析グループの3つのグループで構成され、異なる分野の研究者が相互に連携しながら、材料合成から測定・解析までをカバーした研究を行っている。ソフト界面に重合したポリマー鎖の分子量分布と密度等を広範囲に、かつ精密に制御することに成功したことや、これまで不可能とされていたソフト界面の分子挙動を観察できる装置を開発したことは、オリジナリティが高い。特に、材料表面に超親水性のひも状分子を生やしたポリマーブラシの精密合成と、それによるソフト界面の疎水・親水性の制御、さらにこの機能を応用した防汚性、低摩擦性等を付与した材料を作出したことは、科学技術的にインパクトが大きい。ソフト界面のダイナミクスと構造の“その場”測定・解析については、SPRING-8やJ-PARCに研究設備群を整備し、世界最高クラスの高速度・高感度ダイナミクス測定に成功している。プロジェクト研究室レベルでもこれまでに無い測定装置群を設計・構築し、新たなソフト界面評価技術を開発したことにより独創的・先駆的な研究成果を創出している。本研究の成果は学界のみならず産業界や一般社会からの関心が非常に高い。得られた機能の応用範囲は幅広く、今後、産業的・社会的価値の創出に大きく寄与すると思われる。プロジェクトで創出された新規ソフト界面を

利用した新規機能性材料の開発や、新しいソフト界面構造・物性評価法の活用が、研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）や革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）等において民間企業との共同研究に発展しており、科学技術の実用化による社会・経済へのインパクトを生み出しつつある。

以上のとおり、ERATO 高原ソフト界面プロジェクトは、卓越した研究水準を示し、戦略目標「異種材料・異種物質状態間の高機能接合界面を実現する革新的ナノ界面技術の創出とその応用」に資する十分な成果が得られたと判断する。

1. 研究プロジェクトの設定および運営

1-1. プロジェクトの全体構想

液晶、ゲル、界面活性剤、合成高分子、生体高分子、エラストマーなどの軟らかい材料「ソフトマテリアル」は、機能性材料として日常生活の中で極めて重要な地位を占めている。これらの表面・界面は総称してソフト界面と呼ばれるが、主として有機高分子で形成され、有限の厚みと、特徴的な動的特性を有している。近年、ソフトマテリアルの電気物性、生体適合性、摩擦性、接着性などの重要な機能特性の多くが、ソフト界面の構造と動的特性に大きく依存していることが明らかになりつつある。他方、自然界に目を転じると、様々な特徴的な挙動と優れた動的特性を示すソフト界面をその中に見出すことができる。このユニークな特性の解明と、その原理の材料設計への応用は、学問的・工学的に非常に重要であるにもかかわらず、その構造、動的特性などの複雑さ故に、基礎科学が確立されていない。

本プロジェクトは、ソフト界面の階層構造と分子運動特性（ダイナミクス）の集中的研究を行い、高い機能性を持ったソフト界面を人工的に構築するための普遍的原理の確立を目指すものである。具体的には、自然界に存在するソフト界面や、表面形態制御により人工的に形成したソフト界面について、その分子鎖の凝集構造やナノメートルからマイクロメートルスケールの形態・表面物性などを、空气中あるいは水中などの環境中で“その場”測定・解析する方法の開発をスタートさせ、これらの新規手法によりソフト界面の形態や物理化学的性質がその特性・機能発現へ与える影響を明らかにしようとしている。そしてこの知見に基づいて人工的に形状賦与したソフト界面に対して、重合反応などにより化学的に修飾を施し、界面の形態と物理化学的性質を制御した高機能ソフト界面の形成方法の開発を目指している。さらにこの調製した高機能ソフト界面の構造と物性を再度評価し、材料設計へフィードバックすることで、機能の高度化を目指している。このように、ソフト界面の学理を解明しようとする中で、「ソフト界面の科学」という学問分野を構築するとともに、産業への応用をも目指している構想は高く評価できる。

生物の構造や機能、生産プロセス等に着想を得て技術開発に活かす試みはバイオミメティクス（生体模倣）といい、材料分野においては国内外の多くの研究者が様々な模倣材料の合成に取り組んでいるが、本プロジェクトは材料を合成するだけでなく、その材料が持つ機能およびそれが発現するメカニズムを物理的・化学的な観点から解明し、界面構造をデザイン・制御することで、超高性能のソフト界面の構築を目指している。内外においてこのよう

