

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
イオン液体を用いた
ダイラタンシー現象の衝撃緩和機構解明

令和 4 年 5 月

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和3年度「イオン液体を用いたダイラタンシー現象の衝撃緩和機構解明」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

人員や機材を保護する高性能な衝撃緩和材料を実現するため、ダイラタンシー材料に関する基礎研究を実施する。ダイラタンシー材料は、固体微粒子と液体を組み合わせた複合材料で、耐衝撃性・可撓性・衝撃緩和特性といった優れた力学特性を有する。一方、従来のダイラタンシー材料では、液体成分として水や有機溶剤を使用するため、安定性や安全性に課題があった。さらに、ダイラタンシー特性の発現機構は未だ解明されておらず、素材を選んでダイラタンシー材料を自由に設計することができない。これらの課題を解決するため、本研究ではダイラタンシー現象の機構解明を目指す。不燃性・環境安定性に優れたイオン液体を液体成分に適用し、実環境下で安全に利用できる高性能なダイラタンシー材料の開発を目指す。イオン液体の分子構造をモデル化することで統計力学的な考察を行い、ダイラタンシー材料の設計指針を確立することで、下記の性能を満たすダイラタンシー材料を実現する。

本研究において目標とするダイラタンシー材料の性能は、以下のとおりである。

- ▶ 開放安定性：大気下で長期間保持しても重量変化しない。以下の加速試験で評価（圧力 30 hPa 以下、試料温度 100℃、24 時間で重量変化が 5%以下）
- ▶ 耐光性：太陽光を 1 年間照射しても性能低減が 5%以下（促進対光加速試験機で評価）
- ▶ 不燃性：燃焼試験での試料の引火の有無を目視で評価（ダイラタンシー材料を含浸したガラスフィルターを 10 秒間試験炎にさらす）
- ▶ ダイラタンシー特性：せん断速度が 10^{-3} ~ 10^3 (1/s) の範囲で 100 倍以上のせん断応力変化を示す
- ▶ 衝撃緩和特性：鉄球落下試験特性がエラストマー系モデル材料に匹敵

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1) ダイラタンシー現象における材料因子の解明

実環境下で安全に利用できるダイラタンシー材料を実現するためには、環境安定性・安全性に優れた液体成分と固体微粒子を組み合わせてダイラタンシー材料を設計することが望ましい。これまで、様々な材質・粒径・液体成分の組合せでダイラタンシー特性が発見されてきた。一方で、ダイラタンシー特性を発現するために必要不可欠な材料因子は未だ解明されていない。そこで、既報のダイラタンシー材料因子を整理し、その特性を系統的に検証することで、ダイラタンシー特性を発現するために必要不可欠な材料因子を解明する。この知見により、素材を選んで合理的にダイラタンシー材料を設計することが可能になる。

(2) 安定で安全なダイラタンシー材料の創製

今まで報告されてきたダイラタンシー材料は、水や有機溶剤といった揮発性や可燃性の液体を用いている。これらの材料は、大気下で放置すると液体が乾燥して衝撃緩和能を失い、可燃性があるために安全に使用できない。不揮発性かつ不燃性で安定なイオン液体を液体成分に使うことで従来課題を克服できる。イオン液体を使ったダイラタンシー材料は未だ報告されておらず、イオン液体の分子構造と固体微粒子の組合せを最適化し、ダイラタンシー特性を発現させる。

(3) ダイラタンシー現象の分子機構解明

最終目標で示した、100 倍以上の変化を示すダイラタンシー特性と衝撃緩和特性を実現する

ためには、イオン液体の分子構造と固体微粒子の組合せを合理的に設計することが重要である。しかしながら、ダイラタンシー現象の発現機構は十分に理解されておらず、現状の知見では系統的に特性を最適化することが難しい。従来のダイラタンシー材料が白濁して不透明であるため、内部の粒子配置を光学的に観察できないことが機構解明を阻む課題であった。そこで、新たに透明なダイラタンシー材料を創製し、粒子配置の可視化技術を用いてダイラタンシー現象の機構解明に取り組む。

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

(1) 情報科学手法を用いたダイラタンシー現象における材料因子の解明

要素課題(1)に記載したように、ダイラタンシー現象に関連する材料因子には、固体微粒子の材質・粒径・表面化学特性、液体成分の分子構造・物理化学特性といった数多くのパラメータ候補が想定される。

このような多数の材料因子からなる膨大なパラメータ空間を効率よく評価・探索するために、我々は他の材料系で実施してきたマテリアルズ・インフォマティクス(以下、MI)のアプローチを、ダイラタンシー材料に展開する。

具体的な作業工程は次の(A)~(H)である。

- A) 既報論文のデータ整理
- B) 既報材料のリスト作成
- C) サンプル素材の調達
- D) ダイラタンシー特性評価
- E) 素材の材料特性の評価
- F) ダイラタンシー材料データベースの構築
- G) 機械学習モデルの構築
- H) 予測結果の物理的解釈

まず、(A)ダイラタンシー材料に関する既報の文献を調査・収集する。(B)文献に報告されている材料因子(固体微粒子の材質・粒径・表面化学特性、液体成分の分子構造・物理化学特性)とダイラタンシー特性の評価法・特性値についてデータベースとしてリスト化する。10報以上の論文を対象とする。(C)作成した材料リストの中で、市販されている固体微粒子と液体のサンプルを調査・購入する。(D)購入した固体微粒子と液体のサンプルを使ってダイラタンシー材料を試作する。微粒子含有比率が大きくなると一般的な攪拌方法では混合が困難になるため、高粘度サンプルの混合に適した攪拌装置を利用する。作製した材料をダイラタンシー測定装置で評価する。(E)材料データベースを構築するため、ダイラタンシー特性の評価と並行して、素材の材料因子のデータ化を進める。計画書策定に関する「材料因子の解明において、分子構造のモデルなどに対する統計力学的な解析を含めた研究計画とする」というコメントを踏まえ、液体成分に対して屈折率・粘度・密度を含む分子構造に関連した物理化学特性をデータベースに加える。固体微粒子に対してはかさ密度・粒子サイズ・粒子形状をデータベースに加える。液体成分の粘度はレオメーターで測定もしくは文献値を収集する。液体成分の屈折率は屈折率計で測定もしくは文献値を収集する。液体の密度は文献値を収集する。固体微粒子のかさ密度は重量法で、粒子サイズ・形状は走査型電子顕微鏡で評価する。(F)リスト化した固体微粒子・液体成分の材料因子を記述子として、実測したダイラタンシー特性を目的変数としたダイラタンシー材料データベースを構築する。データベースには100点以上のデータを収録する。(G)このデータベースに対して機械学習を行ない、ダイラタンシー性能予測モデルを構築する。この

予測モデルを用いて材料因子とダイラタンシー特性を関連付け、主要な材料因子を抽出する。(H)機械学習で導かれた予測結果を物理的モデルと対応付けることで、結果の物理的解釈を行なう。

(2) イオン液体を用いた安定で安全なダイラタンシー材料の創製

要素課題(2)に示すイオン液体を使ったダイラタンシー材料を実現するために、実施項目(1)の評価で得られた材料因子に基づいて、固体微粒子とイオン液体の組合せを探索する。具体的な作業工程は次の(A)~(K)である。

- A) 市販イオン液体のリスト化
- B) 関連文献の収集
- C) イオン液体の購入
- D) イオン液体の物理化学特性評価
- E) 固体微粒子の選定
- F) イオン液体ダイラタンシー材料の試作
- G) ダイラタンシー特性評価
- H) 安定性・安全性評価
- I) イオン液体の合成(場合によって)
- J) 合成したイオン液体の同定
- K) 工程(F)~(H)を行なう

(A)まずは、市販で入手可能なイオン液体の候補をリスト化する。(B)リスト化したイオン液体に関連した文献を収集し、イオン液体の基本特性をデータ化する。(C)まとめた基本特性を踏まえ、購入するイオン液体を選定する(D)購入したイオン液体の物理化学特性を評価する。粘度はレオメーターで測定し、屈折率は屈折率計で測定する。文献データがすでに報告されている場合は、文献値を適宜活用する。イオン液体の分子構造に関連した材料因子を重点的に評価する。(E)実施項目(1)で構築した予測モデルを利用して、各イオン液体に適した固体微粒子の候補を選定する。(F)固体微粒子とイオン液体を攪拌・混合し、ダイラタンシー材料を試作する。(G)作製した材料をダイラタンシー測定装置で評価する。(H)優れたダイラタンシー特性を発現した材料系について、開放安定性・耐光性・不燃性を評価する。開放安定性は3.1で示す加速試験で評価し、耐光性は促進対光加速試験機で評価する。不燃性は、燃焼試験での引火の有無を目視で評価する。(I)市販のイオン液体でダイラタンシー特性が発現しなかった場合には、機械学習モデルを活用して、イオン液体の分子構造を設計する。候補物質となるイオン液体の化学合成を行なう。(J)目的とするイオン液体が実際に合成できたかどうかを、NMRや元素分析、IRといった分子構造解析法で同定する。以下、合成したイオン液体を用いて、再度工程(F)~(H)を行ない、イオン液体ダイラタンシー材料を実現する。

(3) 粒子可視化技術を用いたダイラタンシー現象の分子機構解明

要素技術(3)に示すダイラタンシー現象の分子機構を解明するため、ダイラタンシー材料が変形した時に内部に生じる粒子配置構造の可視化に取り組む。そのために、材料内部が可視化できる透明ダイラタンシー材料を作製するとともに、変形下で粒子配置変化を可視化する光学測定系を構築する。これらの実験系を駆使し、ダイラタンシー現象が発現する分子機構を解明する。具体的な作業工程は次の(A)~(E)である。

- A) 透明ダイラタンシー材料の創製

- B) 変形下で粒子配置を可視化する光学測定系の構築
- C) トレーサー微粒子を用いた可視化検討
- D) 粒子配置変化のデータ解析
- E) 物理モデルによる結果解釈

(A) 要素技術(1)と(2)で培ったダイラタンシー材料設計技術と屈折率マッチング技術を融合し、透明なダイラタンシー材料を創製する。屈折率が均一な固体微粒子を用いること、固体微粒子と液体成分の屈折率を一致させることの2点が検討のポイントとなる。(B)変形下で生じる粒子配置の変化を可視化するために、ダイラタンシー測定装置に新しく光学測定系を組み込む。粒子配置観察とダイラタンシー材料への応力印加を両立できるよう、測定系の設計を工夫する。(C)透明ダイラタンシー材料に色素で着色したトレーサー微粒子を少量添加して、トレーサー微粒子を光学測定系で追跡する。トレーサー微粒子の位置と動きから粒子配置の変化を可視化する。(D)ダイラタンシー材料に加える応力の大きさや変形速度を変化させ、ダイラタンシー特性と粒子配置構造の変化の相関関係を明らかにする。(E)得られた測定結果を物理的モデルに基づいて考察することで、ダイラタンシーが発現する分子機構を解明する。

(4) プロジェクトの総合的推進

プロジェクト内の連携を密としつつ円滑に運営していくため、研究進捗報告会を1もしくは2ヶ月に1回の開催し、研究者間の連携・調整にあたる。本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会・論文誌等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

研究開始時に設定した研究目標の達成度を以下にまとめて記載する。研究目標は項目1.3「要素課題に対する実施項目及び体制」に記載の実施項目リストを踏襲した。ここには、各目標の達成度を0~100%としたときの数値のみを表形式で記載した。達成度を表す数値の判断根拠については、詳細を項目3.「委託業務における研究の方法及び成果」に記載した実施項目の章立ての中で、実施項目毎の詳細説明の末尾にそれぞれ記載した。

達成度：(1) 情報科学手法を用いたダイラタンシー現象における材料因子の解明

項目	研究目標	達成度
A	既報論文のデータ整理	100 %
B	既報材料のリスト作成	100 %
C	サンプル素材の調達	100 %
D	ダイラタンシー特性評価	100 %
E	素材の材料特性の評価	100 %
F	ダイラタンシー材料データベースの構築	80 %
G	機械学習モデルの構築	50 %
H	予測結果の物理的解釈	40 %

達成度：(2) イオン液体を用いた安定で安全なダイラタンシー材料の創製

項目	研究目標	達成度
----	------	-----

A	市販イオン液体のリスト化	100 %
B	関連文献の収集	100 %
C	イオン液体の購入	100 %
D	イオン液体の物理化学特性評価	80 %
E	固体微粒子の選定	80 %
F	イオン液体ダイラタンシー材料の試作	100 %
G	ダイラタンシー特性評価	100 %
H	安定性・安全性評価	100 %
I	イオン液体の合成（場合によって）	実施せず （項目 H まで で当初の目標 が達成できた ため、実施不 要と判断）
J	合成したイオン液体の同定	
K	工程(F)～(H)を行なう	

達成度：（3）粒子可視化技術を用いたダイラタンシー現象の分子機構解明

項目	研究目標	達成度
A	透明ダイラタンシー材料の創製	100 %
B	変形下で粒子配置を可視化する光学測定系の構築	100 %
C	トレーサー微粒子を用いた可視化検討	100 %
D	粒子配置変化のデータ解析	100 %
E	物理モデルによる結果解釈	80 %

達成度：（4）プロジェクトの総合的推進

実施項目が多岐に亘り業務量が多くなったが、メンバー全員が同一所属であることの利点を生かし、進捗報告と結果に関する議論を密に行なうことで、研究を円滑に進めることができた。材料科学分野として興味深い結果を数多く得ることができた一方、特許出願の関係で学会発表や論文誌への投稿が成果報告書の提出期限までには間に合わなかった。成果の発表が遅れていることを考慮し、本項目の達成度は50%とする。なお、今回得られた成果は、今後学術論文として発表していく予定である。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3. 1 （1）情報科学手法を用いたダイラタンシー現象における材料因子の解明

3. 1. （1A）既報論文のデータ整理

固体微粒子が高体積分率で液体に分散した微粒子分散液は、ダイラタンシー現象と呼ばれる特異なレオロジー特性を示す。ダイラタンシー現象の研究は、古くは 1885 年にレイノルズが見出した「稠密に充填された粉粒体は変形すると体積が膨張する」という発見に始まる。研究初期は、少量の液体を含んだ粗大な粒子の粉粒体が対象で、急激な歪みを受けると硬化する現象と位置付けられていた。その後 1900 年代前半からは、材料系が懸濁液に拡張され「せん断速度増大によって粘度が上昇する現象」であるシェアシックニング現象の一部としてレオロジー分野で研究されてきた。ダイラタンシー現象は基礎物理現象の 1 つで、その本質は普遍性があることから、現在では物理に限らず、土木・加工プロセス・食品・農業など幅広い分野に研究が広がっている。研究分野が広がる過程で、「ダイラタンシー」という用語が統一されないまま異なるレオロジー特性に対して使われたため、学術分野においてもダイラタンシー材料の定義には不明瞭な部分が

残っている。そこで実験に着手する前段階として、ダイラタンシー材料の先行研究について学術論文に関する文献調査を行ない、用語の定義を確認するとともに、研究の最新動向と掲載データを整理した。文献検索では、ダイラタンシー現象に関連した想定キーワード(dilatancy, dilatant, shear thickening, suspension, rheology など)を検索ワードとして組み合わせ、論文検索システム(Web of Science や Google Scholar)を利用して関連論文をリスト化した。本研究は材料科学の視点からダイラタンシー現象を理解することが主目的であり、文献の検索範囲は材料科学や物理分野を中心とした。リスト化した論文を実際に研究者が読んで内容の重要度の評価を行ない、特に重要な論文 16 報を収集した。収集した論文について、『材料・評価法・可視化・機構』の 4 項目で主題を分類し、論文タイトル、文献番号、論文のポイントを下記に要約した。

◎ダイラタンシー現象に関する主要 16 論文のリストと概要

"Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions" (1990)¹

『材料』粒子分散系レオロジー特性を評価。サンプルは、PVC-DOP, PS-水, PS, SiO₂, ガラス-86%グリセリン水溶液。粒径は 0.6–1.2 μm 。せん断速度制御の共軸円筒セルを使用。せん断流の流体力学的相互作用と粒子間力の競合したモデルを提案。実験によるシェアシックニングのオンセット算出。多分散度はオンセットには影響せず、粘度に大きく影響した。

"Time-dependent behavior and wall slip in concentrated shear thickening dispersions" (1991)²

『評価法』粒子分散系のシェアシックニング挙動で見られる不安定現象を報告。せん断速度、共軸円筒治具サイズ、時間依存性を評価。サンプルは PS-水、PS-86%グリセリン水溶液。粒径は 1.6–2.6 μm 。粒子体積 57%以上の高分率域で粘度の不安定挙動を検出。この不安定性を粒子充填構造の規則—不規則転移で説明。

"Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids)" (1991)³

『評価法』複数のレオメーターと測定治具を使い分け、ダイラタンシー流体のレオロジー特性を比較検討。速度・応力制御の回転型(コーン・コーン治具)・応力制御の回転型(コーンプレート治具)・速度制御の回転型(共軸円筒治具)・キャピラリー型・一軸振動型(パラレルプレート治具)と多種類の装置を使用。せん断速度に応じて複数の装置で測定した粘度特性を重ね合わせ、 10^{-2} – 10^3 のせん断速度範囲に亘る粘度曲線を構築。サンプルは、粒径 0.30–0.40 μm の Latex(スチレン系)をジエチレングリコールやエチレングリコールに分散。粒子分率は 50.4%と 58.8%。速度制御は低せん断速度域での粘度測定に適する。転移点近傍での粘度測定には、粘度に不連続性が現れない応力制御型が適している。転移点以降のレオロジー挙動は、一軸振動型で評価できた。

"Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions" (1996)⁴

『評価法』粒子分散系で起きる可逆なシェアシックニング挙動を報告。サンプルは、メタクリル基で表面修飾した単分散の球状シリカを使用。粒径は 0.16, 0.33, 0.40 μm の 3 種類。応力制御型回転レオメーター(コーンプレート・平行平板)を使用。Rheo-optics, Rheo-SANS 測定といった複合計測を実施。シェアシックニング挙動を流体力学的クラスター形成として説明。シェアシックニングの開始点がせん断速度ではなくてせん断応力に依存することを説明。粒子径と粒子分率に依存した、シェアシックニング開始の臨界応力に関するスケール則を提示。

"The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition" (2005)⁵

『材料・評価法・可視化』異形粒子のシェアシックニング挙動を、応力制御型回転レオメーターの定常せん断測定で評価。サンプルには、沈降法で作製した異方性の炭酸カルシウム粒子を使用。短軸は 0.2–0.3 μm 、異方性比は 1.7–6.7。測定治具には、コーンプレート・平行平板・共軸円筒セルを使用。Rheo-SANS 測定で、せん断下での粒子配向を評価。せん断速度—粘度曲線では不連続シェアシックニング(DST)の転移点近傍で粘度の不連続変化が視認しやすく、応力が徐々に

増加する連続シアシックニング (CST) との区別が容易できる。応力-粘度曲線では、DST でも粘度曲線には不連続性が現れず、曲線の傾きは 1 に漸近する。応力制御の定常せん断測定では転移点近傍でも信頼性の高い測定が可能。

"Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles" (2005)⁶

『材料・可視化』表面凹凸がある濃厚コロイド粒子の流動異方性を評価。サンプルには粒径 $1\mu\text{m}$ のシリカ、粒子分率は 40.5–45.5% を使用。速度制御回転レオメーター (共軸円筒治具) を使用。コーンプレート治具で垂直応力を計測。

表面凹凸がある粒子では、平坦な粒子より 1 桁低い応力でシアシックニングが発現。高粒子比率では垂直応力が発生するダイラタンシー流体となることを示す。共焦点顕微鏡で粒子配置を観察し、ダイラタンシー特性と規則的な粒子配置が同時に発現することを明示。

"Dilatancy in Slow Granular Flows" (2009)⁷

『可視化』ダイラタンシー現象で起きる粒子構造の変化を X 線撮影法で可視化。デジタル画像相関法(デジタルイメージコリレーション: DIC 法)に倣って、局所的な粒子密度とひずみを計算。せん断変形によって、局所的に膨張と収縮が競合して生じていることを示す。サンプルは粒径 1mm の単分散アクリル粒子。

"The role of dilation and confining stresses in shear thickening of dense suspensions" (2012)⁸

『評価法・機構』定常せん断測定でダイラタンシー特性を評価。コーンスターチの水分散液では、低粒子分率で慣性効果による見かけのシアシックニングが生じることを説明。グリセリン水溶液を使うことで、慣性効果を低減して明確な DST 挙動が計測できることを示す。シアシックニング挙動の発生応力と最大応力を決定付ける物理機構を考察。DST ではせん断帯が現れ全体が均一に変形していないため、マクロな応力と局所応力が対応しないことを指摘。

"Discontinuous shear thickening of frictional hard-sphere suspensions" (2013)⁹

"Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions" (2014)¹⁰

『評価法・機構』摩擦のある剛体球モデルを使った数値計算シミュレーションで DST 挙動を再現。摩擦なしモデルでも弱いシックニングは起きるが、等方的ジャミング転移分率に達するまで固体的応答は現れない。摩擦ありモデルでは、ジャミング転移に達する前の分率領域で、せん断応力に依存して、接触摩擦のない低粘度状態と接触摩擦がある高粘度状態が現れた。中間的な粒子分率・せん断速度では接触力は圧縮方向に沿って伸びた孤立鎖の状態であったが、高粒子分率・高せん断速度ではネットワークがすべての方向にパーコレートして DST 挙動が発現。流体力学的相互作用と接触摩擦の両方を考慮・比較し、接触摩擦が DST 挙動を支配することを説明。DST とシアジャミング (SJ) の区別は明確でない部分がある。

"Shear thickening in concentrated suspensions phenomenology, mechanisms and relations to jamming" (2014)¹¹

『材料・評価法・機構』ダイラタンシー特性に関するレビュー論文
シアシックニングの発生応力がブラウン運動する小さい粒子では粒子間相互作用で、ブラウン運動しない大きな粒子では浮力効果で決まることを説明。最大応力は境界の拘束力によって決まっていることを提示。

"Direct observation of dynamic shear jamming in dense suspensions" (2016)¹²

『評価法・機構』高濃度粒子分散液体系でも、圧縮がない純粋せん断だけでジャミング状態が実現できることを説明。SJ の概念を提示、過渡的成長領域の形成によるせん断ジャミングを実験で実証。サンプルは、コーンスターチに密度マッチングをした水/グリセリン/塩化セシウム混合溶液。コーンスターチの空隙を考慮した見かけの粒子分率(粒子分率 $\times 1.3$)で 42–54% (粒子分率 32–41.5% に相当)。装置は共軸円筒の回転レオメーターを使用。トルク一定で回転速度から応力を

計算。落球試験での反発から降伏応力の有無で SJ 領域を判断できることを示す。ニュートン流体・CST・DST・SJ・Jammed 状態を粒子密度と応力の状態図で表現。従来の DST の枠組みとシェアジャミングを融合。Behringer らが粉体系で提唱した SJ の概念¹³を濃厚粒子分散液体系に拡張。

"Dramatic effect of fluid chemistry on cornstarch suspensions: Linking particle interactions to macroscopic rheology" (2017)¹⁴

『材料・評価法』コーンスターチ水溶液をエタノールに置換したときのレオロジー特性を評価。共軸円筒治具の回転型レオメーターと落球試験を使用。エタノール量の増加により落球試験の挙動が減衰振動、過減衰、反発と変化することを示す。定常せん断測定では降伏応力が発生。粒子間相互作用を AFM で測定。

"Dynamic shear jamming in dense granular suspensions under extension" (2017)¹⁵

『評価法・可視化』ダイラタンシー流体のレオロジー特性を引き上げ試験で評価。サンプルは、コーンスターチ-密度マッチング水分散液。高速超音波イメージングで SJ 領域端の伝播を観測。粒子分率と引き上げ速度が増加するほど、垂直抗力が増加。毛管力や流体潤滑力の計算値と比べて非常に大きな垂直抗力で、SJ 効果が支配的であることを提示。

"Interparticle hydrogen bonding can elicit shear jamming in dense suspensions" (2018)¹⁶

『評価法・機構』SJ 挙動の発現に必要な粒子表面の化学的性質を報告。SJ の挙動を引抜試験で評価できることを示した。AFM で粒子間相互作用を評価。サンプルには、球状ガラス粒子（平均粒径 50 μ m）・コーンスターチ（平均粒径 11 μ m）・ITA 修飾した PMMA（平均粒径 0.8 μ m）を使用。分散媒は 50%か 69%グリセリン水溶液・シリコンオイルを使用、尿素や DMF といった水素結合に関係した添加剤が SJ に与える影響を評価。装置は、応力制御型回転レオメーターの定常ずり測定（平行平板治具）と引抜試験を使用。AFM で粒子間相互作用を直接力計測することにも取り組む。粒子間での水素結合形成が SJ 挙動の発現に重要。デンプン粒子はジャミング分率近傍で適度な応力が加わると DST も SJ も現れるが、他の粒子では表面状態を適切に設計しない限り DST しか現れない。形状やサイズといった粒子の構造因子は SJ には必要不可欠な要素ではないことを示唆。

ダイラタンシー現象理解の現状

《層流とレイノルズ数》

純粋液体に小さなせん断を加えると、流体内に均一な局所応力が生じ、規則的な流れである層流が起きる。せん断速度が非常に大きくなると流体の慣性効果が顕著になり、流れが不規則に乱れた乱流になる。層流と乱流を決定する指標は、粘性力(= $\mu v/L$)に対する慣性力(= ρv^2)の影響を表わすレイノルズ数 $Re(= \rho vL/\mu)$ である。ここで、 v は物体の流れに対する相対的な平均速度 (m/s)、 L は特性長さ (m)、 μ は流体の粘性係数 (Pa \cdot s)、 ρ は流体密度 (kg/m³)である。粘性力の効果が大きい低レイノルズ数では層流となり、慣性力の効果が大きい高レイノルズ数では乱流になる。

《ニュートン流体と非ニュートン流体：シェアシッキング》

流れが均一な層流では、マクロなせん断速度とせん断応力の関係から液体の流動特性を評価できる。せん断速度 $\dot{\gamma}$ に対するせん断応力 τ の比は粘度 $\eta(= \tau/\dot{\gamma})$ と定義され、流動のエネルギー減衰に影響する材料パラメータである。純粋液体では η は $\dot{\gamma}$ に依存せず一定となり、その挙動はニュートン流体と呼ばれる。液体に微粒子が加わった粒子分散系では、せん断による粒子の構造形成・破壊や粒子間相互作用が局所応力を発生させ、 η に影響する。これらのミクロな力学機構により、 $\dot{\gamma}$ が増加するほど η が減少するシェアシッキングや η が増加するシェアシッキング(ST)といった

非ニュートン流体挙動が現れる。ニュートン流体・シエアシニング・シエアシックニングを実験的に判別するには、両対数軸でプロットしたせん断速度—せん断応力曲線 ($\dot{\gamma}$ — τ プロット) の傾きを調べるとよい。シエアシックニングは傾き $\log \tau / \log \dot{\gamma} < 1$ の領域で、ニュートン流体は傾き 1 の領域、ST は $\log \tau / \log \dot{\gamma} > 1$ の領域として現れる。ST のうち、せん断速度に対して粘度 η の増加が緩やかな場合は、連続シエアシックニング (CST) と呼ばれ、 η が急激に増加する (転移のような粘度ジャンプが生じる) 場合は、不連続シエアシックニング (DST) と呼ばれる。CST と DST の間には明確な境界や閾値は存在しないが、実験による典型的な判別には、 $1 < \log \tau / \log \dot{\gamma} < 2$ を CST、 $2 < \log \tau / \log \dot{\gamma}$ を DST と決めるとよい。低粘度・高せん断速度域では、傾き $\log \tau / \log \dot{\gamma} = 2$ となる見かけの ST 挙動が見られる。この $\tau(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^2$ の依存性は、低粒子分率や粒子を含まない純粋液体でも見られ、ここで注目する粒子の効果でないことには注意が必要である。この見かけの ST 挙動は、ナビエストークス方程式の移流項で表される流体の慣性効果によって現れる。高せん断速度は流れを不安定化して渦などを含む非層流を生じさせ、エネルギー散逸を増大すなわち粘度を増加させる。レイノルズ数を小さくすれば、非層流化を抑制できる。即ち、高粘度化がこの見かけの ST 挙動を起こさないための有効な対策である。

《ダイラタンシー現象と DST 挙動に関する研究の歴史》

粒子分散系の ST 挙動の研究は、2000 年以前は、塗料やコーティング技術の一部として化学工学分野で細々と行なわれてきた。ST 挙動の報告は多くないものの、Barns らは 1989 年のレビュー論文で、適切な条件さえ満たされれば、すべての粒子分散系で ST が起こりえるだろうと指摘している¹⁷。水溶性片栗粉に代表されるダイラタンシー流体は、DST 挙動の典型例として長く研究されてきたが、その発現機構は未解明な部分も多い。粒子間引力が作用しない剛体球の高充填分散液で DST 挙動が多く見られる一方、粒子分率が低い場合や粒子間引力が強い場合、柔らかい粒子では報告例がほとんどない。

高充填された粒子がせん断変形を受けると、体積の膨張が生じて粒子間の液体は試料内部に吸い込まれる。試料表面に露出した粒子は光を散乱し、試料表面の光沢が消え、光散乱による曇った外観に変化する。せん断変形によるこの外観変化は、ダイラタンシー流体に見られる典型的な挙動である。ダイラタンシーと DST 挙動は同時に現れることが多く、以前はダイラタンシーと DST 挙動は同義と扱われた時代もあった。現在はダイラタンシーになっても DST 挙動が現れない例が知られており¹⁸、ダイラタンシーは DST の必要条件ではあるが十分条件ではないと説明されている。特に、降伏応力やシエアシニングとなる力学機構があると DST 挙動が現れない¹⁹。

液体中にある粒子のブラウン運動は粒子径の大小で変化し、その効果は 1-10 μm を境界に無視される。従来は、粒子のブラウン運動が影響するコロイド分散液と粒子のブラウン運動が無視できる大粒子の分散液の ST 挙動を同じマイクロ機構で説明することは難しいと考えられていた。Brown らは、支配的応力尺度という用語を使い、粒子径に関わらず DST 挙動の機構を統一的に説明する理論体系を提唱している¹¹。

ダイラタンシー流体では、DST 挙動が現れる高せん断領域で固体のような特性を示すことがある。例えば、分散液表面を人が走れる、衝撃で割れが発生する、振動下で安定なマクロ形状を維持できるといった特有の現象が知られている。この挙動は可逆的で、応力がなくなるとマイクロ構造は緩和して流動性を回復する。高せん断に対して大きな粘度増加を示す DST 挙動は、エネルギー散逸機構のある衝撃吸収材料として有用で、柔軟性のあるスポーツ用プロテクターや防刃ベストの素材として期待されている。DST 挙動よりも高せん断応力域で現れる固体様の特性に関しては、ここ最近まで理解がほとんど進んでいなかった。1998 年に粉体の粒子密度と流動—固化相転移の関係を説明するジャミング転移の概念が提案され^{20,21}、粉体・ソフトマター物理分野で注目を集めている。液体の流動を研究するレオロジー分野に粒子の摩擦を扱う粉体物理の枠組みを融合する試みが成功し、ここ 10 年でダイラタンシー現象の研究が大きく進展している。

《CST・DST 挙動と粒子分率 ϕ の関係》

粒子分散液が示す ST 挙動は粒子分率 ϕ に強く依存する。低粒子分率では、CST 挙動を示す一方、粒子分率が高くなると DST 挙動が見られる。DST 挙動が現れる粒子分率はジャミング転移の臨界粒子分率 ϕ_c と関係し、典型的には ϕ_c 以下の数パーセントの粒子分率領域で見られる。 ϕ_c は粒子形状に依存するが、典型的な球状粒子ではおよそ 60% である。粒子分率が ϕ_c に近づくにつれて、 $\log \tau / \log \dot{\gamma}$ が無限大に発散するのが典型的な DST 挙動である。ST 挙動は ST が始まる臨界応力 τ_{min} と ST 挙動が示す最大応力 τ_{max} で特徴付けられる。 τ_{min} は CST でも DST でも ϕ にあまり依存せず一定になる。

《DST 挙動の物理モデル》

DST のミクロな機構として、「流体クラスター」・「規則—不規則転移」・「ダイラタンシー」という 3 つの説が提唱されてきた。2000 年以降の研究により、粒子摩擦によるジャミング転移の枠組みを取り入れた「ダイラタンシー」モデルが、普遍的に DST 挙動を説明する最も有力なモデルと信じられている。

流体クラスターモデルでは、せん断流動で生じる粒子のクラスター化に着目する。流体を介して粒子間に働く流体力学的相互作用により、近接した 2 粒子は流れよりもゆっくりとしか離れないため、粒子集団はクラスターとして成長する。クラスター内の粒子同士は非常に近接しているため、粒子間の潤滑力 (lubrication force) によるエネルギー散逸が粘度増加、すなわちシェアシックニングを起こす。このモデルは、CST の臨界せん断速度や粘度増加を定量的に再現できる。DST 挙動が現れ始める τ_{min} も流体クラスターモデルで説明できる。一方で、DST 挙動で現れる全応力増分は非常に大きく、流体クラスターモデルが根拠とする流体潤滑の抗力では説明できない。

規則—不規則転移モデルでは、規則的な粒子配置がせん断流動で乱れ、粒子間の抗力が増加すると考える。DST 挙動と対応した粒子の規則—不規則転移の観測結果があるものの、この転移が見られない DST 挙動も数多く報告されており、すべての DST に共通した機構ではないとされている。

ダイラタンシーモデルでは、せん断流動によって粒子の充填体積が増加する効果を考える。分散液境界が膨張を拘束するので、境界に垂直な応力が発生する。この垂直応力は、粒子間の接触摩擦を介して分散液内に力伝播のネットワーク構造を形成する。その結果、粒子間の接触摩擦を介したせん断への復元力として、垂直応力に比例した大きなせん断応力が発生することを説明する。

《ST 挙動を特徴付ける臨界応力 τ_{min} 》

これまでの実験から、臨界せん断速度は分散液の粘度（即ち、粒子分率と液体粘度）に依存するが、臨界せん断応力 τ_{min} は粒子分率や粘度にほぼ依存しないことが示されている。即ち、 τ_{min} に着目すると、ST 挙動の起点をより単純化した議論で理解できる。せん断変形が生じるためには、せん断応力が粒子間のせん断変形を妨げるすべての局所的な応力障壁を超える必要がある。典型的な τ_{min} のスケールは、粒子間力を粒子断面積で割った値になる。ブラウン運動が影響するコロイド粒子の運動の場合には、移流と拡散の比を表した無次元数であるペクレ数 $Pe = 6\pi\eta_1\dot{\gamma}a^3/k_B T$ で特徴付けられる（ただし、 a は粒子サイズ、 η_1 は液体の粘度）。DST 挙動はペクレ数 $Pe \gg 1$ で起き、このモデルでの応力尺度は浸透圧 $\tau_{min} \gg k_B T / 6\pi a^3$ で表され、液体粘度には依存しないことが分かる。静電相互作用が働くコロイド粒子では、応力尺度は $\tau_{min} \propto 16\epsilon\zeta^2/a^2$ で決まる。重力が影響するような大粒子の場合には、粒子間力より重力効果が支配的となり、応力尺度は $\tau_{min} \propto \Delta\rho \times ga$ で決まる。

《せん断応力と垂直応力の関係》

DST 挙動ではせん断応力と垂直応力が強く相関しており、大きな揺らぎを示す実験結果が報告されている。平行平板治具の回転レオメーターで速度一定の定常せん断測定を行なうと、ST 領域ではせん断応力が 1 桁以上ばらつく²²。この応力揺らぎの幅は垂直応力と比例関係を示す。せん断応力の揺らぎにベースラインとして現れる基準応力はせん断速度に対してニュートン流体的な挙動を示すが、垂直応力に比例した揺らぎの増分が加わることで、せん断応力は全体として DST 挙動を示す。即ち、DST 挙動に現れる応力増加は垂直応力に影響されたせん断応力の揺らぎと密接に関係していることが分かっている。このように、DST 挙動は境界条件に大きく影響され、バルクの流体特性ではないことが示唆されている。実際、回転型レオメーターで平行平板治具を使って計測すると、気液界面がある場合にはせん断速度が増大するにつれてせん断応力も垂直応力も増加する DST 挙動が現れるのに対し、気液界面を剛壁で覆い一定の垂直応力で測定を行なうと、垂直応力とほぼ同じせん断応力が常に現れる塑性流体挙動を示す。境界条件に依存する DST 挙動の応力増加は、次に記す力学機構で説明されている。

《ST 挙動を特徴付ける最大応力 τ_{max} 》

ST 挙動を示す分散液内では、粒子摩擦を介した力伝播のネットワーク構造によって、あらゆる方向に力が伝えられる。そのため、力が釣り合っている定常状態では、分散液の全ての外境界が τ_{max} を支える。分散液が異なる硬さの境界で囲まれている場合には、拘束力が最も弱い境界によって τ_{max} が決定される。これは、直列に接続された弾性体の変形とも類似している。気液界面が境界にあると、境界での変形を拘束する応力 τ は液体の表面張力 γ を粒子直径 a で割った値で大まかに見積もられ、 $\tau_{max} \sim \gamma/a$ となる。実際、 τ_{max} と γ/a の相関は実験結果からも支持されている⁸。分散液境界がすべて固体壁で囲われた場合には、境界での拘束応力は、粒子断面積当たりの壁の実効硬さ k で表される。この k は液体の表面張力と同じ意味合いを持つので、 $\tau_{max} \sim k/a$ と表すことができる。 τ_{max} の具体的な数値は、粒子形状や濡れの接触角といった無次元係数に依存する。実験結果では、 $\tau_{max} \sim \gamma/a$ の比例係数が 0.1 と報告されている⁸。

《状態図と応力尺度 τ_{min} と τ_{max} 》

DST 挙動には、粒子間のせん断を支配する臨界応力 τ_{min} と膨張に対する境界の拘束を支配する最大応力 τ_{max} という 2 つの応力尺度が関係する。この τ_{min} と τ_{max} の差によって、ST 挙動に現れる応力増分が決定される。 τ_{min} は粒子間に働く相互作用と粒子サイズに影響される。粒径が小さくブラウン運動するコロイド粒子では、 τ_{min} は主に浸透圧もしくは静電相互作用で決まる。浸透圧では $\tau_{min} \propto k_B T / 3\pi a^3$ 、静電相互作用では $\tau_{min} \propto \epsilon \zeta^2 / a^2$ で、いずれも粒径が大きくなるほど τ_{min} は減少する。ブラウン運動が無視できる大粒子では重力効果が支配的な寄与を与え、 $\tau_{min} \propto \Delta\rho \times ga$ となる。非ブラウン粒子では粒径が大きくなるほど τ_{min} が増加し、ブラウン粒子と反対の粒径依存性を示す。粒径の増加に対して、 τ_{min} の粒径依存性が減少から増加に転じるため、ある粒径を境界に最小応力 τ_{min} が現れる。ゼータ電位にもよるが、 τ_{min} が現れる粒径はおよそ 1-10 μm と見積もられる。この粒径は、コロイド粒子と非ブラウン粒子との境界でもある。実験でも粒径が 1-10 μm の場合に、大きな応力変化を示す DST 挙動が多く確認されている。

上記の機構では、すべての粒子分散系において ST が起こりえるが、実際に ST 挙動が報告されている例は多くない。この要因の 1 つは、支配的な応力尺度の関係にある。例えば、流動に必要なせん断の臨界応力 τ_{min} が境界での拘束応力 τ_{max} より大きい ($\tau_{min} \geq \tau_{max}$) と ST 挙動は生じない。コロイド粒子分散系では粒子間相互作用が比較的大きく $\tau_{min} \geq \tau_{max}$ になりやすいため、ST 挙動が起きる材料系は限定される。ST 挙動がかなり狭い粒子分率範囲でしか起きないことも報告例が少ない要因の 1 つと考えられる。

《DST とジャミング転移の関連性と相違点》

ジャミング転移は粒子分率の増加やせん断応力の低下によって、粒子媒体の流動性に降伏応力が現れる状態として定義される。無限小のせん断応力でも降伏応力が現れる粒子分率は臨界粒子分率 ϕ_c と定義される。 ϕ_c は粒子の形状・多分散度・摩擦係数・表面粗さ・密度マッチング・温度・粒子間引力に依存する。摩擦のない剛体球の ϕ_c はランダム最密充填配置になる。粒子に摩擦があると降伏応力が現れ、 ϕ_c はランダム最密充填よりも低くなる。粒子分率が増えると降伏応力も増加するが、その増え方は、ブラウン粒子での指数的增加から、摩擦がある粒子分散液での急激なジャンプまで、ミクロな力学機構に支配される。

ジャミング転移も DST も共に、ランダムに配置された粒子媒体が示す流動から固体への状態変化を扱う点で類似性が多い。一方で、動的挙動と拘束応力の発現機構には相違点がある。ジャミング状態は、その相図において静的な状態（少なくとも連続的には変化していない状態）として扱われる。ジャミング転移の研究が進展し、せん断変形によって応力を支える粒子接触が異方的なネットワーク構造を形成すると、 ϕ_c よりも少し小さい粒子分率でジャミング挙動を示す粒子配置が現れることが明らかになった（シェアジャミング）¹³。DST 挙動はまさにこの動的ジャミング状態として扱うことができるだろう。DST 挙動の指数は粒子分率 ϕ が ϕ_c に近づくにつれて発散的に増大する 2 次相転移のような臨界性を示す。指数は $\phi/\phi_c \geq 0.8$ の領域で普遍的な曲線を示す。非ブラウン粒子ではランダムな緩い充填で DST が起きるのに対し、ブラウン粒子ではランダム最密充填に近い粒子分率で生じ、非ブラウン粒子よりも DST 挙動が見られる粒子範囲は非常に狭い。

ジャミング転移で議論される乾燥粒子系と DST 挙動が見られる粒子分散液では、マクロな変形に対する拘束力が本質的に異なる。ジャミング転移では液体のない自由界面や周期境界条件を扱うため、境界での拘束応力が現れないため DST 挙動は見られない。ジャミング転移の拘束力は、粒子の硬さで決まる。フォームやエマルジョンといった柔軟粒子系でも DST 挙動は現れず、高粒子比率でもシェアシニング挙動しか見られない。これらの粒子は体積膨張をほとんど生じることなくせん断変形するため、境界での拘束応力が機能しない。このことから、DST 挙動が起きるためには、せん断によって充填体積が増加することだけでなく、体積の増加が境界での復元力によって妨げられることが重要であることが分かる。

項目（1 A）では、ダイラタンシー現象に関する学術論文の文献調査を行ない、重要な論文 16 編を選んで記載内容のポイントをまとめた。ダイラタンシー現象に関するこれまでに報告されている研究成果の概要を把握できた。具体的には、ダイラタンシー流体となる材料の組み合わせ、様々な視点からレオロジー特性を定量化するための評価法と装置、シェアシッキング挙動と粒子の構造変化を関係付けるための可視化法、ダイラタンシー現象についての現状理解について有用な情報が得られた。以上の成果から、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 1. （1 B）既報材料のリスト作成

項目（A）で収集した文献情報を有効に活用するため、文献に掲載された実験データをさらに精査し、記載された情報を整理した。具体的には、「材料因子とレオロジー特性の関係」、「ダイラタンシー流体の評価手法」、「ダイラタンシー現象理解の現状」という 3 つの項目を設定し、項目毎に情報を整理した。

材料因子とレオロジー特性の関係

項目（A）で示した文献を中心に、固体微粒子の材質・粒子直径・使用した液体成分・粒子分率・文献番号・図番号・レオロジー特性の項目について情報を集約し、表形式で整理した（表 1～表 3）。この情報は、ダイラタンシー特性と、粒子の表面化学特性・液体成分の分子構造・物理化学特性の関係を推測するのに有益な情報になる。

表 1. 学術論文に報告されているダイラタンシー材料とレオロジー特性(デンプン微粒子)

粒子	直径 (μm)	液体	粒子 分率	文献	図	レオロ ジー特 性
cornstarch	14	water-CsCl	0-55	8	図 3	CST
cornstarch	14	G-W-CsCl	50-56	8	図 4	DST
cornstarch	14	G-W-CsCl	30-45	8	図 4	CST
cornstarch	11	50%G-W	43	16	図 1e	DST
cornstarch	11	50%G-W	40-46	16	図 2c	SJ
cornstarch	11	50%G-W NaCl 0.0-1.7 M	43	16	図 4b	SJ
cornstarch	12.5	G-W-CsCl	52	15	図 15	SJ
rice starch	2	G-W-CsCl	46	15	図 15	SJ
cornstarch	11	DMF 水溶液 (0-85%)	43	16	図 4a	SJ
cornstarch	11	DMF 水溶液 (85-100%)	43	16	図 4a	non-SJ
cornstarch	5-20	50% エタノール 水溶液	40	14	図 3	no-ST
cornstarch	5-20	ethanol	40	14	図 3	no-ST

「液体」water-CsCl: 61.5%水/38.5%CsCl、G-W-CsCl: 73.5%グリセリン/13.0%水/13.5%CsCl、50%G-W: 50%グリセリン/50%水

「レオロジー特性」ST: shear thickening, CST: continuous shear thickening, DST: discontinuous shear thickening, SJ: shear jamming

表 2. 学術論文に報告されているダイラタンシー材料とレオロジー特性(デンプン微粒子以外の水溶液分散媒)

粒子	直径 (μm)	液体	粒子 分率	文献	図	レオロ ジー特 性
Silica (rough)	1	water	45.5	6	図 2	DST
Silica (rough)	1	water	40.5-43.5	6	図 2	CST
SiO ₂	1.91	86%G-W	52.4-59.8	1	図 4	CST
Glass	6-1000	water	50-58	8	図 5	ST
Glass	2.4	86%G-W	50-58.5	1	図 5	CST
PMMA/ITA	0.8	69%G-W	56.1	16	図 1e	DST
PMMA/ITA	0.8	69%G-W	56	16	図 2c	SJ
PMMA/ITA	0.8	69%G-W	30-55	16	図 2c	non-SJ
PMMA/ITA	0.8	69%G-W 尿素 0.0-1.30 M	56	16	図 3a	SJ

PMMA/ITA	0.8	69%G-W 尿素 1.97–6.0M	56	16	図 3a	non-SJ
PMMA/ITA	0.8	69%G-W 尿素 0.0–1.30 M	56	16	図 3b	DST
PS	2.6	Water	58.4	2	図 1	DST
PS	1.6	86%G-W	58.5	2	図 2	DST
PS	1.61	Water	47.8–55	1	図 3	CST
PS	1.61	water	57.5, 60.1	1	図 3	DST
PS	1.6	86%G-W	57	1	図 3	CST
BiOCl	6	water (PAAS)	11.5–19	23	図 1	CST
BiOCl	6	water (PAAS)	21, 22.5	23	図 1	DST
BiOCl	6	water (PAAS)	22.5–31	23	図 3	DST

