

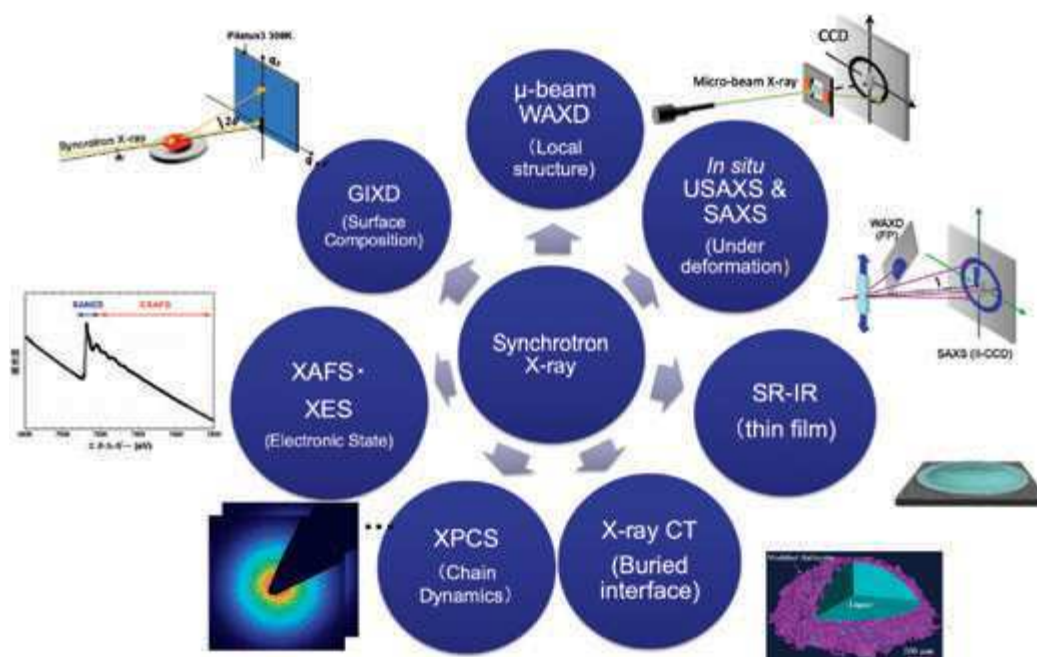
放射光 X 線散乱・分光のソフトマターへの応用

高原 淳

九州大学先導物質化学研究所、WPI I2CNER、シンクロトロン光研究センター

19 世紀は第一次産業革命に代表される金属系ハードマターの時代であった。その後 20 世紀になると Staudinger により高分子という新しい材料の概念が提案されその本質が議論され始めた。20 世紀後半になると特に高分子は、様々な応用における多くの伝統的な「固い」材料（ハードマター）を、プラスチックという形で置き換えていった。さらに液晶デバイス、ゲル、有機電子デバイス、生体材料、パーソナルケア製品などの分野は「ソフトマター」自体の機能性を生かしたものであり、日常生活の中で「ソフトマター」は極めて重要になっている。一方、重要な無機材料としてのシリコン系半導体も、20 世紀の後半に出現し、第 2 次産業革命（IT）の基盤となっている。ハードマター（固い物質）の場合、その構造と物性が様々な解析手法と理論で系統的に解明されているのに対して、ソフトマターについてはその複雑性のために系統的な研究と構造・物性解明がスタートしたばかりである。

放射光 X 線散乱・分光は種々のエネルギーを利用することができ、極めて高い強度のため時分割測定が可能であるのでソフトマターの階層構造評価の手法として注目されている。本研究では特に様々なエネルギー領域に特色を有する放射光施設を用いることにより図に示すような硬 X 線による高分子固体の変形過程での X 線回折・散乱によるその場階層構造解析、光子相関分光によるガラス転移温度以上での高分子のダイナミクス測定、柔（テンダー）X 線による側鎖型電子機能性高分子薄膜の表面 X 線回折（GIXD）、ヘキシルチオフェンの重合過程の XAFS 測定、軟 X 線吸収分光測定によるポリマーブラシの水界面での構造評価、硬 X 線による微粒子安定化液体（液体ビー玉）の X 線トモグラフィーなど、放射光 X 線の特徴を生かしたソフトマテリアルの構造と物性評価について紹介する。



放射光X線散乱・分光のソフトマターへの応用

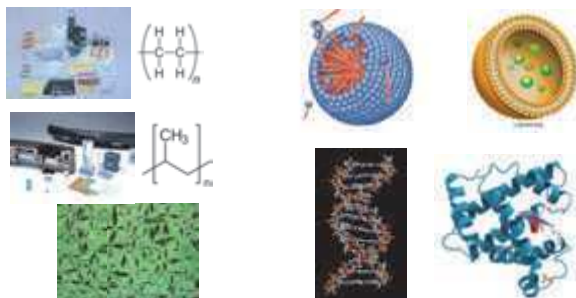
九州大学先端物質化学研究所
WPI I²CNER
シンクロtron光利用研究センター
高原 淳



1. はじめに
2. 高分子の変形・破壊の時空間階層性の解析—構造と物性の相関
3. 放射光X線・散乱分光による高分子物性の評価
4. 柔X線を用いた電子機能性高分子の生成反応解析と薄膜の構造評価
5. 長鎖フッ化フルオロアルキル基を側鎖に有する高分子薄膜の表面構造と撥水性
6. 軟X線分光によるポリマーブラシ／水界面の構造評価
7. X線CTによる液体ビー玉の埋もれた界面構造評価

1. はじめに

ソフトマターとは
高分子、液晶、コロイド（エマルション：乳液、乳剤、ソルなど）、生体膜、生体分子（蛋白質、DNAなど）などの柔らかい物質の総称



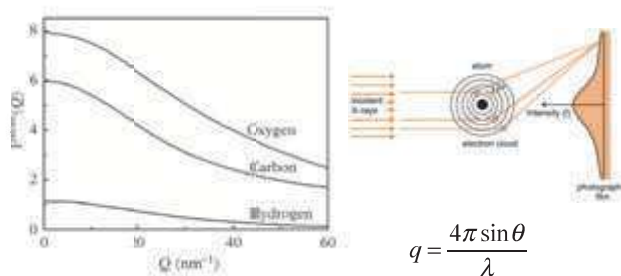
放射光の産業利用



様々な高性能・機能性ソフトマテリアル



原子散乱因子



The atomic scattering factors are measures of the scattering power of individual atoms. Each element has a different atomic scattering factor, which represents how strongly x-rays interact with those atoms. $F(0)=Z$

原子番号の大きな原子ほど強く散乱する

ソフトマテリアルの主たる構成元素はC, H, O, Nで硬X線でのコントラストがつきにくい→柔・軟X線では電子状態によりコントラストがつく

高分子の階層構造(階層的であるが？むしろ複雑系)

Unit Cell
Lamellar crystal
結晶-非晶からなる高次構造
Twisting
球晶
Bulk film

ブロック共重合体
ミクロ相分離構造

- 高度の規則性が存在しない
- 単結晶でも結晶化度は100%にならない

高分子の階層構造と散乱現象

Crystal lattice
Polymer Chain in solution
Molecular Aggregation State
Crystal-Amorphous
Microphase-separation

$d = \lambda / (2 \sin \theta)$

10-1000nm

2θ = 3-90deg.