な研究を実行しているグループは少なく、その独自性は高く評価できる。また、これまでに無い機能を持った材料の開発が望めることから、様々な業種の企業から問合せや共同研究の申し出等があることから、産業応用の観点から成果が出つつあると言え、期待が大きい。以上のことから、本プロジェクトの全体構想は ERATO にふさわしいものである。

1-2. プロジェクトの運営

本プロジェクトは、精密高分子合成技術に基づいてソフト界面の分子設計を担う「界面分子設計グループ」と、ソフト界面の階層構造制御を担う「階層構造制御グループ」、ソフト界面の様々な環境下における構造・物性の“その場”測定・解析技術や、動的特性解析技術の開発を担う「先端界面構造物性解析グループ」の3つのグループを設置している。プロジェクト全体として、専門領域と年齢構成のバランスがとれた分野横断的研究者集団が形成され、融合的に研究が進められていることが特長である。

各グループには高分子合成、光材料化学、機能性材料、表面物性、構造・物性解析、計算科学等、異なる分野の研究者が結集し、材料合成から測定・解析までをカバーした研究が行われている。この研究体制と幅広いテーマ設定は、これまでに無い視野と技術を持った若手研究者の育成を行うことができる観点からも高く評価できる。また、海外のソフトマテリアル研究者との共同研究も開始しており、様々な種類の界面のダイナミクスの研究という独自性のあるテーマに取り組む体制を確立している。更に、理化学研究所播磨研究所、高エネルギー加速器研究機構とも強力な共同研究体制を確立し、先端界面構造物性解析において、世界最先端の大型施設を活用した挑戦的研究の推進を目指していることも特筆に値する。

研究期間の最終年度から特別重点期間の2年間においては、ERATO で創出されたソフト界面基礎研究シーズの実用化に向け、(独)工業所有権情報・研修館の知的財産プロデューサー派遣制度を利用した知財マネジメントを取り入れ、4件の特許出願を実現している。プロジェクト実施期間全体としては、7件の国内出願（内、外国出願：5件）を実施し、2件の特許登録に至っている。このような知的財産戦略の強化と産業応用研究に向けた展開は高く評価できる。

〔研究プロジェクトの設定および運営〕 a+（特に優れて的確かつ効果的である）

2. 研究成果

2-1. 「ソフト界面における化学的性質と諸特性」について

本プロジェクトは、基板表面に化学的に固定した開始剤からの表面開始重合により、化学構造と分子鎖長が明確なポリマーが成長した「電解質ポリマーブラシ」を研究対象としている。生体膜成分の親水基、タンパク質や DNA 等の代表的なソフトマテリアルの多くが有機分子の電解質であり、優れた機能を持つソフト界面を形成していることがその主たる動機である。この電解質ポリマーブラシの精密合成と、そのソフト界面の基本的性質に影響を及ぼす

疎水性・親水性の制御の実現、さらにこの機能を応用して発現する、防汚性・低摩擦性等を付与したソフトマテリアルを作出している。

ポリマーブラシの精密合成において課題となるのは、界面に重合したポリマー鎖の分子量や分子量分布を広範囲にかつ精密に制御することである。本プロジェクトでは、Matyjaszewskiらが1995年に見出した原子移動ラジカル重合（atom transfer radical polymerization : ATRP 法）¹を試行錯誤の上に改良し、重合過程において分子量と分子量分布を自在に制御することに世界で初めて成功している。電解質モノマーは極性の高い水系溶媒のみに溶解するが、本プロジェクトにおいてアルコール系溶媒とイオン液体から成る混合溶媒を見出し、非水系で均一な溶解を可能にした点が非常に優れている。この発見は反応系に水が存在すると触媒の機能低下が起こるという問題を一気に解決するものであり、基盤研究上の大きな成果と言える。ポリマーブラシの研究では、Sackmann、Tanaka 等（独）のグループに長年の実績があるが、本研究ではそれらと比較して分子量が大きく、かつ分子量分布の狭いポリマーブラシの作成に成功していることも高く評価できる。また、ポリエチレン、ポリプロピレンのような汎用樹脂や、ポリエステル繊維のような汎用合成繊維に対しても、ポリマーブラシによる表面修飾を実施し、ポリマーブラシによる機能性付与が幅広い表面に対して可能であることを明らかにしたことも、今後、多様な産業への応用を考える上で重要な成果である。