「液体」69%G-W：69%グリセリン/31%水、86%G-W：86%グリセリン/14%水、water (PAAS)：water containing short poly(sodium acrylate)

「レオロジー特性」ST: shear thickening, CST: continuous shear thickening, DST: discontinuous shear thickening, SJ: shear jamming

表 3. 学術論文に報告されているダイラタンシー材料とレオロジー特性(非水分散媒、主に有機溶剤や油)

粒子	直径 (μm)	液体	粒子 分率	文献	図	レオロ ジー特 性
silica	0.33	THFA	64	4	図 1	DST
silica	0.33	THFA	59	4	図 1	CST
silica	0.33&0.16 (mixture)	THFA	64	4	図 1	CST
silica	0.40	THFA	65	4	図 5	DST
silica	0.5	PEG [‡]	52	24	図 1	DST
Glass	6–1000	mineral oil 58 mPa s	50–58	8	図 5	ST
glass	50	silicone oil 100cSt	60	16	図 1e	DST
glass	50	silicone oil 100cSt	20–57	16	図 2c	non-SJ
PMMA	1.05	PEG	49	24	図 1	DST
Latex	0.40	DEG	50.4	3	図 3, 4	DST
Latex	0.30	EG, pH=5.0	58.8	3	図 11	DST
PSAN	0.442	EG	54	25	図 1	DST
PVC	1.4	DOP	50–57	1	図 2a	CST
PVC	1.4	DOP	60	1	図 2a	DST
PVC	1.4	DOP	57	1	図 6	DST
PVC	1.4	DOP	53, 57	1	図 6	CST

PVC	1.25	DOP	53	25	図 1	DST
PCC	1.323/0.201	PEG	35	5	図 3,4	DST
PCC	1.323/0.201	PEG	28	5	図 3,4	CST
PCC	0.567/0.328	PEG	45-50	5	図 6a,b	DST
PCC	0.567/0.328	PEG	10-40	5	図 6a,b	CST
PCC	1.004/0.233	PEG	40-45	5	図 6c,d	DST
PCC	1.004/0.233	PEG	10-35	5	図 6c,d	CST
PCC	1.323/0.201	PEG	30-35	5	図 6e,f	DST
PCC	1.323/0.201	PEG	10-28	5	図 6e,f	CST
ZrO ₂	150	mineral oil 58 mPa s	53	8	図 6	ST
PE	135	silicone oil 20 mPa s	55	8	図 7	ST

「粒子」PCC : precipitated calcium carbonate、BiOCl : bismuth oxychloride

「直径」PCC (異方性粒子) : 長軸長さ/短軸長さ

「液体」THFA: tetrahydrofurfural、PEG: Mw 200, 0.049 Pas、DEG : diethylene glycol、EG : ethylene glycol、DOP : Dioctyl Phthalate

「レオロジー特性」ST: shear thickening, CST: continuous shear thickening, DST: discontinuous shear thickening, SJ: shear jamming

項目 (1 B) では、項目 (A) でリスト化した学術論文の情報から、ダイラタンシー材料とそのレオロジー特性に関する情報を抽出し、表形式で整理した。この情報は、本検討での材料探索の指針になるとともに、ダイラタンシー特性と粒子や液体の材料因子との関係を推測するのに有効であった。以上の成果から、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 1. (1 C) サンプル素材の調達

微粒子の準備

文献調査で整理した先行研究のダイラタンシー材料リスト (表 1~3) を参考に、種々の素材からなる微粒子サンプルを購入・準備した。ダイラタンシー材料としてよく知られるデンプン粒子は、原料となる植物の種類によって粒子形状や粒形分布が異なる。そこで原料の異なる 13 種類のデンプン粒子を用意した。合成微粒子では、樹脂微粒子と無機のシリカ微粒子を主に選定した。これら素材の真密度は分散媒である液体の比重と近く、粒子沈降による悪影響を抑制できると考えた。シリカ微粒子では、粒子サイズ・粒径分布・多孔質の影響を評価するため、粒子サイズ・単分散・多分散・多孔シリカ・無孔シリカなど 16 種類を準備した。樹脂微粒子では粒子径・粒径分布・架橋度などで多様なグレードが市販されているアクリル微粒子から 11 種類を準備した。表 4~8 にはこれら微粒子の一部について、詳細をまとめた。

表 4. 本研究で準備したデンプン微粒子のサンプル一覧

粒子 ID	原料	品名	供給元
MP001	ジャガイモ	片栗粉	Topvalue
MP002	ジャガイモ	分級 片栗粉	永井萬治商店
MP004	コムギ	浮き粉	半鐘屋

MP005	タピオカ	タピオカ粉	アワジヤ
MP006	コメ	白兔 白用粉 (しあわせ米粉)	淡路製粉
MP007	サゴヤシ	サンカラット SGM	KT Food Lab
MP051	クズ	本葛	オーサワジャパン
MP052	ハス	蓮粉	株式会社 ヤマグチ
MP053	サツマイモ	わらび餅粉	株式会社 半鐘屋
MP054	ワラビ	特上本わらび粉	株式会社 半鐘屋
MP055	ワキシークーン	ワキシークーン スターチ	Myprotein.com
MP056	リョクトウ	緑豆澱粉	杜食品工業株式会社
MP057	コーン	有機コーンスターチ	アリサン有限会社

表 5. 本研究で準備したシリカ微粒子のサンプル一覧 (一部のみ抜粋)

粒子 ID	メーカー グレード名	型番	特徴	粒径分布	
MP008		60	多孔	単分散	
MP009	関東化学 シリカゲル	60N	多孔	単分散	
MP010		60 NH2	多孔	単分散	
MP011		120 RP-18	多孔	単分散	
MP039		H-121	多孔	多分散	
MP040	AGC エスアイテック サンスフィア	H-122	多孔	多分散	
MP041		NP-100	無孔	多分散	
MP042		H-121-ET	多孔	多分散	
MP043		KE-P10	無孔	単分散	
MP044		KE-P30	無孔	単分散	
MP045		KE-P50	無孔	単分散	
MP046		日本触媒 シーホスター	KE-P100	無孔	単分散
MP047			KE-P150	無孔	単分散
MP048	KE-P250		無孔	単分散	
MP058	KE-S50		無孔	単分散	
MP059		KE-S250	無孔	単分散	

表 6. 表 5 に示したシリカ微粒子の物性値 (各メーカーのカタログから引用)

粒子 ID	品名	粒径 [†] (μm)	粒径 [‡] (μm)	比重	屈折率	備考
MP008	60	40–50		N. A	N. A	
MP009	60N	40–50		N. A	N. A	
MP010	60 NH2	40–50		N. A	N. A	NH2 修飾
MP011	120 RP-18	40–50		N. A	N. A	C18 修飾
MP039	H-121	12	10.0	N. A	N. A	

MP040	H-122	12		N. A	N. A	高吸油量
MP041	NP-100	10	5.9	N. A	N. A	
MP042	H-121-ET	12	9.6	N. A	N. A	
MP043	KE-P10	0.1		1.9	1.43	
MP044	KE-P30	0.3		1.9	1.43	
MP045	KE-P50	0.5		1.9	1.43	
MP046	KE-P100	1.0		1.9	1.43	
MP047	KE-P150	1.5		1.9	1.43	
MP048	KE-P250	2.5		1.9	1.43	
MP058	KE-S50	0.5	0.5	2.2	1.43	
MP059	KE-S250	2.5	1.8	2.2	1.43	

物性値は販売先のカタログ値から引用。†粒径：カタログ値、‡粒径：レーザー回折法で評価した平均粒子径。

表 7. 本研究で準備した樹脂微粒子のサンプル一覧（一部のみ抜粋）

粒子 ID	素材	メーカー グレード名	型番
MP013	架橋アクリル	綜研化学 架橋アクリル単分散粒子	MX-80H3wT
MP014	架橋アクリル		MX-500H
MP015	架橋アクリル		MX-1500H
MP031	架橋 PMMA	積水化成品工業 テクポリマー	MBX-8
MP032	架橋 PBMA		BM30X-8
MP033	架橋ポリスチレン		SBX-8
MP034	架橋 PMMA	ENEOS 液晶 ENEOS ユニパウダー	NMB-0220C
MP035	架橋 PMMA		NMB-0520C
MP036	架橋 PMMA		NMB-1020
MP037	架橋 PMMA		NMB-2020
MP038	架橋 PBMA		NBB-05C

表 8. 表 7 に示した樹脂微粒子の物性値（各メーカーのカタログから引用）

粒子 ID	グレード名	粒径	特徴	比重	屈折率	備考
MP013	MX-80H3wT	0.8 μm	単分散	1.18	1.49	
MP014	MX-500H	5 μm	単分散	1.18	1.49	
MP015	MX-1500H	15 μm	単分散	1.18	1.49	
MP031	MBX-8	8 μm	多分散	1.2	1.49	
MP032	BM30X-8	8 μm	多分散	1.1	1.49	軟質
MP033	SBX-8	8 μm	多分散	1.5	1.59	
MP034	NMB-0220C	2 μm	単分散	1.2	1.49	
MP035	NMB-0520C	5 μm	単分散	1.2	1.49	
MP036	NMB-1020	10 μm	単分散	1.2	1.49	

MP037	NMB-2020	20 μ m	単分散	1.2	1.49	
MP038	NBB-05C	5 μ m	単分散	1.1	1.49	軟質

分散媒となる液体の準備

ダイラタンシー材料の主材料は固体微粒子と分散媒となる液体の2成分である。液体に求められる材料因子を解明するため、研究によく用いられる有機溶媒とその物理化学特性を網羅した教科書"The Properties of Solvents" (Yizhak Marcus 著)²⁶を利用して検討する液体候補のリストを作成した。この書籍には、260種類の有機溶媒とその物理化学特性が表形式で整理されている。この表から、

- ✓ 融点が室温以下（室温で液体）
- ✓ 沸点が200℃以上（溶媒の揮発が少ない）
- ✓ 粘度が5 mPa s以下

を選定基準として、その上で、臭気が少ない・毒性が低い・腐食性が少ないといった実験上の取り扱い易さを考慮に含め、誘電率が大きく異なる溶剤7種類を選択した。この他に、高粘度ではあるが既報でダイラタンシー挙動が報告されているエチレングリコール・我々のドメイン知識に基づいてこの文献には含まれない高沸点・高誘電率液体などを追加して、全部で15種類の有機溶剤を選定した。今回検討した液体の一覧を表9にその物理化学特性を表10にまとめた。

表9. 本研究で検討した有機液体（有機溶剤・油）の一覧

液体の名称	略号	組成式	CAS 登録番号	極性	プロトン性
Propylene carbonate	PC	C ₄ H ₆ O ₃	108-32-7	○	×
γ -Butyrolactone	GBL	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	○	×
Ethylene glycol	EG	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	○	○
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone	DMI	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	80-73-9	○	×
N,N-dimethylpropyleneurea	DMPU	C ₆ H ₁₂ N ₂ O	7226-23-5	○	×
N-Methylpyrrolidinone	NMP	C ₅ H ₉ NO	872-50-4	○	×
Hexamethylphosphoric triamide	HMPA	C ₆ H ₁₈ N ₃ OP	680-31-9	○	×
Triethyl Phosphate	TEP	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	78-40-0	○	×
Dibenzyl ether	DBE	C ₁₄ H ₁₄ O	103-50-4	×	×
Benzyl alcohol	BzOH	C ₇ H ₈ O	100-51-6	△	○
2-Phenylethyl Alcohol	PEA	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	△	○
Tributyl Phosphate	TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	126-73-8	△	×
Tetraethylene glycol dimethyl ether	G4	C ₁₀ H ₂₂ O ₅	143-24-8	△	×
Silicone oil (KF-96L-2cs)	S-oil	N.A.	N.A.	×	×
n-Hexadecane	HD	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	×	×

[極性]○：極性溶媒 ($\epsilon > 11$)、△：半極性溶媒 ($11 > \epsilon > 5$)、×：無極性溶媒 ($5 > \epsilon$)

[プロトン性]○：プロトン性溶媒、×：非プロトン性溶媒

表10. 表9に記載した有機液体の物理化学特性（ハンドブック・データベース・学術論文から引用）

液体	M_w	T_m	T_b	ρ	ϵ	η	γ	n_D	出典
----	-------	-------	-------	--------	------------	--------	----------	-------	----

	-	K	K	g/cm ³	-	mPa s	mN	-	
PC	102.0	218.2	514.9	1.198	64.9	2.5	41.4	1.419	26
GBL	86.1	229.8	477.0	1.125	39.0	1.7	38.5	1.434	26
EG	62.1	260.6	470.7	1.110	37.7	15.4	47.9	1.431	26 Springer Materials
DMI	114.14	280.5	495	1.06	37.6	1.94	41 @20 °C	1.471	Mitsui Catalog
DMPU	128.17	253 (Web)	520.8	1.0596	36.12	2.934	32.4	1.488	27 PubChem
NMP	99.1	248.8	475.0	1.028	32.2	1.7	40.7	1.467	26
HMPA	179.2	280.4	506.0	1.020	29.3	3.1	33.8	1.457	26
TEP	182.1	216.0	489.0	1.070	10.8	2.1	29.6	1.403	26
DBE	198.2	276.8	561.5	1.029	3.9	4.7	38.2	1.539	26
BzOH	108.1	257.9	478.6	1.041	12.7	6.5	39.5	1.538	26
PEA	122.16	246.1	491.3	1.0162	10.75 (30°C)	11.405	39.43	1.53269	28
TBP	266.3	193.0	562.0	0.973	8.9	3.4	27.2	1.422	26
G4	222.28	243.4	548.3	1.0063	7.79	3.294	33.74	1.434	PubChem
S-oil	-	< 153K	502	0.873	2.42	1.746	18.3	1.391	Shinetsu Catalog
HD	226.4	291.0	560.0	0.770	2.1	2.8	27.1	1.433	26

(脚注) Mw : 分子量、 T_m : 融点、 T_b : 沸点、 ρ : 密度、 ϵ : 誘電率、 η : 粘度、 γ : 表面張力、 nD : 屈折率

項目 (1 C) では、項目 (B) で整理したダイラタンシー材料リストを参考に、デンプン微粒子・シリカ微粒子・樹脂微粒子の購入を円滑に進めることができた。以上の成果から、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 1. (1 D) ダイラタンシー特性評価

評価手法のまとめ

項目 (1 A) で調査した文献を中心に、評価手法・得られる情報・文献番号の項目について情報を集約し、表形式で整理した (表 11)。この情報は、ダイラタンシー流体で見られる多様なレオロジー特性に対して、適切な評価法を選定するために有用である。ダイラタンシー流体の評価手法、流動特性については、測定原理・制御方法が異なる装置、形状やサイズが異なる治具を使った評価結果 (特にせん断速度-応力関係) が多く報告されている。ST 挙動に現れる粘度変化については、回転型レオメーターによる評価法が確立している。一方で、DST 挙動が現れる高せん断領域での固体特性については、いくつかの評価法が検討されているものの十分でないことが分かった。本研究課題では、固体特性を評価する装置として、高速引抜試験装置と衝撃緩和試験装置を設計・製作した。

表 11. 学術論文に報告されているダイラタンシー材料に対する評価手法のまとめ

評価法	情報	文献
定常せん断測定	せん断速度、共軸円筒治具サイズ、時間依存性を評価。	2
定常せん断測定 回転型（速度／応力制御） 治具（コーン・コーン／コーンプレート／共軸円筒） キャピラリー型	各種レオメーターの測定データ比較。広範囲なせん断速度範囲での粘度曲線。	3
定常せん断測定	曲線比較：せん断速度－粘度とせん断応力－粘度	5
回転型 コーンプレート治具	ST 挙動の垂直応力	6 8
定常せん断測定	慣性効果による ST DST の最大・最小応力	8
X 線・中性子散乱	粒子配置構造の変化	29
Rheo-optics, Rheo-SANS	せん断下での粒子配向	4
Rheo-SANS		5
X 線撮影法	DIC による局所ひずみの可視化	7
共焦点顕微鏡	粒子配置の可視化	6
		30
高速超音波イメージング	SJ 領域端の伝播観測	12 15
一軸振動型	DST 転移後の固体挙動を評価	3
落錘試験	衝撃による固化挙動	31
落球反発試験	SJ 挙動になる粒子分率・応力領域	12
落球試験	降伏応力・塑性流体挙動の評価	14
引き上げ試験	SJ 挙動の評価	15
引抜試験	SJ 挙動の評価	16
計算機シミュレーション	接触摩擦による応力ネットワーク	9 10
AFM の力計測	粒子間力の評価	14 16

上記の文献調査から、ダイラタンシー現象の先行研究では、ダイラタンシー材料が示すレオロジー特性に関する用語とその定義が厳密に定まっていなかった事例が確認された。そこで本研究では、ダイラタンシー材料が示す特異なレオロジー挙動について、主要な 3 つのレオロジー特性に対して、表 12 のように、「ダイラタンシー」・「不連続シェアシックニング(DST)」・「シェアジャミング (SJ) 」という用語で区別して取り扱うこととした。ダイラタンシー・DST・SJ における固体分散液内で想定される粒子配置を模式図で表す (図 1)。以下、表 12 の 3 つの用語とそれらの関係性について、先行研究で提案されているメカニズムを含めて詳述する。

表 12. ダイラタンシー材料が示す主要なレオロジー挙動の分類と用語定義

レオロジー特性の名称	レオロジー特性の詳細	評価法
ダイラタンシー	せん断変形による系の体積膨張	目視による光沢変化 せん断変形による垂直応力の発生
不連続シェアシックニング (DST)	せん断速度の増加で起きる不連続な粘度上昇	定常せん断測定

シェアジャミング (SJ)	せん断速度の増加で分散液が流動性を失い固体的な力学特性を示す状態	せん断変形に対する降伏応力の発生 引抜試験
---------------	----------------------------------	--------------------------

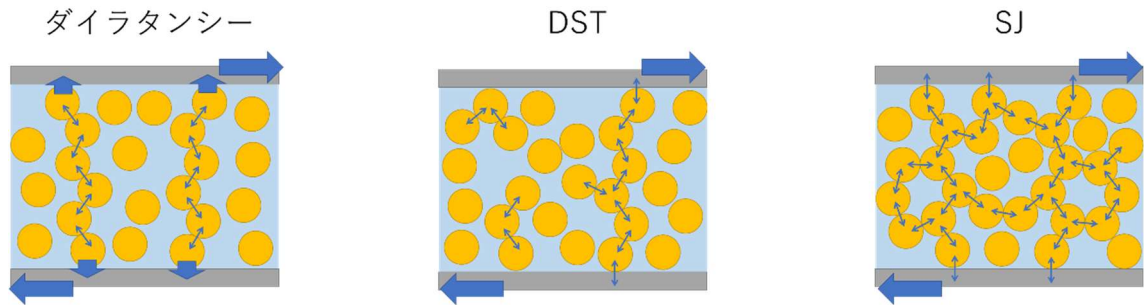


図 1. ダイラタンシー・DST・SJ 状態における分散体内の粒子配置の模式図

ダイラタンシー特性

分散液の粒子体積分率がジャミング状態の臨界粒子分率 ϕ_c に近づいてくると、系へせん断応力を加えると粒子間接触が多数生じ、せん断変形のためには粒子の配置交換が必要になる。この粒子交換を許容するためには、分散液内で平衡状態よりも過剰な体積（過剰体積）が必要になる。その結果、せん断応力に対してせん断変形を起こすために、分散液はせん断と垂直方向に応力を生じ体積が膨張する。このせん断変形（せん断応力）による体積膨張はダイラタンシー特性と呼ばれる。理想的な粘性流体や弾性体のせん断変形では、変形に対して体積は保存し、体積膨張は生じない。ダイラタンシー材料では、そのミクロな力学機構によってせん断応力と体積変形が結合し、せん断応力に垂直な膨張圧力が生じる点が重要である。分散液の体積膨張は分散液の境界条件によって拘束されるため、膨張圧力は系内に形成された力伝播のネットワーク構造によってあらゆる方向に伝播して、力が釣り合っている定常状態では分散液のあらゆる境界が均一な垂直応力を支える。分散液が強度の異なる境界で囲まれている場合には、強度が最も弱い境界が膨張圧力を決定する。

不連続シェシックニング(DST)特性

固体微粒子を含む粒子分散液で、粒子の体積分率を低いほうから徐々に高くしていくと、分散液のレオロジー挙動は、理想的にはニュートン流体・連続シェアシックニング・不連続シェアシックニング・シェアジャミング・ジャミングの順に変化する様子が見られる。粒子分率が低いときはせん断応力下でも粒子接触はほとんど生じず、粒子の流動は阻害されない。その場合には、固体微粒子を含む分散液でも液体と同じくニュートン流体としての挙動を示す。ニュートン流体ではせん断速度 $\dot{\gamma}$ に比例したせん断応力 σ を発生し、その比例係数は粘度 η と定義される。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

粒子分率がさらに増加すると、せん断により粒子接触が生じるようになる。このとき、粒子接触によるせん断変形への抵抗力はせん断速度が大きいほど増加する。この抵抗力が粘性応力に加わるため、見かけ上でせん断速度が大きくなるほど粘度が高くなるという連続的なシェアシックニング挙動(continuous shear thickening: CST)が現れる。

粒子分率がさらに増加して粒子間距離が狭まりジャミング状態の臨界粒子分率 ϕ_c に近づいてくると、せん断応力下の流動に粒子同士のすり抜けが必要となってくる。この変形では粒子が粒子間摩擦を超えてすり抜けて再配置される必要がある。この粒子間摩擦はせん断変形への抵抗力として強く作用し、せん断応力に対して粘度の急激な上昇を生じさせる。応力が大きくなるほど摩擦力は大きくなり、応力の対数と粘度の対数がほとんど比例関係を示すレオロジー挙動は不連続シェアシックニング (discontinuous shear thickening: DST) と呼ばれる。この DST では、せん

断応力が大きくなると粒子は摩擦を超えてすり抜けることができるために、依然として流体としての挙動を維持する。

シアシックニング流体では、ニュートン流体と異なって粘度は定数でなくなり、せん断速度の増加するほど粘度が増加する。即ち、せん断応力はせん断速度のべき乗の依存性を示す。

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}^\alpha \quad (\text{ただし、}\alpha \text{ はべき乗の指数で、}\alpha \geq 1)$$

せん断速度に対して粘度が連続的に徐々に増加するのが CST 挙動で、べき指数 α は有限の値となる。せん断速度に対して粘度が不連続的な変化を示すのが DST 挙動で、べき指数 α は無限大に発散する。

見かけの粘度 η を上式と同様に定義すると、 η の対数は $\dot{\gamma}$ もしくは σ を使って、それぞれ下記の式で表される。

$$\log \eta = \log \eta_0 + (\alpha - 1) \log \dot{\gamma}$$

$$\log \eta = \frac{1}{\alpha} \log \eta_0 + \frac{\alpha - 1}{\alpha} \log \sigma$$

この式から、CST 挙動や DST 挙動を定常せん断測定で評価すると、 η の対数を $\dot{\gamma}$ もしくは σ の対数に対してプロットしたときに、図 1 の模式図のような粘度挙動が得られる。

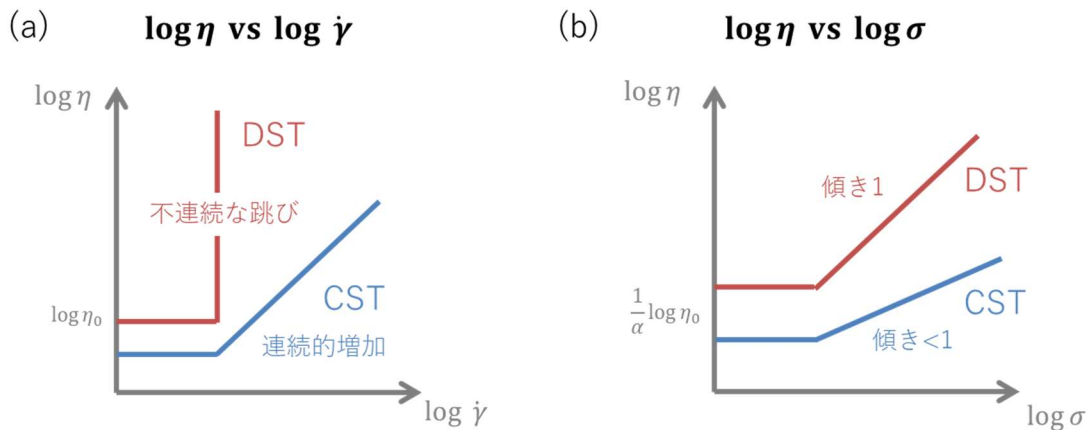


図 2. 定常せん断試験の CST と DST 挙動の比較 (模式図)

シアジャミング(SJ)特性

DST 挙動が発現する高粒子分率からさらに粒子充填率が増加して粒子間距離が狭まると、粒子間の摩擦力は粒子すり抜きの過剰体積を生むための系の体積膨張への抵抗力を超える。このとき、粒子のすり抜けは起こりにくく、接触した粒子同士から構成される 3 次元の粒子ネットワークが形成される。この粒子のネットワークにより応力は固体部分を介して 3 次元の系全体に伝播することで、せん断応力に対する固体的な変形挙動を生み出す。せん断応力に対して現れる固体的な変形挙動がシアジャミング (shear jamming: SJ) である。このせん断変形への抵抗力 (固体的な応力) の上限は、系の境界条件が決定する体積膨張への抵抗力で決まる。

液体を含む固体表面間の摩擦係数は、固体表面の間を流体で潤滑した状態である流体潤滑条件よりも、粒子表面同士が部分的に接触する境界潤滑条件になると格段に大きくなることが知られている。流体潤滑条件から境界潤滑条件で摩擦係数が変化の様子は、縦軸に摩擦係数、横軸に粘度×速度/荷重を変数としたストライベック曲線と呼ばれるプロットで表されることが知られている。シアジャミングが現れるマイクロ機構は完全には解明されていないが、筆者らは粒子間摩擦が、流体潤滑条件から境界潤滑条件に変化することと関連があるのではないかと推測している。SJ は過渡的に現れる固体的な力学挙動として計測することができるので、引抜試験を行なうと、図 2 の模式図のような応力-変位曲線が現れる。

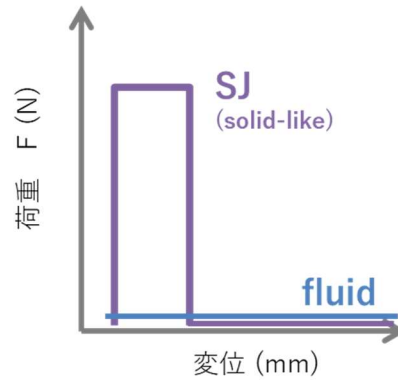
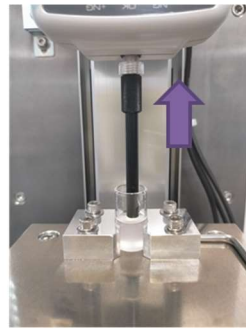


図 3. 引抜試験の流体的応答と固体的応答 (SJ 挙動) の比較 (模式図)

サンプル作製の手順

固体微粒子と液体サンプルを使ってダイラタンシー材料を試作した。微粒子含有比率が大きくなると一般的な攪拌方法では混合が困難になるため、高粘度サンプルの混合に適した自転公転ミキサーを選定した。電子天秤で秤量した固体粒子と液体を PE 製ディスク容器に入れ、室温下で 30 秒間自転公転ミキサー (あわとり練太郎 AR-100、株式会社シンキー) で攪拌し、微粒子分散サンプルを調製した。



図 4. 自転公転ミキサーの写真

試作したダイラタンシー材料をスパチュラや葉さじで触ると、微粒子と液体の分率に応じて触感の大きく異なり、レオロジー特性を実験者の感覚として定性的に官能評価できた。一般的に、粒子比率が低い場合にはドロットした液体的挙動を示したのに対し、粒子比率が非常に多くなるとパサパサの粉体挙動が見られ流動性を失った。水溶性片栗粉のようなダイラタンシー性を示す微粒子・液体の組み合わせでは、低比率の液体挙動と高比率の粉体挙動の間で、葉さじを動かす速度によって触感が流動から硬固に大きく変わるダイラタンシー特有の触感が現れた。サンプルによっては、クリーム状の触感も見られた。官能評価で大まかに判断できたが、サンプルによっては判断が難しい微妙な挙動を示すものもあり、定量性のあるレオロジー評価を合わせて実施した。ダイラタンシー材料は固体微粒子と液体の密度のずれから時間経過とともに偏析が所持安いため、いずれのレオロジー測定においても測定前に自転公転ミキサーで 30 秒間再攪拌を行ってから測定に供した。

ダイラタンシーサンプルは微粒子の液体の組合せによって、大きく 3 系統を検討した：デンプン微粒子を水-グリセロール混合液に分散したデンプンダイラタンシー、シリカ微粒子を非水溶媒に分散した非水ダイラタンシー、イオン液体を分散媒としたイオン液体ダイラタンシーである。

表 13. 本研究課題で検討したダイラタンシー材料の典型例

	ダイラタンシー材料	微粒子	分散媒
(1)	デンプンダイラタンシー	デンプン粒子	水 - グリセロール混合液
(2)	シリカダイラタンシー	シリカ微粒子	非水溶媒 (有機溶媒)
(3)	イオン液体ダイラタンシー	アクリル微粒子 シリカ微粒子	イオン液体

歪分散・周波数分散測定

微粒子分散試料の歪分散・周波数分散測定は、高性能レオメーター (MCR102、Anton Paar) で行なった。定常せん断測定は主に測定温度 20 °Cにて直径 25 mm の平行プレートを用いて行なった。ギャップ間隔は典型的には 1 mm に設定したが、粘性が低く保持が難しいサンプルはより狭いギャップ間隔で測定を行なった。

定常せん断試験

定常せん断試験は、垂直ギャップ制御ソフトウェア機能を追加した高性能レオメーター (MCR102、Anton Paar) で行なった。定常せん断測定は主に測定温度 20 °Cにて直径 25 mm の平行プレートを用いて行なった。せん断応力制御での測定では、サンプルを平行プレートにギャップ 1 mm で充填し (流動性が高いサンプルではギャップを 0.6~0.8 mm に設定)、1 Pa で 5 min、続いて 0.1 Pa で 10 min の pre-shear を加えた後、せん断応力範囲 0.1~1000 Pa で定常せん断応力分散を実施した。定常せん断試験は主に応力制御で行ない、レオメーター計測されたせん断応力とせん断速度の値から見かけ粘度を算出し、せん断応力もしくはせん断速度に対してプロットした。ダイラタンシー材料が示す DST 挙動では、せん断速度に対して粘度が急激に変化する。DST 挙動に現れる急激な粘度変化に追従するためには、定常せん断試験を応力制御で行なうことが好ましい。

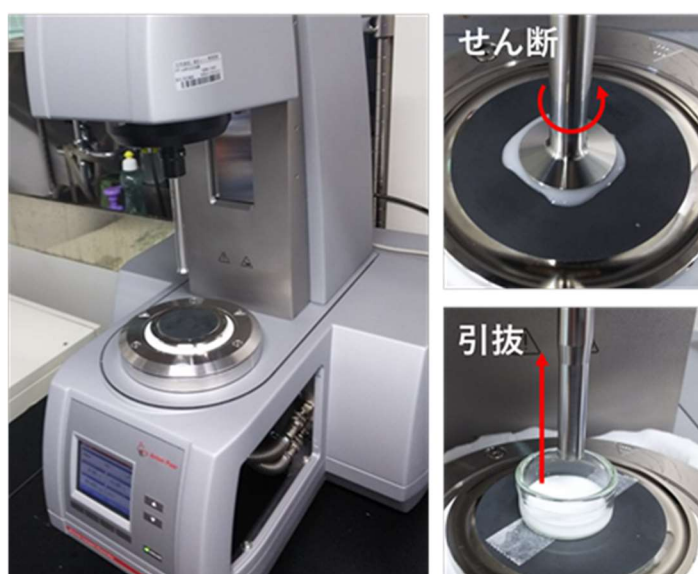


図 5. 高性能レオメーターの写真 (左)、定常せん断・引張試験の写真 (右)

ダイラタンシー材料の定常せん断試験では、見かけ粘度 (治具に掛かる計測値であるマクロな応力を治具の動きから求めたせん断速度で割った値) を計測していることに注意が必要である。一般的なレオメーターの定常せん断試験では、ギャップ間のせん断変形は一定と仮定し、装置で計測されるマクロなせん断応力から材料の粘度を算出する。ダイラタンシー材料の場合には、せん断変形により局所的な構造不均一が現れるため、マクロなせん断応力は局所的なせん断応力と一致せず、この仮定は必ずしも成立しない。本研究では、マクロなせん断応力から粘度式によって算出した値を (見かけの) 粘度と呼ぶこととする。

サンプルセット時の注意として、サンプルを置いて治具下げをした後、はみ出たサンプルはできるだけ掻き取り、治具の径からサンプルがはみ出さないように配慮した。また、デンプンダイラタンシーでは測定中に乾燥しないように治具とサンプルの周りに水分を含ませたドーナツ状のスポンジを置いて水の乾燥をできるだけ防止した。

引抜試験

引抜試験には、高性能レオメーター（MCR102、Anton Paar）のタック試験機能をした。ガラスシャーレ（直径 27 mm、高さ 16 mm）に深さ約 10 mm で充填したサンプルに、直径 8 mm の SUS 製ロッドを深さ 3 mm だけ埋め込み、設定速度 8 mm/s で引き抜くことにより実施した。測定バラツキを考慮し、下記の通り 1 サンプルに対して 5 回測定を行った。ロッドをサンプルに埋め込んだのち 1 min 待機して引抜試験を行う。その後ロッドを再びサンプルに埋め込んで 1 min 待機して引抜試験を行い、これを 5 回繰り返した。時間もしくはギャップ距離に対して法線応力をプロットし、5 回の測定における法線応力のピーク値の平均をとることで、各サンプルにおける法線応力の平均ピーク値として算出した。経時変化とともに微粒子の沈降が生じる場合には、定期的にかき混ぜて偏析を防止するよう配慮した。

高速引抜試験

高性能レオメーターを使った引抜試験では、引抜速度は最大 8 mm/s であった。デンプン粒子のダイラタンシー材料では、引抜速度 8mm/s でも垂直荷重にピークが現れ、引抜速度を大きくすることで流体から固体的挙動へと変化するシェアジャミング挙動が確認できた。一方で、デンプン以外の微粒子で有機溶媒を分散媒するダイラタンシー材料では、この引抜速度では、シェアジャミング挙動が見られなかった。引抜速度が不十分なためにシェアジャミング挙動が検出できていないと考え、引抜速度上限を大幅に向上した引抜試験専用の評価装置を設計・製作した。製作した装置の概観写真を図 6 に示す。荷重を検出するフォースゲージを高速で動くリニアアクチュエータに取り付けて垂直駆動することで、レオメーターに対して 45 倍の高速引抜試験が可能になった（速度上限は 360 mm/s）。リニアアクチュエータの移動量は変位計で別途計測し、荷重・変位の両方を同時にパソコンに記録した。高速引抜試験では、サンプルをガラス容器（内径 13.6 mm、高さ 30 mm）に分注し、アルミ製円柱プローブ（直径 6 mm、長さ 50 mm）をサンプル表面から深さ 5 mm まで埋め込み、1 分間待機して安定化したのち引抜き試験を行なった。

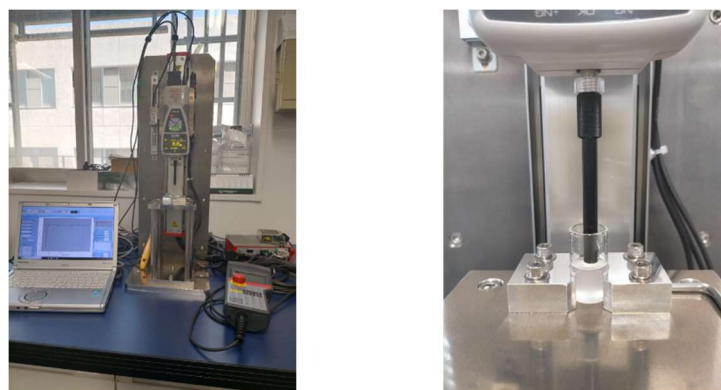


図 6. 本研究で製作した高速引抜試験機の写真（左：装置全体、右：サンプルと治具）。

衝撃緩和試験

本研究課題では、鉄球落下試験の特性がエラストマー系モデル材料に匹敵するダイラタンシー材料を実現することを最終目標の 1 つに掲げている。そこで、鉄球落下試験を行なうための試験装置を製作した（図 7）。サンプル上に一定高さから鋼球を落下させ、サンプルに衝突した時にサンプル台に伝わる荷重をフォースゲージで計測する仕組みである。

衝撃緩和試験装置では、最大荷重 100 N のフォースゲージ（株式会社イマダ製）上部にアルミ製平板治具をネジ込み固定し、その上にサンプルを分注するためのアルミシャーレ（直径 31 mm 深さ 10 mm）を両面テープで固定した。鋼球を再現性よく落下させるため、サンプル台直上に電磁マグネットチャックを設置、電気の ON/OFF で鋼球を落下させた。また、衝撃時の短時間（< 10 msec）に発生する過渡的な荷重を計測するため、フォースゲージの出力はアナログ電圧信号

とした。高速な時間変化をするアナログ信号を記録するため、デジタルオシロスコープのトリガー機能を活用した。サンプルは、アルミシャーレに深さ 5 mm になるように分注した。サンプルがない状態で衝撃緩和試験を行なったときに現れる最大荷重がフォースゲージの最大荷重以下になるよう、鋼球を重量 13.7 g 直径 15.0 mm とし、落下高さ（マグネットチャックの下面からサンプル台上面まで）を 170 mm に調整した。

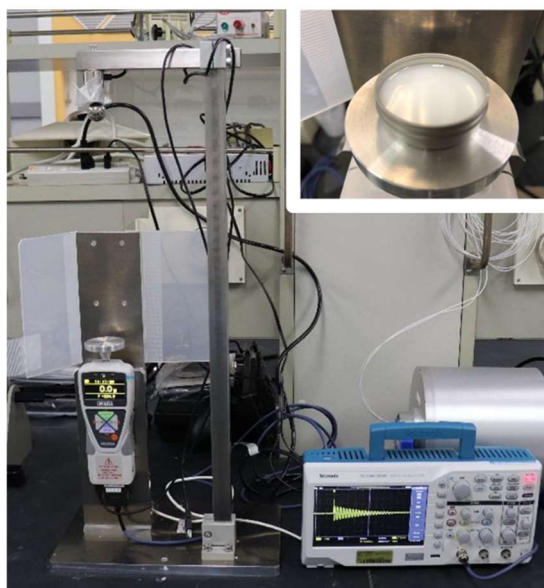


図 7. 本研究で製作した鋼球落下試験機の写真（装置全体、右上：サンプル容器と治具）

項目（1 D）では、項目（1 A）でリスト化した学術論文の情報から、ダイラタンシー現象に関する特性評価手法を整理して表形式でまとめた。この情報に基づき、本研究では定常せん断試験・引抜試験・衝撃緩和試験という見方の異なる 3 つのレオロジー評価法を組合せて用いることで、ダイラタンシー材料の複雑なレオロジー特性を明らかにできることを基本的な原理から説明した。具体的には、定常せん断試験はダイラタンシー材料の流動挙動の変化を評価する手法として有効で、せん断変形で粘度が急激に上昇するという不連続シェアシンニング（DST）挙動を定量的に評価できる。引抜試験はせん断変形でダイラタンシー材料に現れる流体から固体への力学応答の転移挙動を定量的に評価できる。衝撃緩和試験は、ダイラタンシー材料の応用として期待される衝撃緩和性能を直接評価する力学評価手法である。これら 3 つの異なるレオロジー特性評価を同一材料で統一的に実施して結果を合わせて解釈することで、ダイラタンシー材料の力学機構をミクロなレベルから理解することができる。流体的なレオロジー評価は、市販の高性能レオメーターを利用して先行研究でも多く報告されてきた、固体的挙動に関するレオロジー評価は、いくつかの評価法が検討されているものの十分でなかった。本研究では、ダイラタンシー材料に現れる固体的な力学挙動を評価する装置として、高速引抜試験装置と衝撃緩和試験装置を新たに設計・製作した。さらに、実際に実験を再現性よく行なうためのポイントも含め、サンプルの作製法と評価手順の詳細を記載した。以上の成果から、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 1. （1 E）素材の材料特性の評価

材料因子のデータベースを構築するため、微粒子と液体の材料特性評価を行なった。固体微粒子については、嵩密度・粒子径・粒子形状を評価項目に設定した。

微粒子の真密度測定

真空乾燥した微粒子の真密度を乾式自動密度計アキュピック II 1340-10CC (株式会社 島津製作所製) で測定した。測定にはヘリウムガスを使用し、温度は 26.0-26.5°Cで行なった。各測定には 4.0-5.0 g のサンプルを使用した。得られた真密度の値を表 14 に示す。デンプン微粒子の真密度は、原料種類にほとんど依存せず、およそ $1.51 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ になった。この値は、文献値 (有機溶媒を使った浮力法で測定した密度 $1.50 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ とほぼ一致していた³²。

表 14. デンプン微粒子の真密度

サンプル ID	真密度 (g/cm ³)
MP001	1.5159
MP003	1.5007
MP004	1.5082
MP007	1.5019

微粒子の嵩密度測定

真空乾燥した固体微粒子 (80°C で 6-12 時間、室温で一晩) の重量を電子天秤で測定した (精度 $\pm 0.01 \text{ g}$)。粒子を体積 50mL (目盛刻み 0.5 mL) のメスシリンダーに約 30ml の粉体を入れた。体積変化がほぼなくなるまで、1~2 分間、振動器で振動を印加して粒子をさらに充填した。振動前と振動後の体積をメスシリンダーの目盛りから 0.1mL 単位で読み取った。乾燥後の重量 W_1 (g) と振動後の体積 V_1 (g) から嵩密度 ρ_{app} (g/cm³) を $\rho_{app} = W_1/V_1$ で求めた。微粒子の乾燥前重量 W_0 と乾燥後重量 W_1 から吸湿量 RH (%) を $RH = (1 - W_1/W_0) \times 100$ で計算した。

デンプン微粒子と合成微粒子に対して、嵩密度と吸湿量の値をそれぞれ表 15 と表 16 に示した。重量と体積の計量誤差から、嵩密度の誤差は $\pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ と見積もった。デンプン粉の嵩密度の値は、0.60-0.65 g/cm³ に 6 点、0.75-0.91g/cm³ に 7 点となり、大きく 2 つのグループに分類できた。表 8 に示す粒子形状と対比すると、嵩密度が大きなグループは、卵・球・扇形状をしていた。親水性が比較的高いデンプン粉は、購入直後の吸湿量が 9-15% と大きいことが分かった。一方で、疎水性粒子は吸湿量が 2% 以下と小さくほとんど吸湿していなかった。ダイラタンシー評価では、余分な水分の影響を低減するため、真空乾燥した微粒子を使用した。

表 15. デンプン微粒子の嵩密度

サンプル ID	嵩密度 (g/cm ³)	吸湿量 (%)
MP001	0.86	15.1
MP002	0.86	15.3
MP003	0.63	10.7
MP004	0.60	11.5
MP005	0.65	13.2
MP006	0.61	11.0
MP007	0.91	9.1
MP051	0.60	12.9
MP052	0.80	15.2
MP053	0.87	14.6
MP054	0.84	14.1
MP055	0.61	11.1
MP056	0.76	10.9
MP057	0.67	8.2

表 16. 微粒子の嵩密度

サンプル ID	嵩密度 (g/cm ³)	吸湿量 (%)
MP008	0.42	7.7
MP009	0.49	N. D.
MP010	0.55	N. D.
MP011	0.52	N. D.
MP012	0.68	0.1
MP020	0.38	0.9
MP023	0.50	1.8
MP037	0.71	0.9
MP039	0.44	N. D.
MP040	0.28	N. D.
MP041	1.06	0.3
MP042	0.45	N. D.