Diffraction, scattered X-ray
SAXS

Material
WAXD
SAXS

Transmitted X-ray

Large size d , θ , q is small

Advantage of synchrotron light source

- Collimated emission
- High intensity
- Continuous spectrum (except undulator)
- Small beam size

Soft X-ray (軟X線)
Tender X-ray (中X線)
Hard X-ray (硬X線)

Spectroscopy (XAS, XES, XPS)
Electronic states

Spectroscopy (XAFS) & Scattering (GIXWAXS)

Scattering (SAXS, XPCS), Imaging (X-ray CT)

- Local region measurement using microbeam (ca. 1 μm)
- Time-resolved measurement (Exposure time: ~ms)
- Structure characterization under mechanical deformation

2. 高分子の変形・破壊の時空間階層性の解析—構造と物性の相関

変形下でのその場構造・物性評価のための装置開発

バルジ試験
単純一軸伸長試験
二軸伸長試験
スクラッチ試験
突き刺し試験
疲労試験

放射光X線

WAXD detector
SAXS detector

より大きなスケール
実空間観察
クレース生成
クラックの成長
埋もれた界面の評価
X-ray CT

分子レベル
ラマン、赤外
結合状態 (XAFS)

分子運動
X線光子相関分光 (XPCS)
動的X線
(レオオブティクス)

X線のエネルギーを下げると波長が長くなり同じ光学系でも小角側の散乱が測定可能

高分子が身の回りで使われるには様々な性質が要求される粘弾性体であるので様々な変形を考える必要

Scratch test
Bulge test
Biaxial elongation
Puncture test

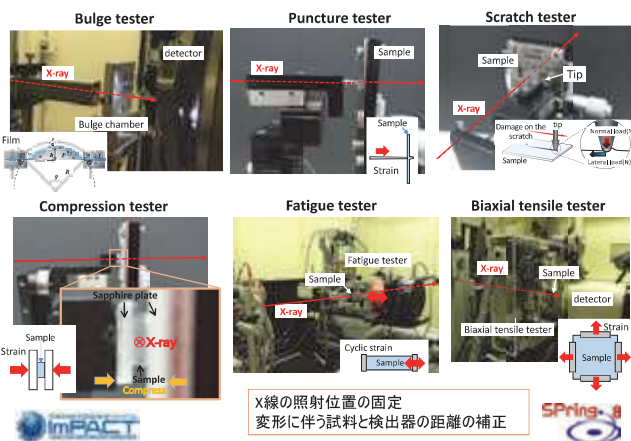
Isotactic polypropylene (iPP)
Nylon 12
iPP

Load
Strain
Strain of Biaxial elongation
Strain of puncture

Creep
Rupture

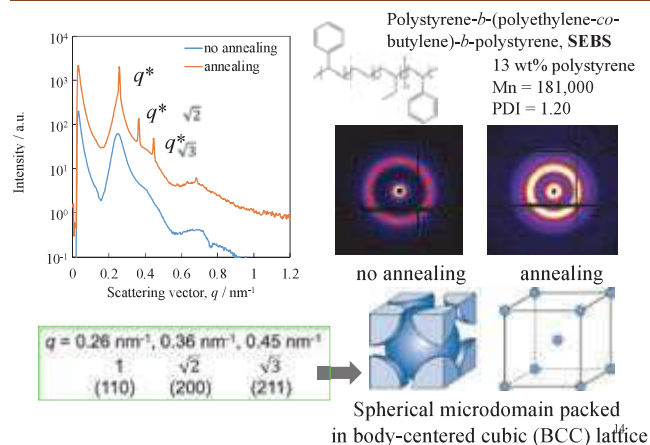
imPACT

放射光X線散乱その場測定のために試作した力学試験機



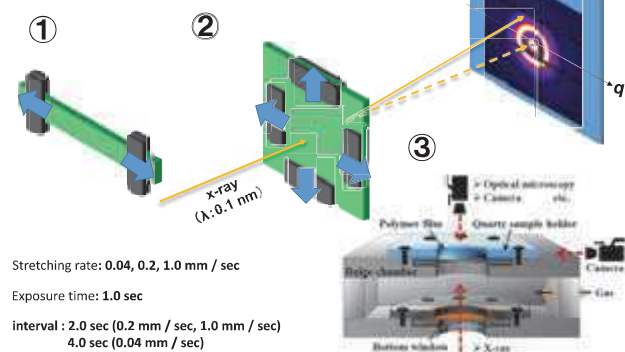
X線の照射位置の固定
変形に伴う試料と検出器の距離の補正

変形に伴う構造変化の測定例 (SAXS): 熱可塑性エラストマー



変形様式

一軸、二軸、バルジ試験



Stretching rate: 0.04, 0.2, 1.0 mm / sec

Exposure time: 1.0 sec

interval : 2.0 sec (0.2 mm / sec, 1.0 mm / sec)
4.0 sec (0.04 mm / sec)

変形過程の観察例

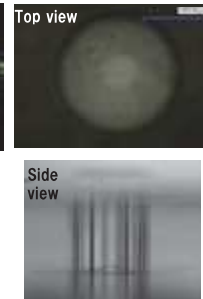
一軸変形



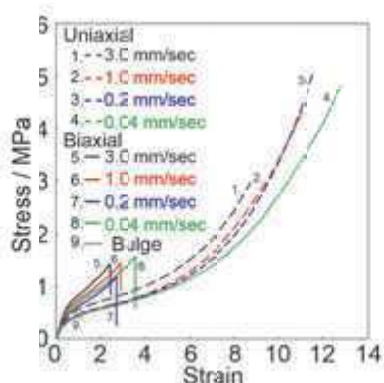
二軸変形



バルジ試験



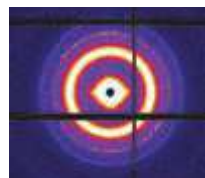
SEBS_応力歪み曲線



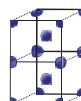
SAXS Pattern

60X

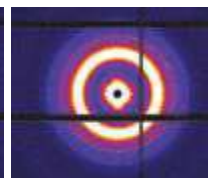
一軸変形



(Stretching rate: 0.2 mm/s)
480 s
Maximum strain 5

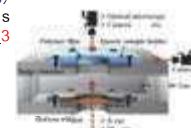
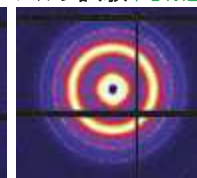


二軸変形 中心付近



(Stretching rate: 0.2 mm/s)
396 s
Maximum strain 3

バルジ試験 中心付近

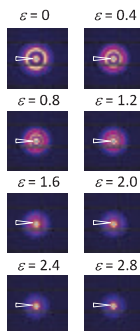
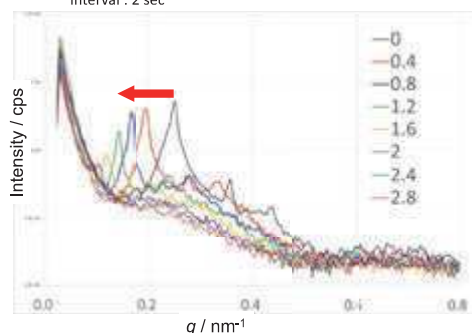
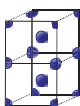