この新規重合法によりポリマーブラシを調製することで、表面の親水・疎水性の度合いを自由に制御することに成功した。超親水性の電解質ポリマーブラシに水を滴下すると、ブラシ層内に浸透した水は水分子間の水素結合距離が短くなり、秩序的な水素結合ネットワークを形成した、いわゆる構造水となることを見出している。本プロジェクトは、構造水への変化を SPring-8 の反射型赤外吸収分光装置による測定で確認し、超親水性ブラシ中への水の浸透しやすさとその構造化がブラシ表面における表面張力の変化を引き起こし、この力のバランスの変化が水の濡れ広がりを防ぎ、ブラシに接触した物質が吸着しにくいことを明らかにしている。例えば、1 分子内に正電荷と負電荷の両方を持つ双性イオン型電解質ポリマーブラシであるポリ{3-(N-2-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル)アンモニウムプロパンスルホン酸塩 (PMAPS) ブラシが、原油配管の閉塞原因物質として知られるアスファルテンの吸着抑制効果を示すことを実験的に証明している。この双性イオン電解質ポリマーブラシはフジツボキプリス幼生、イガイ付着期仔貝、海洋細菌等の海洋付着生物に対しても高い付着抑制効果を示すことを確認した。この成果は、防汚性の機能を持つ膜構造に関する設計の方向性を示しており、ディスプレイや電子部品の防汚機能の付与、化粧部材への応用、船底塗料など、多方面での応用展開が期待できる点で非常に産業的価値の高い知見と言える。

生体関節に見られる水分、体液等による水潤滑は生体関節の低摩擦を実現している。これは生体軟骨の界面に存在するブラシ状に分岐したポリマー電解質が増粘剤および保水剤として働くためであると言われており、材料表面に親水性ポリマーをグラフト重合することで水潤滑を達成する試みが多く行われてきたものの、安定な水潤滑の実現には至っていない。これまでの研究から、垂直荷重がしきい値より小さい状態では、ポリマーブラシ表面に水を流入させると、ブラシ同士が近接・接触している部分で水を含んだブラシが潤滑層として働き、

¹ Matyjaszewski, et al: J. Am. Chem. Soc. 117 (20): 5614-5615(1995)

低摩擦となると考えられている。本プロジェクトは、新規重合法によりグラフト密度が高いポリマーブラシを重合して、広い荷重範囲における低摩擦表面を実現した。合成した高グラフト密度ポリマーブラシを表面に固定した膜で直線往復摺動摩擦試験を行ったところ、水中の動摩擦においては低摩擦となること、加えて実際に流体潤滑膜が形成されていることを超薄膜光干渉法により世界で初めて確認している。

一般に、電解質ポリマーブラシは塩濃度に依存して収縮・伸長する性質があり、真水中では低摩擦を示し、塩濃度の増大とともに摩擦が大きくなることが知られている。しかし、本プロジェクトではポリ 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（PMPC）で合成した電解質ポリマーブラシの摩擦係数の変化量は、塩濃度が上昇しても他の同タイプのポリマーブラシと比較して著しく小さいことを確認している。この摩擦現象を高分子の構造・物性から解明するため、摩擦印加時のポリマーの分子運動性や配向変化といった「界面のダイナミクス」をその場観察し、分析する手段として、「全反射ラマン分光装置」、「動的光散乱測定装置」という2つの装置を設計・構築している。全反射ラマン分光装置は、摩擦のような動的な試料面を直接観察できるラマン分光装置の市販が無かったことから独自に開発するに至ったものである。また、動的光散乱測定装置は表面近傍のごく限られた空間に存在するポリマーブラシの動的性質を観察するため、励起光源としてエバネッセント光を用いている。

試作した全反射ラマン分光装置で、良溶媒で膨潤させたポリスチレンポリマーブラシを測定したところ、ラマン散乱強度比の変化を確認し、その結果、圧力印加によりブラシ/基板界面付近でポリマー主鎖は配向し、側鎖はランダムな構造を維持していることを示唆している。本装置は今後、様々なソフト界面のダイナミクス評価に利用することが可能となるであろう。エバネッセント波動的散乱装置による測定は理論的に想定されていなかったポリマーブラシ特有の表面波に起因する振動モードの存在を見出した。この成果は学術的に重要な知見であり、広範な分野で利用されるポリマーブラシの物性や機能の制御にも活かされるであろう。この特異な摩擦特性を示す高密度ポリマーブラシ材料は、手術用部材や人工関節等、塩分が存在する環境下で低摩擦を求められる様々な摺動部材への応用が考えられるが、生体内での実用化のためには、さらに塩濃度への依存性が少ない構造の実現が望まれる。なお、ポリマーブラシの応用に関しては、耐久性や試料のサイズなどの課題があることも念頭においておくべきであろう。