《微粒子の SEM 観察》 微粒子を SEM で観察し、SEM 画像をデジタル画像解析することで粒子径・粒子形状を統計的に算出した。SEM 観察は卓上型走査型電子顕微鏡 Miniscope TM3000 (日立製作

所製)を使用した。アルミ基材の表面が平坦なカーボン両面テープ(日新EM社製)の上に微粒子を散布・固定した。画像解析で良好なデータを得るため、粒子同士が重ならず個々に分散した状態で固定できるように工夫した。具体的には、開口サイズが100 μm のPETメッシュを使って少量の粒子をテープ上に散布した。SEM観察時の帯電を防止するため、イオン液体(C2mim TFSI, IL001)のエタノール溶液(濃度1 wt%)をテープ上の粒子に滴下・乾燥した。イオン液体を粒子表面にコーティングすることで、帯電による走査線の飛び発生を大幅低減できた。SEM画像のデジタル画像解析にはWinR00F2018(三谷商事社製)を使用した。1粒子に対して5枚程度のSEM画像を解析した。グレースケールのSEM画像全体に閾値を設定して2値化処理を行ない、粒子認識を試みた。選択領域のうち、粒子からはみ出した余分領域と欠けた不足領域に対応するため、領域の収縮・排他的膨張処理・閾値以下の領域削除といった追加処理を行なった。最後に、余分と不足領域を目視で削除・追加処理を施し、個々の粒子が分離した領域として指定された2値化画像を作成した。2値化画像に対して、形状解析処理を行なった。解析項目には面積・円相当径・凹凸度・針状比を選択した。

微粒子の液中分散性・粒径分布測定

微粒子の粒径分布及び液体中での微粒子の分散性をレーザー回折型粒径分布評価装置(島津製作所 SALD-2100)で評価した。分散媒に微粒子を添加して超音波洗浄器で15分間超音波処理を行なった。測定には、分散媒中に微粒子分散液を少量ずつ滴下して、散乱光強度が適切な値になるよう微粒子分率を調整した。散乱光強度分布から粒子の屈折率を $1.45-0.5i$ を仮定して粒径分布を計算した。

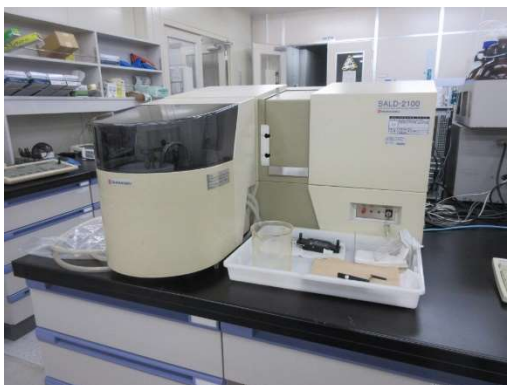


図8. レーザー回折型粒径分布評価装置の写真

イオン液体の屈折率測定

イオン液体の屈折率はRX-7000 α デジタル屈折計(ATAGO)を用いて評価した。装置内のプリズムに10 μL 程度のイオン液体サンプルを滴下し、25 $^{\circ}\text{C}$ において測定した。各サンプルについて少なくとも3回測定を行い、平均値を採用した。

イオン液体の密度測定

25 $^{\circ}\text{C}$ においてGilson1000 μL ピペットで各イオン液体を正確に1000 μL を測りとり、その際の重量を電子天秤で秤量することで計測した。

イオン液体の粘度測定

イオン液体の屈折率はMCR-102(Anton Paar)レオメータを用いて評価した。イオン液体500 μL を測定ステージに滴下し、 ϕ 25mmの平行プレートで挟み込んだ。その後、剪断速度 $1(\text{s}^{-1})$ において1分間、サンプルに対して無限剪断を与え、その際の剪断応力から粘度を算出した。一つのサンプルにおいて10回測定を行い、その平均値を測定値とした。温度は25 $^{\circ}\text{C}$ とした。

項目（1E）では、微粒子・液体の材料因子とダイラタンシー特性との関係を解明するため、微粒子・液体に関する基本的な材料評価を行なった。具体的には、微粒子に関して、真密度・かさ密度・粒子サイズと形状分析・粒径分布・粒子分散性評価を、液体に関して、屈折率・密度・粘性率を評価した。これらの材料特性値はダイラタンシー特性の発現機構を理解するために有益な情報となった。以上の成果から、本項目の達成度は100%と判断する。

3. 1. (1F) ダイラタンシー材料データベースの構築

ダイラタンシー材料に関係する材料因子には、固体微粒子の特性・液体の特性・固体微粒子と液体の体積分率がある。固体微粒子の特性には、材質・密度・粒子径・粒子形状・粒子径分布の6因子があり、液体の特性には、分子量・沸点・融点・密度・粘度・屈折率・極性・誘電率・表面張力の9因子が含まれる。これらを全ての材料因子を考慮すると最低でも16個以上の因子をデータとして網羅する必要がある。材料データベースの全データ数は、[サンプル数] × [考慮する材料因子の数] になり、全てのサンプルについて、16個以上の材料因子を含めるようになると膨大な材料データベースになってしまうため、機械学習を行なうための前段階として、材料データベースの構築が難しくなると考えた。そのため、研究者のドメイン知識を活用して、実現可能なデータ数まで圧縮することを考えた。そこで、全データ空間をまとめた材料因子の影響を判定するためのサブ空間に分割して、データを整理することを考えた。具体的には、(1) 微粒子特性の影響を解明するための実験系、(2) 液体特性の影響を解明するための実験系であり、(1) にはデンプン微粒子/水溶液の材料系を、(2) にはシリカ微粒子/有機溶剤系の材料系を検討することにした。

デンプンダイラタンシー（デンプン微粒子-水系分散体）のレオロジー特性

以下の項目では、固体微粒子をデンプン素材に限定、分散媒を水系に固定して、主にデンプン微粒子の粒子径・形状効果がダイラタンシー現象に与える影響について検討した。

ダイラタンシー現象が起きる粒子分散液には、とうもろこしを原料としたコーンデンプン粉の水分散液が有名で、学術論文でもダイラタンシー現象のモデル材料としてよく使われている。一方で、デンプン粉は原料となる植物によって形状が異なるが、他の植物由来のデンプン粉に関するダイラタンシー現象の報告はほぼなかった。本検討では、ダイラタンシー現象が起きることが知られているコーンデンプン粉の水分散液を起点に、分散媒は水系に固定して、形状が大きく異なる13種類のデンプン粉のレオロジー特性を計測し、粒子形状・粒径分布とレオロジー特性との関係を明らかにすることを目指した。関連研究では、Jaegerらは、シリカ微粒子を用いて粒子形状の異方性とレオロジー特性の関係を調べた論文を2019年に報告している。³³

粒子形状分析

多様な植物を原料とした13種類のデンプン微粒子を収集し、典型的なデンプン粉のSEM画像を図9に示す。デンプン微粒子は、原料となる植物の違いによって形状・サイズが異なる粒子を含んでいた。形状の特徴を感覚的に定性的に判別すると大まかに(1)卵形と球形の粒子、(2)多角形と半球形の粒子、(3)多角形と球形の粒子、(4)それ以外の4つのグループに分類できた。特に、(1)卵形と球形の粒子のグループは粒子サイズも比較的大きいのに対し、他のグループは平均粒子径が小さい。定量的評価のため、SEM画像から画像解析によって粒子径や粒子形状といった微粒子の形態パラメータを算出した(図10)。得られた微粒子の形態パラメータを表17にまとめた。

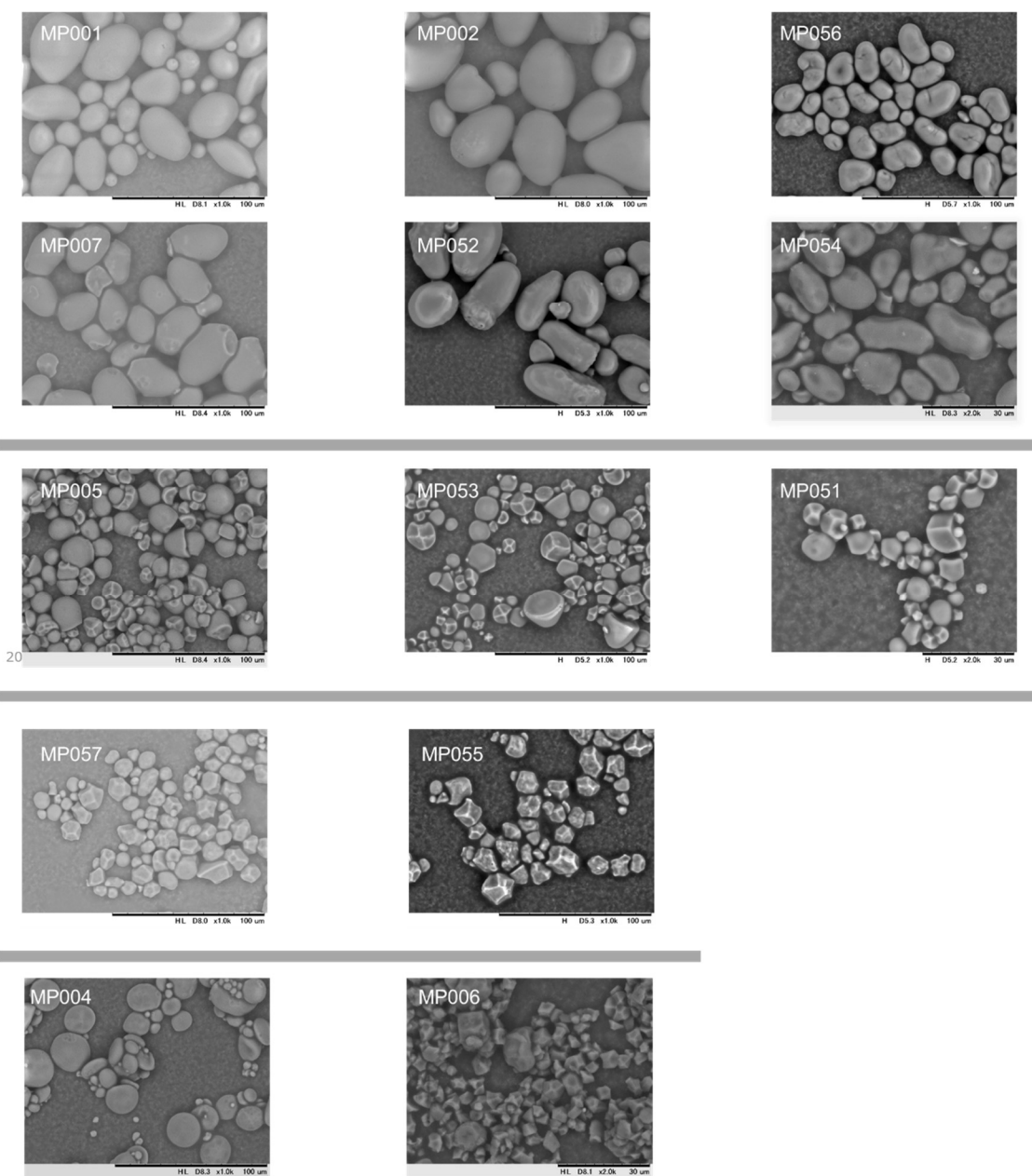


図 9. デンプン微粒子（13 種類）の SEM 画像

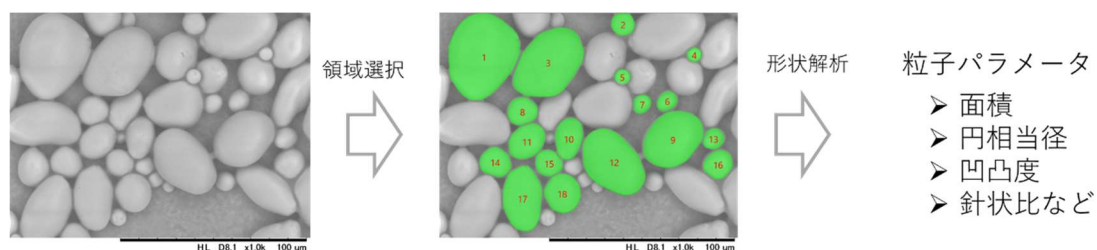


図 10. デジタル画像解析 (WinROOF2018) による粒子径・粒子形状の評価

表 17. デンプン微粒子の粒子形状と画像解析結果のまとめ

サンプル ID	粒子形状	面積 (μm^2)	円相当径 (μm)	凹凸度	針状比
MP001	卵・球・扇	592.6	24.5	1.16	1.33
MP002	卵・球・扇	1043.6	35.1	1.27	1.42

MP056	卵・球・扇	249.5	17.3	1.22	1.43
MP007	卵・球形（一部欠け）	508.5	24.4	1.53	1.36
MP052	卵・球・扇	481.3	22.8	1.30	1.48
MP054	卵・球・扇	88.1	10.1	1.29	1.49
MP005	多角形・球形・半球形	110.0	11.3	1.26	1.16
MP053	多角形・球形・半球形	81.1	9.1	1.21	1.21
MP051	多角形・球形・半球形	26.1	5.4	1.18	1.17
MP057	多角形・球形・半球形	87.7	10.1	1.22	1.22
MP003	多角形・球形	92.0	10.0	1.48	1.28
MP055	多角形・球形	111.6	11.1	1.35	1.27
MP004	凸レンズ型・球形	88.3	8.7	1.22	1.19
MP006	角張った多角形	13.1	3.8	1.70	1.35

表の値は画像解析で得られた粒子の平均値

円相当径：数平均

表 17 に示したデンプン微粒子の形態パラメータでは、粒子形状と円相当径（面積）・凹凸度・針状比に相関が見られたので、円相当径に対して凹凸度・針状比をプロットした（図 11）。卵形のデンプン微粒子はサイズが大きく、平均した円相当径は 17–35 μm になった。多角形はサイズが小さく、平均円相当径は 4–11 μm であった。卵形は多角形に対して凹凸度が小さく、針状比が大きくなった。大きな凹凸度で小さな針状比は、粒子が比較的等方的な多角形であることを示す。大きな針状比は細長く伸びた粒子外形を反映している。図 11 のプロットから、13 種類のデンプン微粒子のうちコメとサゴヤシを除く 11 種類はスムーズで楕円体に近い卵形と角張った形状の多角形の 2 グループに分類できた。円相当径では、卵形は 10–35 μm と広く分布しているのに対し、多角形は 5–12 μm と狭い分布を示した。針状比は卵形が 1.3–1.5 と大きい値に分布したのに対し、多角形が 1.15–1.3 と小さい範囲にまとまっていた。

コムギは、SEM 画像では凸レンズ型・球形の微粒子が混在したが、材料因子としては多角形と同じ円相当径・針状比・凹凸度の範囲に収まった。サゴヤシは SEM 画像を見ると大まかには卵形であるが、一部が欠けた構造を有しているために凹凸度は他の卵形よりも明らかに大きな値になった。コムギは SEM 画像でも他のデンプン微粒子と明らかに異なる特徴的な形状をしており、検討したデンプン微粒子のうちで円相当径が最も小さく、また鋭く角張った多角形のために凹凸度は最も大きく、卵形・多角形のいずれにも当てはまらないデータ空間に位置していた。

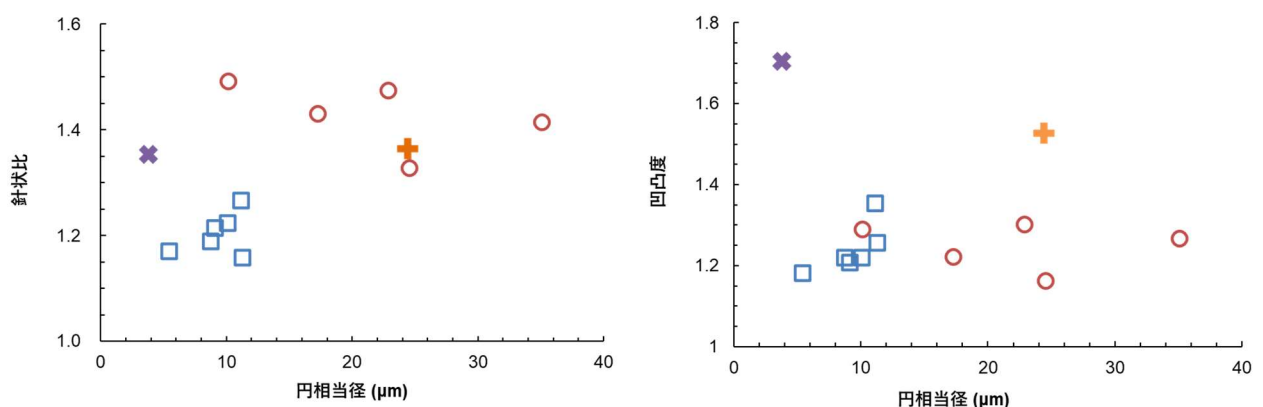


図 11. デンプン微粒子における円相当径 diameter と針状比 aspect ratio(a)と凹凸度 roughness(b)の関係。データ点はデンプン微粒子の形状に応じて色分けして表示した：多角形（青色）、卵形（赤色）、その他（×：コメ、+：サゴヤシ）

デンプン微粒子の材料物性評価結果から、機械学習を行なうための説明変数の候補として、表 18 の 11 個の材料因子を設計した。

表 18. 説明変数の候補となるデンプン微粒子の材料因子一覧

	材料因子 (日本語)	材料因子 (英語)
X01	乾燥かさ密度	Dry Density
X02	湿潤かさ密度	Wet Density
X03	吸湿量	Moisture
X04	面積	Area
X05	円相当径	Diameter
X06	周囲長Ⅱ	Perimeter
X07	円形度Ⅱ	Circularity
X08	凹凸度	Roughness
X09	線形度	Linearity
X10	径比率	Diameter Ratio
X11	針状比	Aspect Ratio

デンプン微粒子の 13 種類に対して最初に設計した説明変数の候補は 11 個になり、機械学習モデルを構築するには数が多すぎる。また、これら説明変数間の相関係数を計算したところ、いくつかの説明変数間に強い相関が見られた (表 19)。説明変数間に強い相関があると、多重共線性によって機械学習モデルが不安定になるだけでなく、説明変数の寄与率から機械学習モデルを解釈することが困難になるといった問題も生じる。そこで、これらの説明変数候補からドメイン知識を活用して相関が強い説明変数を除外し、説明変数を絞り込むことにした。

粒子の大きさに関する変数 X04, X05, X06 は相関が 0.97 以上と大きいため、X05 (円相当径) のみを採用した。X10 は X05 と 0.9 以上の相関を持つので除外した。異方性に関する変数 X07, X08, X09, X10, X11 では、X08 (凹凸度) と X11 (針状比) を採用した。密度を表す変数 X01, X02 では、X05, X11 との相関を比較して、相関係数が小さい X02 を採用した。以上の絞り込みにより、説明変数は X02, X03, X05, X08, X11 の 5 因子に削減した。

表 19. 説明変数候補となる材料因子間の相関係数

	X01	X02	X03	X04	X05	X06	X07	X08	X09	X10	X11
X01	1.00	0.66	0.42	0.65	0.70	0.70	0.19	-0.15	0.02	0.75	0.57
X02	0.66	1.00	-0.03	0.58	0.65	0.65	0.19	-0.23	-0.27	0.51	0.27
X03	0.42	-0.03	1.00	0.42	0.36	0.31	0.50	-0.41	-0.08	0.45	0.27
X04	0.65	0.58	0.42	1.00	0.98	0.97	0.15	-0.11	-0.09	0.93	0.50
X05	0.70	0.65	0.36	0.98	1.00	0.99	0.16	-0.15	-0.13	0.93	0.54
X06	0.70	0.65	0.31	0.97	0.99	1.00	0.07	-0.07	-0.09	0.93	0.55
X07	0.19	0.19	0.50	0.15	0.16	0.07	1.00	-0.98	-0.74	0.12	-0.22
X08	-0.15	-0.23	-0.41	-0.11	-0.15	-0.07	-0.98	1.00	0.79	-0.09	0.22
X09	0.02	-0.27	-0.08	-0.09	-0.13	-0.09	-0.74	0.79	1.00	0.06	0.59
X10	0.75	0.51	0.45	0.93	0.93	0.93	0.12	-0.09	0.06	1.00	0.73
X11	0.57	0.27	0.27	0.50	0.54	0.55	-0.22	0.22	0.59	0.73	1.00

以下、多角形微粒子の代表例としてMP005（タピオカ）を、卵形微粒子としてMP056（リョクトウ）を用いて、定常せん断試験・引抜試験・衝撃緩和試験の3種類のレオロジー評価を行なった結果を述べる。その後で粒子形状の寄与に関して、他のデンプン微粒子の結果と含めて議論する。

レオロジー評価

使用前に加熱真空乾燥処理を行なったデンプン微粒子に水-グリセロール混合液（混合比 1:1 v/v）に所定量添加し、自転公転ミキサーで30秒攪拌して均一に分散した。作製したデンプン微粒子分散液のレオロジーを、定常せん断試験と引抜試験で評価した。このデンプンダイラタンシー材料は、作製直後と長期間保管後（典型的には1ヶ月程度、密封保管）では手触りでも認識できるくらいの触感の経時変化があった。作製直後は流動性のあるダイラタンシーであったが、保管によって徐々に硬くなっていき、長期保管後はカチカチに固化するサンプルも見られた。この結果からも、項目1.1の最終目標に記載したようにデンプンダイラタンシーは長期安定性に課題があることが確認された。デンプンダイラタンシーは、保管時には密封状態であったこと、変化後の状態は粒子分率が過剰の条件で作製したパサパサの粉体状とは異なる触感であったことから、経時変化の要因は、水の蒸発による液体の不足ではないと推測した。微粒子の構成成分であるデンプンは水によく馴染む親水性高分子であり、粒子内部に形成された結晶の安定効果が水への溶解を阻害することで室温の水中では何とか粒子形状を維持する。このとき、粒子表面には結晶化していない高分子鎖が存在すると推測される。粒子同士が接触した高粒子分率のダイラタンシー材料を長期間放置すると、粒子表面のデンプン高分子鎖が粒子同士の間で部分結晶化を起し、粒子同士の凝集が進行してサンプルが流動性を失い固化しているのではないかと推測した。本研究ではゆっくりと進行する経時変化の影響を回避するため、ダイラタンシー材料は作製してから5日以内に評価を行うことで結果の再現性を担保した。

多角形微粒子MP005と卵形微粒子MP056を用い、粒子分率を変えて定常せん断試験を行なった。多角形と卵形微粒子に対して、粘度をせん断応力またはせん断速度に対してプロットした（図12）。グラフを見比べるとおおまかな傾向では粒子形状の違いは見られず、類似のプロット形状であった。一方で、レオロジー挙動は粒子分率に依存して大きく変化した。粒子分率が35 wt%以下では、せん断応力の増加とともに粘度が緩やかに増加した。この両対数プロットの傾きは1よりずっと小さく（厳密には0.5未満）CST挙動と判定できた。粒子分率が40 wt%以上に高くなると、せん断応力の増加に対して粘度が大幅に増加した。両対数プロットの傾きは1に近くDST挙動と判定できた。このせん断応力-粘度プロットの傾きを粒子分率に対してプロットすると、傾きが0.5以下か否かで、粒子分率が37 wt%以下ではCST挙動、37 wt%以上45 wt%以下でDST挙動を示すことが分かった（図15上段）。粒子分率が45 wt%以上と高くなると流動性が著しく低下し、常せん断試験では安定した計測が困難になった。DST挙動が確認できた粒子分率範囲は最大5 wt%以下（目安は3 wt%程度）で、粒子分率の僅かな違いがDST挙動の有無に甚大な影響を与えることが分かった。この結果は、先行研究の結果とも一致する。^{34,35} 以降の実験では、粒子分率の値に留意して検討を進めた。せん断応力-粘度プロットで判定したCST・DST挙動は、同一測定データをせん断速度-粘度で両対数プロットしたグラフからも確認できる。35 wt%以下ではせん断速度の増加に伴って粘度が緩やかに増加するCST挙動である一方、40 wt%以上の粒子分率では粘度が急激に増加して不連続に近い粘度増加のDST挙動となった（図12下段）。定常せん断試験の定性評価としてはジャミング状態の近傍まで粒子分率を増加させたときにCST挙動からDST挙動への変化が生じるかどうか、また、定量化の指標としては、せん断応力-粘度プロットの傾きとその時の最小粘度を評価項目とした。

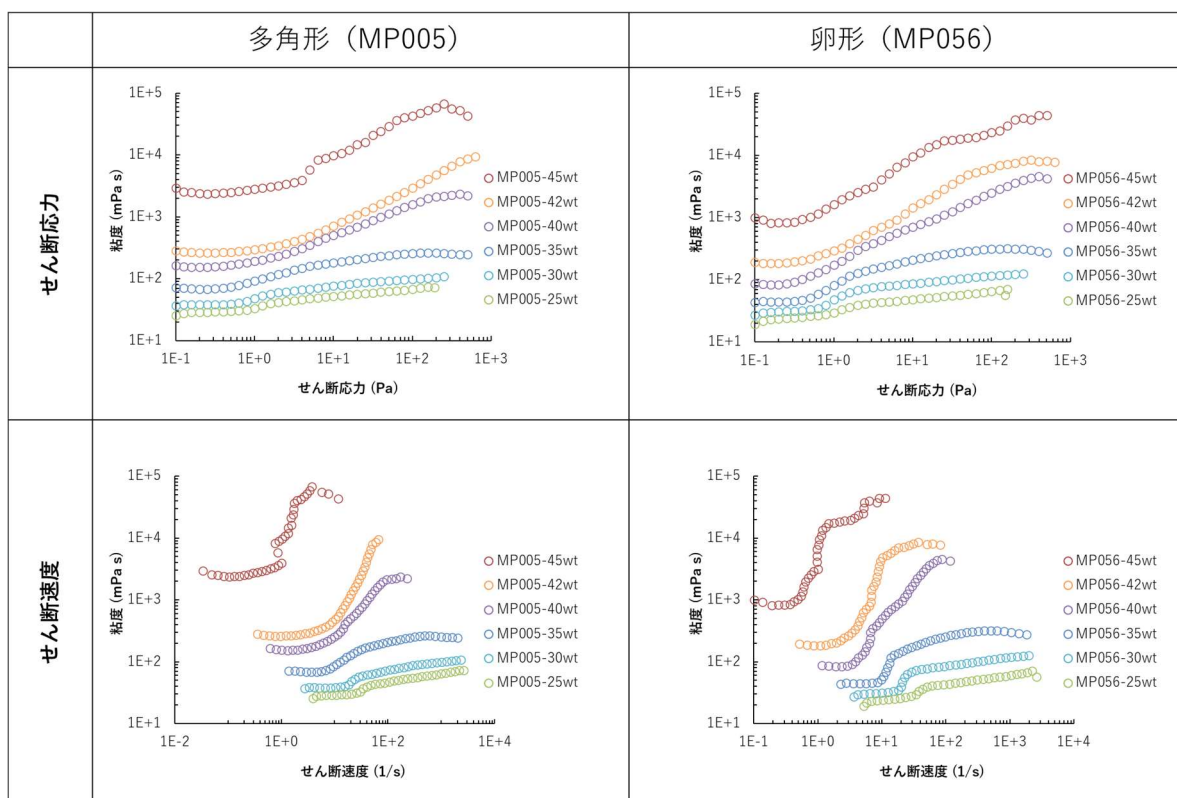


図 12. 定常せん断測定で評価したデンプンダイラタンシーの粘度プロット（上段：せん断応力－粘度プロット、下段：せん断速度－粘度プロット）

次に、多角形微粒子と卵形微粒子に対して引抜試験を行ない、SJ 挙動を評価した。サンプルに深さ 3 mm 埋め込んだレオメーターの円柱治具を速度 8 mm/s で引き抜き、その時に計測された垂直荷重を治具の動きと反対方向を正の値としてプロットした（図 13）。即ち、正の荷重は上向きの引抜操作の過程で治具が下向きに引っ張られることを表す。

多角形と卵形のいずれも、粒子分率が 40 wt% では荷重はほぼゼロであったが、48 wt% では荷重曲線にピークが現れた。この荷重曲線は高さが 0.5～1.0 mm のわずかに動く間に急激に増加し、その後サンプルが破断するまで 2～3 mm の変位の間はほぼ一定の値を示した。荷重曲線にプロットにピークが現れなかった場合はピーク荷重をゼロとし、1 N 以上のピーク荷重を検出した場合を SJ 挙動と定めた。粒子分率を変えて引抜試験を行なうと、粒子分率が高くなると荷重ピークが出現した（図 15 中段）。SJ になる粒子分率は、多角形で 48wt% 以上、卵形では 45wt% 以上となり、多角形は卵形よりも高い粒子分率で SJ 挙動が現れた。SJ 領域での最大荷重は、多角形は 5.9N で、卵形の最大値 2.5N の 2 倍以上の大きな値になった。

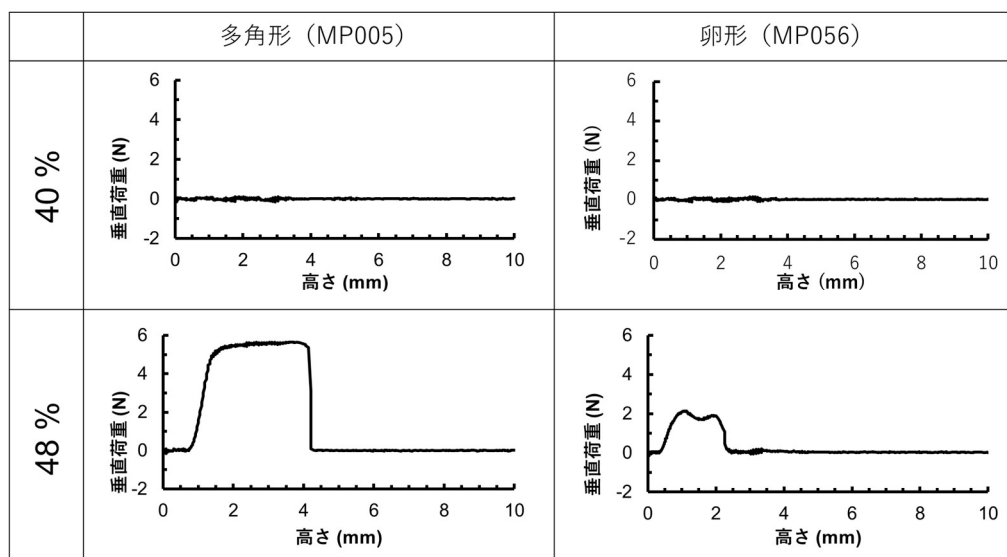


図 13. 引抜試験で計測した垂直荷重と引抜高さの関係

衝撃緩和特性評価

本研究課題で新たに製作した鋼球落下試験装置（図 7）を用いて、ダイラタンシー材料の衝撃緩和特性を評価した。鋼球を高さ 170 mm から落下させ、サンプルに衝突した時の瞬間荷重の時間変化をオシロスコープの波形として計測した（図 14）。多角形・卵形のいずれも、定常せん断試験で CST 挙動になる 35 wt% では、サンプルなしで鋼球を直接落下させたときの波形とほぼ同じ波形で、ピークの最大値は 96~97 N と衝撃緩和挙動を示さなかった。鋼球はサンプルに衝突した衝撃で跳ね返り、再度サンプルに衝突した。DST 挙動を示す範囲で粒子分率が最も小さい 40 wt% のサンプルでは、波形の縦軸に当たるピークの最大値は 81~83 N と 35 wt% よりは僅かに減少したものの、十分な衝撃緩和挙動を示さなかった。鋼球と衝突後のサンプルはその衝撃力で上下に振動し、荷重は正と負の値を振動した。サンプル治具に接続したフォースゲージの抵抗力により、荷重の値は振動しながら徐々に減衰した。DST 挙動を示し、かつ SJ 挙動が現れる前後の粒子分率 45 wt% のサンプルでは、鋼球が衝突した瞬間の荷重は 16~17 N と小さく、35, 40 wt% と比べて大幅に減少して良好な衝撃緩和特性を示した。荷重の最大値が小さいため、サンプル治具の振動も小さく速やかに減衰した。粒子分率をさらに細かく調整して鋼球落下試験を行なった結果を図 15 下段に示す。粒子分率が低いと衝撃緩和挙動は現れない一方、粒子分率を高くしていくと 45~46.5 wt% で最大ピーク荷重は急激に減少した。さらに粒子分率を高くするとピーク荷重の最大値は再度増加することが分かった。

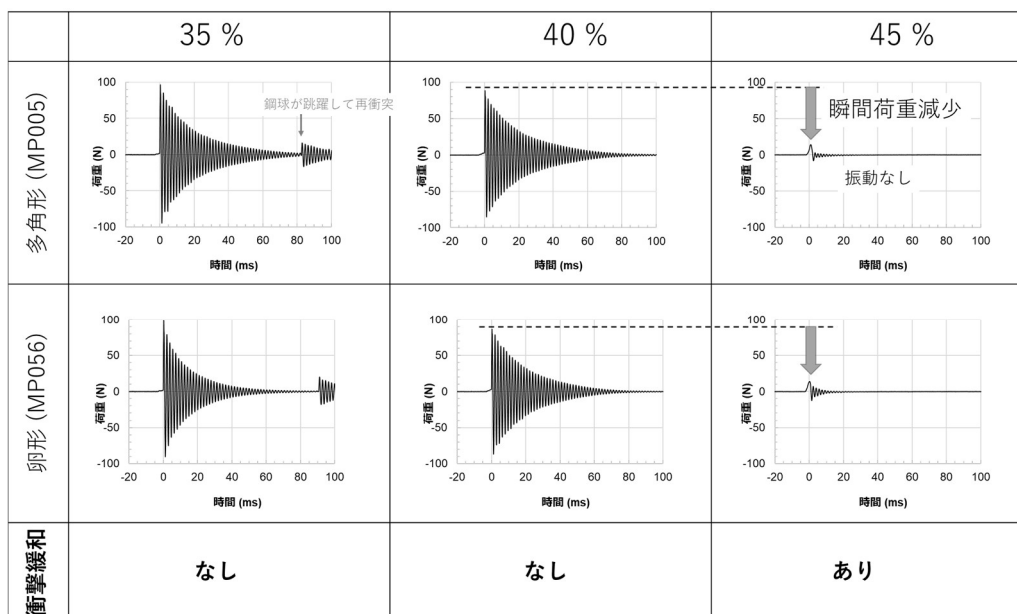


図 14. ダイランシー材料の衝撃緩和特性試験。鋼球落下試験で計測した瞬間荷重を時間でプロットした波形

以上、定常せん断・引抜・衝撃緩和試験という 3 種類のレオロジー特性評価で得られた結果を図 15 にまとめた。多角形と卵形微粒子を比較すると、引抜試験で SJ 挙動の現れる最小粒子分率と最大荷重に少し違いが見られたものの、定性的には、粒子分率が高くなるにつれて、CST から DST 挙動に流変化する流体挙動と、DST 挙動よりも高粒子分率で SJ 挙動が現れる流体から固体へと変化する挙動が粒子形状に拠らず見られた。さらに、48 wt%以上の液体が粒子間の空隙を完全に満たせないほど粒子分率が高くなると、不均一に固体化して流動性を失うことも確認した。特に衝撃緩和特性では、DST 挙動を示す粒子分率範囲において、SJ 挙動が現れる前後のごく狭い粒子分率で衝撃緩和特性が急激に向上することを見出した。

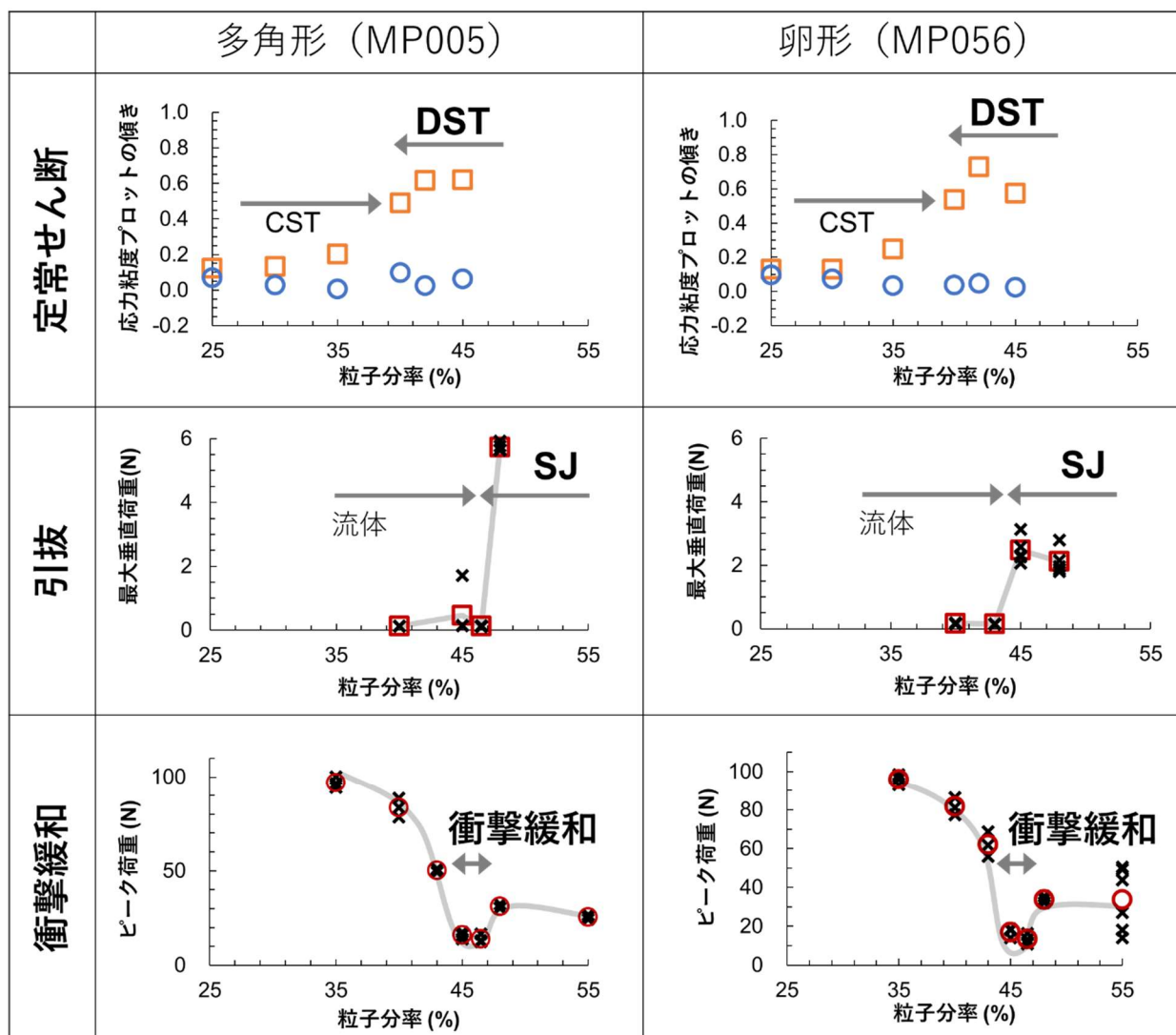


図 15. 定常せん断試験、引抜試験、衝撃緩和試験で計測したデンプンダイラタンシーのレオロジー特性と粒子分率の関係。

以上で、典型的な多角形・卵形微粒子 (MP005 と MP056) について一連のレオロジー評価を行い、粒子の材料因子がダイラタンシー材料に及ぼす影響をおおまかに把握できた。粒子サイズ・形状の効果を詳細に理解するため、同様の手順で他の 8 種類のデンプン微粒子のレオロジー評価を実施した。多角形・卵形の両方で DST 挙動が得られた 45wt% に粒子分率を固定して、デンプンダイラタンシーの定常せん断試験を行なった (図 16)。データに少しバラつきはあるものの、ワラビ (MP054) を除いた 10 種類のデンプン微粒子のいずれも、低せん断域は平坦に近く、高せん断域で応力が増加するほど粘度が大きく増加する DST 挙動が確認できた。DST が発現する最小応力で粘度が最小値を取ることが多かった。コメ (MP006) はペースト状になって流動性を失い、明らかに他のデンプン微粒子と異なるレオロジー挙動を示した。コメ以外のデンプン微粒子すべてで DST 挙動が見られたことから、粒子サイズ・形状・粒径分布は DST 挙動の有無には決定的ではないことが分かった。定性的な傾向が掴めたので、粒子パラメータの効果を定量的に評価するため、応力-粘度プロットの最小粘度と最初粘度となるせん断応力の値を表 20 にまとめた。粘度が最小になるせん断応力は、卵形は 0.10~0.20 Pa の狭い範囲に収まったのに対し、多角形は 0.20~0.79 Pa と広範囲に分布し、最大値は卵形よりも大きな値になった。

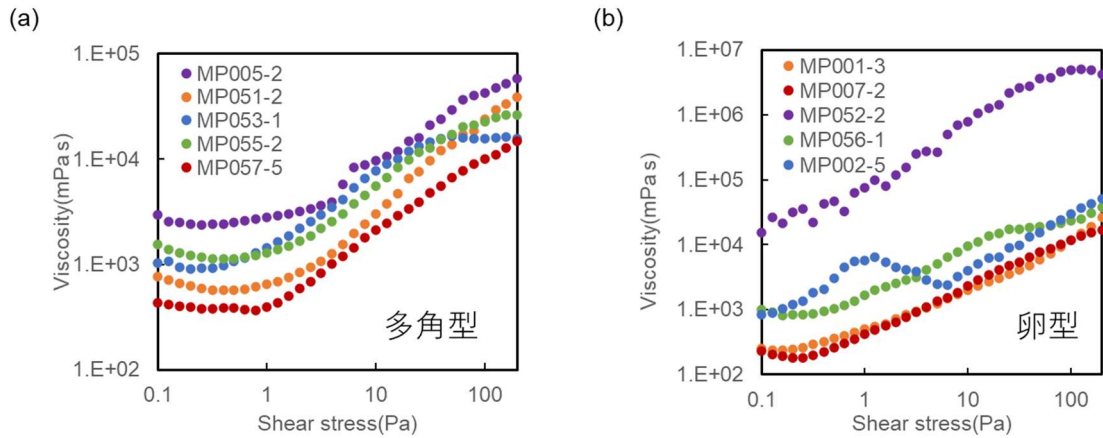


図 16. 定常せん断測定で評価したデンプンダイラタンシーのせん断応力-粘度プロット ((a)多角形微粒子群、(b)卵形微粒子群)。

表 20. デンプンダイラタンシー材料のレオロジー特性

サンプル ID	原料	粒子形状	最小粘度	応力 @ 最小粘度	ピーク荷重
			(mPa s)	(Pa)	(N)
MP005	タピオカ	多角	2362	0.25	-0.46
MP053	サツマイモ	多角	903	0.20	-0.15
MP051	クズ	多角	569	0.40	-0.15
MP057	コーン	多角	369	0.79	-0.14
MP004	コムギ	多角・凸型	539	0.79	-0.16
MP001	ジャガイモ	卵	236	0.16	-1.49
MP002	ジャガイモ	卵	825	0.10	-1.00
MP056	リョクトウ	卵	821	0.16	-2.48
MP052	ハス	卵	15302	0.10	-2.51
MP007	サゴヤシ	卵・欠け	179	0.20	-0.14

表 20 にまとめた最小粘度・最小粘度での応力値とデンプン微粒子の材料因子の関係をプロットした (図 17)。最小粘度は、サゴヤシを除くと形状に依存せず凹凸度に強い相関を示した。卵形では針状比が増加するほど最小粘度が増加する正の相関を示したのに対し、多角形では針状比が大きくなるほど最小粘度が低下する負の相関となり、最小粘度と針状比は卵形と多角形で逆の相関となった。湿潤かさ密度や円相当径は最小粘度と明確な相関が見られなかった。粘度が最小になるせん断応力の値は、卵形・多角形に依存せず円相当径と針状比に負の相関を示した。湿潤かさ密度と凹凸度には明確な相関は見られなかった。

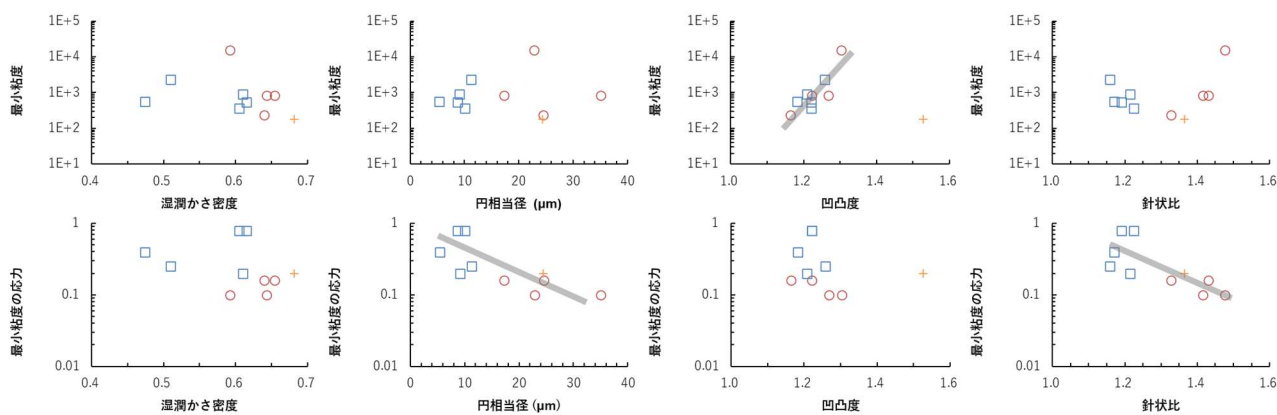


図 17. せん断応力-粘度プロットから求めた最小粘度・最小粘度になる応力値とデンプン微粒子の材料因子（湿潤かさ密度、円相当径、凹凸度、針状比）の関係。最小粘度（上段）と最小粘度になる応力（下段）

粒子形状の異方性と DST 挙動の関係は、先行研究でもいくつかの事例で検討されている。

James らはサブミクロンの大きさを持つ、アスペクト比が 1~11 の異方性シリカ微粒子をエマルジョン重合で作製し、70 vol%のエチレングリコール水分散体のシェアッキング挙動を報告している。³³ 異方性のない球状シリカでは 47.6 vol%以上で DST 挙動が現れたのに対し、異方性比が 8 のシリカロッドでは 40.1 vol%以上、異方性比が 11 のシリカロッドでは 32.0 vol%以上で DST 挙動が観測され、異方性が大きくなるほど低い粒子分率で DST 挙動が現れることを報告している。本研究で検討した針状比の範囲は 1.1~1.5 と狭いため、針状比によって DST 挙動が現れる最小粒子分率が変化する様子は確認されなかった。針状比が大きくなるほど粘度が最小になるせん断応力の値が小さくなる傾向は、異方性シリカ微粒子をグリセリン水溶液に分散した分散液のダイラタンシー挙動を測定した Jaeger らの報告結果と一致した。³³

定常せん断測定で得られる特徴的なレオロジーパラメータには最小粘度と高せん断域での応力粘度プロットの傾きがある。最小粘度はダイラタンシーの流動しやすさを表し、高せん断域の傾きは狭いせん断速度範囲での急峻な粘度変化、即ちせん断速度に対する粘度変化の応答性を特徴付ける。これら 2 つのパラメータをプロットした分布図を示す（図 18）。この図から流動しやすさと粘度変化の応答性にはトレードオフの関係があることが明らかになった。DST 挙動を示すサンプルに対して、このトレードオフの上界を点線で示し、その上界付近のサンプルを[粒子 ID]-[粒子分率]で注記した。

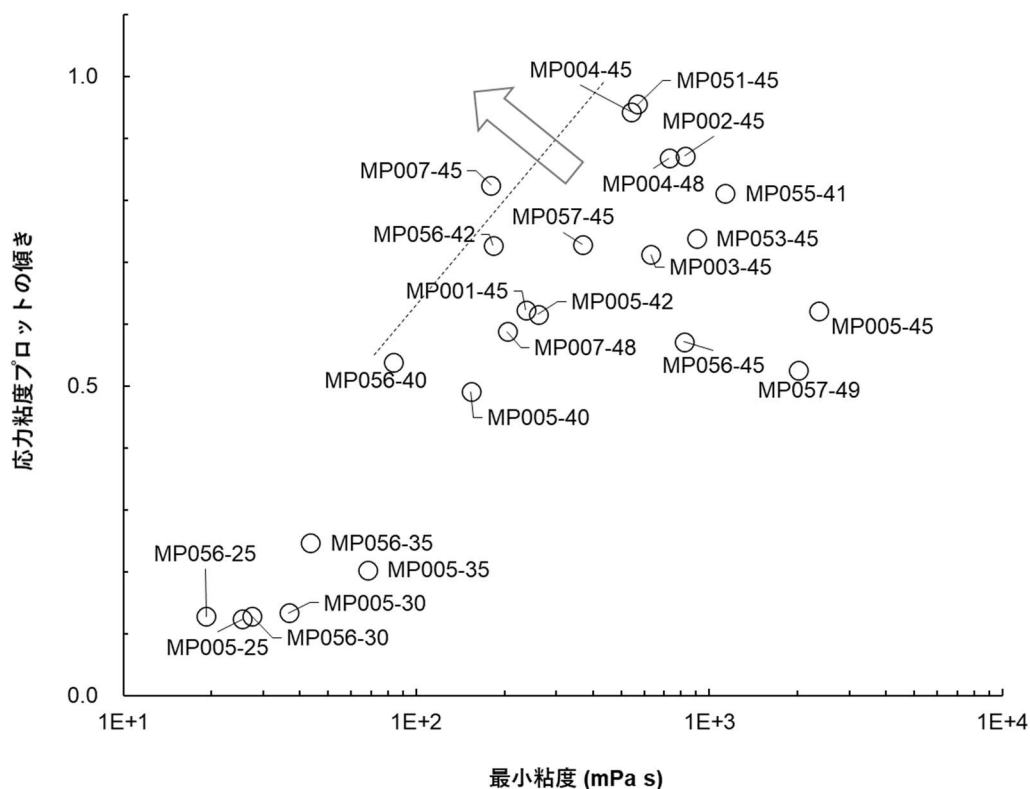


図 18. デンプンダイラタンシーの定常せん断測定で観測された最小粘度と高せん断域での応力粘度プロットの傾き。点線はトレードオフの上界を示す。

コメ以外の 10 種類の多角形・卵形微粒子で引抜試験を行なった結果をプロットした (図 19)。MP005 と MP056 の比較と同様に、高粒子分率で固体的挙動を示す大きなピーク荷重が現れた。ピーク荷重の最大値は、卵形が 1.0~3.0 N、多角形は 5.0~6.0 N となり、いずれも多角形のほうが卵形よりも大きかった。一方で、卵形 40~43 wt%と低めの粒子分率から SJ 挙動が現れたのに対し、多角形は 45 wt%以上の高粒子分率にならないと SJ 挙動が見られなかった。