SEBS_SAXS測定

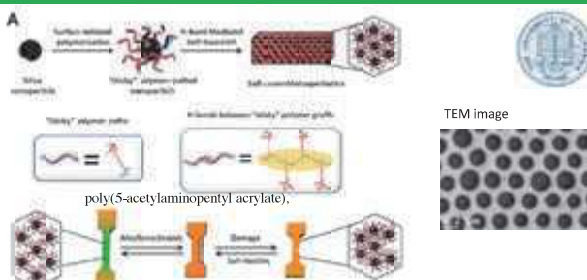
2軸伸長試験:赤道方向

伸長速度: 1.0 mm/sec
露光時間: 1 sec
Interval: 2 sec

- 三つのピーク
- 伸長速度
- 形状因子



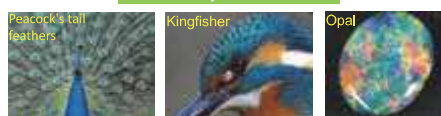
超小角X線散乱によるメカノロミクロイド結晶エラストマーの構造評価 (Collaboration with Prof. Z.-B. Guan, Dr. Ishige)



- G. A. Williams, R. Ishige, J. Chung, O. R. Cromwell, A. Takahara, Z. Guan, *Adv. Mater.*, 27, 3934–3941 (2015).
- R. Ishige, G. A. Williams, Y. Higaki, N. Ohta, M. Sato, Z.-B. Guan and A. Takahara, *IUCr*, 3, 211–218 (2016)

構造色とメカノロミズム

Photonic Crystal in Nature



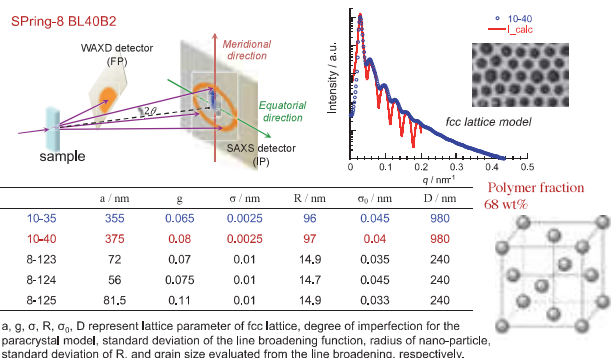
Characteristics

メカノロミクロイド結晶エラストマーは熱成形可能

変形による構造色の変化(メカノロミズム)→破壊の予知



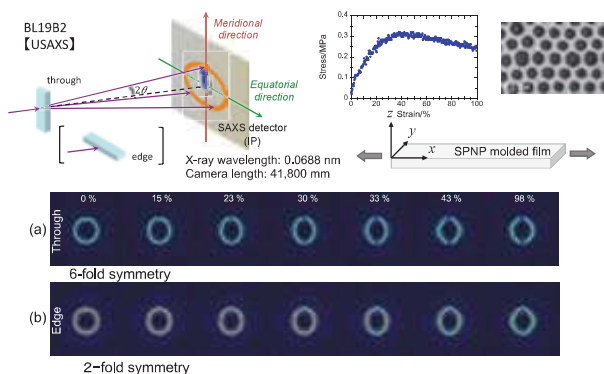
USAXSによるメカノロミクロイド結晶エラストマーの構造評価(fcc 構造)



a, g, σ, R, σ_g, D represent lattice parameter of fcc lattice, degree of imperfection for the paracrystal model, standard deviation of the line broadening function, radius of nano-particle, standard deviation of R, and grain size evaluated from the line broadening, respectively.

G. A. Williams, R. Ishige, J. Chung, O. R. Cromwell, A. Takahara, Z. Guan, *Adv. Mater.*, 27, 3934–3941 (2015).

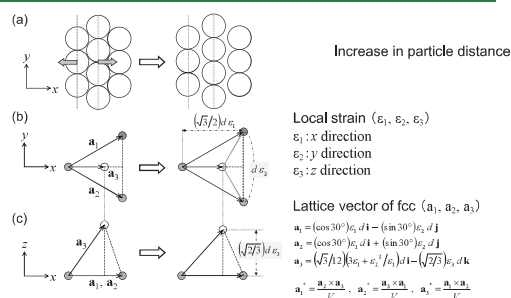
伸長に伴うマクロ格子の変形



Orientation of macro-lattice is investigated by the anisotropic scattering peaks

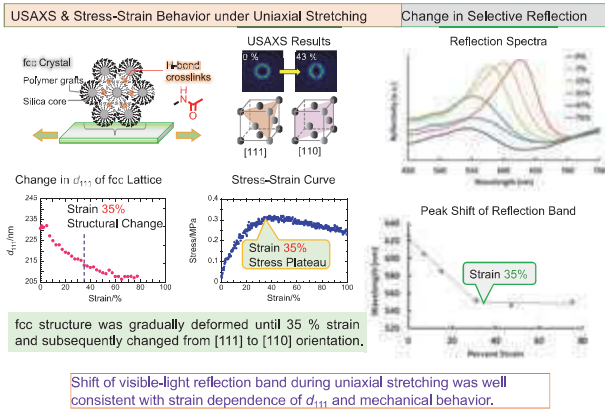
変形モデル

Upon elongation: Decreases in symmetry of USAXS Symmetry
Deformation of fcc lattice



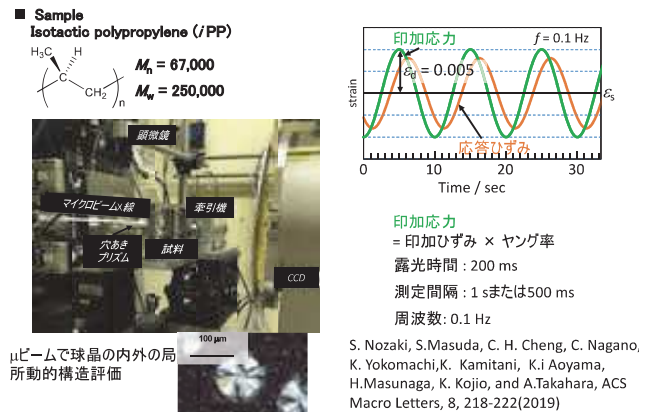
R. Ishige, G. A. Williams, Y. Higaki, N. Ohta, M. Sato, Z.-B. Guan and A. Takahara, *IUCr*, 3, 211–218 (2016)

メカノクロミコロイド結晶エラストマーの変形過程における構造変化と構造色の関係

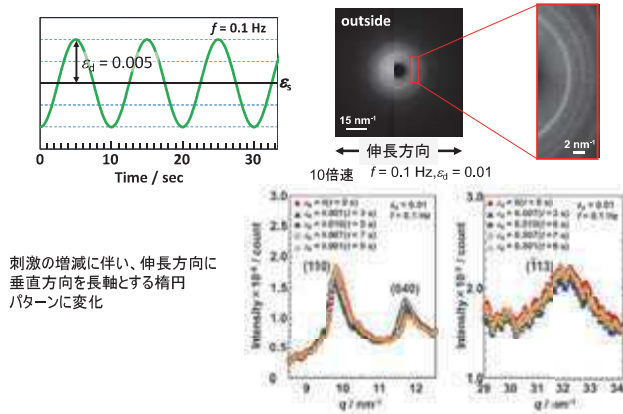


3. 放射光X線・散乱分光による高分子物性の評価

マイクロビームX線を利用した結晶性高分子膜の局所領域の粘弾性関数評価(小権尾准教授)



動的X線回折測定



動的X線回折測定

Sample	Local E' [GPa]			bulk E' [GPa]
	(110)	(040)	(113)	
100 μm	1.3	1.3	6.6	0.8
100 μm	1.0	1.1	5.7	1.0
100 μm	2.0	-	6.2	-
100 μm	1.8	2.0	6.2	-
100 μm	3.0	-	-	2.6
配向結晶化したiPP膜 ^a	2.9 ~ 3.1	2.8 ~ 3.2	33.3 ~ 34.4	-