本プロジェクトでは、計算科学を用いたポリマーブラシの分子シミュレーションにも取り組んでいる。高分子ブラシの基板に平行な方向の濃度分布について、分子モンテカルロ法を用いて計算機シミュレーションを実行したところ、多様な2次元ドメインパターンを発見し、ブロック共重合体のマイクロ相分離と類似していることを見出した。これまでポリマーブラシが基板上に均一に存在すると考えられていたが、濃度の不均一も有るということを示した点は高く評価できる。さらにこのシミュレーション結果を液中原子間力顕微鏡観察により実験的に証明した。この研究結果は世界でも初めての成果であり、今後の発展を期待する。

2-2. 「ソフト界面における階層・傾斜構造と諸特性」について

2-1. では、化学的な表面修飾により発現するソフト界面の様々な特性（親水・疎水性、

濡れ性、低摩擦性）を見出しているが、ソフト界面の特性は、それを形成する材料の化学的な性質だけでなく、その形態的な構造によっても大きく変化することが知られている。例えば、蓮の葉の表面は数マイクロメートルの突起が配列した凹凸構造であり、先端には葉から分泌された疎水性のワックスがナノオーダーで微細構造体を形成している。この階層性を持つ構造により、実表面積は大きくなるが、微細な凹部分には水が入り込みにくいいため、表面は撥水性となる。また、砂漠に生息する甲虫は、表面エネルギーの異なる深さと幅から成る二次元のパターン化構造を利用して砂漠で水を捕集する。本プロジェクトは、自然のユニークな例に倣い、ソフト界面の表面階層構造の制御法を確立するとともに、その特徴的な物性の発現機構の解明に取り組んでいる。

撥水性機能を有する固体表面の微細な凹凸構造は、ナノ構造の形態および材料が持つ濡れ性の差異によって、凹凸中に空気を取り込んだ状態から液体が入り込んだ状態に転移（濡れ転移）が起きる。本プロジェクトはナノインプリント法で作成した表面の凹凸中の濡れ転移の挙動が、表面エネルギーによるエネルギー障壁と液体に加わるラプラス圧との拮抗により支配されていることを明らかにした。これは濡れ転移の具体的メカニズムを与える成果として学術的に高く評価できる。

ヤモリの足の裏は、細かな毛が密生しており、さらにその先端が 100~1,000 本に分岐している。これにより、ヤモリが壁に張り付いたときの、壁に対する毛の接触面積を大きくすることができ、その結果、非常に優れた接着性を示すと考えられている。プロジェクトではこの構造をモデルとして、ナノインプリント法では実現が困難な高いアスペクト比を持ち、かつ、軸に沿って弾性率の傾斜を持たせたロッド構造を構築した。これは、傾斜構造はロッドに柔軟性をもたらすことから、それに起因する大きな付着面積と高い付着強度の実現を狙ったものである。具体的には、微細で均一な細孔の形成が可能な陽極酸化アルミニウム (AAO) 薄膜を鋳型とし、高い表面エネルギーを持つ AAO と低表面エネルギーのポリマーが引き起こす“浸透濡れ”を利用して、ポリマーナノロッドアレイを構築している。その結果、AAO 鋳型表面のポリマーの濡れ性、粘性、相溶性を利用することにより、このナノロッドが結晶化において様々な傾斜構造を取り、弾性率の傾斜を持つ高弾性材料となることを確認している。この知見は、一般的なポリマー成型物体の品質設計課題である、バルク層と界面層との結晶および配向差等の解析への応用を大いに期待させるものである。

その他、液滴を疎水性の微粒子で覆うことにより安定化され、低摩擦性、高い弾性および自己修復性、機械的強度等、特異的な表面物性を持つ、微粒子安定化液滴（液体ビー玉）の階層構造を X 線 CT や共焦点レーザースキャン顕微鏡により精密に解析し、構造形成機構の一部も解明した。当初、基材として用いたのは自然界には存在せず自然界に分解せずに残留するフッ素系化合物であったが、環境安全性が高いポリ乳酸やポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) を用いても、同様の液体ビー玉を作成できることを明らかにしている。これらの成果は、コロイド界面の研究領域における今後の発展に繋がるだけでなく、ソフト界面を利用した新しい機構の親水性カプセル、マイクロリアクター等の開発など、産業的応用展開に繋がる可能性が期待できる。