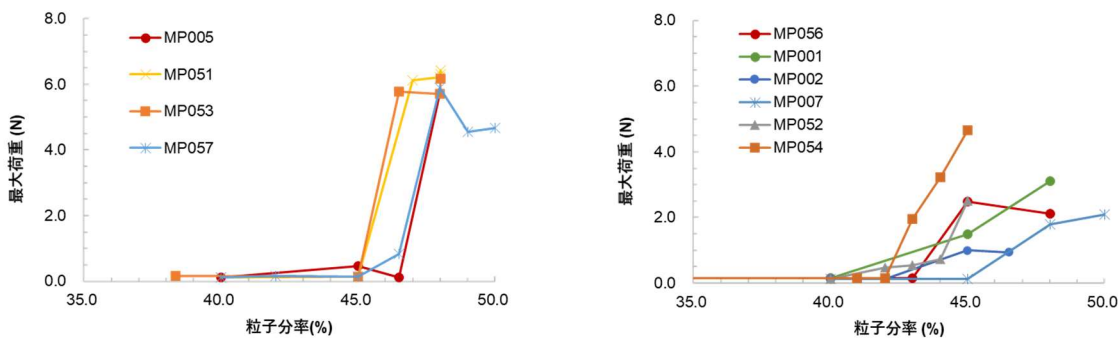


図 19. 引抜試験で検出された最大荷重と粒子分率の関係 (左: 多角形、右: 卵形)。

デンプンダイラタンシーでは、粒子サイズや形状の異なる 10 種類の微粒子でダイラタンシー挙動が確認でき、粒子サイズや形状の影響はダイラタンシーの有無には決定的ではないことが分かった。

シリカダイラタンシー (シリカ微粒子-非水溶媒分散系) のレオロジー特性

一般によく知られているデンプンダイラタンシー (デンプン微粒子の高分率水分散体) に対し

て、非水溶媒を分散媒として用いたダイラタンシーは報告例が少なく、ダイラタンシー挙動を発現する固体微粒子と液体の組合せの材料設計やその発現メカニズムは部分的にしか解明されていない。

先行研究¹⁴を参考に、本研究でダイラタンシー挙動を発現できる有機溶剤の材料探索を実施した。まずは、先行研究に報告例があり、我々も検討を行ってきたデンプン微粒子に対して、種々の有機溶剤を添加し、高粒子分率分散体の手触りによる定性的な触感評価を行なった(図 20)。写真に示したデンプン微粒子のメタノール分散体では、水分散媒を用いたデンプンダイラタンシーに似た流体から固体的に変化する手触りが得られ、ダイラタンシー特性を示唆する結果が得られた。この結果は、エタノールに分散したデンプン微粒子でダイラタンシー挙動が報告されている結果とも合致する。これら低級アルコールはプロトン受容性があり、Jaeger らが提案する水素結合能のある液体という条件にも合致する。その一方で我々は、様々な有機溶剤を検討した結果、NMP や PC といった非プロトン性極性溶媒でもデンプンダイラタンシーと似た手触りが現れることを見出した。これらの非プロトン性溶媒は一般に水素結合能は低いと考えられており、Jaeger らが提案している水素結合能という液体の条件には当てはまらない。そこで我々は非プロトン性溶媒を新たな材料因子の候補として、さらに詳細な検討を進めることにした。

分散媒：メタノール



分散媒：PC



一様な液面 平滑・光沢 → 割れ生成 → 割れ拡大 → 回復途中 → 割れ消失 液面完全回復

図 20. コーンデンプン微粒子を有機溶媒に分散した非水系ダイラタンシー材料の触感官能性試験 (上段) メタノール分散 (下段) 炭酸プロピレン(PC)分散

材料探索の手始めに使用したデンプン微粒子は研究報告例が多くモデル材料の 1 つとして使われているが、一方で、デンプン微粒子の経時変化(老化)や水溶液以外ではデンプン微粒子の溶解・粒子融着が生じ、材料安定性には課題があった。デンプン以外でダイラタンシー材料として利用できる微粒子の素材候補の代表は樹脂とシリカである。樹脂を素材とする微粒子は、有機溶剤に対する形状安定性が一般に低く、溶解して粒子が消失したり、粒子表面が可塑化されて粒子同士が融着したり、粒子が溶剤を吸収して膨潤・柔軟化してしまう懸念がある。シリカ微粒子は、有機溶剤に対する形状安定性に優れ、化学合成で形状が真球状に制御され、さまざまなサイズの微粒子が市販されており、モデル材料として研究で利用するのに適している。本検討では、不確定な要因をできるだけ回避し、液体成分の影響を再現性よく検討するため、有機溶剤中でも形状変化が生じないシリカ微粒子を用いてダイラタンシー材料の探索を行なった(以下、この系をシリカダイラタンシーと呼ぶ)。

本研究で準備した 10 種類のシリカ微粒子(表 5)の SEM 画像を示す(図 21)。粒子サイズや粒径分布(単分散・多分散)、多孔質の有無、表面の化学的性質(親水性・疎水性)といった違い

がある。

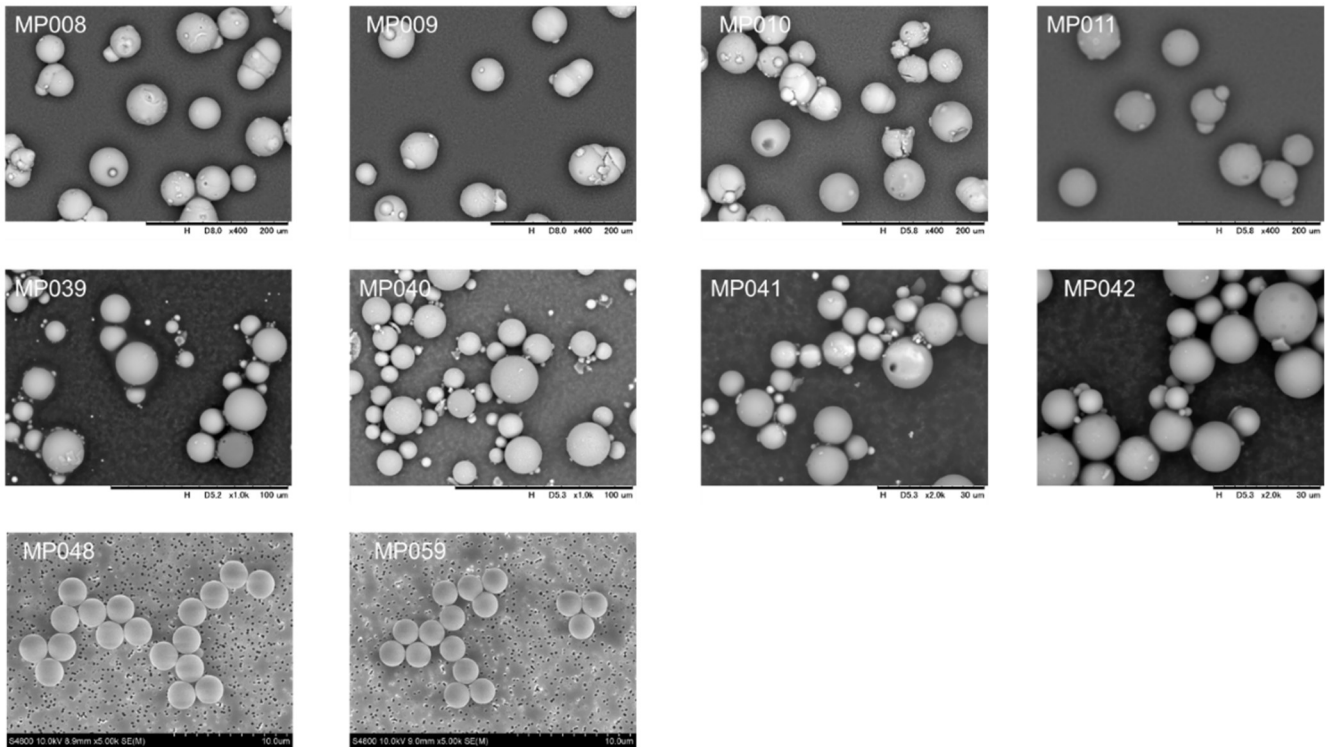


図 21. シリカ微粒子の SEM 画像。粒子の情報は表 5, 6 を参照。

シリカダイラタンシーの定常せん断測定

表 9 に示した 15 種類の有機溶剤を液体成分として、シリカ微粒子 (MP059) を分散したダイラタンシー材料を試作した。シリカ微粒子 MP059 は吸湿率が 0.1% 以下だったので乾燥処理は行わず、購入したままの微粒子をそのまま使用した。その他のサンプルの作製方法はデンプン微粒子の場合と同じである。以下、サンプル名は [微粒子 ID]-[分散媒の略号]-[粒子分率] で表記した。例えば、MP059-PC-56.5 は、シリカ微粒子 MP059 を分散媒である PC に粒子分率 56.5 vol% となるよう混合して調製したダイラタンシーサンプルである。

最初に大まかなスクリーニング実験で得られた手触りによる定性的な傾向を述べる。HD や S-oil などの非極性溶媒では、粒子分率が低いとサラサラの流体であったが、粒子分率を上げていくと急激にパサパサの粉体状に変化してしまい、流体状から粉体状に変化する粒子分率範囲内にデンプンダイラタンシーのような触感のサンプルは得られなかった。PC などの高極性溶媒では、低粒子分率でのサラサラの流体挙動は非極性溶媒と類似していたが、50 vol% 以上の高粒子分率範囲でも流動性を維持し、粉体状に変化する手前の粒子分率でデンプンダイラタンシーを示唆する触感のサンプルが得られた。定性的な傾向のまとめとして、非極性溶媒と高極性溶媒では粒子分率を変えたときのレオロジー挙動に大きな差が見られた。

より定量的なレオロジー評価を行なうため、PC と DMI を代表的な分散媒として選び、粒子分率を 40.0 ~ 59.0 vol% まで変えたダイラタンシー材料を作製した。このシリカダイラタンシー (MP059-PC-x および MP059-DMI-x) に対して、デンプンダイラタンシーと同じ手順で装置を用いた一連のレオロジー評価を行なった。

定常せん断試験で得られた粘度をせん断応力もしくはせん断速度に対してプロットした (図 22)。粘度—せん断応力プロットの粒子分率が 40.0~45.0 vol% と低い範囲では、粘度はせん断応力に依存しない一定値となるニュートン流体挙動もしくは緩やかに増加する CST 挙動が観測された。粒子分率が 53.0~58.4 vol% と大きくなると、せん断応力の増加とともに低せん断域でのニュートン流体もしくはシェアシンニング挙動から、高せん断域で応力に対する連続的な粘度増加へと挙動が変化した。このせん断応力—粘度プロットの傾きは 0.5 以上を示したことから DST 挙動と判定した (図 25 上段)。さらに粒子分率が増やして 59 vol% 以上になると、サンプルは流動

性をほとんど失い、低せん断域でもせん断応力が非常に大きくなった。装置の応力検出限界により、この高粒子分率では定常せん断測定が困難なサンプルが多く現れた。粒子分率 53.0 ~ 58.4 vol%での DST 挙動は、せん断速度-粘度プロットにおける急激な粘度上昇によっても確認できた。DMI を分散媒としたシリカダイラタンシーも PC を分散媒としたサンプルと同様の傾向が観測され、粒子分率 50.0 ~ 59.0 vol%の範囲で DST 挙動が確認できた(図 25 上段)。

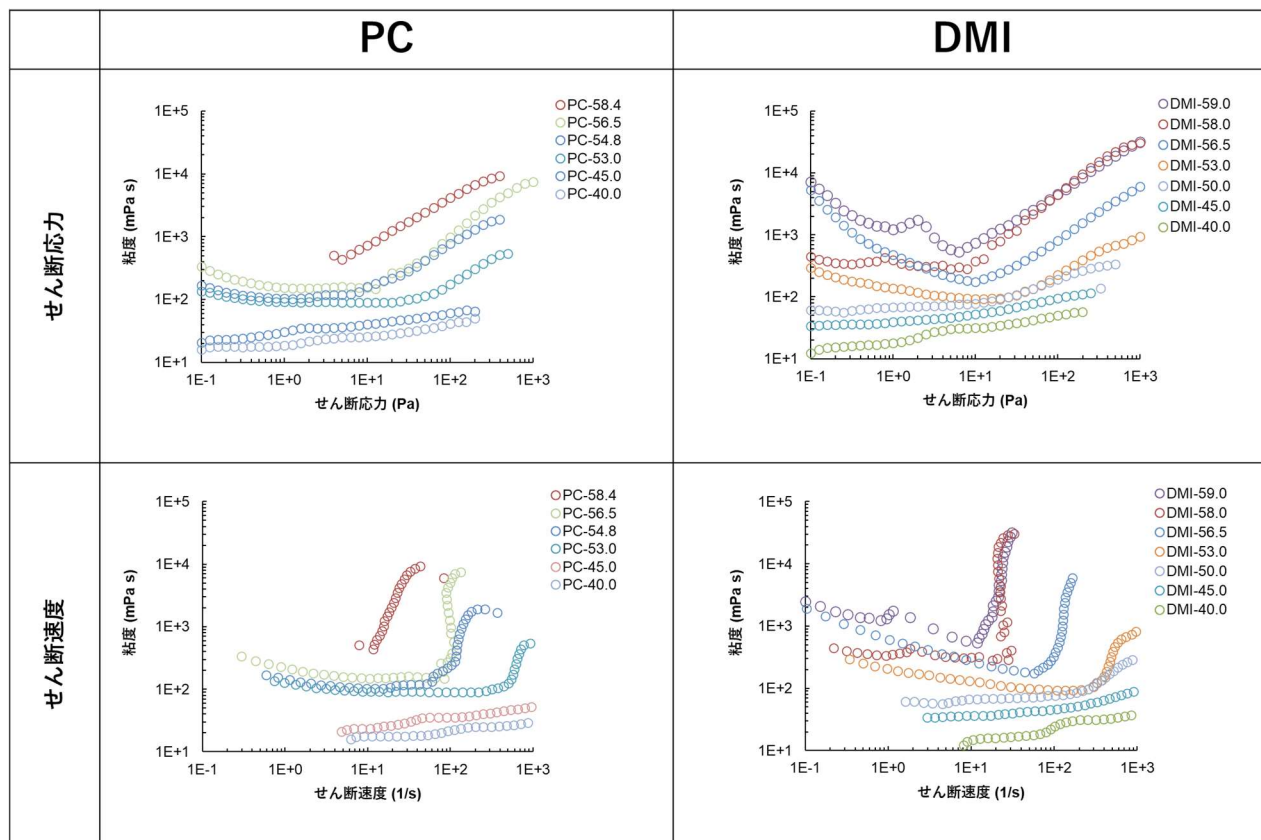


図 22. 定常せん断測定で評価したシリカダイラタンシーのレオロジー特性（上段：せん断応力-粘度プロット、下段：上段と同一測定データをせん断速度-粘度で再プロット）。サンプル（右：MP059-PC-x、左：MP059-DMI-x）。

高速引抜試験の粒子分率依存性

PC を分散媒としたシリカダイラタンシーサンプル(MP059-PC-x)を用いて高速引抜試験を行ない、SJ 挙動を評価した。シリカダイラタンシーではいずれのサンプルを用いても引抜速度が 8 mm/s では垂直荷重がほぼゼロで検出されなかった。そこで引抜速度を最大 360 mm/s まで可変できる高速引抜試験装置を新たに製作した(図 6)。この高速引抜試験機を用い、5 mm の深さまでサンプルに埋め込んだ治具を引抜いたときの垂直荷重を計測した(図 23)。粒子分率が 56.5 vol% のサンプルでは、引抜速度が 10 mm/s では垂直荷重がゼロのままであったが、100~360 mm/s まで速くすると 7.4~12.2 N の大きな荷重が一定の高さ範囲で継続して計測された。速度を上げると荷重の最大値は大きくなる傾向が観測され、特に 10~100 mm/s の範囲内で荷重が急激に増加した。速度に応じて荷重が不連続的に増加する挙動はせん断変形によって流動挙動から応力を発現する固体的挙動へと変化する SJ 挙動の特徴に合致する。また、荷重曲線は高さが約 5 mm のところで不連続的な減少を示してゼロとなった。この不連続な荷重変化は固体に現れる破断挙動と一致し、SJ 状態のサンプルが固体的に振る舞っていることを表している。

次に、粒子分率を 53.0~59.0 vol%まで変えたサンプルに対して引抜速度 360 mm/s で引抜試験を行なった。粒子分率が低い 53.0 vol%では荷重が小さくピークは現れなかったのに対し、56.5 vol%以上では大きな荷重の矩形ピークが計測された。これらの荷重曲線では、短時間で荷重が立ち上がった後、変位が 4~7 mm までは少しずつ減少しながら持続し、最終的にはサンプルの破断

挙動によって不連続的にゼロまで減少した。特に 58.0、59.0 vol%のサンプルでは、治具の埋め込み深さ 5 mm を超えて荷重が検出されており、サンプルが初期の液面よりも高くまで変形していることを示している。この結果は、サンプルの一部が治具に付着して液面よりも高くまで持ち上げられたのちに破断するという目視での観察結果とも一致する。粒子分率が大きくなるほど検出される荷重の最大値は増加した (図 25 中段)。

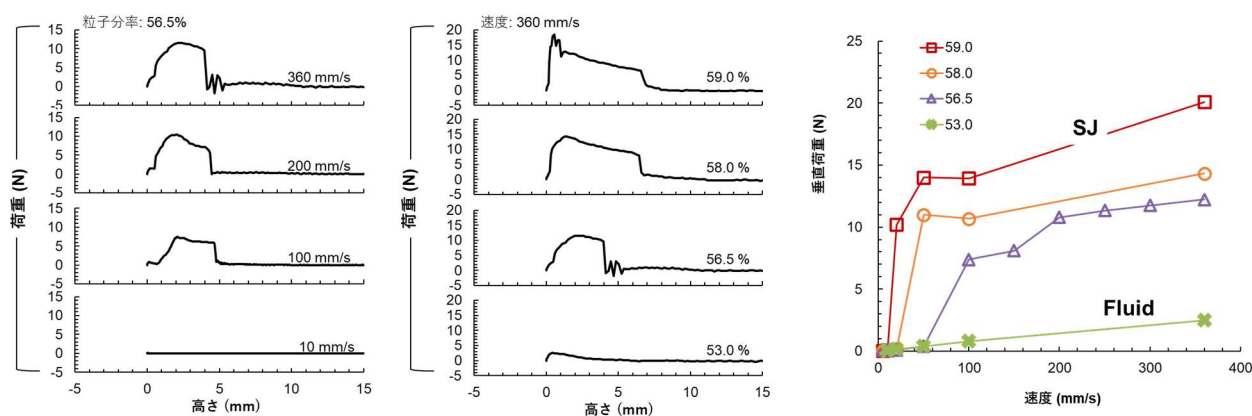


図 23. 引抜試験で計測した垂直荷重と引抜高さの関係 (シリカダイラタンシーMP059-PC-x)。左：粒子分率 x 56.5 vol%、引抜き速度 10~360 mm/s、中央：粒子分率 x 53.0~59.0 vol%、引抜き速度 360 mm/s。右：引抜試験の最大荷重と引抜き速度の関係 (粒子分率は 53.0~59.0 vol%)

シリカダイラタンシーの衝撃緩和特性試験

続いて、PC を分散媒としたシリカダイラタンシー材料 (MP059-PC-x) の衝撃緩和特性を評価した。衝撃緩和試験で鋼球衝突時の瞬間荷重の時間波形を計測した (図 24)。せん断試験で DST 挙動が現れない 50.0 vol%の粒子分率では、接触後 0.5 msec 以内に 90 N を超える大きな荷重ピークが検出され、その後 50 msec に亘って荷重が正負交互に入れ替わりつつ振動が減衰していく様子が観測された。65 msec で再び荷重が現れるのは衝突で反発して一度飛び上がった鋼球が再びサンプルに接触したことによる。一方で、DST 挙動が現れる 55.0 vol%の粒子分率では、鋼球接触直後に現れる最大ピーク荷重は 12 N 以下に留まり、接触後の振動挙動は観測されなかった。この結果から、55.0 vol%のダイラタンシー材料では十分な衝撃緩和特性が発現することが確認できた。さらに粒子分率を 59.0 vol%まで増加すると、衝突時の最大荷重は再び大きくなり、衝撃緩和特性が低下する傾向が現れた。

粒子分率を 50.0~59.0 vol%まで変えたサンプルを試験し、衝撃緩和試験の最大荷重ピークの値を粒子分率に対してプロットした (図 25 下段)。せん断試験で DST 挙動が現れない 52 vol%より小さい粒子分率範囲ではピーク荷重は大きく、DST 挙動が現れる 52 vol%に近づくにつれてピーク荷重は急激に減少した。55.0~55.5 vol%で最小値 13 N になり、さらに粒子分率が増加して SJ 挙動が現れる分率 (56.5 vol%以上) になると、ピーク荷重は再び増加して約 50 N 程度で一定値となった。このように、衝撃緩和試験のピーク荷重は粒子分率に対して敏感に変化し、せん断試験で DST 挙動が現れ、高速引抜試験で SJ 挙動が現れる直前の粒子分率で最小値 (50 vol%でのピーク荷重の 13%) を示した。この挙動はデンプンダイラタンシーで観測された結果とも定性的に一致する (図 15)。定量的な値の相違は、粒子サイズ・粒径分布・粒子形状・液体粘度などの因子によるものだろう。短時間に加わる衝撃力に対して高速での力学応答を発現するには、高い流動性と優れた減衰率を両立される必要がある。DST 領域では粒子分率が増えるほど、粘度の増大により減衰率が大きくなる。一方で、SJ 挙動が現れる領域になると、ダイラタンシー材料が固体的に振る舞い弾性体としての特性が顕わになるため、衝撃緩和挙動は低下すると解釈した。

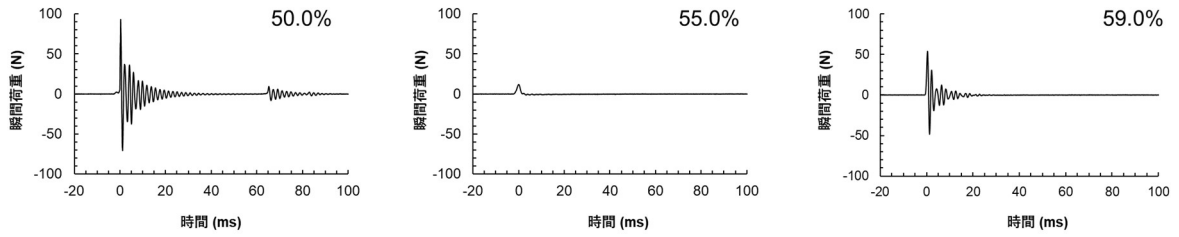


図 24. シリカダイラタンシー (MP059-PC-x) の衝撃緩和特性評価。鋼球落下試験で計測した瞬間荷重の時間変化プロット。

Naaldらはフュームドシリカ（コロイドシリカ：サイズが約 500 nm の不定形シリカナノ粒子凝集体）を 33 vol%で EG もしくは分子量 200 の PEG に分散した微粒子分散体の衝撃特性を報告している。³⁶ 速度 300 mm/s で垂直駆動するロッドインパクトを分散体に衝突させ、そのときの分散体内部の変形速度を、高速超音波トラスドューサーを用いた PIV 計測で可視化した。定常せん断試験で CST 挙動しか示さない EG 分散体では、衝突直後の試料変形速度はロッドの近傍のみに留まり、ロッド先端のみで局所的に大きな変形速度が発生した。一方、せん断試験で DST 挙動を示す PEG 分散体では、衝突直後からロッド先端だけでなくロッドの周囲に広く試料変形が現れ、かつ変形領域内での速度変化率は小さい値になった。広い変形領域は、試料が均一な変形を生み出す固体的挙動を示唆している。このように、DST 挙動を生む分散体では、短い時間でも衝突体に対して広い変形領域を生み出すことができるため、粘性流体に比べて衝撃緩和特性が大幅に向上すると理解できる。本研究で用いた鋼球落下試験でもロッドインパクトと同様に、鋼球の運動量が鋼球の先端だけでなく周囲に広がって伝播することで、先端に伝わる衝撃力を低減していると推測できる。

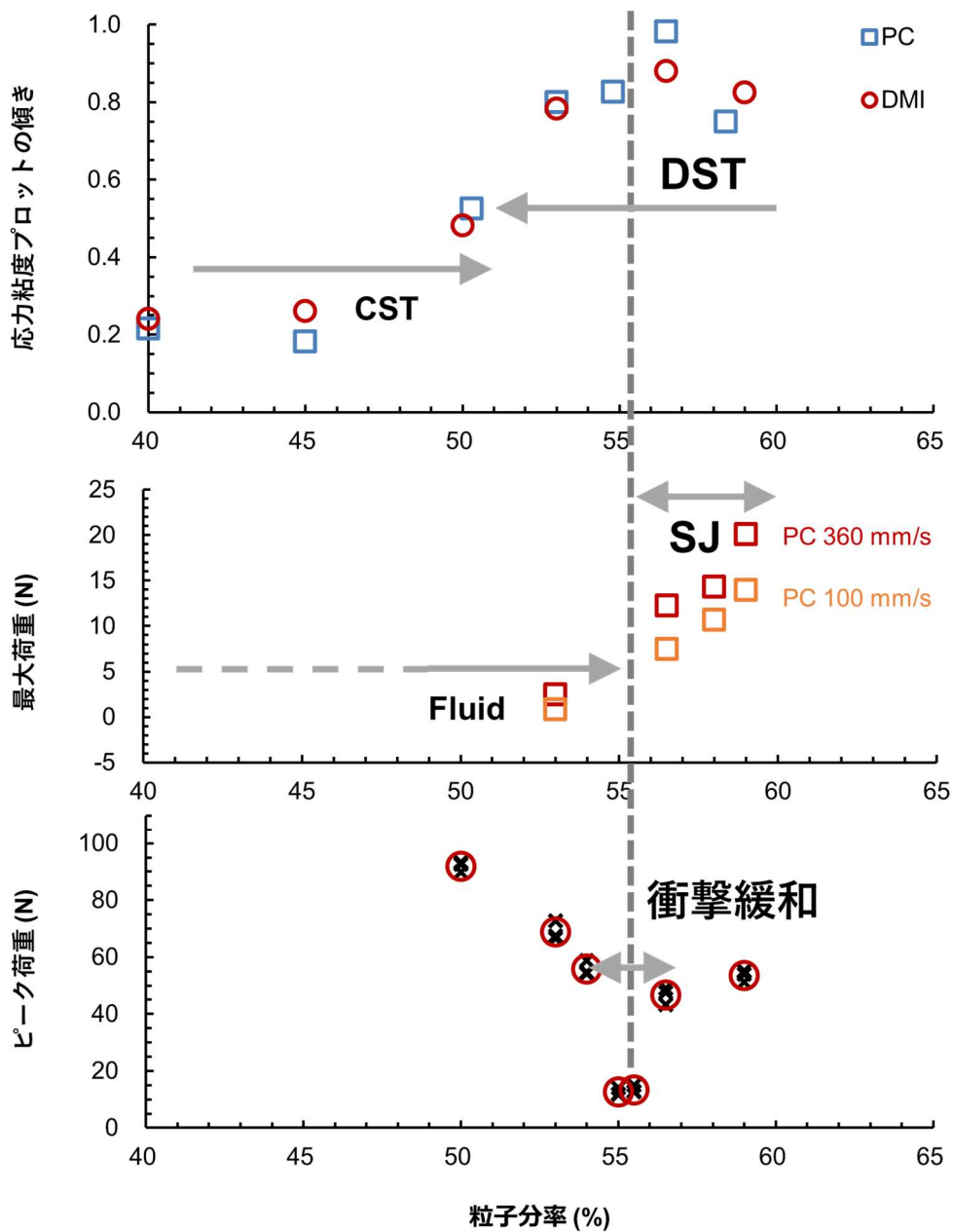


図 25. シリカダイラタンシー (MP059-PC-x) のレオロジー特性と粒子分率の関係。(上段：定常せん断試験、中段：引抜試験、下段：衝撃緩和試験)

液体の化学特性がダイラタンシー挙動に及ぼす影響

PC 及び DMI で DST 挙動が得られた 56.5 vol% の粒子分率で固定して、15 種類の液体を分散媒としたシリカダイラタンシーを作製した。定常せん断測定で得られたせん断応力-粘度プロットを示す (図 26)。gBL などの誘電率が高い液体 ($\epsilon > 30$) では高せん断域で 1 に近い傾きとなる DST 挙動が観測されたのに対し、TBP などの誘電率が低い液体 ($8 < \epsilon < 15$) では高せん断域の傾きは 0.5 よりも小さく CST 挙動であった。さらに誘電率が小さい G4 では ($\epsilon < 8$)、微粒子分散体は流動性をほぼ失い、見かけ粘度は 10^6 mPa s 以上と非常に高くなった。S-oil や HD の微粒子分散体は流動性がなく定常せん断測定ができなかった。

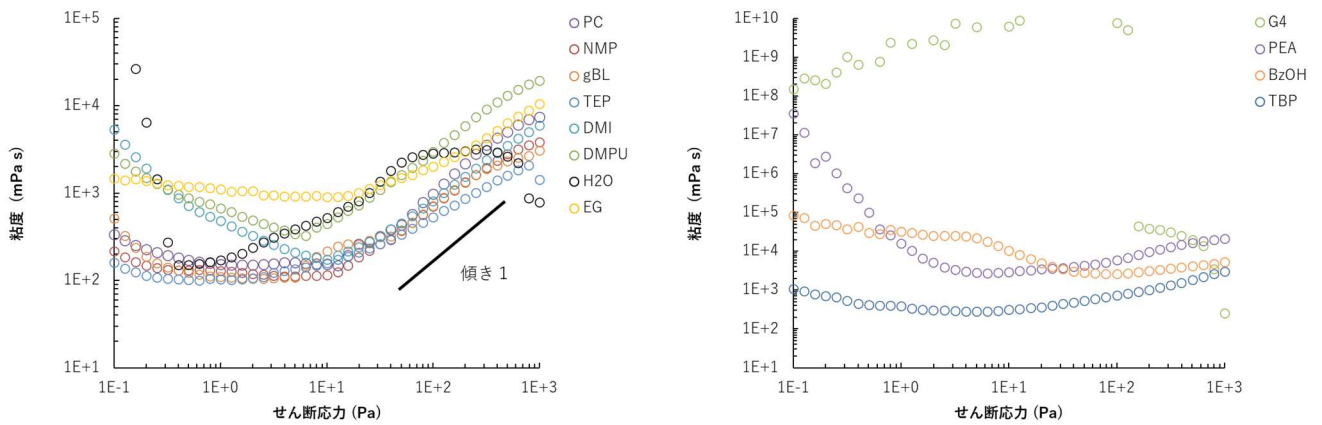


図 26. 誘電率の異なる分散媒で作製したシリカダイラタンシー (MP059-x-56.5) のせん断応力-粘度プロット (左: DST 挙動を示したサンプル群、右: CST 挙動や凝集挙動を示したサンプル群)。

検討した 15 種類のシリカダイラタンシーを応力-粘度プロットの傾きの値から DST 挙動・CST 挙動に区分し、またせん断測定が困難なサンプルを GEL としてまとめ、合計 3 つのグループに色分けし、分散媒の誘電率に対して応力-粘度プロットの傾きをプロットした (図 27 左)。DST 挙動を示すサンプルは高誘電率側、即ちこのプロットの右上の領域に分布し、GEL サンプルは誘電率の低い左下の領域に分布した。CST 挙動のサンプルはこの 2 つのグループの中間領域に集まった。誘電率範囲 $5 < \epsilon < 11$ は境界域になっており、DST・CST・GEL の 3 種の挙動を示すサンプルが現れた。この分布図から、分散媒の誘電率が DST 挙動の有無に支配的な因子であることが定性的に可視化できた。分散媒の液体粘度に対してダイラタンシーの最小粘度を両対数でプロットすると、DST・CST 挙動を示すサンプルはほぼ同一の直線上に並んだ (図 27 右)。EG は直線から右に離れた点に位置し、ダイラタンシーの粘度よりも液体の粘度がかなり大きな値になった。GEL 的な挙動を示した G4 は、同一液体粘度では直線上の粘度値よりも 1 桁以上大きな値を示した。GEL の粘度値が直線から外れた傾向を示すのは、ペースト状の GEL サンプルは流動性がないため計測した応力から算出した粘度値はサンプルの流動による粘度ではなく、治具がサンプル界面で滑るとききの摩擦で発生する応力に起因し、通常の粘度とは異なるためである。

非水系溶媒中で微粒子の分散挙動を調べた先行研究において、非水溶媒中での静電相互作用による微粒子安定化挙動は、有機溶媒の誘電率範囲によって大きく変化することが報告されている。³⁷ 本検討の結果は、粒子分率が高い条件下での微粒子の分散安定性が DST 挙動の発現に重要な因子であることを示している。

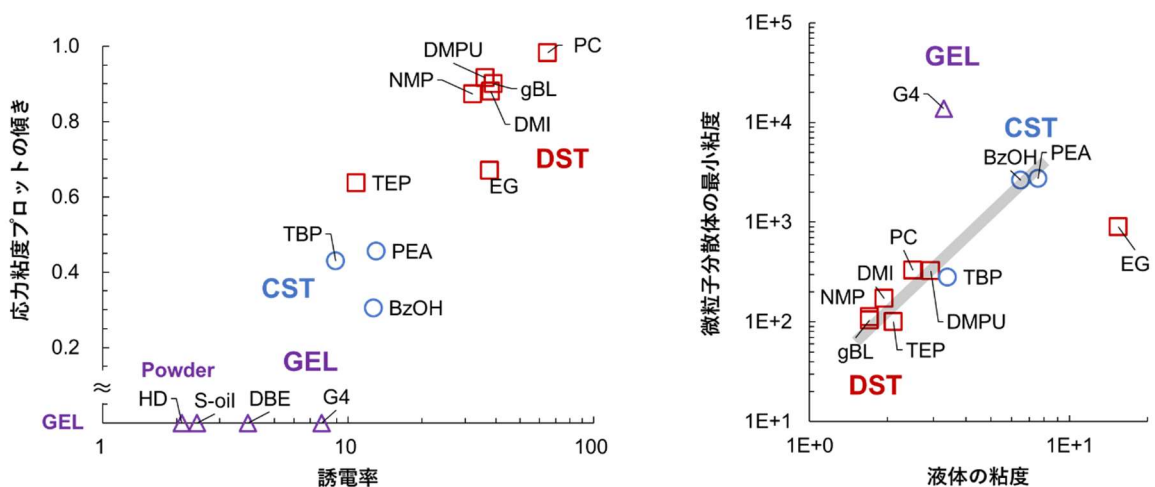


図 27. 定常せん断試験で評価したシリカダイラタンシー (MP059-x-56.5) のレオロジー特性。(a) DST 挙動 (応力-粘度プロットの傾き) と分散媒の誘電率の関係。(b) 分散媒 (液体だけ) の粘度と粒子分率 56.5 vol% の微粒子分散体で計測された最小粘度のプロット。図中のシンボルは赤色 □ : DST 挙動、青色 ○ : CST 挙動、紫色 △ : GEL 挙動を表す。

分散媒として使う液体の種類と粒子分率を変えて作製したシリカダイラタンシーについて、定常せん断測定で最小粘度と高せん断域での応力粘度プロットの傾きをプロットした（図 28）。デンプンダイラタンシーと同様に最小粘度と傾きはトレードオフの関係にあることが分かった。分散媒では PC や DMI のデータ点がトレードオフの上界近傍に数多く存在し、優れた DST 挙動を示すことが確認された。

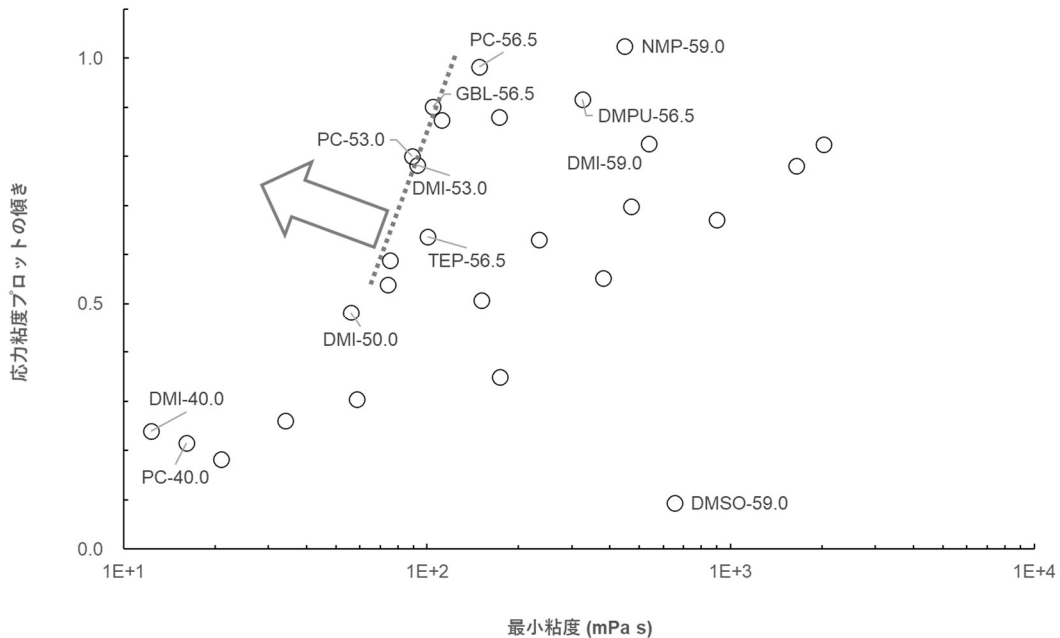


図 28. シリカダイラタンシーの定常せん断測定で観測された最小粘度と高せん断域での応力粘度プロットの傾き。点線はトレードオフの上界を示す。

高速引抜試験

定常せん断試験で DST もしくは CST 挙動が得られた 10 種類の分散媒を選び、粒子分率 56.5 vol% のシリカダイラタンシーで引抜試験を行なった。最大荷重を引抜速度に対してプロットした（図 29）。引抜速度を速くしていくと大きな荷重ピークが現れる SJ 挙動を示すサンプル群と引抜速度を 360 mm/s まで高くしても最大荷重が 2.5 N 以下のままで流体のように振る舞うサンプル群に分かれた。DMPU は引抜速度 50 mm/s から荷重ピークが観測され、引抜速度の増加に伴い最大荷重が単調に増加した。PC は引抜速度 100 mm/s から荷重ピークが現れ、DMI は 250 mm/s から荷重ピークが検出され、高せん断速度で SJ 挙動を示した。PEA は誘電率 $5 < \epsilon < 11$ の境界域にある分散媒で、粒子分率 56.5 vol% のサンプル（MP059-PEA-56.5）は定常せん断測定では CST 挙動を示したが、高速引抜試験では 200 mm/s 以上の速い引抜速度で固体的挙動を示す荷重ピークが観測できた。定常せん断試験で DST 挙動を示した NMP、TEP、gBL は 360 mm/s の引抜速度でも荷重ピークは検出されなかった。CST 挙動を示す BzOH と TBP は高せん断域で荷重ピークが観測されたが、最大荷重は約 5 N と小さかった。せん断試験の DST 挙動は誘電率と相関を示したが、引抜試験の荷重ピークは誘電率と定性的にも相関が認められなかった。先行研究では分散媒の水素結合受容能と SJ 挙動の相関が提示されたが、本研究では、水素結合受容能を持たない PC, DMI, DMPU でも引抜試験で大きな荷重ピークが検出され、SJ 挙動が確認できた。

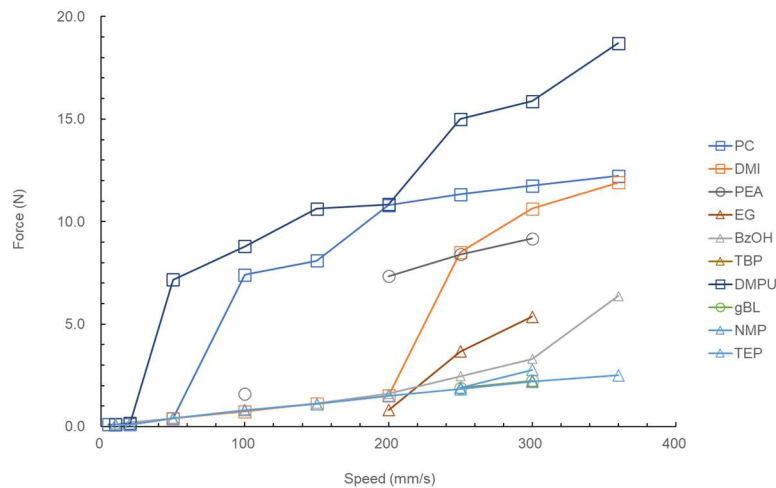


図 29. 10 種類の液体を分散媒としたシリカダイラタンシーの引抜試験結果。引抜速度に対して最大荷重をプロットした。

衝撃緩和試験

せん断試験と引抜試験の結果から、異なる挙動を示すシリカダイラタンシーの分散媒 DMI と TEP を選び、衝撃緩和特性を比較した。DMI はせん断試験で DST 挙動、引抜試験で SJ 挙動が現れるのに対し、TEP はせん断試験で CST 挙動しか示さず、引抜試験でも流体的に振る舞う。この 2 つの微粒子分散体で鋼球衝突時に観測された瞬間荷重の時間波形を示す (図 30 上段)。せん断試験で DST 挙動が現れる DMI では、鋼球衝突時の最大ピーク荷重は 11 N 以下に留まり、接触後の振動挙動は全く観測されなかった。せん断試験が CST 挙動の TEP では鋼球衝突時に 30 N の荷重が生じ、励起された振動が減衰するのに 30 msec を要した。この比較から DMI では十分な衝撃緩和特性が発現することが確認できた。粒子分率を 50.0~59.0 vol%まで変えた 2 種類のサンプル群 (MP059-DMI-x, MP059-TEP-x) を作製し、衝撃緩和試験の最大荷重ピークの値を粒子分率に対してプロットした (図 30 下段)。DMI では粒子分率が 54.0~54.5 vol%と狭い範囲のみでピーク荷重が 11 N まで減少する衝撃緩和挙動が現れた。TEP では粒子分率が高い 56.5 vol%でピーク荷重が減少したが、最小でも 30 N に留まり衝撃緩和特性は限定的であった。

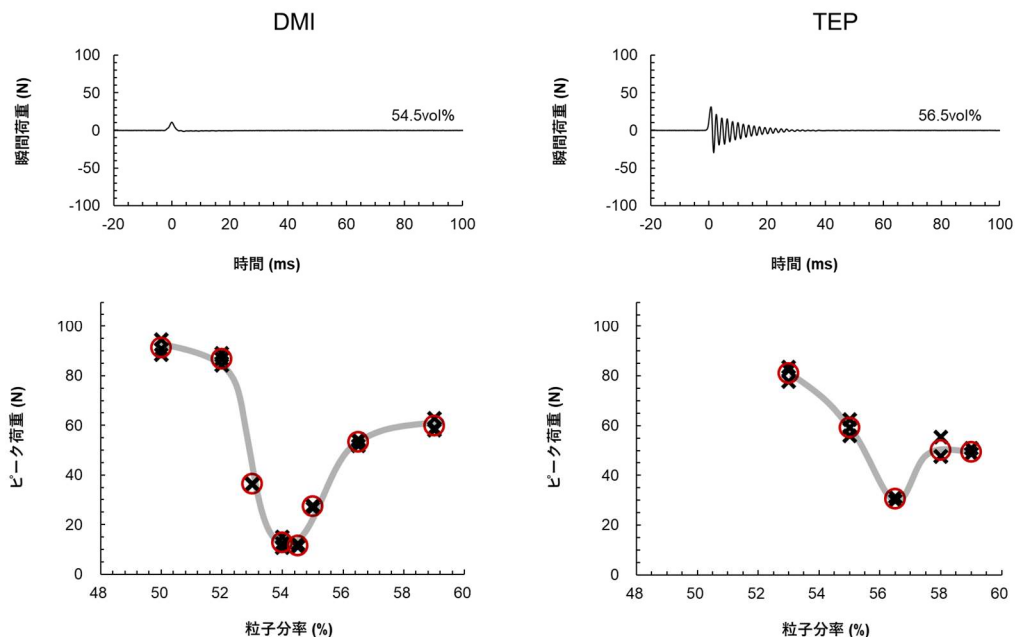


図 30. シリカダイラタンシーの衝撃緩和特性 (上段: ピーク荷重が最小となる条件での瞬間荷重の時間変化。サンプルは左: MP059-DMI-54.5、右: MP059-TEP-56.5、下段: ピーク荷重の粒子分率依存性)

シリカ微粒子の分散状態とダイラタンシー挙動の関係

シリカダイラタンシーの定常せん断試験では、高誘電率の液体を分散媒にすると DST 挙動が現れたのに対し、分散媒の誘電率がやや低いときには CST 挙動しか見られず、さらに誘電率が低くなると定常せん断測定を行えないほど流動性が失われた。そこで分散媒の誘電率とダイラタンシー挙動の関係を解明するため、シリカ微粒子を液体に少量添加したときの分散・凝集挙動を目視観察と機器分析で評価した(図 31)。低粒子分率 (1 wt%) で観測すると、誘電率が低い S-oil や HD では粒子が凝集し数分以内に沈降したのに対し、誘電率が高い PC や EG では微粒子の分散が数 10 分間維持され、粒子分散が 10 倍以上安定化した。粒子の分散状態を定量的に評価するため、各液体中に微粒子を添加したときの分散体の粒径分布をレーザー回折法で計測した(図 31 右)。目視でよい分散状態を示した PC と EG 中の平均粒径はそれぞれ 1.2、1.5 μm で、メタノール中の平均粒径 1.8 μm や SEM で評価した平均粒径と近い値になった。一方で、目視で沈降が見られた S-oil 中の平均粒径は 6.5 μm 、HD 中の粒径は 29.1 μm とさらに大きくなった(図 31 左)。シリカ微粒子は液体を吸収・膨潤して粒径が大きくなることはなく、この結果は液体中で粒子凝集が生じていることを示す。S-oil や HD を分散媒とすると、単分散のシリカ粒子が液体中で単一粒子よりも数倍から数 10 倍以上大きな粒子径を示すことから、粒子間に強い相互作用が働き、複数の粒子が集まった 2 次凝集体を形成することを実験的に確認できた。