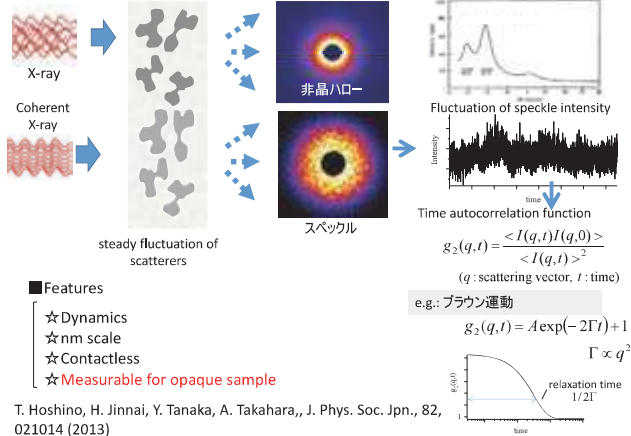
✓ バルク E' は、結晶成分と非晶成分の弾性率

✓ 分子軸にほぼ垂直⇒主鎖の結合角が変化
✓ 分子軸に平行⇒分子間距離が変化

局所領域でかつ種々の結晶面の動的粘弾性関数の評価が非接触で可能となった。
次世代光源に期待すること: 回折強度のSN比の向上、より局所領域の評価、大量のデータの解析

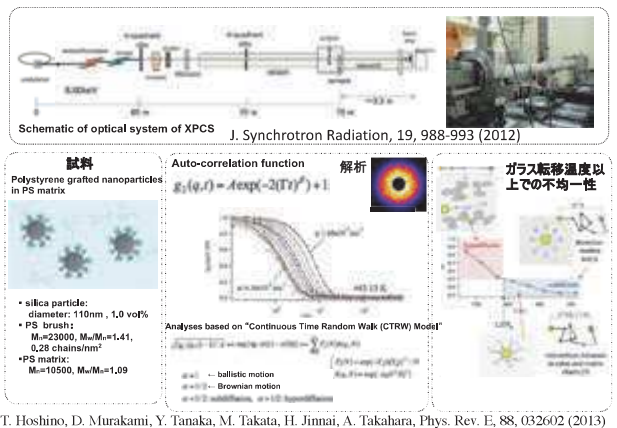
^a L. Sakurada et al., J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp., 31, 57 (1975).
^b I. Sakurada et al., J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp., 18, 75 (1967).
^c K. Nakamae et al., Kogyo Kagaku Zasshi, 42, 241 (1955).

分子運動特性: X線光子相関分光法によるダイナミクス測定(星野大樹博士)

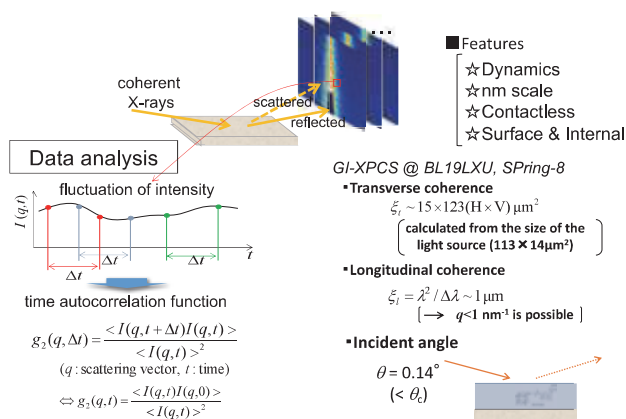


Toward Dynamics

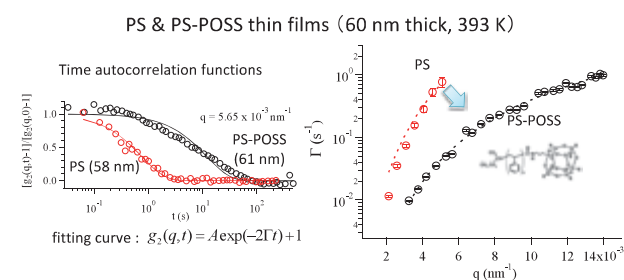
X-ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS (BL19LXU@SPRING-8)



GI-XPCS (微小角入射X-ray Photon Correlation Spectroscopy)



GI-XPCS (homo-PS & PS-POSS 薄膜) (低分子量 $M_n=2.5k$)



The relaxations for PS-POSS were much slower than those for PS.

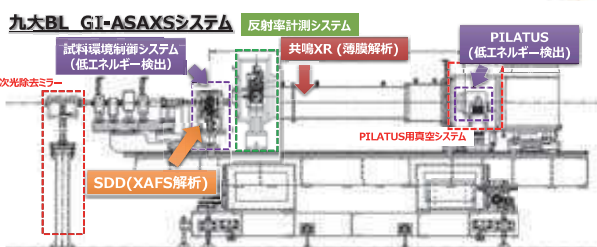
T. Hoshino, S. Nojima, M. Sato, T. Hirai, Y. Higaki, S. Fujinami, D. Murakami, S. Ogawa, H. Jinnai, A. Takahara, M. Takata, Polymer, 105 (2016) 487-499 (2016).

次世代光源に期待すること: コヒーレントテンダー-X線を用いた元素敏感(例えばS, P, Si)なXPGSの実現、テンダー領域での深さ方向のダイナミクス分析、ダイナミックレンジの広い高速検出器の導入、大量のデータ処理

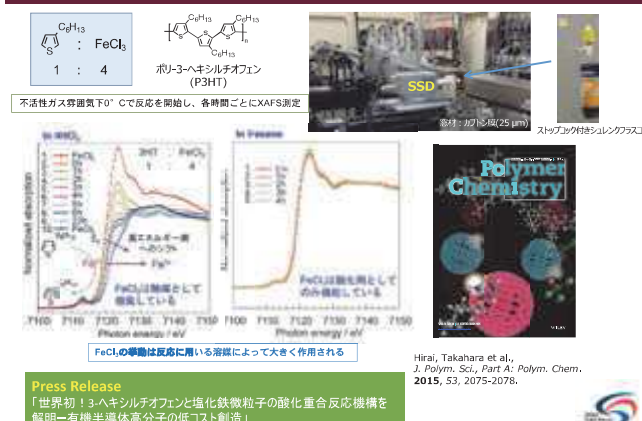
4. 柔X線を用いた機能性高分子の生成反応解析と薄膜の構造評価 テンダー領域での測定システムの構築(九大BL 光量子プロジェクト)

低エネルギーX線 (2-4 keV領域) を利用したXAFS/SAXS測定を実現

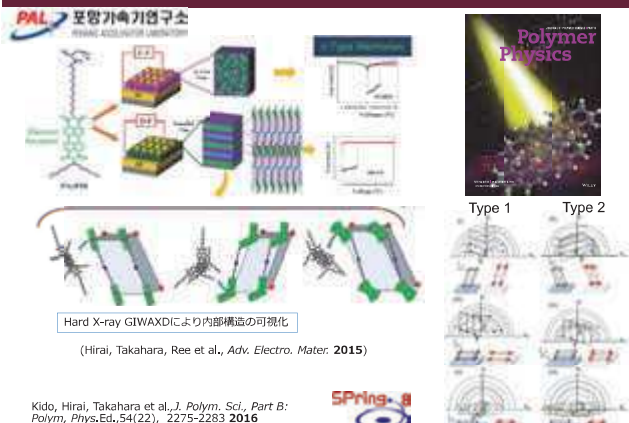
- ソフトマテリアルにおける階層構造・結晶性・配向性・架橋構造のワンストップ解析
- 九大BLの特徴である2-4 keVのX線を利用したリン・硫黄のASAXS (異常小角X線散乱) による架橋構造解析
- GI (Grazing-Incidence) ジオメトリによる薄膜構造解析