2-3. 「ソフト界面における相互作用」について

ソフト界面の諸特性は化学的要因（官能基や化学構造など）および物理的要因（階層・傾斜構造など）により、大きな影響を受けている。しかし、これらの要因がソフト界面において様々な特性を出現させている根本的な原因は、それぞれの物質を構成している分子と分子の間に働く相互作用である。本プロジェクトでは、このようなソフト界面における相互作用の特徴を活かした新しい接着法を提案している。

イガイやフジツボなどの海洋付着生物は、産生するタンパク質の水素結合や配位結合などの化学的相互作用を有効に活用し、強固な接着界面を構築している。本研究では、これらの接着成分の中から化学的相互作用に関与すると思われる特定の分子構造に着目し、それを模倣したモデル高分子の合成を試みている。

具体的には、イガイの接着タンパク質が主に水酸基、アミノ基、カテコール基から成ることに着目し、これを模倣する新規カテコール含有ポリマーを設計・合成して水中での接着性を実現している。また、フジツボの接着タンパク質の分子構造エッセンスを模倣した、両親媒性でかつ高接着セグメントを有するモデル高分子を設計し、水中でステンレスやポリメタクリル酸メチル（PMMA）が強力に接着することを確認している。海洋付着生物が産生するタンパク質については、これまでも多くの研究が行われているが、バイオミメティック的にポリマーを設計・合成する試みは先駆的であり、新規性が高い。特に、光に応答して接着するカテコール系水溶性ポリマーは独創的な材料であり、有力誌への論文掲載や、国内外の接着剤関連企業からの多くの反響は、学術的・産業的両方の観点から重要な成果であることが分かる。今後、どこまで生体接着剤の持つインテリジェントな機能に近づけるのか期待したい。また、本成果は有機溶媒を使わない系で得られたものであることも評価できる。水性・耐水性接着剤の合成に利用が可能となれば、歯科用接着剤、手術用接着剤、水中工事中用接着剤などの多彩な用途への応用が期待できる。

2-1. の新規合成手法で得た電解質ポリマーブラシは、多数のイオン性基が存在するため、本プロジェクトは二対のポリマーブラシを近接させることで、より大きな静電相互作用が働くことに着目している。静電相互作用は電荷量と電荷間の距離、媒体の誘電率に大きく依存する。この性質を利用し、媒体の誘電率をイオン強度で変化させることで、静電相互作用の制御を試みている。具体的には、繰り返し接着と剥離を可能とする接着材料を開発している。表面に、ポリカチオンのポリ 2-メタクリロイルオキシエチルトリメチル塩化アンモニウム（PMTAC）ブラシとポリアニオンのポリ 3-スルフォプロピルメタアクリル酸カリウム塩（PSPMK）ブラシをそれぞれ調製したシリコン基板の間に水を介在させて貼り合わせると、室温で PMTAC ブラシと PSPMK ブラシは容易に接着する。この接着力について、1 平方センチメートルの接着面積で約 15 kg のおもりを吊り下げることができる強度を確認している。さらに、この接着基板を塩水に浸すと 1 時間以内に剥がすことができ、剥離後も基板の塩を除去してから貼り合わせると再び接着が可能であることも確認している。また、この現象において、塩結晶の生成が接着を阻害していることを確認し、双性イオン型電解質ポリマーブラシや、塩を形成しない水溶性の対イオンを用いたポリアニオン、ポリカチオンの組み合わせで、接着強度を更に向上させることにも成功している。本プロジェクトは、この現象が塩水

溶液中の水和イオンが接着界面に浸透することで、ポリマーブラシ間の静電相互作用を著しく低下させ、さらにポリマー鎖はポリマー鎖同士よりも無機塩の低分子イオンとイオン対を形成しやすいため、接着強度が低下し脱接着することを明らかにしている。このような、水系で接脱着する可逆的接着は大変興味深い現象である。構造設計によっては、逆に塩水での接着や、pH で剥離する等の様々な刺激応答剥離材への応用も可能であろう。接着力の増強も含めて今後の研究の発展に期待したい。

薄膜が物質表面に付着する現象は、薄膜の膜厚、表面の粗さ、そして両者の相互作用に大きく依存すると言われている。ナノメートルサイズの厚みの薄膜（ナノ薄膜）は接着剤等を用いることなく、様々な基板へと張り付けることが可能である。本プロジェクトでナノ薄膜の基板への付着力の原因の解明に取り組んだところ、ナノ薄膜は屈曲性があり、基板表面の微細な凹凸に追従して密着するのに対し、マイクロメートルサイズの厚みの薄膜は屈曲性に乏しく、基板表面の凹凸を追従できず、薄膜の一部は付着力が作用する距離まで基板表面に接近できないことを確認している。さらに、ナノ薄膜と基板との界面に働く相互作用について、親水性基板はキャピラリー力、疎水性基板はファンデルワールス力と、基板の種類により付着力をもたらず力が異なることを見出している。この研究により、ナノ加工薄膜を接着させることによる新しい表面設計の指針を与えることが可能になると思われる。