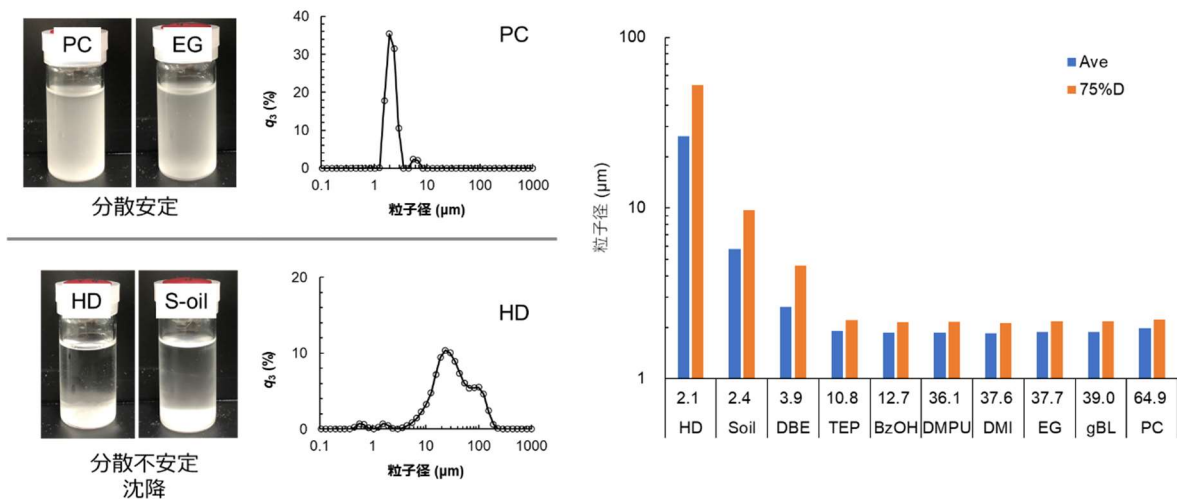


図 31. (右) 有機溶剤や油中に添加したシリカ微粒子 (MP059) の分散・凝集挙動の写真 (粒子分率 1 vol%, 静置 15 分後に撮影): (上) 安定した分散状態、(下) 分散が不安定で沈降した微粒子。レーザー回折型粒度分布計で計測したシリカ微粒子 (MP059) の分散凝集挙動 (分散媒は上段: PC、下段: HD)。 (左) 分散媒の誘電率によって変化するシリカ微粒子の分散凝集挙動 (青: 平均粒子径、オレンジ: D75)

次に、粒子分率を高くしたときの分散液の挙動を目視と手触りによる官能評価で評価した(図 32)。高誘電率液体である PC や EG では粒子分率 35 vol% の分散体でも高い流動性を維持していた。誘電率が低い S-oil や HD を用いた微粒子分散体は流動性が著しく低下し、傾けても流動しないペースト状に変化した(図 32 写真)。これらのサンプルは、自重による流動は生じないがスパチュラで触ると柔らかく容易に変形したため、一定の降伏応力を示すペースト状の物理ゲルになっていると考えた。低誘電率の液体を分散媒とするとシリカ微粒子が凝集しやすく、微粒子同士が部分的に接触し、粒子間の隙間が多い粗なネットワーク構造を形成していると推測している。これらのサンプルでは、ダイラタンシー材料に見られる低せん断域での高い流動性も、高せん断域での粒子が密に接触して自発的に生じる応力のネットワーク構造も形成できないため、せん断変形で急激な粘度上昇を示すダイラタンシー挙動が発現しない。

これら微粒子分散液の流動・凝集挙動を定量的に評価するため、レオメーターによる周波数分散測定を行なった（図 32）。誘電率が高い PC・EG を分散媒としたシリカ微粒子分散体では、10 rad/s での G'' は 0.8 Pa で、周波数が高くなると単調に増加した。 G'' のほうが G' よりも 4 桁以上大きく、粘性液体的な性質を示した（図 32 プロット）。誘電率が低い HD や S-oil を分散媒に使うと、10rad/s での G'' は 2000 Pa と PC・EG より 3 桁大きく、周波数にはほとんど依存しない一定値になった。 G'' は G' と同程度の値になり、固体で典型的にみられるレオロジー挙動を示した。周波数分散測定は図 32 に示した目視評価の結果とも整合し、誘電率が低い液体を分散媒としたシリカ微粒子分散体は、流動性を失って固体的挙動を示すことを定量的に確認できた。

低誘電率液体の HD・S-oil では、シリカ微粒子の分率を 40 vol% 以上に増やそうとすると液体がサンプル全体に均一に浸透せず、粉末状の複合体になった。シリカ微粒子が粗く凝集し、粒子間に液体が均一に濡れ広がらないため、粒子凝集体の間に液体を含まない隙間ができて粉体化したと考えた。誘電率が高い PC・EG では、粒子分率を 40 vol% 以上に増やしても均一な分散体が作製できた。さらに粒子分率を増やすと 55 vol% 近傍で DST 挙動が現れた。高誘電率の液体は粒子を均一に濡らし、高密度な粒子充填構造の隙間にも濡れ広がる。粒子間の摩擦を液体で潤滑することで、低せん断域での流動性を保持できると考えた。

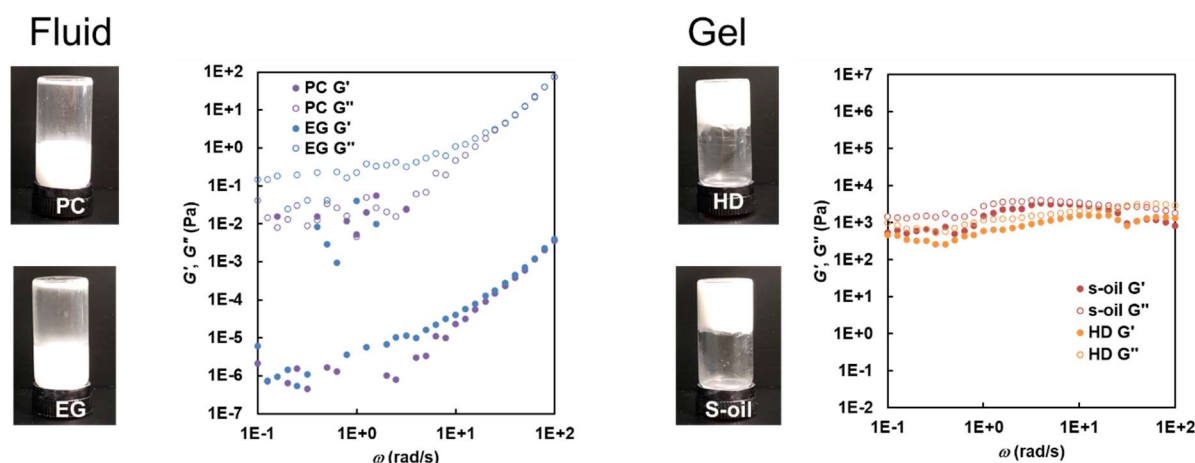


図 32. 粒子分率 35 vol% のシリカ微粒子分散体 (MP059-x-35.0) の写真とレオメーターで測定した周波数分散プロット（左：流動性を保持した微粒子分散体、右：凝集により流動性を失いゲル化した微粒子分散体）

表 21. 液体の誘電率、各液体中での粒径分布、定常せん断測定でのレオロジー挙動

液体	誘電率	平均粒子径 (μm)	75%D (μm)	分散状態	定常せん断
PC	64.9	2	2.2	Single particle	DST
gBL	39.0	1.9	2.2	Single particle	DST
EG	37.7	1.9	2.2	Single particle	DST
DMI	37.6	1.9	2.1	Single particle	DST
DMPU	36.1	1.9	2.2	Single particle	DST
BzOH	12.7	1.9	2.1	Single particle	CST
TEP	10.8	1.9	2.2	Single particle	CST
DBE	3.9	2.6	4.6	Aggregates	N.A. [†]
Soil	2.4	5.7	9.7	Aggregates	N.A. [†]
HD	2.1	26.4	52.5	Aggregates	N.A. [†]

平均粒子径：各液体中に分散した微粒子をレーザー回折法で計測したときの平均粒子径の値。分散状態：平均粒子径の増大から判定、N.A.[†]：サンプルが流動性を失い定常せん断測定ができなかった。

以上の結果を表 21 にまとめた。シリカ微粒子は、誘電率が 5 より小さい低誘電率液体中では大きな凝集体が生じて分散状態が著しく低下する。粒子凝集のために、粒子分率を高くすると低せん断域で流動性を失ったペースト状になる。その結果、せん断変形によって低粘度から高粘度に変化する DST 挙動を示さなくなる。高誘電率液体は、シリカ微粒子の分散を安定化し凝集を抑制する。そのため粒子分率を高くしても低せん断域でも高い流動性を維持する。このようなサンプルでは、せん断速度を高くしたときに粒子間摩擦による応力ネットワークの成長が生じて DST 挙動が現れると理解できた。

粒子サイズ・粒径分布・表面官能基・多孔構造など、特徴が異なるシリカ微粒子を用いて、ダイラタンシー特性の有無を検証した (図 33)。分散媒には PC を用い、粒子分率は粒子毎に触感による官能評価で最適化した。検討の結果、単分散で孔のないシリカ微粒子 MP059 以外でも、粒径分布が多分散 MP041、多孔質構造を持ち粒径分布が多分散な MP039、粒子径の小さい MP058 の他、オクチルトリメチルシリル基でシリカ表面を処理した MP059OTMS やシリコンで表面処理をした MP042 でも DST 挙動が確認できた。粒子サイズ・粒径分布・多孔の有無によって最適な粒子分率が大きく異なり、使用する粒子に合わせて粒子分率を細かく調整する必要があると分かった。

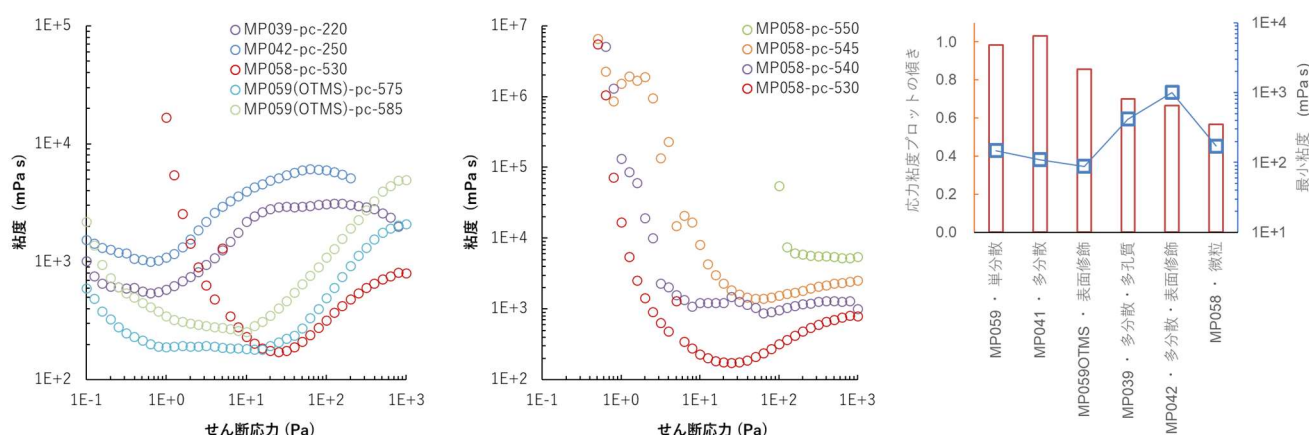


図 33. 特徴が異なるシリカ微粒子で作製したシリカダイラタンシーの定常せん断測定結果。分散媒は PC、粒子分率は微粒子の種類によって最適化。

以上の結果から、シリカ微粒子に対しては、誘電率が高い分散媒 (炭酸プロピレンなど) で微粒子の分散状態を安定化させることが、低せん断域での低粘度と高せん断域での不連続シェアシンクニグを両立するダイラタンシー発現のポイントであることを見出した。同時に、誘電率が低い液体 (炭化水素油やシリコン油などの非極性液体) ではシリカ微粒子が凝集し低粒子分率でもゲル化して流動性を失うことがダイラタンシーを阻害することも分かった。先行研究ではダイラタンシー挙動の発現には水素結合能を持つ液体 (水やポリエチレングリコールなどのプロトン受容性) が必須と提唱されていた。高誘電率の非プロトン性溶媒による分散安定化という材料設計指針は先行研究の分子機構とは異なるメカニズムを示唆し、本研究の新たに見出した価値ある知見である。このように、幅広い液体を分散媒とした材料探索を行なうことで、ダイラタンシーの発現に必要なとなる液体の材料因子を解明した。

項目 (1 F) では、固体微粒子・液体・粒子分率の組合せに対して、数多くの試作を行ない、複数の材料群でダイラタンシー挙動を発現する微粒子・液体・粒子分率の条件を見出した。本研究の当初計画では多くの評価項目を実験によって収集することを考えていた。実際に検討を進め

ていくと、当初予定していた材料因子の全空間をランダムに探索していく進め方では必要なデータ数が膨大で実施が困難であることが分かった。そこで、当初計画を一部変更して、研究を効率的に進めるために、探索空間を材料系列に基づいたサブ空間に分割し、研究者のドメイン知識を活用して、実現可能なデータ数まで圧縮した。具体的には、微粒子特性の影響を解明するために検討するデンプン微粒子の水系分散体（デンプンダイラタンシー）、液体特性の影響を解明するために検討するシリカ微粒子の有機溶剤分散体（シリカダイラタンシー）で検討を進めた。その結果、デンプンダイラタンシーの系では微粒子の材料因子とダイラタンシー挙動の関係、シリカダイラタンシーの系では液体の物理化学的性質とダイラタンシー挙動の関係を明らかにすることができた。当初計画から一部進め方を変更したことを考慮し、本項目の達成度は80%と判断する。

3. 1. (1G) 機械学習モデルの構築

ダイラタンシー材料の機械学習モデルを構築する前に、まずは手法の検証のためにデータベースからデータが収集できるイオン液体の物理化学特性について、イオン液体の分子構造から物理化学特性を予測する機械学習モデルの構築を試みた。具体的には、分子構造が記述できる純物質の266種類のイオン液体について屈折率・密度・最小粘度という3つの物理化学特性をイオン液体のデータベース ILThermo から収集して、機械学習のためのデータセットを作成した（項目3.2. (2B) に詳述）。各物性値は断りがない限り、298.15K にて得られた結果である。

機械学習のモデル構築では、数値の分布範囲が2倍以内の屈折率・密度はそのままの値を目的変数として用い、数値が桁で分布する最小粘度は常用対数値に変換して目的変数とした。機械学習モデルは正規分布のデータを仮定するため、使用するデータが正規分布に近いほど予測精度が向上する。数桁に亘って分布する物性値は裾野の広い歪んだ分布形状を示すが、対数変換することで正規分布に近づけることができる。

直感的に理解しやすいシンプルな予測モデルを作成するために、説明変数にはイオン液体のカチオンとアニオンに含まれる各元素種の原子数を単純に数値化して用いた（説明変数のリストは表26参照）。各データに含まれる説明変数の数とデータ数を表22にまとめた。

表 22. イオン液体の物理化学特性に関するデータセット

	屈折率	密度	粘度 (対数値)
説明変数	17	17	17
データ数	266	266	266
データ数 (欠損値 削除後)	242	249	199

機械学習には python 言語を使用し、sci-kit learn のパッケージから必要なモジュールをインポートして使用した。アルゴリズムは線形回帰をベースとする Lasso 回帰を選択した。データセットは欠損値を含むデータ列を除去し全体を標準化した。汎化性能を検証するため、データセットは学習データとテストデータに分割して使用した (train_test_split 関数、学習データ:70%、テストデータ:30%)。予測モデル構築の手順は、ハイパーパラメータの最適化を行なった後で、最適なハイパーパラメータを使って予測モデルを構築、テストデータに対して予測モデルから得られた予測値プロットして、モデルの妥当性を検証した。精度の高い予測モデルが構築できたら、モデルの解釈として、説明変数の寄与度から主要な材料因子を同定した。

ハイパーパラメータの最適化では、交差検証アルゴリズムを用いてテストデータの予測精度 R^2 が最も大きくなるように最適なハイパーパラメータを選択した。データセットの分割に対する R^2 のバラツキの影響を考慮するため、データセットの分割をランダムに100回変更して学習データとテストデータに対する R^2 の平均値と分散を算出した (表23)。100回のデータ分割に対する交差検証で得られたテストデータに対する R^2 の平均値は、密度が最も高く0.80、次が屈折率で0.69、粘度は最も低く0.51となった。解釈性を重視した単純な説明変数を用いたシンプルなモデルであったが、学習データに対する R^2 も同じ順列になっており、十分な予測モデルが得られた。 R^2 の

分散は学習・テストとも 0.15 以下と低くすることができた。データ数 200 以上と十分な数を確保できたので、データセットの分割に対して安定な予測モデルが構築できたと考えている。

作成した予測モデルを使って、テストデータに対して予測モデルから得られた予測値をプロットした (図 34)。屈折率と密度はテストデータと予測値が一致する点線を中心にデータが分布しており、良好な予測モデルが構築できていることが確認できた。粘度では、点線を中心としてデータが分布しており、データ分布がやや広いが妥当な予測モデルが構築できた。今回の説明変数は直感的な理解を優先して、分子構造を大きく単純化した原子数で設計した。分子構造の寄与を精密に反映するように説明変数の設計を工夫すれば、テストデータに対する予測精度もより向上させられるだろう。

表 23. イオン液体の物理化学特性に関する機械学習予測モデル構築の結果

目的変数		屈折率	密度	粘度 (対数値)
アルゴリズム		Lasso	Lasso	Lasso
データ分割 (train_test_split)		0.3	0.3	0.3
ハイパーパラメータ (α)		0.0001	0.00001	0.01
R ² の平均 (テスト)	ランダム分割 (100 回試行)	0.69	0.80	0.51
R ² の分散 (テスト)		0.06	0.06	0.13
R ² の平均 (学習)		0.77	0.85	0.61
R ² の分散 (学習)		0.01	0.01	0.02
R ² (test)	最終モデル	0.77	0.76	0.58
R ² (train)		0.67	0.87	0.6
評価		◎	◎	○

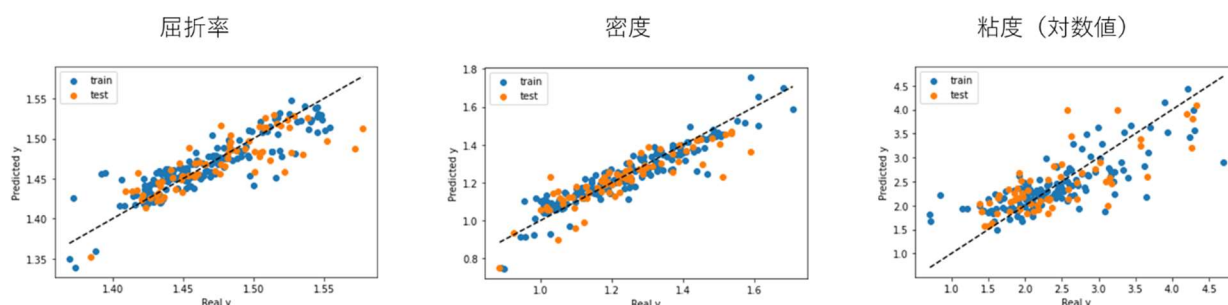


図 34. イオン液体の物理化学特性に対する、機械学習の予測モデルの結果。テストデータ (横軸) に対して予測モデルから得られた予測値 (縦軸) をプロットした。点線はテストデータと予測値が一致する点を表している。

続いて、ダイラタンシー特性に対する機械学習モデルの構築を試みた。データセットをデンプンダイラタンシーとシリカダイラタンシーで区分して、それぞれのデータセットで系の特徴を反映した説明変数を設計した。モデル構築の手順は、イオン液体の物理化学特性と同様の手順で行なった。ダイラタンシー特性を定量化する目的変数には、図 18 と図 28 に示した応力粘度プロットの傾きと最小粘度を選択した。説明変数は、デンプンダイラタンシーに対しては表 18 に示したデンプン微粒子の材料因子に粒子分率を加えた 12 個とし、シリカダイラタンシーに対しては、表 10 に示した液体の物理化学特性に粒子分率を加えた 9 個を用いた。各データセットでの目的変数、含まれる説明変数の数とデータ数を表 24 にまとめた。データセットのほとんどの値を実験で計測しているため、データベースからデータセットを作成したイオン液体に比べ、データ数が 1/10 ほどと、データ数がかなり少ない制約がある。

予測モデルのパラメータ、交差検証の結果と最終モデルで得られた R^2 の平均値と分散をまとめた (表 25)。いずれの予測モデルでも交差検証のテストデータに対する R^2 の平均値は 0.4 以下と小さく、さらに分散は 0.4 近くと大きな値になった。大きい分散はデータセットの分割によって R^2 の値がバラついていることを示しており、データ数が少ないために分割の仕方によってデータの分布に偏りが生じるためと考えている。

表 24. ダイラタンシー材料に関するデータセット

目的変数	デンプンダイラタンシー		シリカダイラタンシー	
	応力粘度プロットの傾き	最小粘度	応力粘度プロットの傾き	最小粘度
説明変数	12	12	9	9
データ数	36	36	35	35
データ数 (欠損値 削除後)	26	24	32	32

表 25. ダイラタンシー特性に関する予測モデル構築の結果

ダイラタンシー		デンプンダイラタンシー		シリカダイラタンシー	
目的変数		傾き	最小粘度	傾き	最小粘度
アルゴリズム		Lasso	Lasso	Lasso	Lasso
データ分割 (train_test_split)		0.3	0.3	0.3	0.3
ハイパーパラメータ (α)		0.06	0.3	0.01	0.08
R^2 の平均 (テスト)	ランダム分割 100 回試行	0.31	0.3	-1.58	0.38
R^2 の分散 (テスト)		0.34	0.26	3.21	0.37
R^2 の平均 (学習)		0.53	0.44	0.48	0.7
R^2 の分散 (学習)		0.1	0.09	0.12	0.07
R^2 (test)	最終モデル	0.4	0.35	-0.44	0.5
R^2 (train)		0.51	0.5	0.48	0.75
評価		△	△	×	△

作成した予測モデルを使って、テストデータに対して予測モデルから得られた予測値をプロットした (図 35)。いずれのプロットでも、データ点はテストデータと予測値が一致する点線からかなり外れて分布しており、予測精度の高いモデルが構築できなかった。最小粘度では、低粘度側の精度はまずまずであったが、高粘度側での精度が低かった。傾きは最小粘度に比べても予測精度が低く、妥当な予測モデルが構築できなかった。この他にも、PLS 回帰・ランダムフォレスト回帰といった複数の機械学習アルゴリズムを用いて予測モデルの構築も試みたが、いずれもテストデータの予測精度は低く、精度を向上させることができなかった。精度の高い予測モデルが作成できなかった理由として、データ数が 30 個程度と非常に少ないことが最も大きい要因と考えた。データ数が少ないと、汎化性能を評価するときに学習データとテストデータにデータ分割を行なう仕方によってデータの分布に偏りが生じるため、予測精度が向上しない。

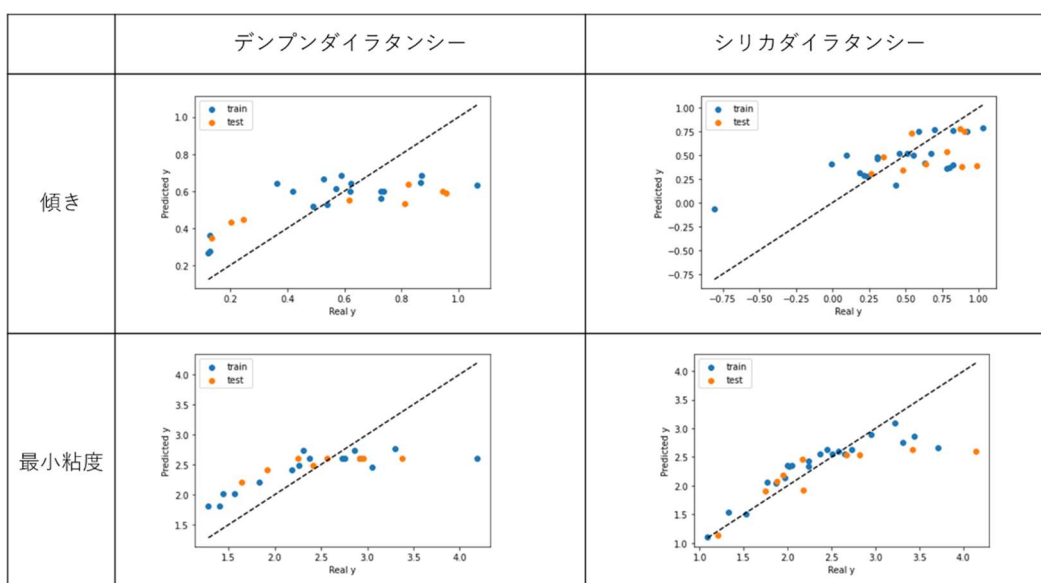


図 35. ダイラタンシー特性に対する予測モデルの結果。テストデータ（横軸）に対して予測モデルから得られた予測値（縦軸）をプロットした。点線はテストデータと予測値が一致する点を表している。

項目（1G）では、機械学習アルゴリズムを用いてイオン液体の物理化学特性とダイラタンシー特性の予測モデルを構築した。イオン液体の物理化学特性では、データベースから収集した屈折率・密度・粘度を目的変数とし、分子構造との関係をモデル化した。直感的に理解しやすい解釈性を重視し、イオン液体の分子構造をアニオン・カチオンに含まれる元素における原子数として単純化した説明変数を設計し、250 個程度のデータセットを作成した。Lasso 回帰で予測モデルを構築し、屈折率・密度・粘度に対して R^2 が 0.80、0.69、0.51 となる予測モデルを作成することができた。同様の手順で、デンプン・シリカダイラタンシーに対して、応力粘度プロットの傾きと最小粘度というダイラタンシー特性を予測する予測モデルの構築を試みたが、十分な精度がある予測モデルは作成できなかった。ダイラタンシー特性は実験データで計測しているため、データ数がイオン液体の 1/10 以下の 20~30 データ点しかなかったことが大きな制約であった。イオン液体の物理化学特性に対して精度の高い予測モデルが構築できたが、ダイラタンシー特性では十分な精度の予測モデルが得られなかったことを考慮し、本項目の達成度は 50% と判断する。

3. 1. (1H) 予測結果の物理的解釈

イオン液体の物理化学特性に対する予測モデルの結果を解釈する。図 34 で作成した Lasso 回帰の予測モデルで使われた各説明変数の係数を表 26 に示す。Lasso 回帰は線形回帰に基づくアルゴリズムであるため、各説明変数を標準化して予測モデルを作成した場合には、係数の大小を説明変数の寄与度として解釈できる。

屈折率では、カチオンとアニオンに含まれる炭素原子の数が正の相関を示す一方、カチオンとアニオンに含まれる水素原子の数とアニオンに含まれるフッ素原子の数が負の相関を示した。即ち、炭素の原子数が大きくなるほど屈折率は増加し、水素とフッ素の原子数が増えるほど屈折率が低下すると解釈でき、専門家の経験則とも一致している。

密度では、アニオンに含まれるフッ素の数と正の相関を示し、カチオンに含まれる水素の原子数と強い負の相関を示した。フッ素原子が増えるほど密度が増加し、水素原子が増えるほど密度が減少する傾向は、直感とも一致する。ハロゲン (Br, I) や硫黄とも大きくはないが正の相関が認められる。

粘度では、カチオンの炭素・窒素の原子数、アニオンの水素・塩素・臭素の原子数と強い正の相関があった。アニオンの窒素の原子数と小さい負の相関を示した。カチオン・アニオンの大きさや電子雲の偏りが影響しているのだろう。

これらの予測モデルの寄与度から得られた相関関係は、研究者が経験的に知っている一般的な物理的メカニズムと一致する傾向が確認できた。

表 26. イオン液体の物理化学特性に対する、Lasso 回帰の予測モデルの各説明変数の係数

説明変数	屈折率	密度	粘度 (対数值)
C_cat	0.046	0.036	0.251
H_cat	-0.043	-0.126	0.000
O_cat	0.004	0.029	0.112
P_cat	0.001	0.023	0.000
S_cat	0.000	0.000	0.004
N_cat	0.004	0.008	0.230
C_ani	0.033	-0.017	-0.004
H_ani	-0.036	-0.036	0.261
F_ani	-0.045	0.083	-0.004
N_ani	0.000	0.005	-0.089
O_ani	-0.007	0.044	0.037
B_ani	-0.002	0.003	0.054
S_ani	0.010	0.043	0.000
P_ani	0.004	0.018	0.054
Cl_ani	0.004	0.002	0.199
Br_ani	0.004	0.035	0.180
I_ani	0.000	0.029	0.039

ダイラタンシー特性に対して作成した Lasso 回帰の予測モデルで、各説明変数の係数を表 27 に示す。表 25 で述べたように、これらの予測モデルでは十分な予測精度が得られていないことから、この係数は寄与度としては信頼性が低く、あくまで目安程度であることに留意する。この表からデンプンダイラタンシーの予測モデルではほぼ粒子分率のみしか使われておらず、粒子の材料因子に対する寄与がモデルとして考慮できていない。シリカダイラタンシーの最小粘度においては、粒子分率の寄与が最も大きく、液体の粘度の寄与が次に大きい。最小粘度と粒子分率に性能相関があり、粒子分率が大きくなるほど粘度が増加するのは、直感的な理解とも一致する傾向である。シリカダイラタンシーの最小粘度が、液体の粘度、沸点とも正の相関があるのは、粘度と沸点の相関関係を考えると妥当だろう。作成した予測モデルの予測精度は低かったが、大枠としては物理的描像と一致する傾向が得られていた。

表 27. ダイラタンシー特性に対する、Lasso 回帰の予測モデルの各説明変数の係数

デンプンダイラタンシー				シリカダイラタンシー		
説明変数		最小粘度	傾き	説明変数		最小粘度
x1	DryDensity	0.000	0.000	x1	Mw	0.000
x2	WetDensity	0.000	0.000	x2	Tm	0.000
x3	Moisture	0.000	0.000	x3	Tb	0.064
x4	Area	0.000	0.023	x4	ρ	0.000
x5	Diameter	0.000	0.000	x5	ϵ	0.000
x6	Perimeter	0.000	0.000	x6	η	0.201
x7	Circularity	0.000	0.000	x7	γ	0.000
x8	Sharpness	0.000	0.000	x8	nD	0.029
x9	Linearity	0.000	0.000	x9	Ratio (粒子分率)	0.405
x10	DiameterRatio	0.000	0.000			
x11	AspectRatio	0.000	0.000			

x12	Ratio (粒子分率)	0.318	0.122				
-----	-----------------	-------	-------	--	--	--	--

項目（1H）では、Lasso 回帰で作成した予測モデルで使われた説明変数の係数を寄与度と考え、各説明変数が目的変数に与える影響を解釈した。精度の高い予測モデルが構築できたイオン液体の物理化学特性では、研究者が経験的に知っている物理的メカニズムと一致する傾向が確認できた。予測精度が不十分なダイラタンシー特性に対する予測モデルに対しても、参考として Lasso 回帰の係数を確認してみた。モデルの予測精度は低かったが、粘度が粒子分率に強く正の相関をしていることが現れており、大枠としては物理的描像と一致する傾向が得られていた。イオン液体の物理化学特性で物理的描像と一致する傾向が得られ、ダイラタンシー特性でも予測精度は低いが大枠として直感と一致する傾向が見られたことを鑑み、本項目の達成度は 40% と判断する。

3. 2. (2) イオン液体を用いた安定で安全なダイラタンシー材料の創製

3. 2. (2A) 市販イオン液体のリスト化

まずは、市販で入手可能なイオン液体を調査して、イオン液体の候補リストを作成した。既に広範な研究が進んでいるイミダゾリウム系カチオン(Cxmim)を中心に、芳香族系のピリジニウムカチオン(CxPy)、直鎖(DEME)および環状のアンモニウムカチオン(NxxPyrr, NxxPipe)、またアンモニウム系イオン液体より高い熱的、化学的安定性が報告されているホスフォニウム系カチオン(Pxxxx)から代表的なものを選んだ。ここで略号中 x はアルキル炭素数を示す。アニオン構造はイオン液体の諸特性を大きく左右することが知られている。このため汎用のハロゲン系アニオン(C1, Br, I)、スルホンイミド系アニオン(TFSI, cTFSI, BETI, NFSI)、テトラフルオロボレート(BF₄)、ホスフェート系(PF₆, P₃C₂F₅)等に加えて、より豊富で幅広い構造群から抽出し、候補リストを作成した。以下、30 種類のカチオン、20 種類のアニオンを含む今回リストアップしたイオン液体候補 73 種類を IUPAC 名、略号とともに表 28 に示す。

表 28. イオン液体の候補リスト

Sample ID	IUPAC 名	略号
IL001	1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C2mim TFSI
IL002	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C4mim TFSI
IL003	1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C6mim TFSI
IL004	1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C8mim TFSI
IL005	1-Decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C10mim TFSI
IL006	1-Dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C12mim TFSI
IL007	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(nonafluorobutane sulfonyl)imide	C4mim NFSI
IL008	1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(nonafluorobutane sulfonyl)imide	C6mim NFSI
IL009	1-Methyl-3-octylimidazolium bis(nonafluorobutane sulfonyl)imide	C8mim NFSI
IL010	N-butylpyridinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C4Py TFSI
IL011	N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	N14Pyrr TFSI
IL012	N-butyl-N-methylpiperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	N14Pipe TFSI
IL013	N-hexylpyridinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C6Py TFSI
IL014	N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	N13Pipe TFSI
IL015	1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate	C4mim HSO4
IL016	1-Methyl-3-propylimidazolium tetrafluoroborate	C3mim BF4

IL017	1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate	C2mim acetate
IL018	1-Butyl-3-methylimidazolium acetate	C4mim acetate
IL019	1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	C2mim CF ₃ COO
IL020	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium octylsulfate	C2mim C ₈ sulfate
IL021	1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide	C4mim DCA
IL022	1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate	C4mim TCN
IL023	1-Hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethane sulfonyl)imide	C6mim P3C2F5
IL024	1-Ethyl-3-methylimidazolium Methylphosphonate	C2mim MePho
IL025	1-Decyl-3-methylimidazolium bromide	C10mim Br
IL026	1-Methyl-3-octylimidazolium chloride	C8mim Cl
IL027	1-Methyl-3-octylimidazolium bromide	C8mim Br
IL030	1-Hexyl-3-methylimidazolium bromide	C6mim Br
IL031	Triethylpentylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P2225 TFSI
IL032	Triethyl(methoxymethyl)phosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P222(C1O) TFSI
IL033	Triethyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P222(C2O) TFSI
IL034	Triethyloctylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P2228 TFSI
IL035	Tributylmethylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P4441 TFSI
IL036	Trihexyltetradecylphosphonium bis(fluorosulfonyl)imide	P66614 FSI
IL037	Trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P66614 TFSI
IL038	Trihexyltetradecylphosphonium N,N-hexafluoropropane-1,3-bis(sulfonyl)imide	P66614 CTFSI
IL039	Trihexyltetradecylphosphonium bis(tetrafluoroethane sulfonyl)imide	P66614 BETI
IL040	Trihexyltetradecylphosphonium bis(nonafluorobutane sulfonyl)imide	P66614 NFSI
IL041	Tetraoctylphosphonium bis(nonafluorobutane sulfonyl)imide	P8888 NFSI
IL042	Tetraoctylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P8888 TFSI
IL043	Tetraoctylphosphonium N,N-hexafluoropropane-1,3-bis(sulfonyl)imide	P8888 CTFSI
IL044	Tetraoctylphosphonium bis(tetrafluoroethane sulfonyl)imide	P8888 BETI
IL045	Trihexyltetradecylphosphonium bromide	P66614 Br
IL046	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	C2mim BF ₄
IL047	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	C4mim BF ₄
IL048	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate	C2dmim BF ₄
IL049	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C2dmim TFSI
IL050	1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate	C8mim BF ₄
IL051	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	C2mimOH BF ₄
IL052	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C2mimOH TFSI
IL053	N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate	DEME BF ₄
IL054	1-butyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate	N14Pyrr BF ₄
IL055	1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate	C2mim HSO ₄
IL056	1-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	C0mim TFSI
IL057	diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate	dema TfO
IL058	1-butyl-3-methylimidazolium iodide	C4mim I

IL059	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(tetrafluoroethane sulfonyl)imide	C2mim BETI
IL060	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(nonafluorobutane sulfonyl)imide	C3mim NFSI
IL061	1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate	C2mim TCN
IL062	1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide	C2mim DCA
IL063	1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate	C4mim HSO4
IL064	2-Hydroxyethyl-trimethylammonium L-(+)-lactate	N111(2OH) L-(+)-lactate
IL065	1-Ethyl-3-methylimidazolium L-(+)-lactate	C2mim L-(+)-lactate
IL066	Tributyloctylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P4448 TFSI
IL067	Tributyloctylphosphonium N,N-hexafluoropropane-1,3-bis(sulfonyl)imide	P4448 cTFSI
IL068	Tributyloctylphosphonium bis(tetrafluoroethane sulfonyl)imide	P4448 BETI
IL069	Tributylhexylphosphonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	P4446 TFSI
IL070	diethylmethylsulfonium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide	S122 TFSI
IL071	2-Hydroxyethylammonium formate	N0002OH HCOO
IL072	1-Butyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate	Beim BF4
IL073	1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate	C6mim BF4
IL074	1-Decyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate	C10mim BF4
IL076	hexyltetradecylphosphonium dicyanamide	P66614 DCA

項目(2A)では、市販で入手可能なイオン液体を調査し、73種類のイオン液体のリストを作成した。この中には、30種類のカチオン、20種類のアニオンが含まれており、ダイラタンシー材料におけるカチオン・アニオンの効果を評価するには十分な多様性を有する材料候補になっている。以上の成果から、本項目の達成度は100%と判断する。

3. 2. (2B)関連文献の収集 (2C)イオン液体の購入 (2D)イオン液体の物理化学特性評価

作成したイオン液体リスト(表28)を参考に、機構の保有サンプルと新規調達分を合わせ、73種類のイオン液体サンプルを準備した。準備したイオン液体について、イオン液体の化学的性質を文献から収集して、物理化学特性のデータシートを作成した。イオン液体のデータシート作成には米国標準技術研究所(NIST)が無償提供するイオン液体データベース、Ionic Liquids Database -ILThermo v2.0を利用した³⁸。本サービスはイオン液体のあらゆる物性値を学術論文から網羅蓄積し、測定方法や測定時のサンプルの純度等まで含めた詳細情報が抽出、記述されたデータベースで、データの量・質とも充実している³⁹。本研究で用いるイオン液体の物理化学特性のデータソースとして相応しいと判断して採用した。

主に表28のイオン液体リストに対して該当する特性値を収集・整理することで、作業を進めた。イオン液体IL001-076の屈折率、密度、粘性率の値を表29にまとめた。データベースから収集した物性値は表29に黒字で記載した。表28でリスト化した73種類のイオン液体のうち、IL008, 009およびIL038-044の機構保有サンプルは新規化合物であるため、データベースから情報抽出できていない。その他、購入調達が可能なイオン液体群で上記3つのパラメータが現時点

で報告されていないものについて、イオン液体の屈折率・密度・粘度の測定を行なった。本研究で、実測して追加したデータは表 29 に太字で記載した。いくつか欠損値はあるものの、研究目標達成のために最重要な屈折率、密度、粘性率という 3 つの物性値を網羅した 73 種類のイオン液体に関して、物理化学特性データシートを作成できた。

表 29. イオン液体の屈折率、密度、粘性率

イオン液体 ID	カチオン	アニオン	屈折率 (-)	密度 (g cm ⁻³)	粘性率 (mPa s)	備考
IL001	C2mim	TFSI	1.423	1.5187	33	
IL002	C4mim	TFSI	1.4271	1.4397	51	
IL003	C6mim	TFSI	1.4301	1.372	71	
IL004	C8mim	TFSI	1.4326	1.5902	93.1	
IL005	C10mim	TFSI	1.4351	1.278	108.2	
IL006	C12mim	TFSI	1.43758	1.241	154.3	
IL007	C4mim	NFSI	1.38807	1.611		
IL008	C6mim	NFSI	1.3919			
IL009	C8mim	NFSI	1.396			
IL010	C4Py	TFSI	1.4429	1.449	77.7	
IL011	N14Pyrr	TFSI	1.372	1.43	76.6	
IL012	N14Pipe	TFSI	1.4293	1.382	189.1	
IL013	C6Py	TFSI	1.4433	1.3942	84.5	
IL014	N13Pipe	TFSI	1.427	1.407	145.6	
IL015	C4mim	HSO4	1.5043	1.224	355	
IL016	C3mim	BF4	1.4165	1.237	74	
IL017	C2mim	acetate	1.50097	1.097	143.6	
IL018	C4mim	acetate	1.4889	1.0526	300	
IL019	C2mim	CF3COO	1.4395	1.291	32	
IL020	C2mim	C8sulfate	1.477	1.096	581	
IL021	C4mim	DCA	1.508	1.0579	31.8	
IL022	C4mim	TCN	1.53921	1.07	62.6	
IL023	C6mim	P3C2F5	1.3843	1.55	88.2	
IL024	C2mim	MePho	1.4928	1.192	83.4	303.15K
IL025	C10mim	Br	1.51418	1.1282	7047	
IL026	C8mim	Cl	1.5062	1.0096	1100	303.15K
IL027	C8mim	Br	1.49656	1.1703	5068	
IL030	C6mim	Br		1.1282		303.15K
IL031	P2225	TFSI	1.49656	1.1703		
IL032	P222(C1O)	TFSI	1.50982	1.224	2239	
IL033	P222(C2O)	TFSI	1.4339	1.32	88	
IL034	P2228	TFSI	1.42667	1.42	35	
IL035	P4441	TFSI	1.43127	1.39	44	
IL036	P66614	FSI	1.43723	1.26	129	
IL037	P66614	TFSI	1.4344	1.28	207	
IL038	P66614	CTFSI	1.46247		226	

IL039	P66614	BETI	1.4496	1.0661	336.7	
IL040	P66614	NFSI	1.45754	1.0838	507	
IL041	P8888	NFSI	1.43905	1.1316	455	
IL042	P8888	TFSI	1.42204	1.2147	382	
IL043	P8888	CTFSI	1.42163	1.211	327	
IL044	P8888	BETI	1.44906	1.0608	351	
IL045	P66614	Br	1.45712	1.082	496	303K
IL046	C2mim	BF4	1.43873	1.115		
IL047	C4mim	BF4	1.48977	0.9586	1807	
IL048	C2dmim	BF4	1.41445	1.285	38.8	
IL049	C2dmim	TFSI	1.42171	1.2013	108.5	
IL050	C8mim	BF4				
IL051	C2mimOH	BF4	1.42953	1.491	71.3	
IL052	C2mimOH	TFSI	1.4322	1.104	341	
IL053	DEME	BF4	1.42622	1.359	115.1	
IL054	N14Pyrr	BF4	1.429	1.573	86.9	
IL055	C2mim	HSO4	1.4104	1.178	422	
IL056	C0mim	TFSI				
IL057	dema	TfO	1.4971	1.36577	1628	303K
IL058	C4mim	I				
IL059	C2mim	BETI	1.3992	1.284	36.9	
IL060	C3mim	NFSI	1.572	1.483	590	
IL061	C2mim	TCN				
IL062	C2mim	DCA				
IL063	C4mim	HSO4	1.55064	1.1167	24.5	
IL064	N111(2OH)	L-(+)-lactate				
IL065	C2mim	L-(+)-lactate	1.5043	1.22	355	
IL066	P4448	TFSI				
IL067	P4448	cTFSI				
IL068	P4448	BETI				
IL069	P4446	TFSI				
IL070	S122	TFSI				
IL071	N0002OH	HCOO				
IL072	Beim	BF4	1.42325	1.5023	41.1	
IL073	C6mim	BF4				
IL074	C10mim	BF4				
IL076	P66614	DCA	1.4386	1.1455	202	

†物性値は断りが無い限り 298.15K での値。細字はデータベースの収録値、太字の数値は NIMS で測定した結果。

項目 (2B) では、ダイラタンシー特性とイオン液体の物理化学的性質との関係を理解するための基本情報を整理した。準備した 73 種類のイオン液体について、屈折率、密度、粘性率という 3 つの物性値をデータベースから収集してデータシートを作成した。データベースに物性値がないイオン液体も一部含まれているが、73 種類のイオン液体に対して、屈折率 34 個、密度 40 個、

粘性率 37 個の物性値を表形式で整理した。以上の成果から、本項目の達成度は 100%と判断する。

項目（2 C）では、（2 A）でリスト化したイオン液体について、機構の保有サンプルと新規調達分を合わせて 73 種類のイオン液体サンプルを準備した。以上の成果から、本項目の達成度は 100%と判断する。

項目（2 D）では、データベースに物性値が収録されていなかったイオン液体に対して、屈折率 24 個、密度 16 個、粘性率 16 個の物性値を実験で計測し表に追記した。準備した 73 種類のイオン液体について全ての物性値を網羅できなかったことを考慮し、以上の成果から、本項目の達成度は 80%と判断する。