共役系高分子の重合反応機構解明(平井、西堀、高原)



共役系高分子薄膜の構造とメモリー機能との相関関係の解明(平井、高原)



PAC12PDI薄膜のGIWAXDを用いた構造解析

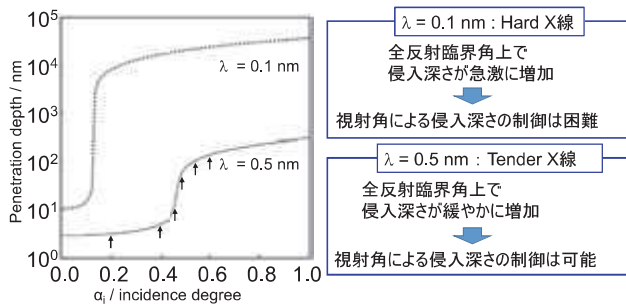
SPring-8 BL40B2
Wavelength : 0.1 nm
Sample : $M_n = 8,000$
Detector : IP (821 mm)
Exposure time : 60 sec
Incidence angle : 0.12°

薄膜内部に結晶格子の傾きの異なる
様々な微結晶が存在
→ 界面構造の精密な設計・制御には各
微結晶の深さ依存性の解明が必要

Type 1
 $a = 2.41 \text{ nm}$, $b = 0.74 \text{ nm}$,
 $c = 5.98 \text{ nm}$, $\beta = 108^\circ$

Type 2
 $a = 2.38 \text{ nm}$, $b = 0.74 \text{ nm}$,
 $c = 6.00 \text{ nm}$, $\beta = 71^\circ$

共役系高分子薄膜の深さ方向の構造解析(平井、神谷)



薄膜に含まれる微結晶の構造解析および深さ方向の構造依存性の解明には、**Tender X線**が有用

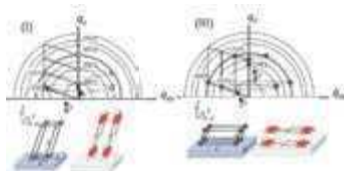
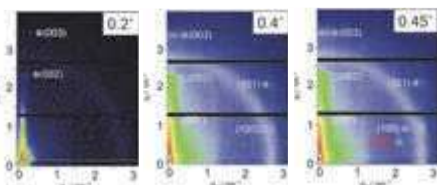
Tender X線を用いたGIWAXD測定法

深さ方向の分子鎖凝集構造の解析



PAC12PDI薄膜 ($M_n = 8,000$) の深さ方向の構造解析

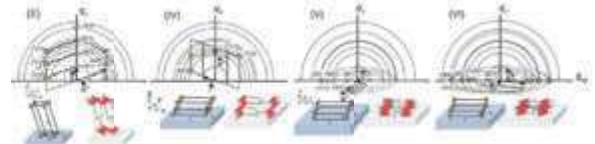
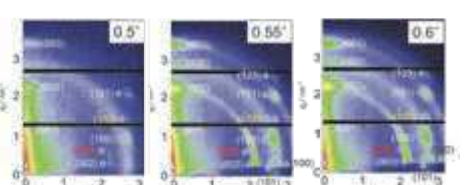
九大ビームライン
Wavelength : 0.5 nm
Sample : $M_n = 8,000$
Detector : Pilatus 300K
Camera length : 314 mm
Exposure time : 300 sec
Thickness : 126 nm



芳香環の末端基が濃縮した構造(微結晶 (I)) がエントロピー的に安定

PAC12PDI薄膜 ($M_n = 8,000$) の深さ方向の構造解析

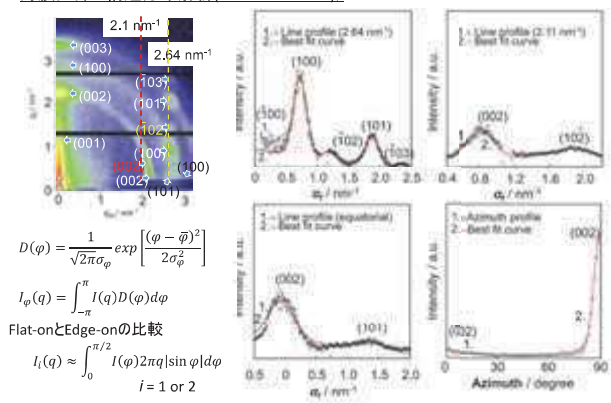
九大ビームライン
Wavelength : 0.5 nm
Sample : $M_n = 8,000$
Detector : Pilatus 300K
Camera length : 314 mm
Exposure time : 300 sec
Thickness : 126 nm



- 基板界面ではFlat-on構造が増加
- 薄膜内部には、Type1, Type2の微結晶が混在
- 表面近傍では芳香環が基板に垂直なEdge-on構造が安定

PAC12PDI薄膜の分子鎖凝集構造解析

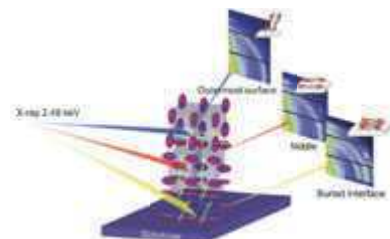
薄膜内部の構造分布解析(0.6° $\Lambda=120\text{nm}$)



PAC12PDI薄膜の分子鎖凝集構造解析

薄膜内部の構造分布

Incidence angle / °	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
0.2 (4 nm)	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.4 (8 nm)	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.45 (11 nm)	93.6	0.0	6.4	0.0	0.0	0.0
0.5 (25 nm)	84.3	1.9	13.8	0.0	0.0	0.0
0.55 (50 nm)	56.1	2.9	3.5	0.7	26.4	10.5
0.6 (120 nm)	17.8	1.0	2.4	0.8	49.6	28.4



5. 長鎖フッ化フルオロアルキル基を側鎖に有する高分子薄膜の表面構造と性(ダイキン工業との共同研究)

フッ素系高分子の重要性

• Fluorine

Small Atom: van der Waals Radius
Most Electronegative Element

• C-F Bond

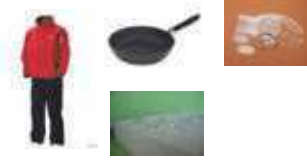
Short and Very Stable

Low segmental polarizability $3.66 \times 10^{24} (\text{cm}^3)$

Small intermolecular interaction
Low surface tension
Low index of refraction

Surface characteristics: friction control,
wettability control, lubricant,
solvent resistant coating

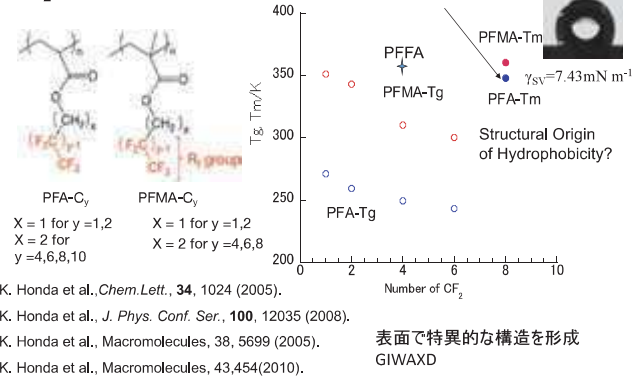
	Length (Å)	BDE (KJ/mol)
C-H	1.09	416
C-C	1.54	348
C-F	1.32	485
C-Cl	1.77	326