上記のように、ソフト界面間に働く様々な相互作用を利用して、表面の接着性や付着性が制御できるようになると、これらの相互作用を定量化することが必要となってくる。そこで評価法の開発にも取り組んでいる。相互作用の評価には直接接触している面を引き離す力、すなわち付着力を測定することが必須となるが、ソフトマテリアルの場合、試料を引き離す際に変形を伴うため、非常に微弱な引き離し力を計測すると同時に、刻々と変化する接触面積も同時測定する必要がある。このため、高精度のロードセルによる高精度の引き離し力測定を行いながら、光学顕微鏡で接触面積を観察する JKR 装置を開発し、ソフト界面に働く付着エネルギーを求めることに成功している。また、電解質ポリマーブラシ表面間に働く微弱な相互作用を検出するために、IR レーザーにより液中の微小物体を捕捉・操作する光ピンセット装置を用いた。これによりポリマーブラシを付与した微粒子同士を接近させた際に生じる微弱な相互作用の定量的な評価が可能となり、粒子表面近傍では電解質ポリマーブラシが局所的な高密度凝集状態にあり、対イオンの解離が抑制されている状態を明らかにした。さらに同装置で双性イオン型電解質ポリマーブラシの接着力を定量することにも成功している。これまでポリマー鎖間の相互作用を測定する手法としては、原子間力顕微鏡（AFM）や表面力測定装置（SFA）など、高感度の力測定用スプリング（バネ定数： $\sim 10^{-2}$ N/m）を用いた手法が報告されているが、光ピンセットを用いた相互作用測定は実施されていないことから、その着眼点が非常にユニークである。この成果は接着のみならず摩擦や濡れなど、電解質ポリマーブラシの多くの界面現象に関わる技術として学術的・産業的にも極めて重要である。また、近年、ナノ粒子コンポジット化において粒子界面をポリマー修飾する手法が採られるが、光ピンセット法はその表面評価法として有用である。

2-4. 「ソフト界面の“その場”ダイナミクスおよび構造の解析」について

本プロジェクトでは、化学的に表面修飾および表面構造を付与したソフト界面について、様々なユニークな諸特性を見出しているが、これらの興味深い界面の特徴をさらに深く理解するためには、表面・界面のダイナミクスに関する知見を欠かすことはできない。ダイナミクスはソフトマテリアルの特性を支配する重要な因子であり、金属、ガラス、セラミクス等のハードマテリアルには見られない特徴を持っている。さらに、ソフト界面ではポリマーが空気、水、有機溶媒、異種材料などに接すると、ダイナミクスが接触界面に応じて変化するので、表面の性質を決定づける大きな要因になっている。しかしながら、現在、ソフト界面のダイナミクスについて適切な解析技術が確立しているとは言いがたい。そこで、本プロジェクトでは、ソフト界面のダイナミクスを“その場”測定・解析する実験的手法、分析装置を開発し、それをを用いることで、ソフト界面で生じている現象および機構の解明を目指している。前述した電解質ポリマーブラシのダイナミクスを解析する「エバネッセント波動的光散乱測定装置」と「全反射ラマン分光法」、接着・剥離過程のその場測定・解析が可能な「JKR装置」を設計・構築している。これらの装置開発により、ポリマー分子のダイナミクスの測定と同時に、ソフト界面が持つ階層構造の精確な決定を実現しようとしていることが特筆に値する。さらに、液体サンプル等を大気圧下で観察できる大気圧走査電子顕微鏡（ASEM）を導入し、溶媒蒸発過程でポリマーブレンドが形成する相分離形成過程やポリマーブラシの膨潤・収縮状態の“その場”観測に世界で初めて成功した。大気圧下での電子顕微鏡スケールでの直接観察はソフト界面の静的・動的な構造を解明する上で非常に重要な技術になるだろう。そして、界面形成の分子論や相分離構造の生成メカニズムの理解が進むと期待できる。また、構造観察だけでなく共役高分子の直接ナノパターンニングに使用できることが見出されたことについては、有機FETやセンサー有機薄膜太陽電池等、様々なデバイスに利用できる可能性を示しており、発展が期待される。