3. 2. (2 E) 固体微粒子の選定 (2 F) イオン液体ダイラタンシー材料の試作

サンプル作製

イオン液体を分散媒とするダイラタンシー材料を創製するため、イオン液体と微粒子の組合せをスクリーニングした（図 36）。イオン液体は高粘度のものが多いため（ $10^1 \sim 10^4$ mPa s 程度）、高粘度液体に特化したキャピラリーピストン方式のピペット（ギルソン社 マイクロマン E）を用いて体積を正確に秤量した。固体粒子は電子天秤で重量を秤量した。秤量した固体微粒子とイオン液体をプラ容器に分注し、小型自転公転攪拌装置（富士フィルム和光純薬株式会社、AWADA TURN）に導入した。この装置を使うと室温で 6 分間攪拌しイオン液体と微粒子を均一に混合できた。攪拌用プラ容器は攪拌装置に適用可能な小型遠沈チューブで耐薬品性に優れ、透明性評価のために容器自身も透明であることが望ましい。そこで汎用の半透明白色 PP 製チューブではなく TPX（ポリメチルペンテン）性の透明遠沈チューブ 1.5mL を選定した。また、スクリーニングに用いたイオン液体のうちいくつかは高い潮解性を示すため、イオン液体および調製後のサンプルは全て湿度が 30%以下にコントロールされたデシケータ内で保存した。また、高価なイオン液体が多いため、スクリーニング用サンプルは少量（1 mL）で調整し、スパチュラーでかき混ぜた手の感触で定性評価を実施した。定性評価の良好であったサンプルについては、レオメーター評価用に容量アップ（3 mL）したサンプルを作製して定常せん断測定を実施した。サンプル名はシリカダイラタンシーと同様に [微粒子 ID]-[イオン液体 ID]-[粒子分率] で表記した。例えば、MP031-IL01-30.0 は、微粒子 MP031 をイオン液体 IL01 に粒子分率 30.0 wt/vol% となるよう分散したイオン液体ダイラタンシーサンプルである。

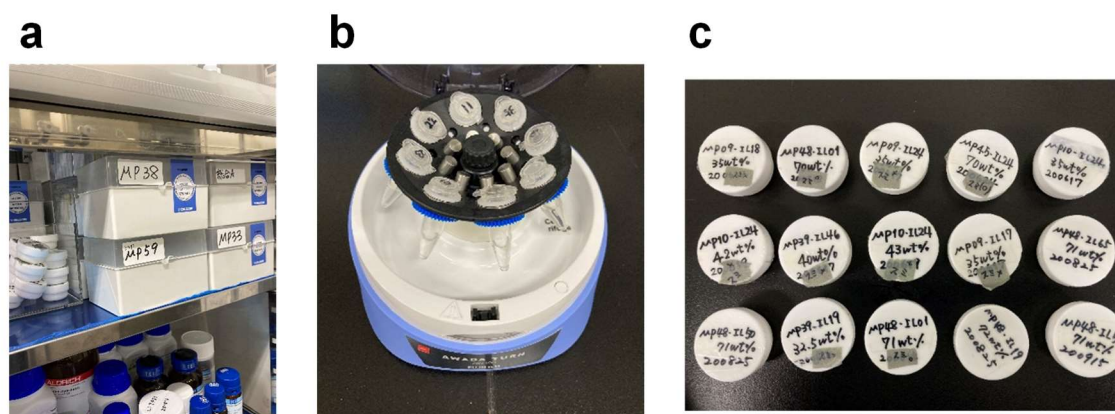


図 36. (a) イオン液体サンプルの保管. (b) 小型自転公転攪拌装置によるサンプル作成. (c) レオメーター評価用の大容量サンプル

作製したダイラタンシーサンプルは、粒子の重量体積分率(wt/vol%)と体積分率(vol%)を式(1)、(2)で算出・換算した。

$$\text{式(1)} \quad \phi_w = \frac{w}{1+w} \quad ,$$

$$\text{式(2)} \quad \phi_v = \frac{v}{1+v} = \frac{\phi_w}{\rho(1-\phi_w) + \phi_w} \quad ,$$

式中的変数はイオン液体の体積を 1 mL としたときの値で、 w は粒子重量(g)、 v は粒子体積(cm^3)、 ρ は粒子密度(g/cm^3)、 ϕ_w は重量ベースの分率 (wt/vol%)、 ϕ_v は体積分率 (vol%) である。粒子密度には表 6, 表 8 に掲載したカタログ値を使用した。

イオン液体のカチオン・アニオン構造と微粒子の組合せは膨大な数になるため、スクリーニングでは熟練技術者の触感評価を行ない、定量計測のためのサンプルを絞り込み材料探索のスループット向上を試みた。粒子分率はデンプン/シリカダイラタンシーの結果を参考に、60 wt/vol% の高粒子分率から検討を行った。多孔質微粒子は粒子内にイオン液体を吸収保持するため、粒子間を潤滑するイオン液体量が無孔粒子に比べ大きく減少する。多孔質微粒子に対しては粒子分率を減らした 30 wt/vol% から検討を行った。デンプン/シリカダイラタンシーの検討結果から、粒子分率のわずかな変化がレオロジー挙動に大きく影響することが分かっていた。そこでイオン液体ダイラタンシーの材料探索では、官能評価における力学特性評価基準で A あるいは C のものの中でさらに有望なサンプルは必要に応じて 5 wt/vol% ずつ微調整し、適した粒子分率領域を細かく検討した。力学特性と透明性はそれぞれ 4 段階および 3 段階の基準で分類した (表 31)。

表 30. 官能性試験評価シートの一例(MP02: ジャガイモデンプン微粒子 vs. 種々のイオン液体)、サンプルの状態と透明度を独立に評価した。

微粒子	イオン液体	状態	透明度	備考	微粒子	イオン液体	状態	透明度	備考
MP02	IL01	A	C		MP02	IL30	A	B	
MP02	IL02	B	C		MP02	IL31	D	C	
MP02	IL03	B	C		MP02	IL32	B	C	
MP02	IL04	B	C		MP02	IL33	B	C	
MP02	IL05	B	C		MP02	IL34	B	C	
MP02	IL06	A	C		MP02	IL35	D	C	
MP02	IL07	B	C		MP02	IL36	B	C	
MP02	IL08	D	C		MP02	IL37	B	C	
MP02	IL09	B	C		MP02	IL38	D	C	
MP02	IL10	B	C		MP02	IL39	D	C	
MP02	IL11	B	C		MP02	IL40	B	C	
MP02	IL12	B	C		MP02	IL41			
MP02	IL13	B	C		MP02	IL42	D	C	
MP02	IL14	B	C		MP02	IL43	B	C	
MP02	IL15	A	C		MP02	IL44	B	C	
MP02	IL16	B	C		MP02	IL45	B	C	
MP02	IL17	D	C		MP02	IL46	A	C	
MP02	IL18	D	C	ゴムのような状態	MP02	IL47			
MP02	IL19	C	C		MP02	IL48			
MP02	IL20	D	C		MP02	IL49	D	C	
MP02	IL21	C	B		MP02	IL50	B	C	
MP02	IL22	A	B		MP02	IL51	A	C	
MP02	IL23	B	C		MP02	IL52	A	C	
MP02	IL24	A	C		MP02	IL53	B	C	
MP02	IL25	D	C	水飴のような状態	MP02	IL54			
MP02	IL26	A	C		MP02	IL55			
MP02	IL27	A	B		MP02	IL56			
MP02	IL28	D	C	水飴のような状態	MP02	IL57	A	C	
MP02	IL29	A	B		MP02	IL58			

表 31. イオン液体ダイラタンシーにおける官能性試験の評価基準

【力学特性】		【透明性】	
評価	判定基準	評価	判定基準
A	微粒子と液体が相分離しており固い	A	透明
B	微粒子と液体が相分離しておりクリーム状	B	半透明
C	微粒子と液体が均一に混ざっており固い	C	白濁
D	微粒子と液体が均一に混ざっており、クリーム状		

総じて【力学特性】で評価 A もしくは C、稀に D のサンプルにおいてレオロジー評価に適するサンプルが見つかった。レオロジー評価には静置状態でさらさらしているが、スパチュラでせん断をかけると固くなるもの、あるいは表面のツヤ、光沢が消えるものなど、デンプンダイラタンシーと似た触感・目視での性状変化を示すものを選抜した。B のように混合時に相分離して、かつクリーム状になっているものはせん断をかけても上記のような性状変化を生じるサンプルはなかった。測定サンプルおよび評価結果はエクセルで管理表を作成して進捗を随時アップデートし、参画研究者・業務員間での効率的なデータ共有を実施した。

本研究では、粒子 49 種類 × イオン液体 62 種類 = 3038 本のスクリーニングサンプルを作成し、官能評価結果が良好であった 508 サンプルに関してレオメータサンプルを作成して定常せん

断測定を実施した。定常せん断試験を試みたイオン液体ダイラタンシーから粒子分率の重複を除き、せん断試験を検討したイオン液体 53 種類とそこに含まれるカチオン 27 種類、アニオン 17 種類を表 32 にリストとしてまとめた。

表 32. 定常せん断試験を試みたイオン液体ダイラタンシーのイオン液体種類

イオン液体（アニオン・カチオンの組み合わせ） 53 種類		カチオン 27 種類	アニオ 17 種類
C4mim TCN	C2mimOH BF4	C4mim	TCN
C4mim BF4	N111(2OH) L-(+)-lactate	N0002OH	BF4
N0002OH HCOO	C2mim BF4	Bmim	HCOO
Bmim BF4	C2mim TCN	C2mim	HSO4
C4mim HSO4	C12mim TFSI	S122	acetate
C2mim acetate	C4Py TFSI	C6mim	MePho
C4mim acetate	C2mim CF3COO	C8mim	TFSI
C2mim MePho	C8mim Cl	C10mim	C8sulfate
S122 TFSI	C8mim BF4	N14Pyrr	Br
C2mim TFSI	dema TfO	N14Pipe	L-(+)-lactate
C4mim TFSI	C2mim DCA	C6Py	CF3COO
C6mim TFSI	C2mim L-(+)-lactate	P2225	Cl
C8mim TFSI	C4mim NFSI	P222(C10)	TfO
C10mim TFSI	C3mim BF4	P2228	DCA
N14Pyrr TFSI	DEME BF4	P4441	NFSI
N14Pipe TFSI	C6mim BF4	P66614	I
C6Py TFSI	C4mim I	C2dmim	BETI
P2225 TFSI	N13Pipe TFSI	C2mimOH	
P222(C10) TFSI	P222(C20) TFSI	N111(2OH)	
P2228 TFSI	C2mim BETI	C12mim	
P4441 TFSI	C10mim BF4	C4Py	
P66614 TFSI	C3mim NFSI	dema	
C2dmim TFSI	C4mim DCA	C3mim	
C2mimOH TFSI	P8888 TFSI	DEME	
C2mim C8sulfate	C2mimOH BF4	N13Pipe	
P66614 Br	N111(2OH) L-(+)-lactate	P222(C20)	
C8mim Br		P8888	

項目（2 E）では、熟練技術者の触感評価によるスクリーニングに基づき、イオン液体ダイラタンシーに適した固体微粒子を選定した。具体的には、シリカ微粒子では MP048 と MP059、アクリル微粒子では MP13 と MP031 を特に重点的に評価するサンプルとして選定した。機械学習で構築した予測モデルを用いていないことを考慮し、以上の成果から、本項目の達成度は 80% と判断する。

項目（2 F）では、粒子 49 種類 × イオン液体 62 種類 = 3038 本のスクリーニングサンプルを作製、508 本のレオメータサンプルを作製したことを考慮し、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 2. (2 G)ダイラタンシー特性評価

定常せん断試験の典型的な結果として、イオン液体(IL01)にアクリル樹脂微粒子を分散したイオン液体ダイラタンシーに対して、粒子分率を変えたときのせん断応力・速度と粘度のプロットを示す(図 37)。粒子分率が 45~50 wt/vol%と低い場合にはニュートン流体もしくは CST 挙動であったが、粒子分率が 61 wt/vol%まで高くなるとせん断応力が増加すると粘度の値が急激に増加する DST 挙動が観測できた。DST 挙動が現れる領域では、両対数プロットしたせん断応力と見かけ粘度の傾きは 1 に近く、DST 挙動であることが定量的に示された。せん断速度に対する見かけ粘度のプロットでも、せん断速度が 1.0 (1/s)を超えたところで粘度が段階的に急激に増加することが確認できた。デンプンダイラタンシーやシリカダイラタンシーの定常せん断試験で得られた結果とも一致し、イオン液体でも DST 挙動が現れることが確認できた。この結果を参考に、イオン液体-固体微粒子の組み合わせを材料探索するときには粒子分率 60 wt/vol%からスクリーニングを実施した。

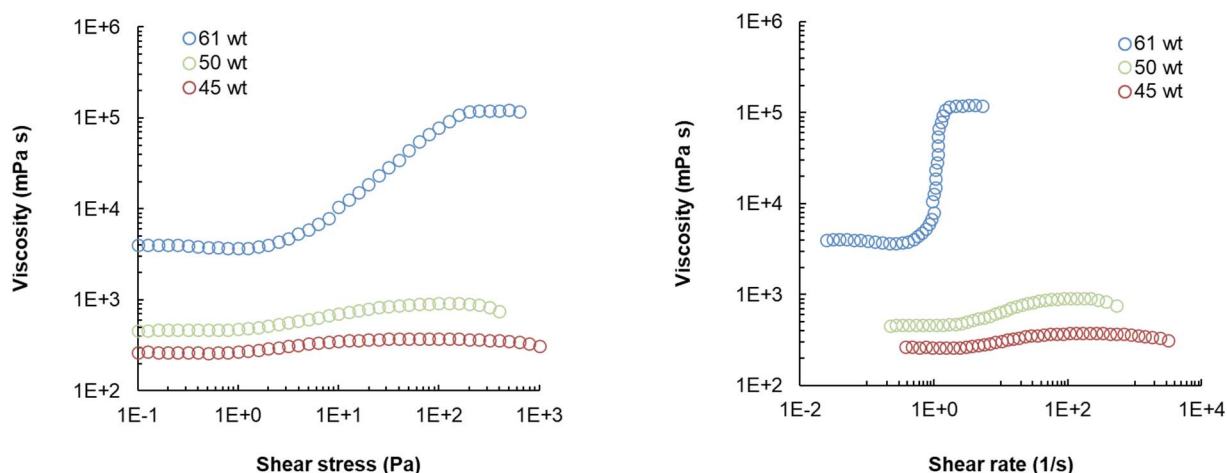


図 37. イオン液体ダイラタンシー(MP031-IL01-x)の定常せん断プロット (x:粒子分率, 45, 50, 61 wt/vol%)

測定を試みた 508 サンプルのうち、53 サンプルはサンプルが硬く流動性が低すぎたために定常せん断試験が行なえなかった。実施した 455 測定のうち、流動性が低いために測定点がバラついて解析不可能なデータを除き、363 個のせん断応力粘度曲線を得た。以下、固体微粒子として多く検討を行ったシリカ微粒子とアクリル微粒子について結果を詳述する。これらの微粒子系列で定常せん断試験を行った総数と DST 挙動が確認できたサンプル数を表 33 に示す。DST 挙動を示すイオン液体ダイラタンシーは、シリカ微粒子系列で 39 データ(図 39)、アクリル微粒子系列で 61 データ見つかった(図 40)。粒子分率の重複を除くと 13 種類のシリカ微粒子-イオン液体、20 種類のアクリル微粒子-イオン液体の組合せで DST が確認できた。それぞれの微粒子系列で DST 挙動が見いだされたイオン液体を表 34 に列挙し、代表的な分子構造を図 38 に示した。

表 33. イオン液体ダイラタンシーの定常せん断試験評価 (試験サンプル数と DST 挙動が見出されたサンプル数)

	せん断試験した サンプル総数	DST が得られた サンプル数	せん断試験した サンプル数 (粒子分率の重 複除外)	DST サンプル (粒子分率の 重複除外)
シリカ微粒子	305	39	45	13
アクリル微粒子	121	61	34	20

表 34. DST 挙動が見出されたイオン液体ダイラタンシーのイオン液体リスト（シリカ微粒子系は 13 種類、アクリル微粒子系は 20 種類）

シリカ 13 種類		アクリル 20 種類	
C4mim BF4	C2mim TCN	C2mim TFSI	P2228 TFSI
Bmim BF4	C6mim BF4	C4mim TFSI	P4441 TFSI
C2mim MePho	C10mim BF4	C6mim TFSI	C2dmim TFSI
N0002OH HCOO		C8mim TFSI	C2mimOH TFSI
C2mimOH BF4		C10mim TFSI	S122 TFSI
C4mim HSO4		N14Pyrr TFSI	C12mim TFSI
C2mim L-(+)-lactate		N14Pipe TFSI	C4Py TFSI
C12mim TFSI		C6Py TFSI	P66614 TFSI
C2mim CF3COO		P2225 TFSI	C4mim TCN
C8mim BF4		P222(C1O) TFSI	P66614 Br

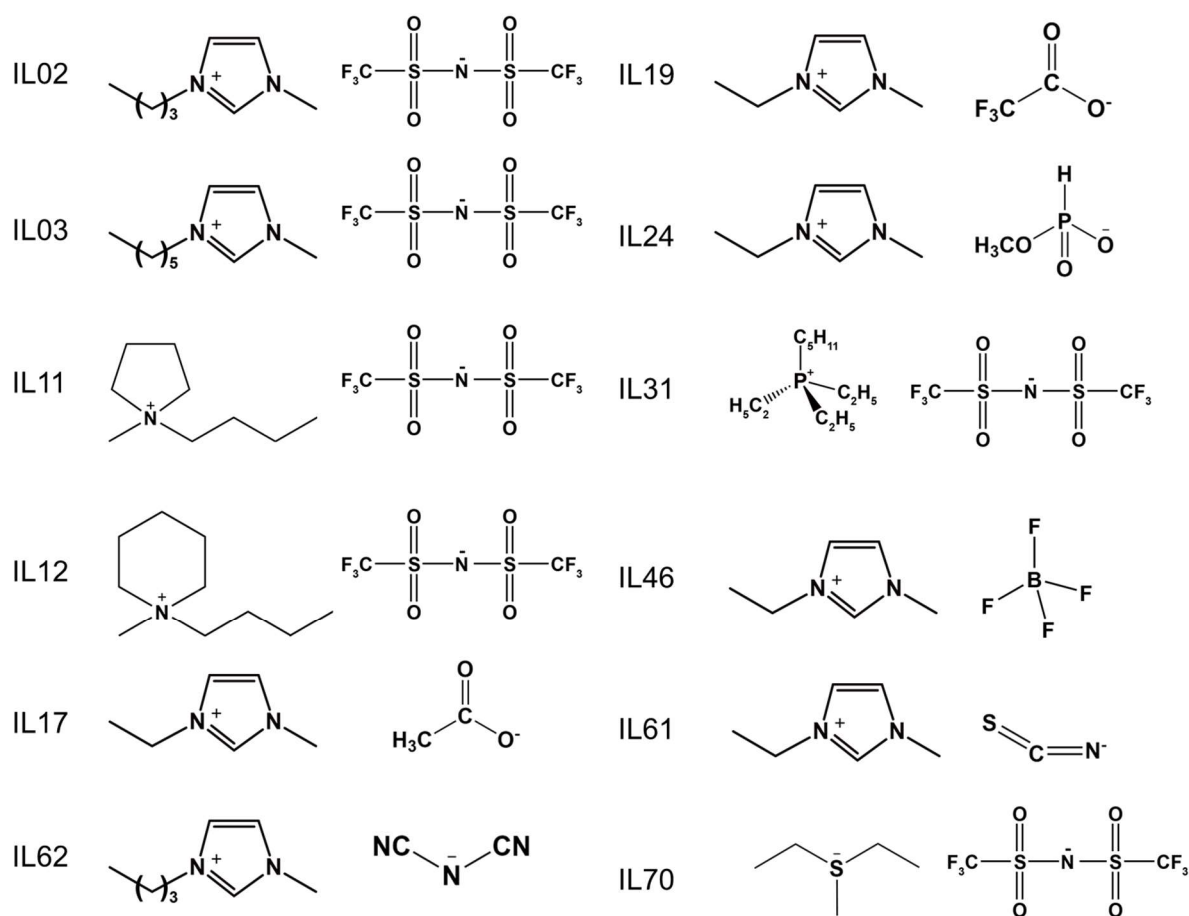


図 38. DST 挙動が現れたイオン液体の分子構造（一部のみ抜粋）

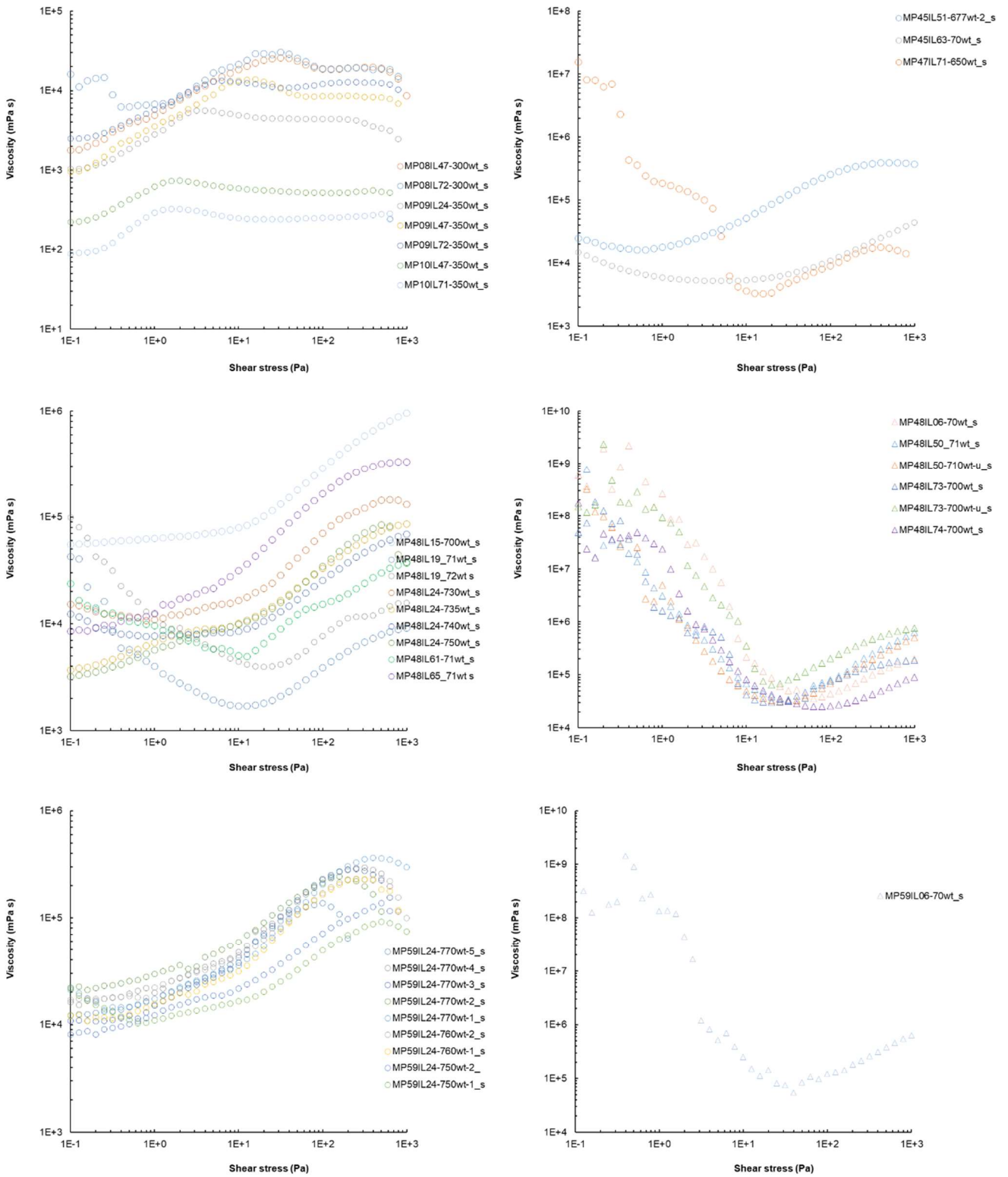


図 39. シリカ微粒子系列で見出された DST 挙動を示すイオン液体ダイラタンシー

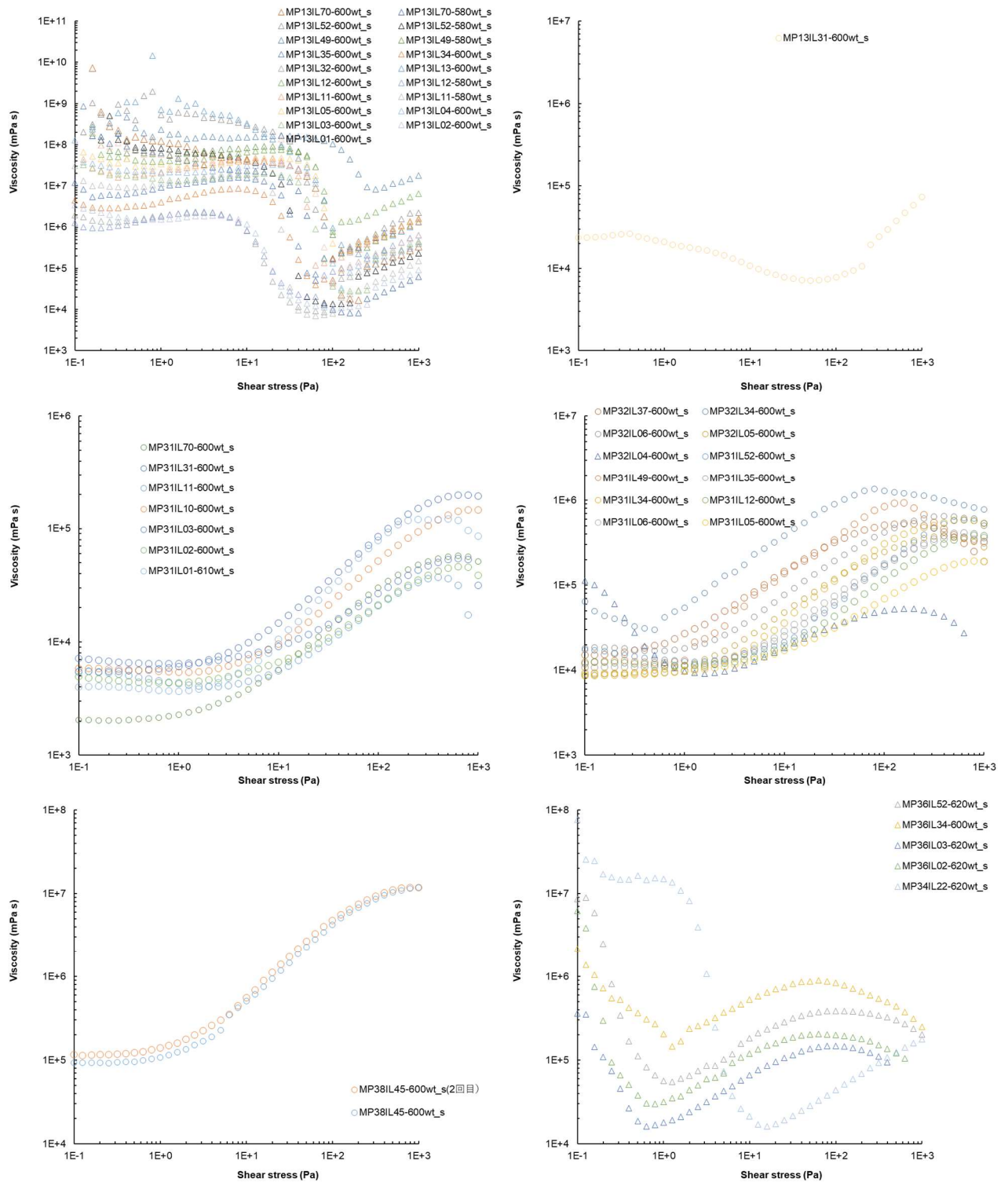


図 40. アクリル微粒子系列で見出された DST 挙動を示すイオン液体ダイラタンシー

微粒子の素材に対して DST 挙動が現れやすいイオン液体の種類を俯瞰するため、イオン液体のカチオン・アニオンに対して、検討したデータ数と DST 挙動が見つかったサンプル数を棒グラフとしてプロットした (図 41)。イオン液体の種類によっては粒子分率を変えて数多く検討を行ったので、粒子分率の重複を除外した集計結果も併せて示した。

シリカ系列で DST 挙動が見られたアニオン種では水素結合受容性のある HS04, HC00, CF3C00, BF4, MePho, TCN で DST 挙動が現れた。BF4 や TCN は水素結合受容能を示す β 値が比較的大きいことが知られており、水素結合能を持つ高極性アニオンに大きな寄与が認められた。カチオン種は N00020H を除きほとんど Cxmim であった。検討したイオン液体にはイミダゾリウムカチオン構造のものが多かった影響もあるかもしれないが、少なくともアルキル鎖を持つイミダゾリウムカチオンは DST 挙動の発現に適しているといえるだろう。これらの結果から、主にカチオンが影響するアルキル鎖の立体反発の効果や主にアニオンが影響するアニオンとシリカ表面の相互作用によってシリカ粒子間凝集を抑制できることが DST 挙動に寄与していることが示唆された。

アクリル系列では、DST 挙動の有無とカチオン種類にはほとんど相関が認められず、検討したカチオン種のほとんどで DST 挙動が見いだされた。一方でアニオン種との相関は顕著で、TCN と Br の 1 つずつを除くと、TFSI に対してのみ 18 種類という非常に多くのイオン液体で DST 挙動が認められた。即ち、アクリル微粒子には TFSI アニオンが有効であることが確認できた。微粒子の素材であるアクリル骨格を持つ高分子鎖は TFSI 型イオン液体と親和性が高い (非架橋の場合には溶解) することが知られており、粒子表面の高分子鎖が溶媒和することで粒子間凝集を抑制することが DST 挙動の発現の主要因であると考えている。特にアクリル微粒子を使ったイオン液体ダイラタンシーは安定性に優れ、本研究課題の最終目標である開放安定性・耐光性・不燃性・ダイラタンシー特性・衝撃緩和特性をすべて達成し、多くで目標値よりも優れた特性が得られた (表 37)。以上の結果から、イオン液体の場合には、特に粒子の化学組成とイオン液体の組合せが DST 挙動の発現を制御する主な材料因子で、粒子間凝集を抑制する分子機構の導入が有効な材料設計指針であることが明らかになった。

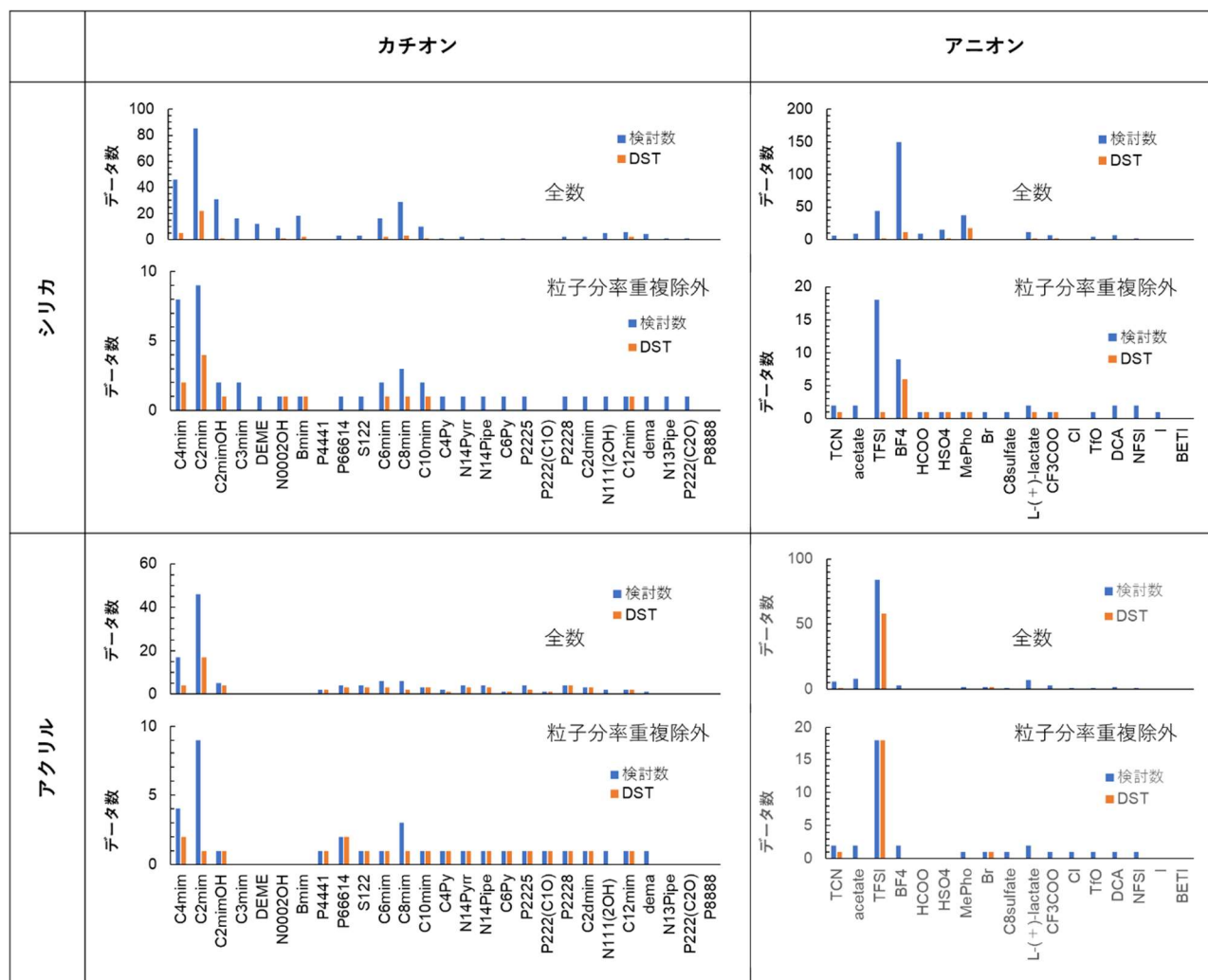


図 41. イオン液体ダイラタンシーの定常せん断試験評価とイオン液体のカチオン・アニオン種類（上段：シリカ微粒子系、下段：アクリル微粒子系、左：カチオン種、右：アニオン種）。全数は測定を行なったサンプル数、粒子分率重複除外は測定を行なったサンプルから粒子分率が異なるサンプルを1つに集約したときのサンプル数

デンプン／シリカダイラタンシーの検討で示したように、ダイラタンシー材料の定常せん断測定では、応力粘度プロットの最小粘度と高せん断域の傾きは材料特性のトレードオフである。アクリル／シリカ微粒子について、応力粘度プロットの最小粘度と高せん断域の傾きをプロットした（図 42）。DST 挙動である傾きが 0.5 以上の領域で最小粘度の上界（図中の点線）を見ると、アクリル微粒子では上界は垂直に近く 10^3 mPa s の低い最小粘度領域でも傾きが 1 に近い急峻な DST 挙動が現れているのに対し、シリカ微粒子は上界が水平側に大きく傾いており、DST 挙動を示す粘度プロットの傾きが大きくなるほど最小粘度が急激に増加していることが分かる。この結果は、アクリル微粒子では粒子間凝集が十分抑制されているのに対し、シリカ微粒子では粒子間凝集の影響が部分的に残っており、急峻な DST 挙動が現れやすい高粒子分率・小粒子径などの条件では部分的な粒子凝集で最小粘度が十分に小さくならないことを示唆している。

アクリル微粒子

シリカ微粒子

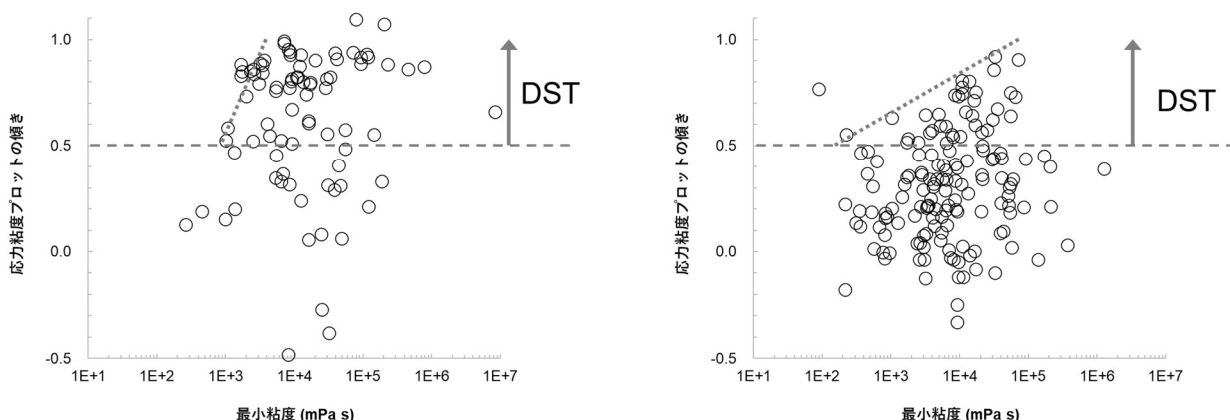


図 42. 定常せん断測定で得られた応力粘度プロットの最小粘度と傾きの関係。右：シリカ微粒子、左：アクリル微粒子)

本研究では研究の最終目標として、開放安定性・耐光性・不燃性に優れたダイラタンシー材料の実現を掲げた。開放安定性や耐光試験では、80～100℃の温度に加熱する加速試験条件を設定したので、100℃程度の温度域でも安定なダイラタンシー材料が目的達成には必須になる。

検討開始時は、素材として不燃性で、かつ粒子がイオン液体を吸収しないシリカ微粒子が粒子候補として有望と考え、シリカ系列のイオン液体ダイラタンシーで検討を進めた。しかしながら、シリカ系列のイオン液体ダイラタンシーは図 42 に示したように急峻な粘度変化が生じる傾きが 1 に近い DST 挙動のサンプルでは、最小粘度が 3×10^4 mPa s とかなり大きく、また水素結合能を持つ高極性アニオンは吸湿性が大きいため、調製時の試料の扱いや保管時の経時変化などの影響で再現性良く測定を進めることが難しかった。

そこで、シリカ微粒子との安定性比較のサンプルとして、アクリル微粒子を用いたイオン液体ダイラタンシーでも安定性評価を行ってみた。アクリル微粒子と TFSI アニオンのイオン液体を組合せたイオン液体ダイラタンシーは、混合後室温で数日保管しても良好な DST 挙動が繰り返し確認できたが、1ヶ月以上の長期間室温で保管した場合や 80℃以上の高温に曝すと流動性が大きく低下して DST 挙動が失われてしまった(図 43)。特に高粒子分率のサンプルを高温に加熱すると、極端な場合にはサンプルがカチカチに硬く固体化することもあった。同様の挙動は、デンブダイラタンシーでも見られていたことから、この高温での経時変化は保持条件下で微粒子内に液体がゆっくり浸透することで粒子間に存在する液体量が徐々に減少し、空隙に対してイオン液体が不足して DST 挙動を示さなくなると推測した。この現象は樹脂微粒子で顕著に見られ、樹脂微粒子内にイオン液体が吸収され、粒子間の空隙に存在するイオン液体が減少することが主な原因と考えた。



図 43. 高温での保持により流動性を失ったイオン液体ダイラタンシー材料の写真

このように最終目標の達成に向けて試行錯誤を続ける中で、

アクリル微粒子の2つの課題、

- ▶ 微粒子がイオン液体を吸収する
- ▶ アクリル樹脂が可燃性である

を、

- ▶ あらかじめイオン液体を飽和量まで吸収させることで粒子を安定化する
- ▶ 可燃性素材に不燃性のイオン液体を多く吸収させることで、粒子自体を不燃性に転換するという、逆転の発想で解決するアイデアを着想した。

この新しいアイデアに基づいて、以下のように実証実験を進めた。具体的には、アクリル微粒子 MP031 に対して、DST 挙動を示す粒子分率 60 wt/vol% よりも大過剰なイオン液体を含む分散体（粒子分率 20~34 wt/vol%）を調製し、80°C のオーブンで 24 時間もしくは 48 時間保持して微粒子にイオン液体を飽和量まで吸収させることを試みた。加熱処理前は強い白色であったサンプルは、加熱処理後は目視で分かるほど透明度が上昇した。イオン液体が当初の狙い通り粒子内部に浸透し、粒子と液体の屈折率差が減少して光散乱が抑制されたためと推測した。熱処理後に粒子間に存在するイオン液体量は仕込み時のイオン液体量に依存するだろうと想定し、仕込み時のイオン液体量を変えたダイラタンシーサンプルを調製・加熱処理を行なった。80°C のオーブンで 48 時間保持した分散体は 24 時間保持とほぼ同じせん断特性を示したことから、48 時間の加熱処理で経時安定性が達成できたと判断した。以降の議論では、48 時間加熱処理を行なった分散体の結果を示す。以降、熱処理を行ったダイラタンシーサンプルはサンプル名の最後に-HT をつけて明示する。例えば、サンプル名 MP031-IL01-31-HT は、微粒子 MP031 をイオン液体 IL0 に仕込みの粒子分率 31 wt/vol% で混合し、80°C で 48 時間熱処理を行った後のダイラタンシーサンプルである。仕込みの粒子分率が 20, 25 wt/vol% の分散体は、80°C 加熱処理後もニュートン流体、CST 挙動しか示さなかったのに対し、仕込みの粒子分率が 29~31 wt/vol% の分散体は DST 挙動を示した（図 44）。仕込み量の粒子分率が 32 wt/vol% 以上になると熱処理後に粒子間に存在するイオン液体量が少なく、流動性が低いために定常せん断測定を行なうのが困難であった。熱処理をしないイオン液体ダイラタンシー MP031-IL01-x では、粒子分率 60~61 wt/vol% で DST 挙動が現れ、それ以下の低粒子分率では粘度増加が観測されなかったのに対し、熱処理したサンプルでは仕込みの粒子分率で 30~31 wt% で良好な DST 挙動が見られるサンプルが得られた。

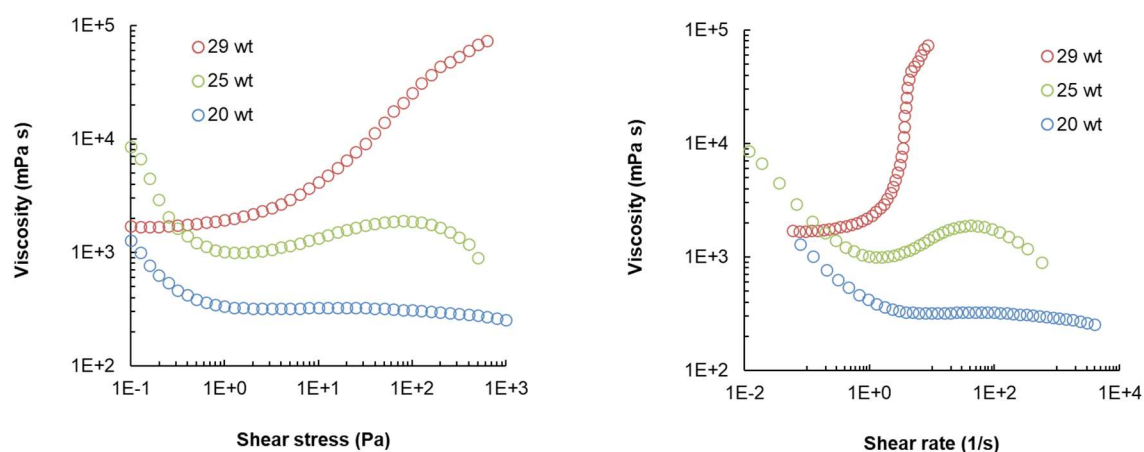


図 44. イオン液体ダイラタンシーの定常せん断試験結果 (MP031-IL01-x-HT)。左：応力-粘度プロット、右：せん断速度-粘度プロット。

ダイラタンシー挙動の制御には粒子間にある液体の体積分率が重要になる。微粒子がイオン液体を吸収した後、どのくらいのイオン液体が粒子間に残っているかを評価するため、DSC による熱測定を行なった。微粒子 MP031 とイオン液体 IL01 を仕込み粒子分率 29 wt/vol% で混合した後、80°C で 48 時間加熱処理を行なったサンプルを DSC で測定した。IL01 の密度 1.52 g/cm³ を用いて仕込み量を重量分率に換算すると 21.2 wt% に相当する。したがって、このサンプル 1 g 当

りに含まれるイオン液体と微粒子の重量は、それぞれ 0.788 g (0.518 cm³)、0.212 g (0.176 cm³)である。計算には、微粒子の比重 1.2 (表 8、カタログ値) を用いた。

室温から-110 °Cまで降温速度 10 °C/分で冷却後、-110 °Cで 30 分保持し、その後昇温速度 10 °C/分で 50 °Cまで加熱した。降温過程と昇温過程に得られた DSC 曲線を示す(図 45)。降温過程に現れた-56 °Cの発熱ピークはイオン液体の結晶化による熱変化である。-110°Cで 30 分保持過程には熱の出入は見られなかった。昇温過程の曲線には-51 °Cで冷結晶化に由来する発熱ピーク、-13 °Cに結晶の融解に由来する吸熱ピークが見られた。分散体で見られた融解温度(ピーク温度-13.3 °C)は IL01 の融解温度の文献値と一致し、自由なイオン液体が結晶化していることを示す。吸熱ピークから算出した融解エンタルピーは 22.2 J/g であり、バルクのイオン液体の融解エンタルピーの値 63.4 J/g を使うと、単位重量のサンプル当たり、0.350 g (体積では 0.230 cm³) のイオン液体が結晶になっていたことが確認できた。微粒子内部に吸収されたイオン液体は全く結晶化せず、微粒子外部のイオン液体は全て結晶化すると仮定すると、この結果から、分散体 1.0 g 当たり微粒子に吸収されたイオン液体は 0.438 g (0.288 cm³)、微粒子外部に残留するイオン液体は 0.350 g (0.230 cm³)である。アクリル微粒子 MP031 は高分子鎖が緻密に架橋した高分子網目を有するため、粒子内部に吸収されたイオン液体は高密度な高分子網目に拘束されるため結晶化できないと推測される。吸収したイオン液体と同体積だけ粒子が体積膨張すると仮定すると、加熱処理後の粒子の体積分率は、 $(0.176+0.288)/(0.176+0.288+0.23) \times 100 = 66.8 \text{ vol\%}$ となる。

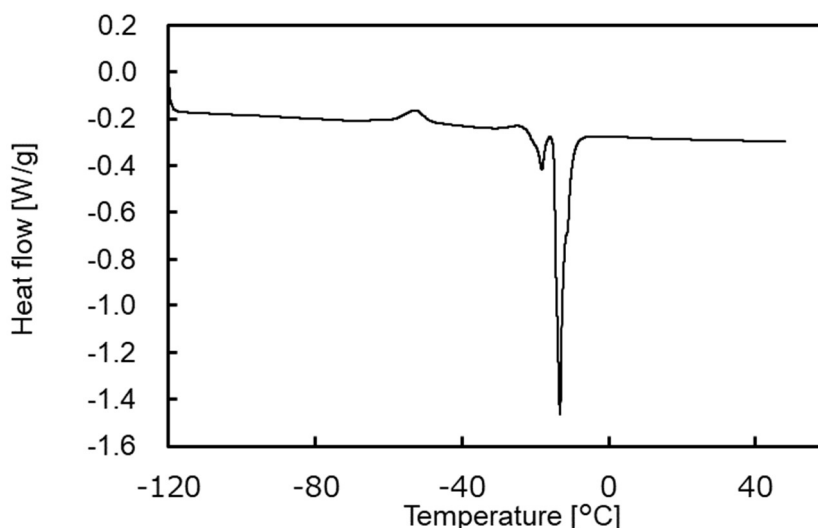


図 45. イオン液体ダイラタンシー(MP031-IL01-29.0-HT)の DSC 曲線。-110°Cまで冷却・保持後、10 °C/分で 50 °Cまで加熱した。