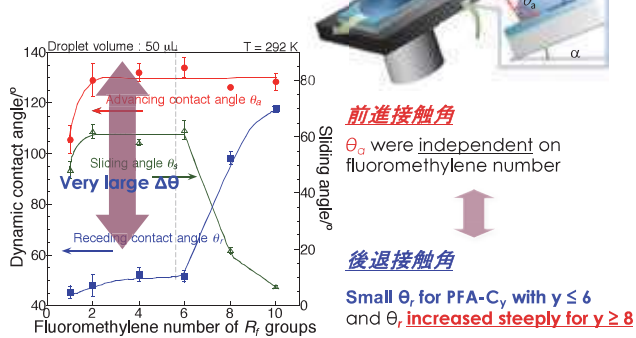
撥水性の機構を明らかにする

フッ化アルキルアクリレート系ポリマーの熱的性質(ガラス転移温度と融点)

CF₂が8以上で良好な撥水性

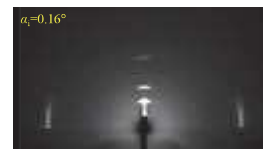
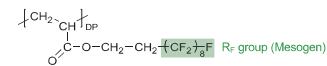


動的接触角測定



The surface reorganization occurred by contacting of water for PFA-C_y with $y \leq 6$.
 Origin of hydrophobicity?

GIWAXD PFA-C8 2D Detector



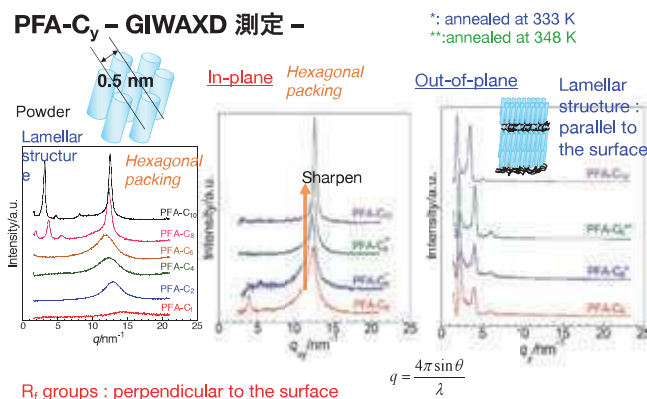
Scheme 1 Chemical structure of poly(2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate), poly(FA-C₈).

Fig. Grazing incidence wide-angle x-ray diffraction pattern (GI-WAXD) of the poly(FA-C₈) and corresponding structure model of the smectic B phase. The x-ray incident angle α was 0.16 degree.

V. Volkov et al., *Polymer* **1996**, 33, 1316, Honda, K. et al. *Macromolecules* **2005**, 38, 5699

- R_f groups : perpendicular to the surface and form bilayer lamella Structure (Smectic B)
- Surface is covered by CF₃ due to thermimization of surface free energy

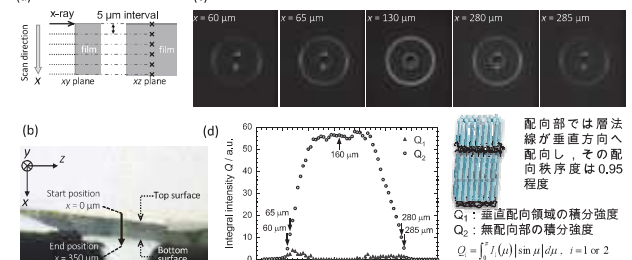
PFA-C_y - GIWAXD 測定 -



R_f groups : perpendicular to the surface
 > Both of the orientation and order of R_f groups and lamellar structure were increased by annealing

PFA-C₈の表面配向領域の厚みの評価(μビームWAXD)(石毛)

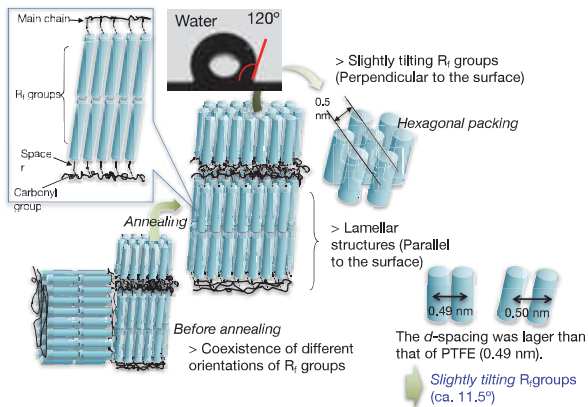
最表面で誘起される配向がどの程度の深さまで達するかを評価するため、PFA-C₈厚膜(約190 nm)について表面から基板界面側までの各深さ位置でのμビームWAXD測定を実施した。



Q₁とQ₂の比から評価した配向部の厚みは1.4 μmであった。

R. Ishige, T. Shinohara, K. White, A. Meskini, M. Raihane, A. Takahara, B. Ameduri, *Macromolecules*, **47**, 3860–3870 (2014)

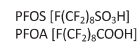
PFA-C_yの表面分子鎖凝集構造



環境調和型のフッ素系高分子へ



Fluoroalkylsurfactants: Various applications



Perfluorooctane sulfonate (PFOS) is a persistent organic pollutant, with poorly understood but significant health risks to wildlife and people.

<http://www.ourstolenfuture.org/NewScience/oncompounds/PFOS/2001-04pfosproblems.htm>
The half life for PFOA and PFOS in our bodies are estimated to be more than four

years,49 and over eight years, respectively
<http://www.oeonline.org/our-work/kidshealth/pollutioninpeople/report/chapter3>

Study on bioaccumulation factor vs perfluoroalkyl chain length revealed the low bioaccumulation at $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-$

Purpose: Design of hydrophobic polymer with short FA chains.

フッ素化合物を追跡する

资料来源:根据《中国统计年鉴》和《中国农村统计年鉴》有关数据整理。

[illegible]

「日本の政治体制は、選挙で選ばれる議員、首相、内閣、国会、裁判所、地方自治体など、それぞれが権限を分担し合っている。これは、三権分立の原則に基づいている。三権分立の原則は、1789年のフランス革命で初めて提唱された。これは、王政の専制を打破し、国民の権利を守るための制度である。日本は、1889年の大日本帝国憲法で初めて三権分立の原則を採用した。これは、明治維新の成果の一つである。戦後、1946年の日本国憲法で、三権分立の原則がさらに明確化された。これは、戦後の民主化の成果の一つである。現在、日本は、三権分立の原則に基づいて運営されている。これは、日本の民主政治の基盤となっている。」

いろいろな
フッ素化合物

1942 年國際經濟合作會議中，美國政府提出，美國政府一向，致力於經濟合作，希望透過國際經濟合作，以促進世界各國之經濟發展，並以此為宗旨，而國際經濟合作會議之成立，即為美國政府此一政策之具體表現。

● 國際 ○ 經濟 ○ 合作 ○ 會議

○ 國際 ○ 經濟 ○ 合作 ○ 會議

— 濡れ性 —



Dynamic Contact Angle

Probe	Sample	Dynamic contact angle ^o			
		θ_{12}^o	θ_{13}^o	$\Delta\theta^o$	α^o
Water (50 μ L) $\gamma = 72 \text{ mNm}^{-1}$	PFA-C ₄	132	52	80	58
	PFMA-C ₄	120	80	40	28
	α -F	120	79	41	30
	α -Cl	119	84	35	26
<i>n</i> -Hexadecane (5 μ L) $\gamma = 27 \text{ mNm}^{-1}$	PFA-C ₄	93	61	32	> 80
	PFMA-C ₄	78	57	21	40
	α -F	76	68	8	14
	α -Cl	75	69	6	12