本プロジェクトは、上記の装置群に加えて、SPring-8（放射光施設）および、J-PARC（中性子施設）において、ソフト界面のダイナミクスおよび構造の“その場”測定・解析に特化した最先端装置を試作・開発している。これは他のプロジェクトに無い、本プロジェクトの大きな特徴である。SPring-8には、高輝度でコヒーレンスの高い放射光の特徴を利用して、X線光子相関分光装置（XPCS）、微小視斜角入射X線光子相関分光装置（GIXPCS）の設計・試作を完了し、表面特性の解析を行っている。この装置はバルクおよび界面での分子運動特性を評価することができるが、我が国では表面特性の解析手法自体、これまでほとんど検討が行われていないことから、この挑戦は非常に新規性が高い。これらの装置を用いて、表面をポリスチレン（PS）ブラシで修飾したシリカ微粒子（直径110 nm）のダイナミクスをXPCSで測定したところ、PSのガラス転移温度（ T_g ）とは異なる温度付近で異常なブラウン運動を観察するという、新奇な現象を確認している。微粒子のダイナミクスの変化が起こるのは、マトリクス（母相）であるPSがガラス化する T_g 付近との予想を覆し、 T_g 以外の温度で変化が起こったことから、本研究の結果はブラシとマトリクスの相互作用が関連している可能性を示唆しており、大変興味深い発見である。さらに、エレクトロニクス、フォトンクスやその他材料技術の分野で無機シリコン化合物に替わる新しいポリマーとして研究されているシルセス

キオキサンで修飾されたPS薄膜表面のダイナミクス測定にも成功した。今後、様々なソフト界面のダイナミクスに関する体系的な評価と解析の進展を望む。SPring-8においては、微小視斜角入射広角X線回折（GIWAXD）/微小視斜角入射小角X線散乱（GISAXS）を同時測定し、分子オーダーから数十ナノメートルオーダーの階層構造も解析する予定であったが、プロジェクト実施期間中の論文発表には至らなかった。今後の研究継続により、階層を超えた解析結果が得られることを期待する。

J-PARCでは、高強度のパルス中性子源に最適化した飛行時間型の検出器を備え、ソフト界面のダイナミクス測定が可能な中性子反射率計（SOFT Interface Analyzer:SOFIA）を設計・試作している。この装置は中性子線を線源とすることで、重水素化溶媒によるコントラスト付与を容易に行うことができる。このため様々な溶媒界面で、基板から溶液までの組成分布、薄膜の膜厚方向の組成分布の測定が可能となる。界面の内部構造と関連の精密測定は世界的にその開発が進められており、本プロジェクトにより、界面の深さ方向、すなわち、“埋もれた界面”に関する構造と、ダイナミクスに関する重要な知見が得られることを大いに期待するものであった。しかしながら、東日本大震災と放射線同位体漏えい事故等の影響によるJ-PARCの稼働停止のために、研究に遅れが生じたのは実に残念である。

以上に基づき本プロジェクトの研究成果を俯瞰する。ソフト界面はその多様な化学構造と複雑な階層構造・動的特性のために、現象の理解が困難であり、その本質は全く解明されていなかった。本プロジェクトは、重合したポリマー鎖の分子量分布と密度等について広範囲にかつ精密な制御に成功したことや、これまで不可能とされてきたダイナミクス等のソフト界面の分子挙動が観察可能となる装置を開発したことで、系統的な基礎研究と独創的な解析手法を駆使し、ソフト界面の本質に迫るオリジナリティの高い成果を得ている。これらは、ソフトマテリアル研究に新しい流れを引き起こすポテンシャルを有していると言える。本プロジェクトがSPring-8やJ-PARCに整備した研究設備群は、世界最高レベルの性能を持ち、独創性に富んだ装置構成を構築したことから、国内では先例が無い装置であり、海外からも高い評価を得ている。これらの装置を駆使してポリマーブラシの構造・物性の先端計測を行うことにより、ソフト界面の多様な特性の起源に迫る革新的・先駆的な結果を得ることが出来た。プロジェクト研究室レベルでも、エバネッセント波動的光散乱装置や全反射ラマン分光装置、光ピンセットによるソフト界面の分子間力測定装置、JKR粘着試験機とその場分光測定装置、固液界面の“その場”観察が可能な大気圧型走査電子顕微鏡（ASEM）などのオリジナルな測定装置群が充実したことにより、新たなソフト界面評価技術を駆使して独創的・先駆的な研究成果を創出している。