DSC 測定の結果から粒子間のイオン液体量を推定すると同時に、SEM 観察による粒径計測で、イオン液体の吸収による粒子の膨潤率を算出した。イオン液体を含んだアクリル微粒子は低真空 SEM で直接観察できる。そこで、購入したままのアクリル微粒子とイオン液体を吸収させた微粒子(MP031-IL01-29.0-HT)の両方を SEM で直接観察し、微粒子の粒径分布をデジタル画像解析で計測した(図 46)。未処理粒子の画像から得られた円相当径分布の平均値は 4.71 μm であつたのに対し、加熱処理によってイオン液体で膨潤させた後の平均粒子径は 6.23 μm となり、球形形状を仮定すると体積換算での膨張率は $(6.23/4.71)^3 = 2.31$ となった。この値は、DSC で求めた吸収したイオン液体と同体積だけ粒子が体積膨張すると仮定したときの膨張率 $(0.288+0.176)/0.176 = 2.63$ よりもわずかに小さい。そのため、SEM での粒子膨張率から換算した粒子の体積分率は、 $(0.176 \times 2.31)/(0.176+0.518) \times 100 = 58.6 \text{ vol\%}$ となる。実際の粒子分率は DSC で求めた値 66.8 vol%と SEM で求めた値 58.6 vol%の間にあると推測される。

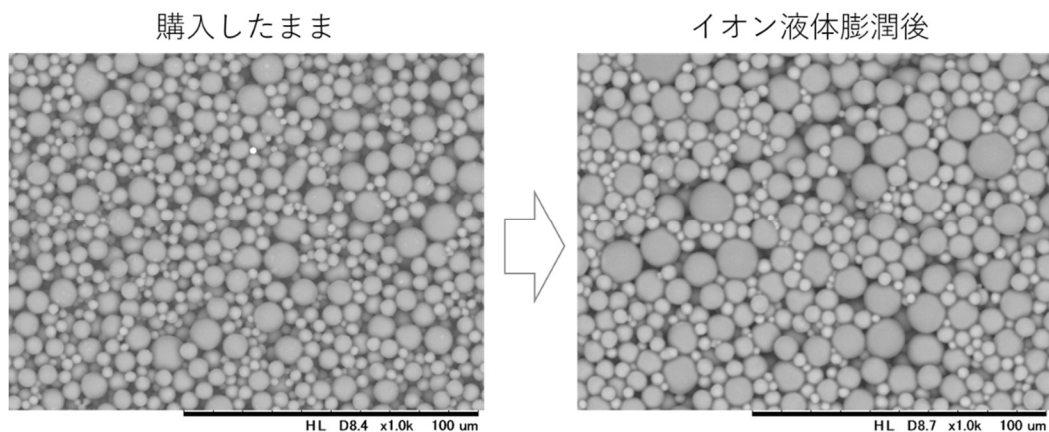


図 46. アクリル微粒子 MP031 の SEM 画像。左) 未処理の微粒子、右) 加熱処理によってイオン液体 IL01 で膨潤させた後の微粒子

高速引抜試験

イオン液体ダイラタンシーMP031-IL01-x-HT の高速引抜試験を行った (図 47)。深さ 3mm まで埋め込んだ治具を速度 360 mm/s で引き抜いたときに検出した荷重を引抜高さ (初期状態からの治具の変位) に対してプロットした。定常せん断試験では高せん断域でニュートン流体挙動を示さない 20 wt/vol% のサンプルは引抜直後の高さ 0.4 mm で 2.5 N の弱い荷重しか検出されず、流体的な挙動であった。定常せん断試験で DST 挙動を示す 30 wt/vol% のサンプルでは、高さ 1.3 mm で最大荷重 8.3 N に達し、その後高さ 4.5 mm まで 5 N 以上の大きな荷重が観測され、固体的な力学応答を示す SJ 挙動と判定した。埋め込み深さが 3 mm なので、高さ 4.5 mm は治具がサンプルの液面よりも 1.5 mm 上部まで引き抜かれた状態である。

仕込みの粒子分率を変えたサンプルで引抜速度に対して最大荷重をプロットすると、28 wt/vol% 以下のサンプルでは速度 360 mm/s でも流体的挙動であったのに対し、29 wt/vol% 以上では速度 50 mm/s でも荷重が大きく、SJ 挙動を示した。粒子分率と引抜速度に対して流体的挙動と SJ 挙動をプロットした (図 47 右)。力学応答は粒子分率に敏感に影響されており、仕込みの粒子分率が 28 と 29 wt/vol% の間で流体から SJ 挙動へと変化することが確認できた。

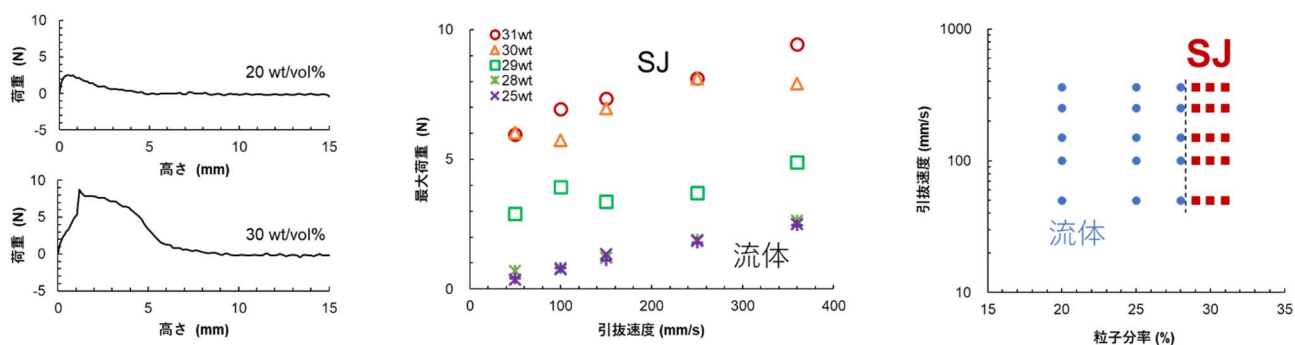


図 47. イオン液体ダイラタンシー (MP031-IL01-x-HT) の高速引抜試験の結果。左: 引抜試験の荷重曲線 (速度 360 mm/s)、中央: 異なる粒子分率のサンプルについて引抜速度に対して最大荷重をプロットしたグラフ、右: 流体挙動と SJ 挙動を粒子分率と引抜速度に対してプロットした図

衝撃緩和試験

イオン液体ダイラタンシーMP031-IL01-x-HT の衝撃緩和特性を鋼球落下試験で評価した (図 48)。鋼球が衝突したときにサンプル背面に伝播する瞬間荷重の時間波形を見ると、定常せん断・引抜試験で流体的挙動である 20 wt/vol% のサンプルでは 100 N に達する大きなピーク荷重が観測されたが、定常せん断測定で DST 挙動、引抜試験で SJ 挙動が現れる 30 wt/vol% のサンプル

ルでは、衝撃力の最大値は 8.5 N と大幅に減少した。粒子分率に対してピーク荷重の最大値をプロットすると、SJ 挙動が現れる下限の粒子分率 29 wt/vol% で衝撃緩和特性が大きく変化し、SJ 挙動になる 30~31 wt/vol% で衝撃力が大幅に減少する良好な衝撃緩和特性が現れることが確認できた。

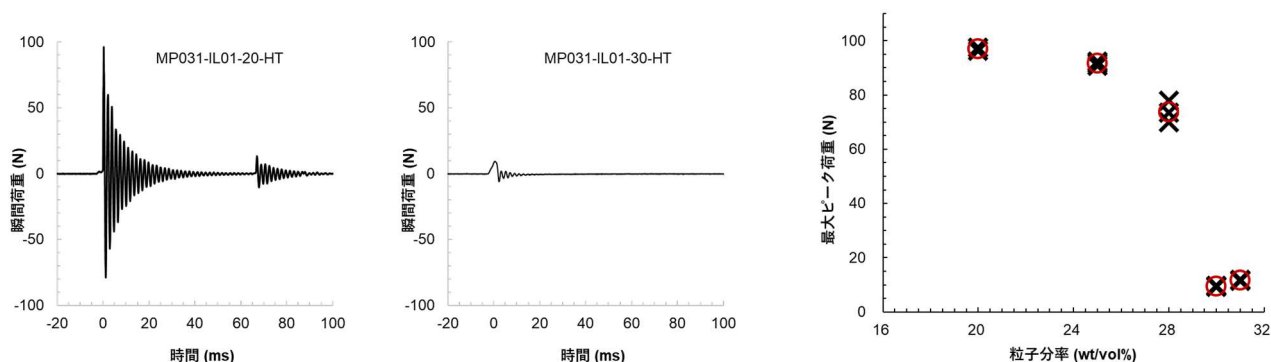


図 48. イオン液体ダイラタンシー(MP031-IL01-x-HT)の衝撃緩和特性評価 (左：鋼球落下試験で計測した瞬間荷重の時間変化、右：ピーク荷重と粒子分率の関係)

項目 (2 G) では、(2 F) のスクリーニングで絞り込んだ有望なサンプル 508 個に対して定常せん断試験を行なった。測定できなかったサンプルを除いて 363 個のサンプルについてせん断応力粘度曲線を得た。その上で、粒子分率の違いも含めて DST 挙動を示すサンプルを 101 個見出すことができた。DST 挙動を示すサンプルが数多くの微粒子-イオン液体の組合せで得られたので、微粒子の素材毎にイオン液体のアニオン・カチオンの影響を網羅的に分析し、イオン液体の分子構造の影響を明らかにした。典型的なサンプルについて、高速引抜試験と鋼球落下測定を行い、デンプンダイラタンシーやシリカダイラタンシーと同様の SJ 挙動と衝撃緩和特性を確認した。以上の成果から、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 2. (2 H)安定性・安全性評価

最終目標の数値目標と達成状況

本研究課題では、最終目標の定量的な数値目標として下記の 5 点を掲げた。本研究において目標とするダイラタンシー材料の性能は、以下のとおりである。

- 開放安定性：大気下で長期間保持しても重量変化しない。以下の加速試験で評価 (圧力 30 hPa 以下、試料温度 100°C、24 時間で重量変化が 5% 以下)
- 耐光性：太陽光を 1 年間照射しても性能低減が 5% 以下 (促進対光加速試験機で評価)
- 不燃性：燃焼試験での試料の引火の有無を目視で評価 (ダイラタンシー材料を含浸したガラスフィルターを 10 秒間試験炎にさらす)
- ダイラタンシー特性：せん断速度が $10^{-3} \sim 10^3$ (1/s) の範囲で 100 倍以上のせん断応力変化を示す
- 衝撃緩和特性：鉄球落下試験特性がエラストマー系モデル材料に匹敵

(2 G) で見出したイオン液体ダイラタンシー材料によって、これらの数値目標を全て達成できた。以下に、評価結果の詳細を記述する。

最終目標：開放安定性

最終目標の定量評価項目の 1 つであるダイラタンシー材料の開放安定性を評価した。この要件では、「大気下で長期間保持しても重量変化しない」ことを加速試験条件で示すため、加熱減圧

下で重量変化を評価する。試験手順では、庫内温度 100℃で大気圧から 300 hPa 減圧した真空恒温槽内にダイラタンシー材料を保持し、1~24 時間後の試料重量を電子天秤で計測した。ダイラタンシー材料として、表 35 に示したイオン液体ダイラタンシー2 種類、シリカダイラタンシー1 種類の合計 3 種類のダイラタンシー材料で評価を行なった。

表 35. 開放安定性試験に用いたダイラタンシーサンプル

	ダイラタンシー	微粒子	分散媒	粒子分率	重量変化	不燃性
①	イオン液体ダイラタンシー	アクリル微粒子 MP031	イオン液体 IL01	29 wt/vol% もしくは 30 wt/vol% (80℃で 48 時間の熱処理 あり)	○ 0.0%	○ 不燃
②	イオン液体ダイラタンシー	シリカ微粒子 MP048	イオン液体 IL50	71 wt/vol%	○ 0.2%	○ 不燃
③	シリカダイラタンシー	シリカ微粒子 MP041	有機溶媒 PC	67 wt/wt%	× 11%	× 引火

熱処理時間に対する重量変化率のプロットを図 49 に示す。有機溶剤である PC を分散媒としたシリカダイラタンシー材料③では、開放安定性試験後の液体の減少が目視でも明らかで、流動性を失い固体状の触感に変化した。24 時間後の重量減少は 11%に達した。一方で、イオン液体ダイラタンシー材料①と②では、24 時間後も流動性を維持し、目視での変化は見られなかった。24 時間後の重量変化も 0.2%以下に留まっていた。目標値は加速試験条件下での 24 時間の重量変化が 5%以下になっており、イオン液体ダイラタンシーの評価結果は目標値を大きく上回っていることが確認できた。

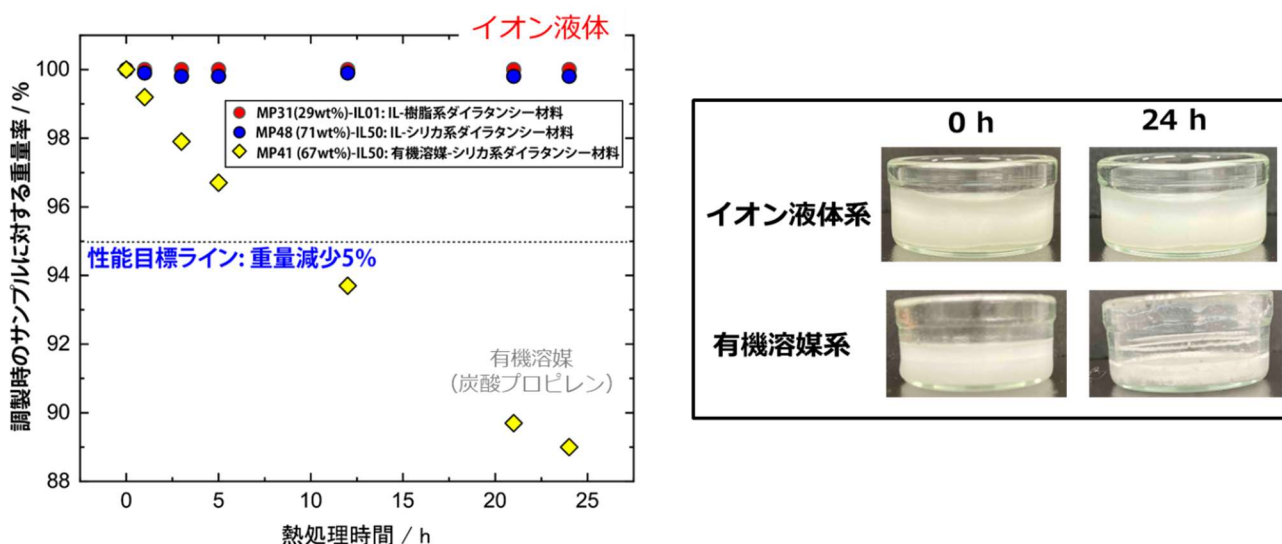


図 49. イオン液体ダイラタンシーの開放安定性評価の結果。左：80℃での熱処理時間に対するサンプル重量のプロット、右：熱処理前と熱処理 24 時間後のサンプル写真

最終目標：不燃性

イオン液体の特徴として不揮発性と合わせて不燃性が挙げられる。低級アルコールなどの一般的な有機溶剤は揮発性ととも引火性が高く周囲の直火から容易に着火するが、イオン液体に直火を近づけても引火せず、優れた不燃性を示す (図 50)。ここでは、最終目標の定量評価項目の 1 つであるダイラタンシー材料の不燃性を評価した。この要件では、「ダイラタンシー材料が

引火して燃焼しない」ことを示すため、燃焼試験での試料の引火の有無を目視で評価した。具体的には、表 35 に示した 3 つのダイラタンシー材料に対して、ダイラタンシー材料を含浸したガラスフィルターを 10 秒間アルコールランプの試験炎にさらし、燃焼しないことを目視で評価した。評価の様子を撮影した写真を図 51 に示す。シリカダイラタンシー材料③をガラスフィルター上に保持してアルコールランプの火にかざすと、数秒以内に有機溶剤である PC に引火して燃焼し、燃焼後は液体を失ったシリカ微粒子のみが残留、ピンセットで保持できないために落下・飛散した。一方でイオン液体ダイラタンシー①と②では、火柱に触れても引火は生じず、ガラスフィルターは焦げて小さくなる条件下でもダイラタンシー材料は最後まで保持された。ガラスフィルターの燃焼によって生じる煤が付着して表面がわずかに黒く見えるものの、ダイラタンシー材料の表面は光沢が維持されており、イオン液体が十分保持されていることが確認できた。

液体	試験の写真	結果
エタノール		引火
イオン液体		引火せず

図 50. 有機溶剤（エタノール）とイオン液体で不燃性を比較した結果

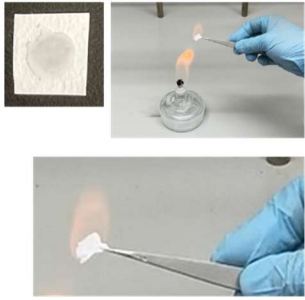
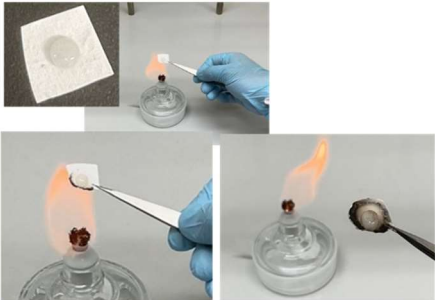
液体	シリカダイラタンシー (分散媒：PC)	イオン液体ダイラタンシー
試験 の 写 真		
試験 結果	引火	引火せず

図 51. イオン液体ダイラタンシーの不燃性試験の写真。

最終目標：ダイラタンシー特性

最終目標の定量評価項目の 1 つであるダイラタンシー特性も評価した。この要件では、「せん断速度が大きくなると発生する応力が急激に増加する」というダイラタンシー材料のレオロジー特性を示すため、高性能レオメーターで定常せん断試験を行ない、せん断速度とせん断応力を同時に計測した。表 35 のイオン液体ダイラタンシー①をレオメーターで計測したせん断速度—応力プロットを図 52 に示す。せん断速度を 0.1 (1/s) から 10 (1/s) まで変えると、せん断応力が急激に上昇した。せん断速度が 0.1 ~ 10 (1/s) の範囲ではせん断応力は 0.2 ~ 1000 Pa まで 3

桁以上上昇し、目標値である 100 倍以上のせん断応力変化を大きく上回っていることが確認できた。特にせん断速度が 1~2 (1/s) の狭い範囲でせん断応力が 2 桁近く増加した。

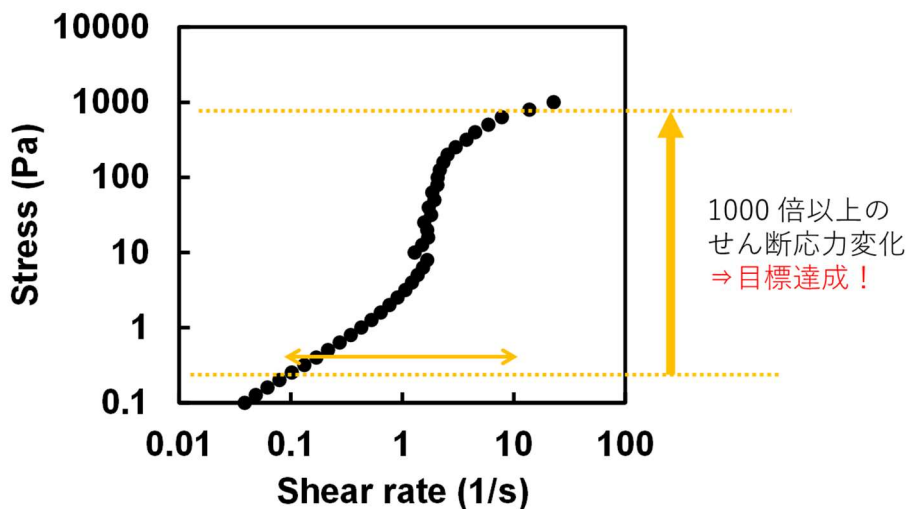


図 52. イオン液体ダイラタンシー (MP031-IL01-30.0-HT) のせん断速度ーせん断応力プロット

最終目標：衝撃緩和特性

衝撃緩和特性での目標設定は、「鉄球落下試験特性がエラストマー系モデル材料に匹敵」である。そこで、耐震ゲルとして市販されているエラストマー材料（スチレン系ポリマー、厚み 5 mm、アイリスオーヤマ株式会社）を購入し、同じサンプル厚み 5 mm で比較評価を実施した。衝撃緩和特性評価の結果を図 53 に示す。市販の耐震ゲルでは鋼球衝突時に 39.3 N の瞬間荷重が発生しているのに対し、イオン液体ダイラタンシーの最大荷重は 9.4 N と小さい値に留まった。また衝突後に生じる治具の振動も、耐震ゲルエラストマーでは減衰するまでに 50 msec ほどの時間を要したが、表 35 のイオン液体ダイラタンシー① (MP031-IL01-30-HT) では 15 msec 以内に減衰し、イオン液体ダイラタンシーでは速やかに振動が減衰することが確認できた。以上の結果から、イオン液体ダイラタンシーの衝撃緩和特性は耐震ゲルエラストマーよりも優れていると判断した。

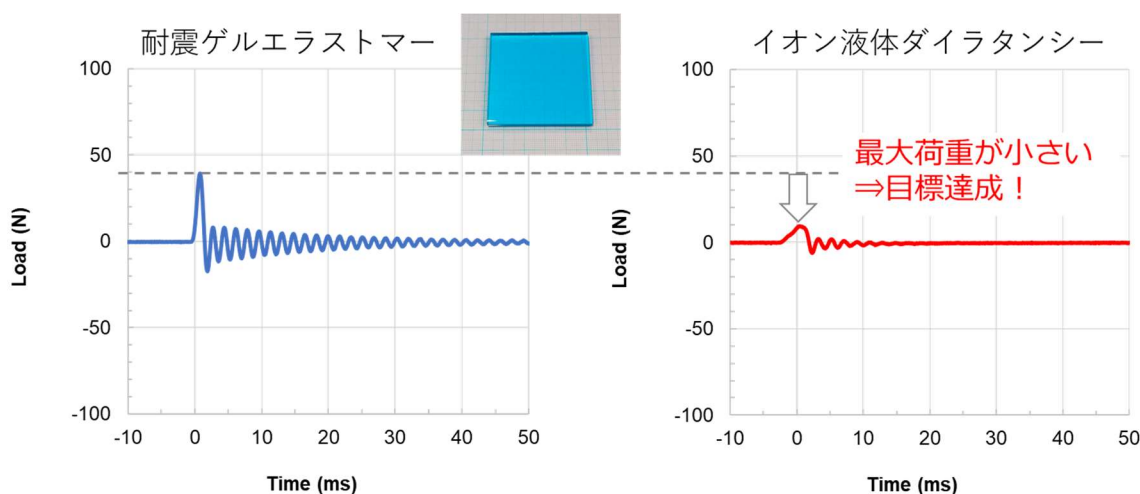


図 53. 耐震ゲルエラストマーと比較したイオン液体ダイラタンシーの衝撃緩和特性を

最終目標：耐光性

耐光性試験での目標設定は、「太陽光を1年間照射しても性能低減が5%以下（促進対光加速試験機で評価）」である。耐光性試験には、BIR-50 太陽電池耐光性試験システム(分光計器社)を使用し、80℃に加熱した装置庫内で紫外線を連続照射することで加速試験を実施した。加速条件の仮定として、温度10℃上昇で試験時間が2倍加速されるとした。この仮定から、80℃加熱条件で約137時間疑似太陽光を照射すると20℃で太陽光を1年間照射したときと同条件になる(365日×24時間 / 加速率 $2^6=136.875 \approx 137$ 時間)。表35のイオン液体ダイラタンシー①に対して、耐光性試験なしのサンプルとありのサンプルの写真を示す(図54の挿入図)。試験なしでは透明感のある乳白色の分散体は、耐光試験後は僅かにオレンジ色に変色したが、触感にはほとんど差が見られなかった。

耐光性試験後の定常せん断試験結果

表35のイオン液体ダイラタンシー①に対して耐光試験なしとありのサンプルで定常せん断試験を行った結果を示す(図54)。仕込みの粒子分率が29.0, 30.0 wt/vol%の2サンプルで評価を行なった。耐光試験なしサンプルの結果を黒色で、耐光試験を行なったサンプルの結果を赤色でプロットした。いずれのサンプルでも粘度-せん断速度プロットにおいて、低せん断応力域でのプラトー領域から1~2 (1/s)を超えた高せん断域で見かけ粘度が階段状に2桁近く急上昇するDST挙動が確認できた。また、粘度-応力プロットでも低せん断域での平坦域から1 Paを超えた高せん断域で連続的に増加していき、その傾きが1に近いことからDST挙動であることが確認できた。赤色と黒色のプロットを比較すると、赤色の耐光試験後のサンプルも耐光試験なしの黒色のプロットとほぼ重なり、同じDST挙動を示していることが確認できた。より詳細に結果を見ると、低せん断域では赤色のプロットは黒色のプロットと同じ点から始まりつつ、黒色のプロットよりも粘度が高い上側にシフトしており、耐光試験後は粘度上昇がより顕著になって少し性能が向上していることが確認できた。

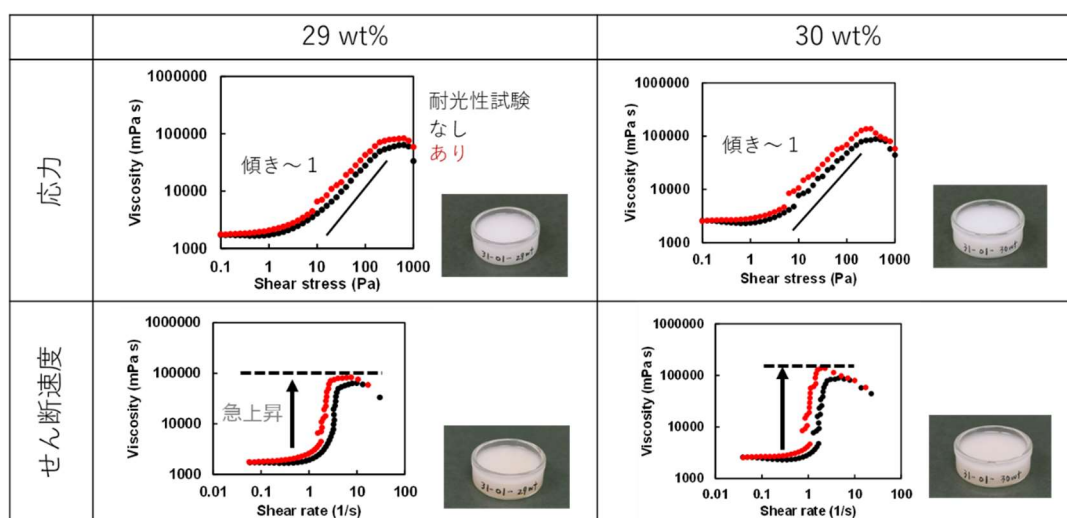


図54. 耐光性試験あり・なしのイオン液体ダイラタンシーに対する定常せん断試験結果とサンプル写真(MP031-IL01-x-HT, x=29.0, 30.0)。黒色：耐光性試験なし、赤色：耐光試験あり

耐光性試験後の高速引抜試験結果

上記の定常せん断試験と同じく、表35のイオン液体ダイラタンシー①に対して耐光試験なしとありのサンプルで高速引抜試験を行なった結果を図55に示す。耐光試験なしの黒色プロットには荷重ピークのSJ挙動が現れている。耐光試験を行なった赤色プロットも黒色とほぼ重なり、同様のSJ挙動が確認できた。詳細に見ると29 wt/vol%と30 wt/vol%のサンプルともに耐光試験をしたサンプルのピーク荷重は耐光試験をしてないサンプルよりも少し上昇しており、SJ挙動が向上していることが分かった。

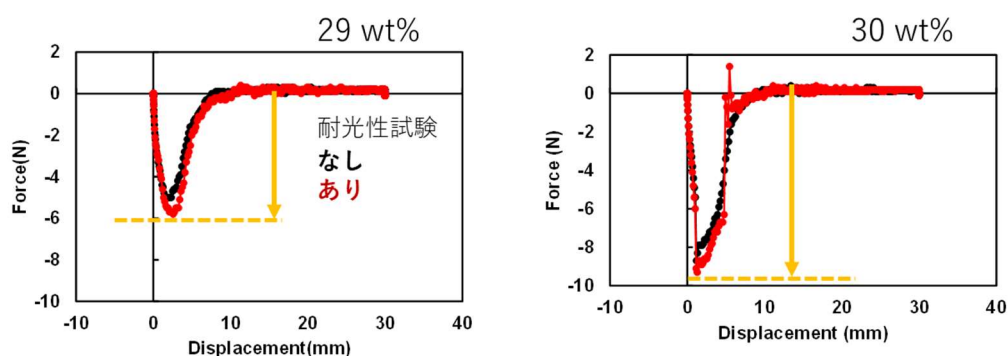


図 55. 耐光性試験あり・なしのイオン液体ダイラタンシーの高速引抜試験の結果 (MP031-IL01-x-HT, x=29, 30)。引抜速度は 360 mm/s で評価。黒色：耐光性試験なし、赤色：耐光試験あり

耐光性試験後の衝撃緩和試験結果

上記の定常せん断・試験と同じく、表 35 のイオン液体ダイラタンシー①に対して耐光試験なしとありのサンプルで鉄球落下試験による衝撃緩和特性を評価した。耐光試験の有無での衝撃緩和特性の違いを図 56 に示す。耐光試験のあり・なしで瞬間荷重の波形にはほとんど差がみられず、ピーク荷重は耐光性試験なしで 9.4 N、耐光性試験後のサンプルで 11.0 N といずれも小さな値であった。サンプルがない場合のピーク荷重は約 100 N であることから、ダイラタンシーサンプルの効果で衝撃力が耐光性試験なしで 90.6 N、耐光性試験後でも 89.0 N と大幅に減少し、良好な衝撃緩和特性を示した。耐光試験後のサンプルは試験なしのサンプルよりも振動が短時間で減衰しており、衝撃緩和特性がわずかに向上していることが見て取れる。

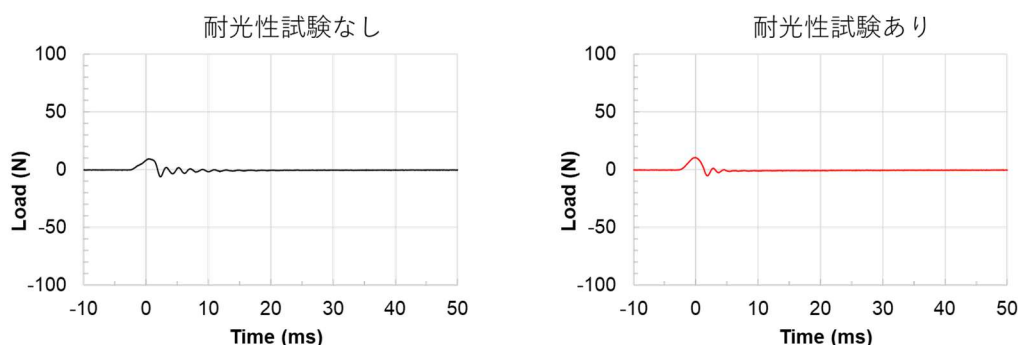


図 56. 耐光性試験あり・なしのイオン液体ダイラタンシーの衝撃緩和特性 (MP031-IL01-30-HT)

耐光性試験のまとめ

上記の耐光性試験では、20 °C での太陽光 1 年間照射を模擬した加速試験として、80 °C 加熱下で約 137 時間疑似太陽光をイオン液体ダイラタンシーに照射した。耐光性試験を行ったサンプルに対して 3 種のレオロジー特性評価を行い、耐光性試験を行っていないサンプルの特性と比較した。上記の評価結果を数値として表 36 にまとめた。定常せん断試験の応力粘度プロットの傾きの変化は小さく、粒子分率が 29 wt/vol% のサンプルでは 3.4% の減少、30 wt/vol% のサンプルでは逆に特性が 1.2% 向上した。高速引抜試験では、いずれのサンプルでも最大荷重が 20% 増加し、耐光性試験後に特性向上が認められた。衝撃緩和試験でのピーク荷重の減少は耐光性試験前の 90.6 N から 89.0 N とわずかに低下したが、その減少幅は 1.8% に留まり、数値目標の 5% 以内を達成した。

表 36. 耐光試験でのイオン液体ダイラタンシーのレオロジー特性の変化

	29 wt%			30 wt%			達成状況
	なし	あり	変化率	なし	あり	変化率	
定常せん断試験での	0.88	0.85	-3.4%	0.85	0.86	+1.2%	○

応力粘度プロットの傾き							
高速引抜試験での最大荷重 (N)	5.0	6.0	+20.0%	7.9	9.5	+20.3%	◎
衝撃緩和試験でのピーク荷重減少 (N)	-	-	-	90.6	89.0	-1.8%	○

以上、最終目標の定量評価項目の達成状況を表 37 にまとめた。5 つの評価項目をすべて達成しており、うち 4 つでは目標値よりも高い性能が実現できた。

表 37. 最終目標の定量評価項目の達成状況

評価項目	目標設定	評価値	達成状況
開放安定性	重量減少が 5%以下	0.2%以下	◎
耐光性	性能低減が 5%以下 定常せん断・高速引抜・衝撃緩和の 3 試験を実施	いずれの試験でも性能が少し上昇	◎
不燃性	引火しない	引火しない	○
ダイラタンシー特性	せん断応力変化が 100 倍以上	1000 倍以上	◎
衝撃緩和特性	耐震エラストマーと同等	耐震エラストマーより優れる	◎

×：目標値が未達、○：目標値を達成、◎：目標より向上

項目 (2 H) では、優れたダイラタンシー挙動を発現するイオン液体ダイラタンシーに対して、最終目標に設定した開放安定性・耐光性・不燃性試験を行ない、最終目標値として掲げた数値以上の材料性能を確認した。その他のダイラタンシー特性・衝撃緩和特性に関しても最終目標の設定に従って評価試験を行ない、数値目標を達成できた。全ての数値目標を達成できたことから、本項目の達成度は 100%と判断する。

3. 2. (2 I)イオン液体の合成 (場合によって) (2 J)合成したイオン液体の同定 (2 K)工程 (F)～(H)を行なう

項目 (2 I)～(2 K) は、項目 (2 H) までの評価でイオン液体ダイラタンシーが見いだせなかった場合の対応として計画した内容である。項目 (H) までの結果で、準備したイオン液体サンプル群での材料探索によって高性能なイオン液体ダイラタンシーを数多く作製できたので、新たなイオン液体の合成は必要がなかった。項目 (2 I)～(2 K) は必要ないことが確認できたため、実施しなかった。

3. 3. (3) 粒子可視化技術を用いたダイラタンシー現象の分子機構解明

3. 3. (3A)透明ダイラタンシー材料の創製

透明なダイラタンシー材料の創製には、固体微粒子内で屈折率を均一化すること、固体微粒子と液体の屈折率を一致させること、の2つがポイントになる。固体微粒子の屈折率を均一化するには、結晶性物質は方位によって屈折率差が生じるので、非晶質物質の無機ガラスや非晶質の高分子が適している。溶媒含浸による粒子膨潤の影響を避けるため、本検討ではシリカダイラタンシーで検討に使用したシリカ微粒子 MP059 を候補とした。カタログに記載された MP059 の公称屈折率は 1.43 であった。液体の屈折率を連続的に変化させて、微粒子と液体の屈折率を一致させることを試した。シリカダイラタンシーで検討した有機溶剤から、屈折率が 1.43 よりも低い PC と 1.43 よりも大きい BzOH の 2 種類を混合した。混合液体の屈折率は、PC と BzOH の屈折率の文献値²⁶に体積比を掛けて足し合わせて計算した(表 38)。⁴⁰ 液体の混合比率を変えて作製した 11 個のシリカダイラタンシー材料の写真を図 57 に示す。PC 単体のダイラタンシー材料①や BzOH 単体のダイラタンシー材料⑪は液体と微粒子の屈折率が大きく異なるため、濃い白色になった。液体の混合比率を変えていくと、サンプル番号④、計算から求めた混合液体の屈折率が 1.455 近傍で透明度が最も高くなることが確認できた。サンプル番号③～⑤の屈折率 1.444～1.467 と、わずか 0.023 と非常に狭い屈折率範囲だけ目視で変化が少し確認でき、それ以外のサンプルは白色であった。透明度に変化が現れる屈折率範囲が狭いのは、粒子分率が 59 vol%と大きいために粒子と液体の界面で光が数多く多重散乱しているためと考えられる。透明ダイラタンシーを実現するためには、液体の屈折率を精密に制御して、固体微粒子と液体の屈折率を一致させる必要があることが分かった。

表 38. 体積分率の加算から計算した混合液体の屈折率 (温度 20°C、波長 598 nm での値)

No.	体積比 (v/v%)	混合液体の屈折率 (計算値)		
		PC/BzOH	Cyclohexanone /cycloheptanone	PC/DMI
①	100.0/0.0	1.420	1.450	1.420
②	90.0/10.0	1.432	1.451	1.425
③	80.0/20.0	1.444	1.452	1.430
④	70.0/30.0	1.455	1.453	1.435
⑤	60.0/40.0	1.467	1.454	1.440
⑥	50.0/50.0	1.479	1.456	1.445
⑦	40.0/60.0	1.491	1.457	1.450
⑧	30.0/70.0	1.503	1.458	1.455
⑨	20.0/80.0	1.514	1.459	1.460
⑩	10.0/90.0	1.526	1.460	1.465
⑪	0.0/100.0	1.538	1.461	1.470

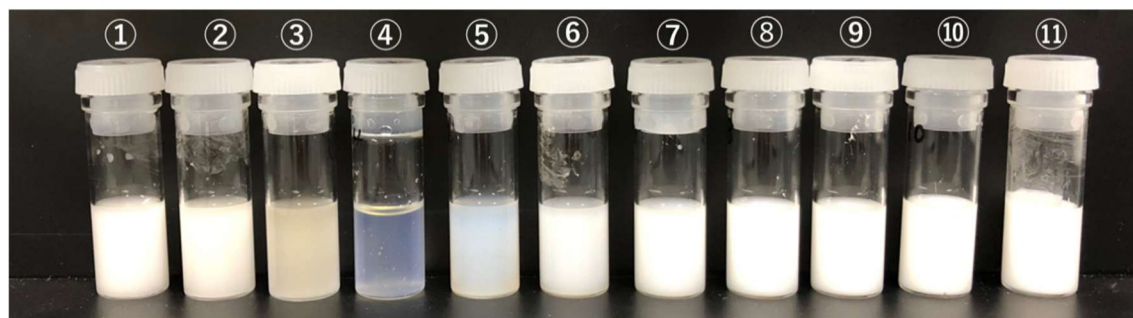


図 57. 液体の混合比率を変えたシリカ微粒子分散体の外観変化。液体は PC と BzOH の混合系で、混合比率は表 38 に記載。シリカ微粒子 MP059 の粒子分率は 59 vol%で固定。2.2mL のガラスバイアルに充填。真空脱気で気泡を除去。

屈折率をさらに精密に変化させるため、屈折率が 1.455 を挟んで上下の 1.444~1.467 の狭い範囲に収まる 2 種類の液体の混合系を試した。類似した化学構造の液体分子がよいと考え、溶媒リストの中からシクロヘキサノンとシクロヘプタノンを選択した。シクロヘキサノン-シクロヘプタノン混合液体の屈折率の計算値を表 38 に、混合液体で作製したダイラタンシー材料の写真を図 58 に示す。いずれの混合比率のサンプルも目視でまずまずの透明度が得られたが、最も透明に近いサンプルでも少し白っぽい濁りが残った。最も透明に近いサンプル⑦でも、PC-BzOH 混合液体で最も透明度が高かったサンプル④より透明度が低く見えた。白色の要因である粒子の光散乱は、粒子と液体の屈折率差だけでなく、散乱体（粒子）の粒径にも強く影響される。シクロヘキサノン-シクロヘプタノン混合系での白っぽい濁りは、この分散媒中で粒子の一部が凝集し散乱体としてのサイズが大きくなって散乱強度が増加したためと推測した。図 58 では、サンプル①から⑪の順に液体の屈折率を 0.01~0.02 刻みで増やしている。このとき、液体の屈折率が低いほうから高いほうに薄オレンジの色味から水色のような色味に変化した。この色の変化はクリスチャンセン効果と呼ばれる屈折率の波長依存性の影響による光学現象に由来する。⁴⁰

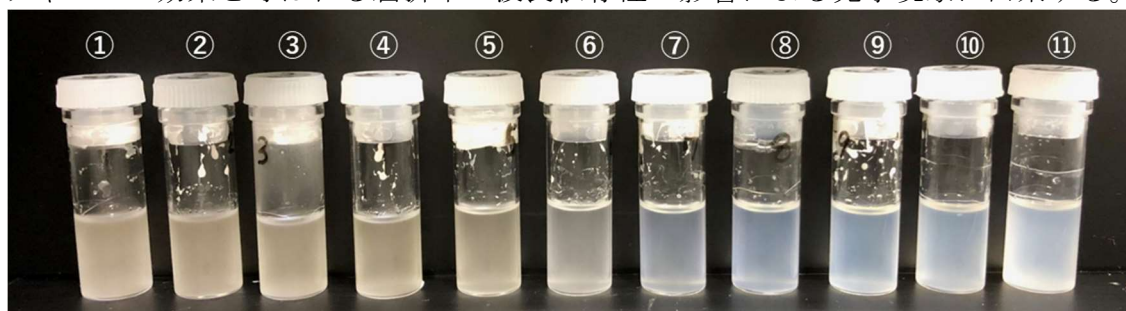


図 58. 液体の混合比率を変えたときのシリカ微粒子分散液の外観変化。液体はシクロヘキサノンとシクロヘプタノンの混合系で、混合比率は表 38 に記載。シリカ微粒子 MP059 の粒子分率は 59vol%で固定。

クリスチャンセン効果とは

固体微粒子を液体に分散した固体粒子分散系は、固体相と液体相の界面での屈折率差に応じて光の散乱現象による光学特性を示す。固体と液体の屈折率が異なる一般的な材料では、界面で光が強く散乱して分散液は白く濁る。固体と液体の屈折率が一致する特殊な複合材料を設計できれば、材料内部に界面があっても光が散乱せず、材料を透明化できる。物質の屈折率は光の波長に応じて変化し、一般に長波長になるほど屈折率は減少し、波長に対して単調減少の傾向を示す。そのため、屈折率のマッチングでは、屈折率の波長依存性（分散）も考慮する必要がある。この波長分散を表わす指標の 1 つがアッベ数である。アッベ数では、3 つの波長 ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, ただし $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$) での屈折率 n_1, n_2, n_3 を使って、屈折率の波長依存性の大小を次の式で表す。

$$v_2 = \frac{n_2 - 1}{n_1 - n_3}$$

このアッベ数は一般に屈折率と負の相関関係を示すことが知られており、屈折率が大きくなるほどアッベ数が小さくなる材料系が多い。屈折率は密度にも依存し、密度が高いほど屈折率は大きくなる傾向がある。固体の密度は液体の密度よりも大きいため、固体は液体よりも屈折率が大きくなる。液体は固体よりもアッベ数が小さくなりやすいため、固体と液体で屈折率をマッチングしようとするときは、アッベ数の大きな液体を選ぶことが望ましい。

もし複合材料内の 2 相に屈折率の大きな波長依存性（アッベ数の差）があつて可視光波長域で屈折率の波長依存性が交差すると、交点近傍の波長だけで光が透過し他の波長では光が散乱する状況が成立する。この複合材料に白色の可視光が入射すると、波長に依存して光散乱と光透過が

同時に生じる。白色光が透過光と散乱光で自発的に分離し、照明条件や見る方向によって同一材料でも異なる色に着色して見える（図 59）。この透過光と散乱光は補色の関係になる。この現象はクリスチャンセン効果と呼ばれ、液体を含浸した固体微粒子充填材や多孔質材料で起きることが知られている。⁴⁰ 即ち、クリスチャンセン効果で着色が生じる材料機構は、屈折率の波長依存性が交差することである。

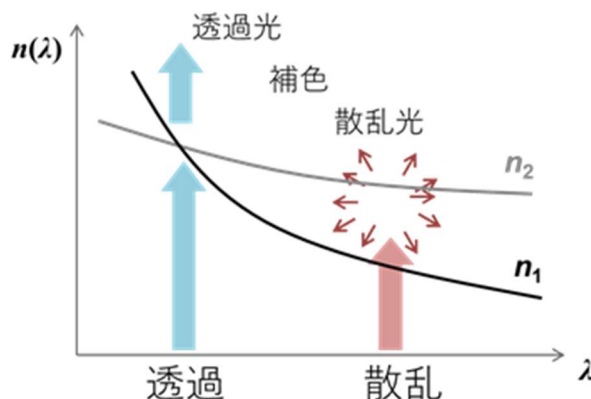


図 59. 多相材料の各相での屈折率の波長依存性とクリスチャンセン効果の関係を表す模式図

クリスチャンセン効果の影響を考えると、複合材料の透明度をできるだけ高めるためには、単一波長での屈折率マッチングでは不十分で、可視光波長域全体で屈折率をできるだけ一致させる必要がある。シリカのアップベ数は一般に 50 以上と大きいことから、できるだけアップベ数の大きい液体を選ぶことが透明度を高めるために有効であると考えた。上記で使用した液体のアップベ数を算出するため、異なる波長での屈折率の値（文献値および実験値）を一覧にまとめた（表 39）。

表 39. 検討に使用した液体の屈折率値（各波長での値を併記）

液体	波長 (nm)	屈折率	温度 (°C)	出典
PC	656.3	1.417	23	This work
	589	1.420	23	This work
	486.1	1.424	23	This work
DMI	656.3	1.467	23	This work
	589	1.470	23	This work
	486.1	1.477	23	This work
Benzyl alcohol	656.3	1.5355	20	ref ⁴¹
	589.0	1.5404	20	ref ⁴¹
	486.1	1.5530	20	ref ⁴¹
	434.0	1.5635	20	ref ⁴¹
cyclohexanone	656.3	1.4573	20	ref ⁴¹
	589	1.4598	20	ref ⁴¹
	589	1.4618	20	ref ⁴¹
	486.1	1.4658	20	ref ⁴¹
	434	1.4731	20	ref ⁴¹
Cycloheptanone	656.3	1.4474	20	ref ⁴¹
	589	1.4505	20	ref ⁴¹
	486.1	1.4556	20	ref ⁴¹
	434	1.4600	20	ref ⁴¹