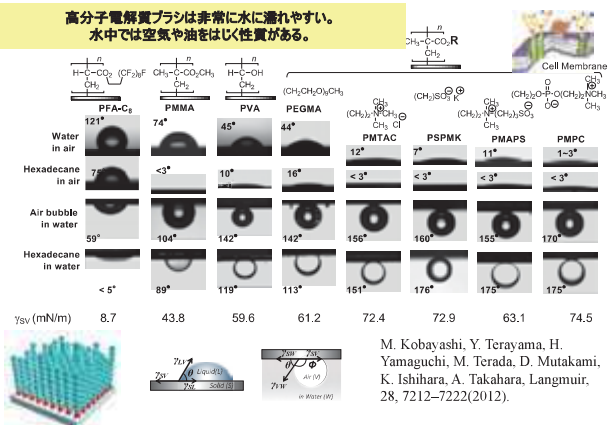
θ_a : Advancing contact angle, θ_r : Receding contact angle, $\Delta\theta$: $\theta_a - \theta_r$, α : sliding angle

PFBA PFBClA
Bulky α -substituent
gives low contact
angle hysteresis

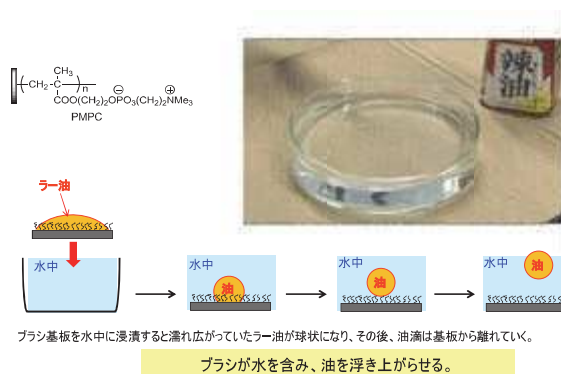
Presence of C-F group in α -position.

6. 軟X線分光によるポリマーブラシ／水界面の構造評価

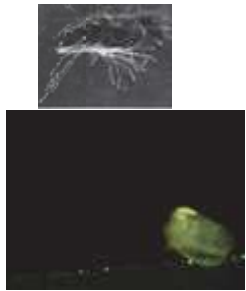
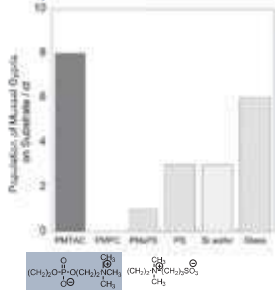
高分子電解質ブラシは非常に水に濡れやすい。
水中では空気や油をはじく性質がある。



超親水性ブラシ表面は優れた防汚性を示す



イガイの接着 (両性イオン型のポリマーブラシには接着しにくい)

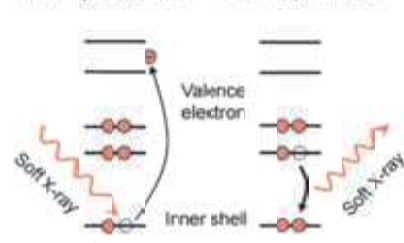


1. Settlement inhibition order: **PMPC > PMAPS >> PMTAC > PS, Si wafer, Glass**
2. Searching action inhibition effect were hardly observed in all substrate.
3. The low adhesive force between adhesive part of mussel and polyelectrolyte polymer brushes leads to the effective anti-settlement effect.
4. Polyammoniumcation (PMTAC)

ポリマーブラシ中の水の構造

: X-ray Emission Spectroscopy(XES)

Soft X-ray absorption Soft X-ray emission



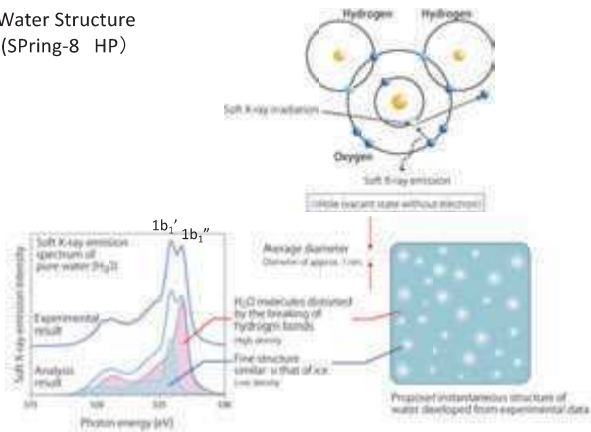
- core excitation ⇒ element-specific
- dipole selection ⇒ orbital-specific
- photon-in/out ⇒ long probing depth (~1μm)
- polarization ⇒ orientation, angular momentum selection



Prof. Harada & Mr. Yamazoe
東京大学 物性研究所

56

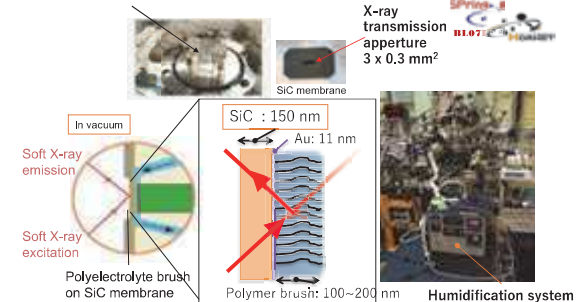
Water Structure (SPring-8 HP)



T. Tokushima *et al.*, Chem. Phys. Lett. 460, 387 (2008).
C. Huang *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. 106, 15214 (2009).

湿潤環境下でのポリマーブラシ中の水の構造評価

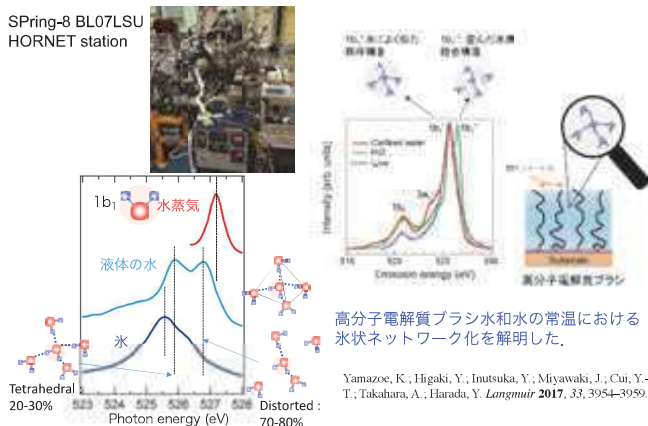
Liquid flow through cell



K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y.T. Cui, A. Takahara, Y. Harada, Enhancement of the hydrogen-bonding network of water confined in a polyelectrolyte brush, *Langmuir*, 33, 3954-3959 (2017).

軟X線発光分光測定 (SPring-8BL07LSU)

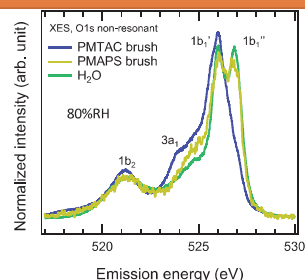
SPring-8 BL07LSU
HORNET station



高分子電解質ブラシ水和水の常温における水状ネットワーク化を解明した。
Yamazoe, K., Higaki, Y., Inutsuka, Y., Miyawaki, J., Cui, Y.-T., Takahara, A., Harada, Y. *Langmuir* 2017, 33, 3954-3959.