成果の科学技術的側面については、電解質ポリマーブラシの重合法を進歩させ、重合したポリマー鎖の分子量分布と密度等について広範囲にかつ精密な制御に成功した上で新しい知見を得ていることが高く評価できる。例えば、極めて高い水中防汚特性を持つ電解質ポリマーブラシや光に応答して水中で接着するポリマーブラシ等といった独創的な材料の開発、あるいは、ポリマーブラシ中における水の構造化現象の発見と濡れ性（完全濡れが起こらない）との相関や、水中において低摩擦となる高密度ポリマーブラシの摩擦特性を解明したことな

どが挙げられる。ソフト界面のダイナミクスと構造の“その場”測定・解析については、X線光子相関分光装置（XPCS）や微小視斜角入射X線光子相関分光装置（GIXPCS）の設計・試作に時間を要したものの、世界最高クラスの高速度・高感度ダイナミクス測定に成功している。大気圧走査電子顕微鏡（ASEM）の稼動によりポリマーブレンドの相分離構造形成過程やポリマーブラシの膨潤・収縮状態の直接観察に世界で初めて成功した。中性子反射率計（SOFIA）は、東日本大震災等の影響で停止を余儀なくされ、研究の進行が妨げられたことは非常に残念であったが、J-PARC、SPring-8における研究成果をベースに新規プログラムがスタートし、XPCS、SOFIAのさらなる高度化が始動しているとのことである。また、革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）において、ERATOで培われたソフト界面構造・物性評価法が活用され、実用に資する強靱な新規高分子薄膜の創製を行うことが決定している。今後も引き続きこれらの装置を用いたソフト界面の解析を迅速に行い、ソフト界面の普遍的原理の確立を目指していただきたい。

成果の産業社会的側面については、接着や防汚、低摩擦等の機能を持つ電解質ポリマーブラシについて、多くの企業から問い合わせ、共同研究などの申し出があることは注目すべきことである。これら機能の応用範囲は、接着剤、生体材料、機能性塗装材、分離材、MEMS技術への利用等が考えられ、幅広い産業分野での展開が期待できる。ERATOで得られた基礎研究成果から、ソフトアクチュエーター用薄膜と海洋生物付着防止コーティングへの用途開発が、JST研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）において民間企業との共同研究に発展しており、科学技術の実用化による社会・経済へのインパクトを生み出しつつある。

なお、これらの研究成果はいずれも学術誌、学会で公表され、国内特許登録、国際特許出願（PCT出願）がなされており、国内外の研究機関や民間企業から多大な注目を集めている。研究期間の後半から、研究成果の権利化・公表化を加速したことは高く評価できる。発現する機能毎に得られるポリマーの分子構造等の基本的知見の権利化はもちろん、評価技術に基づくパラメーター特許権も取得することで知的財産戦略を強化し、産業応用研究を展開していくことを強く希望する。

〔研究活動の状況〕 a（良好な研究展開を示している）

〔研究成果（科学技術的側面）〕 a+（成果として秀逸である）

〔研究成果（産業・社会的側面）〕 a+（成果として秀逸である）

3. 総合評価

本プロジェクトは、ソフト界面の構造や機能発現のメカニズムを解明し、ナノスケールからマクロスケールにおけるソフト界面を設計・制御するという挑戦的な研究課題に対して着実に成果を出している。特に、新規に開発した精密合成法を駆使し、多種多様な構造を有するソフト界面の創製に成功したことや、界面の動的な構造や物性の計測・解析を可能にする、これまでに無かった新しい装置の開発に挑み、成功したことが、新しい学問分野の創出のみならず、産業分野においてもソフト界面研究の新しい流れを生み出したといえる。本プロジ

エクトの研究成果はテレビ・雑誌等のメディアに多く取り上げられるなど、学界のみならず産業界や一般社会からの関心が非常に高い。産業界からは中小企業、海外も含む幅広い企業から問い合わせや共同研究などの申し出があり、実際に JST 等の実用化フェーズ研究支援事業に参画することで共同研究が展開されている。新規機能性ポリマー材料の利用先としては、接着剤や塗料、洗剤等の消費者の身近で使用されている材料から、医療材料や電池材料等といった医療・環境・エネルギー等の最先端材料と、幅広く社会・産業的成果が得られる可能性が充分にあると思われる。

以上により、ERATO 高原ソフト界面プロジェクトは、卓越した研究水準を示し、戦略目標「異種材料・異種物質状態間の高機能接合界面を実現する革新的ナノ界面技術の創出とその応用」に資する十分な成果が得られたと判断する。

〔総合評価〕 A+（戦略目標の達成に資する十分な成果が得られた）

以上