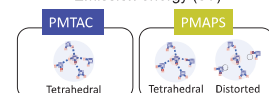
両性イオンポリマーブラシ中での水の構造

Water in PMAPS brush is similar to bulk water



PMTAC brush	PMAPS brush
Moderate Antifouling	Excellent Antifouling
Ice like	Bulk water

Effective charge in sulfobetaine is neutral



水の構造は生体適合性、防汚性と密接に関連している

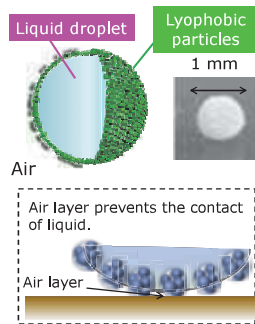
PMAPS
M. Kobayashi *et al.*, Soft Matter 9, 5138 (2013).

7. X線CTによる液体ビー玉の埋もれた界面構造評価

液体ビー玉: 1~10 mm³の体積の液体が撥水性の粉体で被覆されたもの



球状の形を保ち、濡れない液体、低摩擦



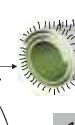
液体ビー玉 (liquid marble): 非付着性の液体のカプセル、界面活性剤では実現できない

微粒子で安定化された分散系の例化粧品、チョコレート、アイスクリーム

ハロサイト（無機ナノチューブ）の表面疎水化

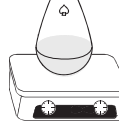
Modification: Hydrophilic Hydrophobic

- PFOTES: 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane
- ODTMS: n-octyldecyltrimethoxysilane



Materials:

- 1g of halloysite;
- 50 mL of toluene;
- PFOTES (or ODTMS)



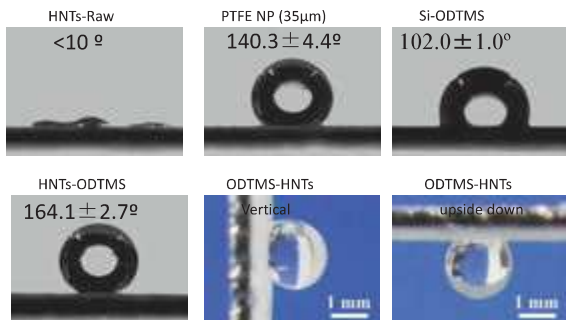
HNTs-ODTMS

164.1 ± 2.7°

H. Wu, H. Watanabe, W. Ma, A. Fujimoto, T. Higuchi, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, H. Jinnai, A. Takahara, Langmuir, 29, 14971-14975 (2013)

62

Contact Angles

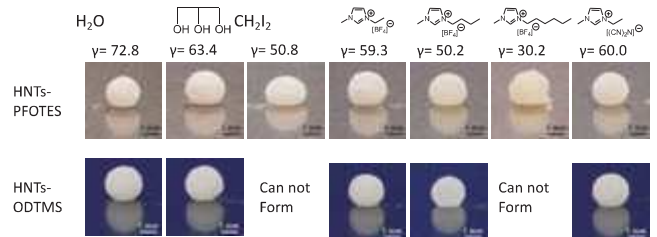


High Adhesion and High Hysteresis of Apparent Contact Angle
Cassie Impregnating Wetting Regime
Rose Petal Effect

63

Liquid Marbles

Marble Prepared with Different Liquids



HNTs-PFOTES is more hydrophobic than HNTs-ODTMS.

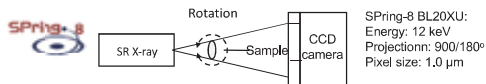
$$S_{SL} = -2\gamma_s + 2(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{0.5} + 2(\gamma_L^p \gamma_s^p)^{0.5}$$

S_{SL} is large enough (>9.8 mN/m), liquid marble can be formed

液体と撥水性粉末の界面の構造と液体ビー玉の安定性が密接に関連

64

Direct imaging of liquid/particle interface by X-ray CT



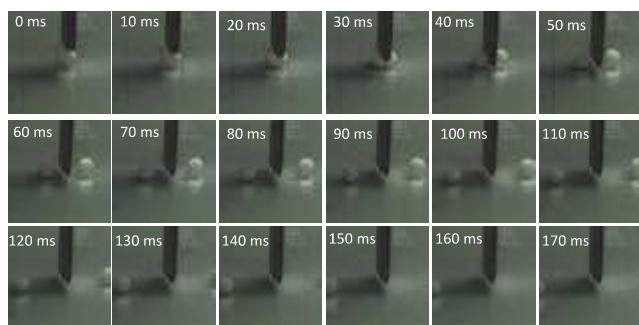
X線CTは水と撥水性粉末の埋もれた界面の構造を可視化

3D Structure of Water Marble

Self-repairing after cutting



Self-repairing of a HNTs-PFOTES/Water Marble

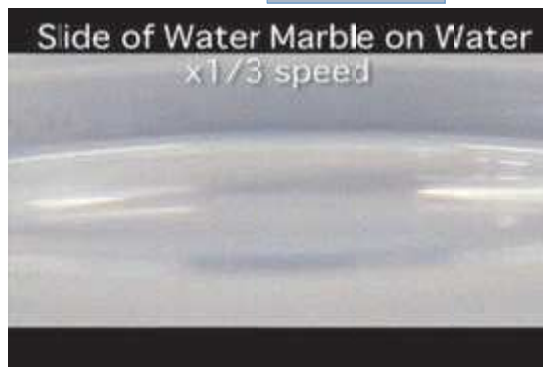


HNTs-PFOTES water marble can be self-repaired due to the larger spreading coefficient.

67



Side of Water Marble on Water
x1/3 speed

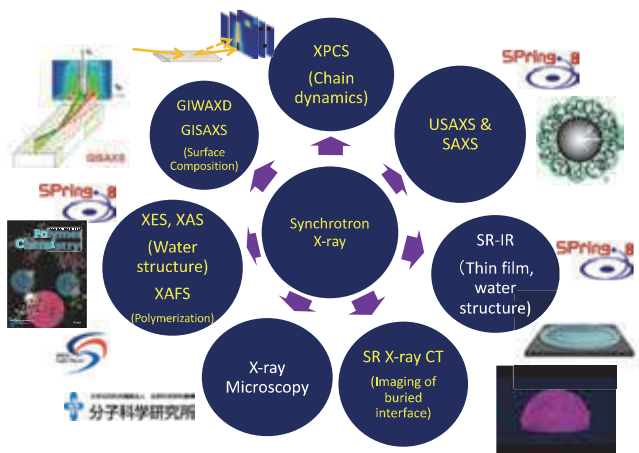


産・学・官連携による施設運用

企業・学・JASRI(理研/SPring-8)の連携により材料の革新的な高性能化を目指した研究が展開されている。



70



Brilliant Source, Various time and length scale, Element sensitive



Acknowledgements:
MEXT, WPI ICNER, JST ERATO, ImPACT, CREST
Many graduate students and ERATO & ImPACT members, especially
Prof. Ken Kojio
Prof. Yuji Higaki
Prof. Tomoyasu Hirai
Prof. Maiko Nishibori
Dr. Kazutaka Kamitani
Dr. Ryohei Ishige
Dr. Taiki Hoshino (Riken)
Prof. Yoshihisa Harada (Tokyo)
Dr. Kousuke Yamazoe (Tokyo)



MEXT
「光・量子融合連携研究開発プログラム」