表 39 に示した異なる波長での屈折率値から、波長依存性のある屈折率 $n(\lambda)$ を下記のコーシー式でのフィッティングにより算出した。⁴⁰

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

ここで、A, B, C はコーシー式の係数で、実験値に対するフィッティングで決定される。各液体について、コーシー式の係数とそこから計算したアッペ数を表 40 に記載した。

表 40. 各種液体について屈折率の波長依存性を表すアッペ数とコーシー式の係数

液体	アッペ数	A (-)	B (μm^2)	C (μm^4)
PC	60.0	1.3962	1.1846E+04	-1.2484E+09
DMI	47.0	1.454	5.7901E+03	-8.4771E+07
BzOH	30.9	1.5163	7.7739E+03	2.1122E+08
cyclohexanone	54.6	1.4352	5.9792E+03	-2.5303E+08
cycloheptanone	53.2	1.4501	3.0104E+03	2.3258E+08

上記で検討した PC-BzOH 混合系、シクロヘキサノン-シクロペンタノン混合系の 2 つの事例から、透明度の高いダイラタンシー材料を得るには、良好な粒子分散を維持しつつ屈折率を精密に一致させることが必要と分かった。即ち、シリカ微粒子の粒子分散性を高める高誘電率な液体で、かつ屈折率が 1.455 を挟んで上下でできるだけ近い 2 種類の液体混合系が好ましい。そこで、シリカダイラタンシーで検討した有機溶剤リストから PC と DMI を選び、この 2 種の液体混合系でシリカダイラタンシーの透明化を試した。混合液体の屈折率の計算値を表 38 に、混合液体で作製したダイラタンシー材料の写真を図 60 に示す。液体の屈折率が 1.455 のサンプル⑧で最も透明なサンプルが得ることができた。

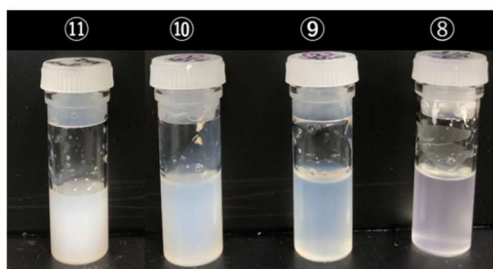


図 60. 液体の混合比率を変えたときのシリカ微粒子分散体の外観変化。液体は PC と DMI の混合系で、混合比率は表 38 に記載。シリカ微粒子 MP059 の粒子分率は 59 vol% で固定。

各混合液体系で最も透明度の高かったダイラタンシー材料について、該当する混合組成での分散媒液体のアッペ数を算出した。具体的には、コーシー式から計算した各液体単体の屈折率の波長依存性を用いて混合液体の屈折率の波長依存性を体積比の加算で計算、そこからアッペ数を算出した。最も透明度が高かった溶媒組成は、PC-BzOH 混合系では溶媒組成④でアッペ数は 44.9、シクロヘキサノン-シクロヘプタノン混合系では溶媒組成⑦でアッペ数 53.7、PC-DMI 混合系では溶媒組成⑧でアッペ数 50.0 であった。アッペ数が最も高かったのはシクロヘキサノン-シクロヘプタノン混合系であったが、分散液は凝集の影響で白みがあった。PC 混合系では、PC-DMI 混合系のほうが PC-BzOH 混合系よりもアッペ数は小さくなり、透明度も高くなった。

本研究で作製したシリカダイラタンシーの透明化一例を写真で示す (図 61)。屈折率マッチングを考慮しない PC では透過率が 0.1% で、厚み 2 mm でも背景が全く見えない。透明ダイラタンシーは透過率が 47.1% と高く、厚み 2 mm では背景を明瞭に視認できた。

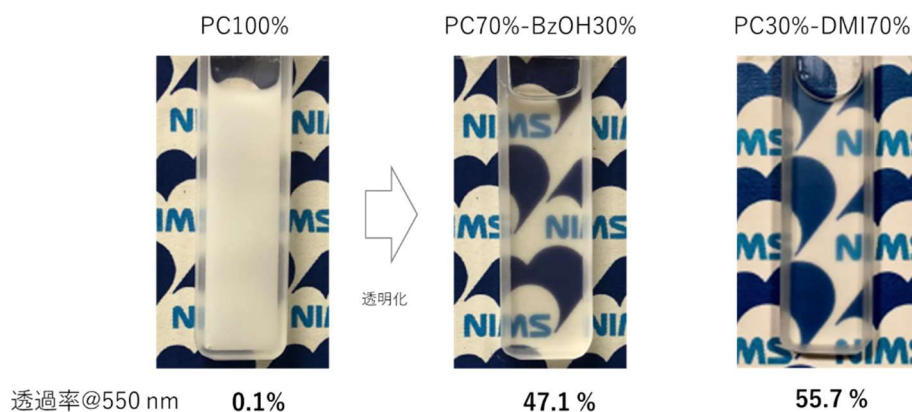


図 61. 通常の白色ダイラタンシー材料 (MP059-PC_590) と作製した透明ダイラタンシー材料 (MP059-PC70_BzOH30-590、MP059-PC30_DMI70-590) の写真と波長 550 nm での透過率の値

透明ダイラタンシーのレオロジー特性

上記で検討した透明ダイラタンシーの定常せん断測定を行った。シクロヘキサノン-シクロヘプタノン混合系では、測定の準備過程で液体が揮発してしまい、定常せん断測定を実施できなかった。大気開放下で測定が実施できた PC-BzOH 混合ダイラタンシーと PC-DMI 混合ダイラタンシーの写真と定常せん断試験の結果を示す (図 62)。透明度が高い両サンプルで、臨界せん断応力以上でせん断応力が増加するほど粘度が急激に増加する DST 挙動が確認できた。

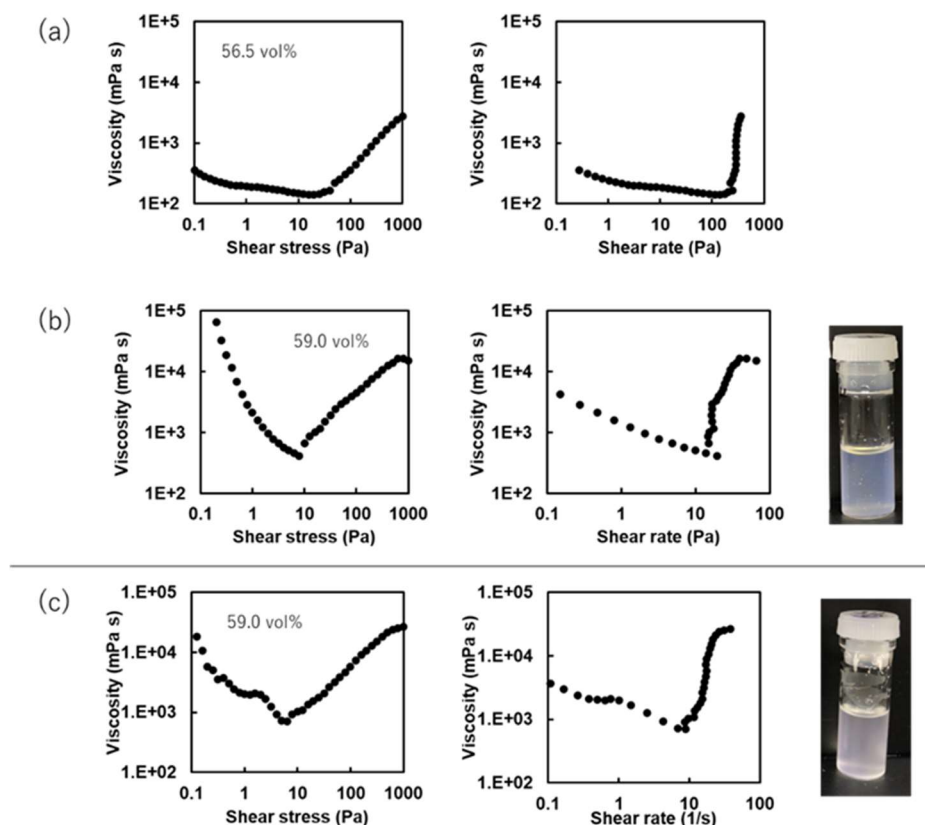


図 62. シリカ微粒子 (MP059) と有機溶剤混合系で作製した透明ダイラタンシー材料の写真と定常せん断測定結果。(a, b) PC/BzOH 混合液体 (70.0/30.0 v/v%)、(c) PC-DMI 混合液体 (30.0/70.0 v/v%)

次にイオン液体ダイラタンシーでの透明化について記載する。有機溶剤の系で示したように、原理的には微粒子と液体の屈折率をマッチングさせると透明化できる。この時、アッペ数が大き

く異なるとクリスチャンセン効果でサンプルに着色が生じる。表 41 にレオロジー評価において CST もしくは DST を示したサンプルのうち特に透明性が高かったイオン液体-微粒子分散系のサンプルをまとめた。微粒子とイオン液体の屈折率について、文献値・カタログ値あるいはデータベースから得られる屈折率を併記した。いくつか差が見られるものもあったが、微粒子とイオン液体の屈折率は多くの場合に一致していることが確認できた。

また、イオン液体ダイラタンシーでは透明度が経時的に大きく変化する事例が多く見られた。イオン液体ダイラタンシーでは、高粘度のイオン液体を微粒子分率の高い条件で混合するため、分散体の流動性が著しく低下する。そのため、混合時に発生する気泡が残留しやすく、光を散乱して透明化を妨げているのだろう。透明化に至るまでのタイムスケールが非常に長い(数日～数ヶ月かかるものもある)、超音波処理で脱泡を行うことで透明化を促進できることもあった。また、シリカゲルなど多孔質微粒子を使ったイオン液体ダイラタンシーのいくつかでも、経時的にサンプルが透明化する様子が観察された。粒子の細孔内部に分散媒であるイオン液体が徐々に浸透して粒子の見かけの屈折率が分散媒に近接することで、微粒子/イオン液体界面で光の散乱が起きにくくなり、透明性が上がったものと考えた。

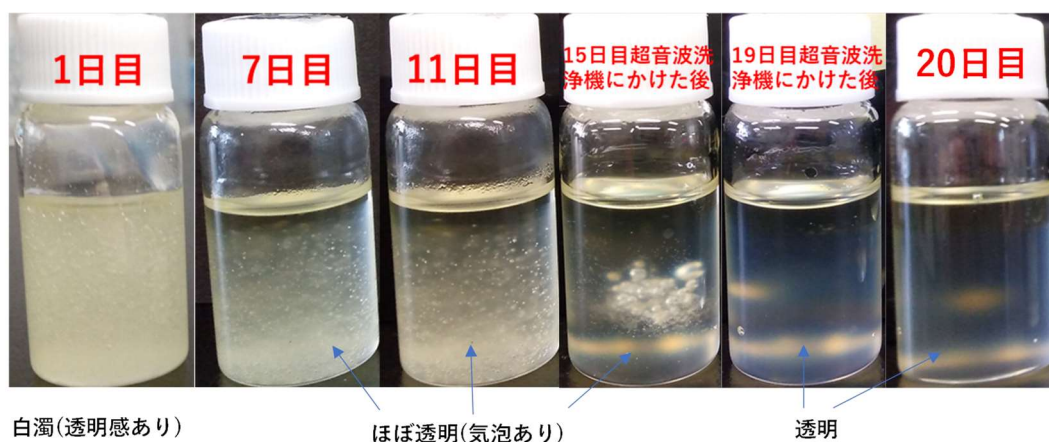


図 63. イオン液体ダイラタンシーMP09-IL17-35.0 (シリカゲル 60N-C2mim acetate 35wt/vol%) の概観の経時変化。混合直後は白濁しているが、経時的に透明性が上がっていく様子が確認できた。経時変化とともに気泡が消失、微粒子の多孔構造にイオン液体が浸透して微粒子と液体の見かけの屈折率が近接した結果、透明性が向上したと考えた。

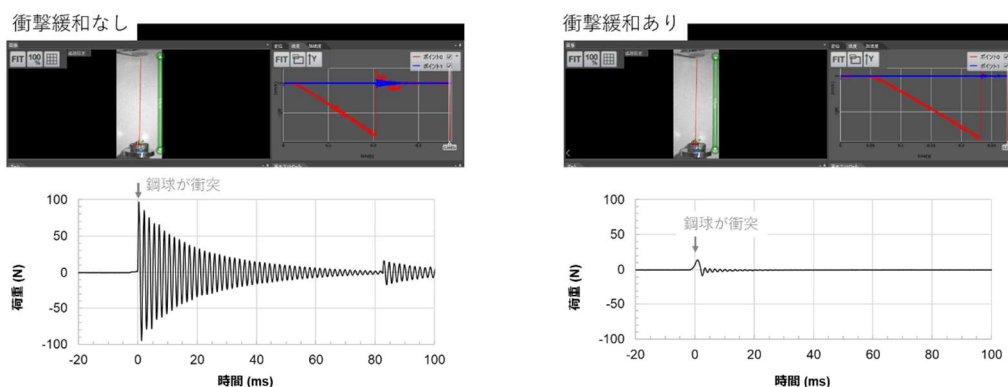
表 41. 経時的に透明度が増したイオン液体-微粒子分散サンプルの組み合わせ。それぞれの屈折率はイオン液体及び粒子名と併記。粒子の屈折率はカタログの値を記載。屈折率が判明していないサンプルは N. D. と表記してある。

サンプル名	粒子	溶媒	粘性測定 グラフ形状	濃度	サンプル名	粒子	溶媒	粘性測定 グラフ形状	濃度
MP08-IL16	シリカゲル60 N. D.	C3mim BF4 n=1.4165	CST	30wt%	MP39-IL19	シリカ H-121 N. D.	C2mim CF3COO N.D.	CST	32.5wt%
MP09-IL17	シリカゲル60N N. D.	C2mim acetate n=1.50097	CST	35wt%	MP39-IL46	シリカ H-121 N. D.	C2mim BF4 n=1.41445	CST	32.5wt%
MP09-IL18	シリカゲル60N N. D.	C4mim acetate n=1.4889	CST	35wt%	MP45-IL24	シリカ KE-P50 n = 1.43	C2mim MePho n=1.4928	CST	70wt%
MP09-IL24	シリカゲル60N N. D.	C2mim MePho n=1.4928	CST	35wt%	MP45-IL65	シリカ KE-P50 n = 1.43	C2mim L-(+)- lactate N.D.	CST	69wt%
MP10-IL24	シリカゲル60 N. D.	C2mim MePho n=1.4928	CST	35wt%	MP48-IL01	シリカ KE-P250 n = 1.43	C2mim TFSI n= 1.423	CST	70wt%
MP10-IL24	シリカゲル60 N. D.	C2mim MePho n=1.4928	CST	42wt%	MP48-IL01	シリカ KE-P250 n = 1.43	C2mim TFSI n= 1.423	CST	71wt%
MP10-IL24	シリカゲル60 N. D.	C2mim MePho n=1.4928	CST	43wt%	MP48-IL05	シリカ KE-P250 n = 1.43	C10 mim TFSI n=1.4351	CST	71wt%
MP34-IL18	ENEOSユニパウダー NMB-0220C n = 1.49	C4mim acetate n=1.4889	CST	60wt%	MP48-IL06	シリカ KE-P250 n = 1.43	C3mim BF4 n=1.4165	DST	70wt%
MP34-IL18	ENEOSユニパウダー NMB-0220C n = 1.49	C4mim acetate n=1.4889	CST	64wt%	MP48-IL50	シリカ KE-P250 n = 1.43	C8mimBF4 n=1.4322	DST	70wt%
MP35-IL18	ENEOSユニパウダー NMB-0520C n = 1.49	C4mim acetate n=1.4889	CST	63wt%	MP48-IL52	シリカ KE-P250 n = 1.43	C2mimOH TFSI n=1.429	CST	70wt%
MP35-IL65	ENEOSユニパウダー NMB-0520C n = 1.49	C2mim L-(+)- lactate N.D.	CST	60wt%	MP48-IL52	シリカ KE-P250 n = 1.43	C2mimOH TFSI n=1.429	CST	71wt%
MP36-IL62	ENEOSユニパウダー NMB-1020 n = 1.49	C2mim DCA n=1.51278	CST	60wt%	MP48-IL52	シリカ KE-P250 n = 1.43	C2mimOH TFSI n=1.429	CST	72wt%

項目（3A）では、溶剤に分散しても形状安定性があり、非晶質で屈折率が均一なシリカ微粒子を選定した。シリカ微粒子よりも屈折率が小と大の2種類の有機溶剤を混合、微粒子と分散媒の屈折率をマッチングすることで透明ダイラタンシーを実現した。3種類の分散媒混合系（PC/BzOH、シクロヘキサノン/シクロペンタノン、PC/DMI）で透明ダイラタンシーを創製した。作製した透明ダイラタンシーが定常せん断試験でDST挙動を示すことも確認した。PC/BzOHの分散媒で透過率を実測し、厚み2mmで波長550nmの光を47%透過できる透明性を定量的に示した。無色透明な分散媒と白色（透明）のシリカ微粒子を混合すると分散体に着色現象が生じることを、クリスチャンセン効果と呼ばれる屈折率の波長分散に対する材料機構で説明した。さらにイオン液体ダイラタンシーでも透明化できる複数の事例を実証した。以上の成果から、本項目の達成度は100%と判断する。

3.3. (3B)変形下で粒子配置を可視化する光学測定系の構築

高速カメラを使用して、衝撃緩和特性評価の鋼球の落下・衝突過程を記録・可視化した。デンブダイラタンシー（MP056-WG-x）をサンプルとして、衝撃緩和挙動を示さない35.0 wt%の低粒子分率（MP056-WG-35.0）と衝撃緩和挙動を示す45.0 wt%の高粒子分率（MP56-WG-46.5）の2つのサンプルで、鋼球衝突時の違いを比較した（図64）。高さ170mmから重さ13.7gの鋼球を自然落下させると、0.2秒弱でサンプルに接触する。動画解析から計測した衝突直前の速度は約180cm/sであった。衝撃緩和挙動がないサンプルでは、鋼球はサンプルを抵抗なく通り抜け、金属容器の底面に接触して跳ね返る様子が確認でき、動画解析でも反跳で符号が反転した速度が計測できた。鋼球の跳躍と同時にサンプルも飛び跳ねて液面が大きく波打つ様子も確認できた。衝撃緩和挙動を示すサンプルでは対照的に、鋼球はサンプル衝突時にもほぼ跳ね返らず、速度だけがすみやかにゼロに収束する様子が計測できた。接触時のサンプル飛散はなく、液面の变形も小さかった。



	鋼球 y	鋼球 Vy	サンプル Vy
衝撃緩和なし			
衝撃緩和あり			

図 64. (上段) 高速カメラで記録した鋼球落下試験の様子。(下段) 動画追跡で計測した鋼球の落下過程とサンプル衝突時の鋼球とサンプルの位置と速度の時間変化。サンプルはデンプンダイラタンシー (衝撃緩和なし : MP056-WG-35.0、衝撃緩和あり : MP56-WG-46.5)

項目 (3B) では、高速カメラを新たに導入して、衝撃緩和試験での鋼球の落下過程やトレーサー微粒子の動きを可視化できる光学測定系を構築した。得られた計測結果から、ダイラタンシー材料における衝撃緩和特性の機構をマクロな材料の動きから理解した。以上の成果から、本項目の達成度は 100% と判断する。

3. 3. (3C) トレーサー微粒子を用いた可視化検討

応力が印加されたときに生じるダイラタンシー材料内部の変形を可視化するための評価サンプル・測定系を検討した。透明化したダイラタンシー材料にトレーサーとなる着色微粒子を少量添加し、高速カメラでこのトレーサー微粒子の動きとして内部の変形を可視化し、動画解析ソフトウェアで追跡できるかを検証した。トレーサー微粒子に求められる要件定義として、粒径、視認性、密度、素材の 4 要素を考慮した。粒径は、ダイラタンシー材料の変形を阻害しない程度に小さく (1 mm 以下)、かつ光学カメラで観察できる十分な大きさ (10 μm 以上) が必要である。また動きを定量的に計測するため、粒径が揃った均一サイズの粒子が望ましい。視認性では、粒子は不透明な素材で、できれば着色していることが望ましい。密度が大きすぎるとダイラタンシー材料に分散したときに重力で沈降してしまうため、液体密度 (0.8 ~ 1.5 g/cm³) に近い密度の軽量の素材が望ましい。粒子素材はダイラタンシー材料の液体成分に溶解・膨潤・変形しない素材が必要である。これらの要素を考慮して、均一な粒径で密度が 1.0 g/cm³ と液体に近く、有機溶剤やイオン液体にも比較的安定なポリエチレンで作られた市販の着色微粒子を選定した。具体的には、Cospheric 社の青色着色ポリエチレン粒子 (型番 : BLPMS-1.08、粒子密度 : 1.075 - 1.085 g/cc、コアフロント社から購入) を選び、粒子サイズが粒径 90 - 106 μm と粒径 500 - 600 μm と異なる 2 種類の粒子を検討した。図 65 にトレーサー微粒子を分散したダイラタンシー材料をデジタルカメラ・高速カメラで撮影した写真を示す。一般的に知られている白色のダイラタンシーでは内部に分散したトレーサー微粒子が全く視認できないのに対し、本研究で開発した透明ダイラタンシーでは内部のトレーサー微粒子が明確に視認でき、高速カメラでトレーサー微粒子の動きを動画追跡できる可能性が示された。


	(通常の) 白色ダイラタンシー	透明ダイラタンシー
	トレーサー粒子の確認困難	トレーサー粒子確認可能
デジタルカメラ		
高速カメラ		

図 65. 動きを追跡するトレーサー微粒子を分散したダイラタンシー材料。左：白色ダイラタンシー（MP59-PC-54.0）、右：透明ダイラタンシー（MP59-PC30_DMI70-54.0）。サンプル 15g にトレーサー粒子 4mg を添加して $\phi 32$ mm のガラス容器に分散した。

粒径が異なる 2 種類のトレーサー微粒子の分散状態を比較した結果を示す（図 66）。購入したトレーサー微粒子は透明ダイラタンシーに使用する有機溶剤の中に長時間保持しても色素の溶出や粒子の変形・融着は見られず、安定に存在できることが確認できた。本研究では最大画素数が 1024×1024 ピクセルの高速カメラを導入した。このカメラとレンズの組み合わせを使うと、粒径が大きい微粒子は大きい視野の画像でも良好に観察できた。粒径が小さい微粒子は視野が広すぎると粒径が 1~2 ピクセル以下になってしまい視認が困難であったが、ズームレンズで視野を拡大して 5 cm 以下まで狭めると粒子が視認できた。分散安定性評価では、透明ダイラタンシーに使用している液体（PC 30vol%と DMI 70vol%の混合溶媒）とトレーサー微粒子にはわずかに密度差があり、トレーサー微粒子の粒径が大きくなるほど分散状態が不安定になった。粒径が $550 \mu\text{m}$ のトレーサー微粒子は攪拌後 30 秒以内に大部分が上部に浮いてきてしまい、測定に使用するのが困難であった。粒径が $100 \mu\text{m}$ のトレーサー微粒子は分散状態を安定に保持できたので、こちらで動き追跡の測定を進めた。また、高速カメラの撮影速度を上げるためにはピクセル数を削減する必要があり、後の撮影では粒子追跡で十分な時間分解能を担保するため、6,000 fps の画素数 640×480 ピクセルで撮影を行なった。

表 42. トレーサー微粒子のサイズと視認できる視野サイズの関係

	1024 × 1024 ピクセル (最大 2,000 fps)	640 × 480 ピクセル (最大 6,000 fps)	384 × 384 ピクセル (最大 10,000 fps)
100 μm , 2 ピクセル	51.2 mm 角	32 × 24 mm	19.2 mm 角
550 μm , 2 ピクセル	281.6 mm 角	176 × 132 mm	105.6 mm 角



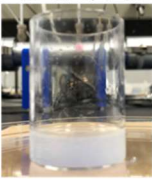

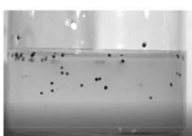

粒径	色素の溶出	粒子サイズ	分散状態
90-106 μm	溶出なし 	拡大撮影では可 	分散容易 
500-600 μm	溶出なし 	良好 	分散困難 
備考		高速カメラで撮影	攪拌30秒後

図 66. 微粒子マーカーを分散した透明ダイラタンシーの写真（サンプル MP059-PC30_DMI70-55.0）

項目（3C）では、透明ダイラタンシーに着色したトレーサー微粒子を少量添加し、トレーサー微粒子を高速カメラで視認・動きを追跡できる材料モデルを検討した。トレーサー微粒子の要件定義として粒径、視認性、密度、素材の 4 要素を考慮して、粒径 90-106 μm と 500-600 μm の 2 種類の着色ポリエチレン粒子を検証した。その結果として、粒径 100 μm のポリエチレン微粒

子が透明ダイラタンシーの内部変形を追跡するトレーサー微粒子として利用できることを確認した。以上の成果から、本項目の達成度は100%と判断する。

3. 3. (3D)粒子配置変化のデータ解析 (3E)物理モデルによる結果解釈

透明ダイラタンシー内部にトレーサー微粒子を孤立して分散、鋼球が衝突する過程を高速カメラで撮影、動画解析ソフトウェアで粒子追跡することで、衝撃が加わった瞬間に材料内部で生じる動きを解析した。トレーサー粒子の動き追跡を適切に行うためには、トレーサー粒子の分散密度は粒子の移動速度と動画撮影のフレーム数に応じて調整する必要がある。トレーサー粒子はいずれも類似の形状・大きさを持っているため、粒子を見ただけでは選択した粒子を区別することができない。そのため、動画で選択した粒子が次のフレームでどこに移動したかを追跡するためには、粒子の移動距離が小さいことが必要である。具体的には1フレームの間に追跡粒子が移動する距離の範囲内に別の粒子が入ってこないように数密度を抑える必要がある。原理的には、動画の撮影速度を十分に速くすればよいが、その場合には撮影できる動画の画素数が少なくなるため、微細な粒子では視認が困難になる。本検討では、粒子が視認できる画素数を考慮して、6,000~10,000 fpsで高速カメラの動画を撮影した。

粒子分率が異なる2つの透明ダイラタンシーを比較として準備した。鋼球衝突時の透明ダイラタンシー内部の動きを可視化した動画のスナップショットを示す(図67)。この動画の1コマずつでトレーサー微粒子の重心をトラッキングすることで粒子の動きを可視化した。衝撃緩和特性のないサンプルでは鋼球がサンプルに衝突した瞬間に流体に対して大きな流れが不規則に生じ、鋼球はサンプル底面に衝突して飛び跳ねる様子が可視化できた。これに対して衝撃緩和特性のあるサンプルでは、鋼球が衝突してもサンプル内のトレーサー微粒子は0.4~0.6 mm以下と僅かしか動いておらず、衝突後2ミリ秒で最大になった粒子速度は続く2ミリ秒で速やかに減速した(図67)。

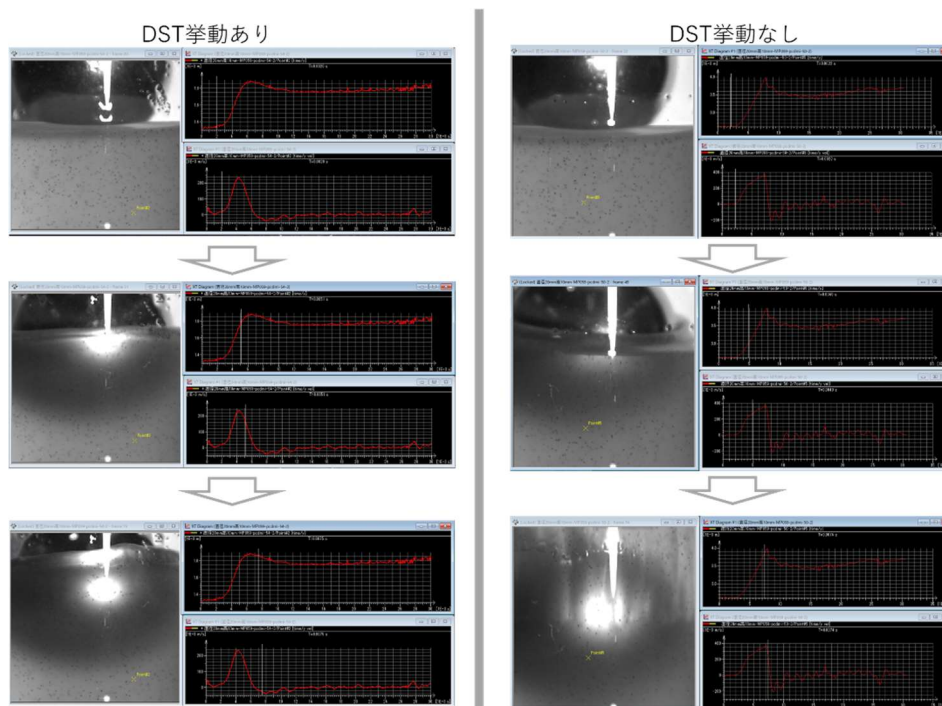


図 67. 鋼球落下試験における透明ダイラタンシー内部で起こる動きの可視化 (DST 挙動あり : MP059-PC30_DMI70-54.5、DST 挙動なし : MP59-PC30_DMI70-50.0)。φ 20 mm のガラス容器に高さ 10 mm までサンプルを充填して可視化を行なった。

ダイラタンシー内部の異なる位置にある5つのトレーサー粒子を同時に動画解析で追跡した結果を示す(図68)。5点で計測した速度はいずれも鋼球衝突直後から増加し2~3ミリ秒以内に0.1~0.3 m/sまで加速した後、5ミリ秒以内にほぼゼロまで急激に減速した。これら5点の時間変化プロットは差が小さく、サンプルの各点が同じように変形していることが分かった。鋼球が衝突したときにサンプル内に一様な変形が見られるのは固体的挙動の特徴であり、ダイラタンシー材料が固体的な変形と優れた変形減衰能によって衝撃力を吸収して緩和している機構を実験的に明らかにすることができた。

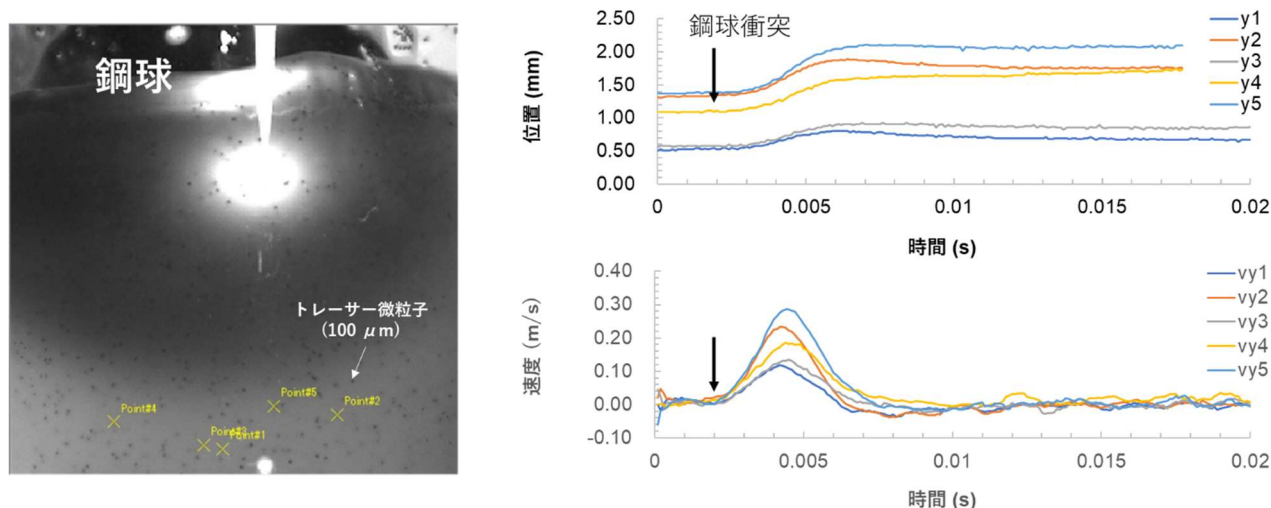


図 68. 図 67 の左で示したデータについて、5つのトレーサー微粒子で動き追跡を解析した結果。

サンプルの透明化と高速カメラによるトレーサー粒子追跡によって、衝撃力を緩和する材料内部の変形過程をマイクロメートルスケールで可視化することに成功し、ダイラタンシー材料の優れた衝撃緩和特性を解明する有益な情報を得た。

項目(3D)では、トレーサー微粒子を分散した透明ダイラタンシーで鉄球落下試験を行ない、鋼球衝突時のトレーサー粒子の動きを高速カメラで動画データとして記録した。動画解析ソフトウェアで粒子追跡を行なって、トレーサー粒子の動きを定量的に計測した。トレーサー粒子が場所に抛らず同じような速度で動いていることが確認できた。以上の成果から、本項目の達成度は100%と判断する。

項目(3E)では、(3D)のデータ解析結果から、サンプルの一様な変形がダイラタンシー材料の固体的挙動の特徴であることを示した。この結果を踏まえ、ダイラタンシー材料が固体的な変形と優れた変形減衰能(粘性変形)によって衝撃力を吸収するという衝撃緩和機構を提案した。この解釈をさらに補強するためには追加の実験データを必要とすることを考慮し、本項目の達成度は80%と判断する。

3. 4. ダイラタンシー現象の分子機構のまとめ

本研究では、ダイラタンシー材料が示す特異なレオロジー挙動について先行研究の結果を整理し、主要な3つのレオロジー特性に対して、「ダイラタンシー」・「不連続シェアシックニング(DST)」・「シェアジャミング(SJ)」という用語で区別して説明した。厳密な定義でのダイ

ラタンシーはせん断変形による系の体積膨張を意味する。線形粘性流体ではせん断変形は体積不変の変形であるのに対し、ダイラタンシー挙動はせん断変形が体積変化と結合した非線形流体だけに現れる現象で、目視による光沢変化やせん断変形による垂直応力の発生として実験的に検証できる。DST 挙動は、せん断速度の増加によって不連続的に急激に粘度が上昇するレオロジー特性で、定常せん断試験によって確認・評価できる。SJ 挙動は、せん断速度の増加によって微粒子分散体が流動性のある液体的振る舞いから流動性を失った固体的な振る舞いへと変化する力学転移を意味し、引抜試験でせん断変形に対する抵抗力の発生として検出される（図 1）。本研究では特に、DST 挙動・SJ 挙動と衝撃緩和特性との関係性に着目して検討を進めた。微粒子特性の影響を解明するため、デンプン微粒子の水系分散体（デンプンダイラタンシー）を、液体特性の影響を解明するため、シリカ微粒子の有機溶剤分散体（シリカダイラタンシー）を検討した。その結果、デンプンダイラタンシーの系では微粒子の材料因子とダイラタンシー挙動の関係、シリカダイラタンシーの系では液体の物理化学的性質とダイラタンシー挙動の関係を明らかにした。

デンプンダイラタンシーでは、粒子サイズや形状の異なる 10 種類の微粒子でダイラタンシー挙動が確認でき、粒子サイズや形状の影響はダイラタンシーの有無には決定的ではないことが分かった。定常せん断・引抜・衝撃緩和試験という 3 種類のレオロジー特性評価で得られた結果を多角形と卵形微粒子で比較すると、引抜試験で SJ 挙動の現れる最小粒子分率と最大荷重に少し違いが見られたものの、定性的には粒子形状の違いは見られず同一のレオロジー挙動を示した一方、粒子分率の狭い範囲でレオロジー挙動は大きく変化した。デンプン微粒子では、粒子分率が高くなるにつれて、CST から DST 挙動に流変化する流体挙動と、DST 挙動よりも高粒子分率で SJ 挙動が現れる流体から固体へと変化する挙動が粒子形状に抛らず見られた。さらに、48 wt%以上の液体が粒子間の空隙を完全に満たせないほど粒子分率が高くなると、不均一に固体化して流動性を失うことも確認した。DST 挙動が確認できた粒子分率範囲は最大 5 wt%以下（目安は 3 wt%程度）で、粒子分率の僅かな違いが DST 挙動の有無に甚大な影響を与えることが分かった。衝撃緩和特性では、DST 挙動を示す粒子分率範囲において、SJ 挙動が現れる前後のごく狭い粒子分率で衝撃緩和特性が急激に向上することを見出した（図 15、図 69）。

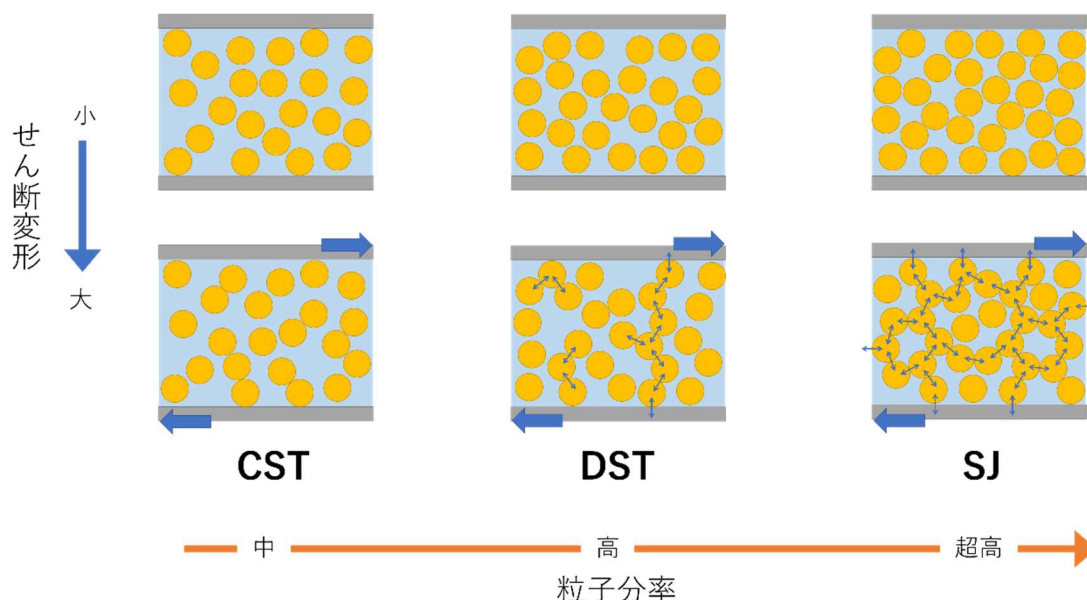


図 69. 粒子分散が安定した微粒子分散体で現れる粒子分率に応じたレオロジー挙動の変化

シリカダイラタンシーでは、誘電率が高い分散媒（炭酸プロピレンなど）で微粒子の分散状態を安定化させることが、低せん断域での低粘度と高せん断域での不連続シェアシックニングを満たす DST 挙動発現の必須要件であることを見出した。同時に、誘電率が低い液体（炭化水素油や

シリコン油などの非極性液体)ではシリカ微粒子が容易に凝集し、低粒子分率でもゲル化して流動性を失うことでダイラタンシーが阻害されることも分かった。低誘電率液体では、シリカ微粒子の分率を増やそうとすると液体がサンプル全体に均一に浸透せず、粉末状の複合体になった。シリカ微粒子が粗く凝集し、粒子間に液体が均一に濡れ広がらないため、粒子凝集体の間に液体を含まない隙間ができて粉体化したと考えた。このような微粒子分散体では、粒子同士が部分的に接触した隙間が大きい粗なネットワーク構造を形成し、低せん断域での高い流動性も、高せん断域での粒子が密に接触して自発的に生じる応力のネットワーク構造も形成できず、DST・SJ挙動が発現しなかった(図70下段)。対照的に、高誘電率液体は粒子を均一に濡らし高密度な粒子充填構造の隙間にも濡れ広がる。粒子間の摩擦を液体で潤滑することで、低せん断域での流動性を保持し、せん断変形で急激な粘度上昇のDST挙動やせん断変形で流体から固体への力学転移であるSJ挙動が現れる(図70上段)。先行研究ではダイラタンシー挙動の発現には水素結合能を持つ液体(水やポリエチレングリコールなどのプロトン受容性)が必須と提唱されていたが、本検討では高誘電率の非プロトン性溶媒による分散安定化という材料設計指針を新たに見出し、先行研究の提案モデルをより拡張した分子機構を示唆する結果を得た。

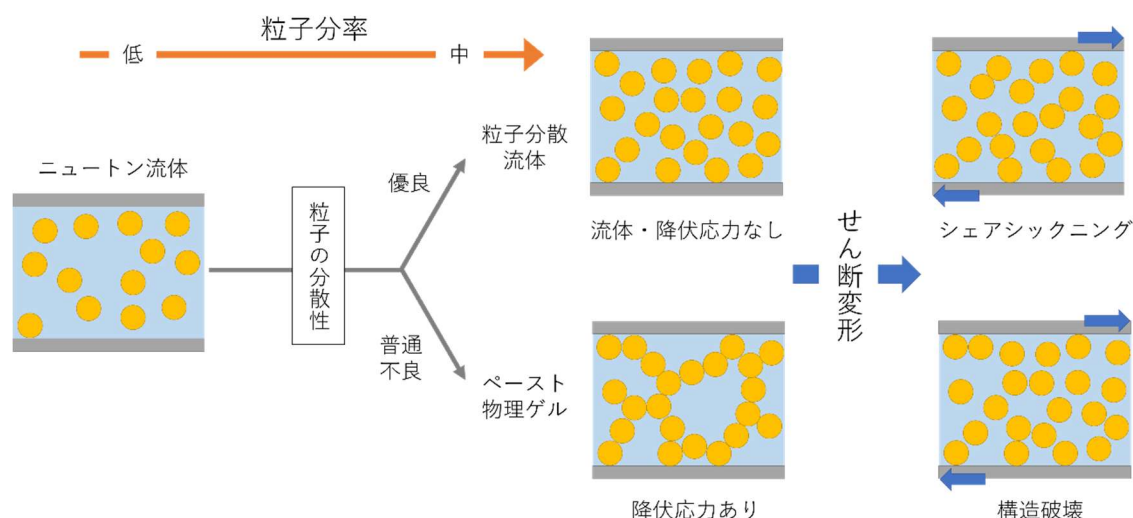


図70. 粒子の分散安定性の違いによる微粒子分散体のレオロジー挙動の変化：流体とゲル化

本研究ではさらに、イオン液体を分散媒としたイオン液体ダイラタンシーの創製にも成功した。シリカ微粒子を用いたイオン液体ダイラタンシーでは、水素結合受容性のある高極性アニオン種(HSO₄, HCOO, CF₃COO, BF₄, MePho, TCN)とCxmimのカチオン種の組み合わせのイオン液体でDST挙動が現れたのに対し、アクリル微粒子を用いたイオン液体ダイラタンシーでは、DST挙動の有無とカチオン種類にはほとんど相関が認められず、TFSIアニオンのみ18種類という非常に多くのイオン液体でDST挙動が確認できた。シリカ微粒子では、主にカチオンが影響するアルキル鎖の立体反発の効果や主にアニオンが影響するアニオンとシリカ表面の相互作用によってシリカ粒子間凝集を抑制して粒子分散を安定化したのに対し、アクリル微粒子では、微粒子の素材であるアクリル骨格を持つ高分子鎖はTFSI型イオン液体と親和性が高く、粒子表面の高分子鎖が溶媒和することで粒子間凝集を抑制することで粒子分散を安定化したと考えた。

以上の結果から、微粒子と液体にはさまざまな組み合わせでダイラタンシー材料が設計できるが、必要な要件として、(1)粒子同士が接触するジャミング体積分率近くまで粒子分率を高くすること、さらに(2)この高粒子分率で粒子間凝集を抑制して粒子分散を安定化する分子機構の導入、の2つが有効な材料設計指針であることを解明した。この2つの条件により、せん断変形が小さい範囲では高い流動性を示すのに対し、せん断変形が一定値より大きくなると粒子同士が接触して固体化するジャミング状態へと転移が現れる。本研究では具体的事例として、デンプン微粒子やアクリル微粒子に対する溶媒和した高分子鎖の立体反発、シリカ微粒子に対しては高誘電率の非プロトン性溶媒による粒子間相互作用の低減やアルキル鎖の立体反発が粒子分散を安定化する分子機構として有効であることを確認した。この要件(2)の粒子分散を安定化する分

子機構は、固体粒子と分散媒との化学的性質の組み合わせによって多様な可能性があり、今後の研究でさらなる展開が期待できる。

参考文献

- (1) Boersma, W. H.; Laven, J.; Stein, H. N. Shear Thickening (Dilatancy) in Concentrated Dispersions. *AIChE J.* **1990**, *36* (3), 321-332.
- (2) Boersma, W. H.; Baets, P. J. M.; Laven, J.; Stein, H. N. Time - dependent Behavior and Wall Slip in Concentrated Shear Thickening Dispersions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1991**, *35* (6), 1093-1120.
- (3) Laun, H. M.; Bung, R.; Schmidt, F. Rheology of Extremely Shear Thickening Polymer Dispersions a) (Passively Viscosity Switching Fluids). *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1991**, *35* (6), 999-1034.
- (4) Bender, J.; Wagner, N. J. Reversible Shear Thickening in Monodisperse and Bidisperse Colloidal Dispersions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1996**, *40* (5), 899-916.
- (5) Egres, R. G.; Wagner, N. J. The Rheology and Microstructure of Acicular Precipitated Calcium Carbonate Colloidal Suspensions through the Shear Thickening Transition. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2005**, *49* (3), 719-746.
- (6) Lootens, D.; van Damme, H.; Hémar, Y.; Hébraud, P. Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (26), 268302.
- (7) Kabla, A. J.; Senden, T. J. Dilatancy in Slow Granular Flows. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (22), 228301.
- (8) Brown, E.; Jaeger, H. M. The Role of Dilation and Confining Stresses in Shear Thickening of Dense Suspensions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2012**, *56* (4), 875-923.
- (9) Seto, R.; Mari, R.; Morris, J. F.; Denn, M. M. Discontinuous Shear Thickening of Frictional Hard-Sphere Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (21), 218301.
- (10) Mari, R.; Seto, R.; Morris, J. F.; Denn, M. M. Shear Thickening, Frictionless and Frictional Rheologies in Non-Brownian Suspensions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2014**, *58* (6), 1693-1724.
- (11) Brown, E.; Jaeger, H. M. Shear Thickening in Concentrated Suspensions: Phenomenology, Mechanisms and Relations to Jamming. *Reports Prog. Phys.* **2014**, *77* (4), 046602.
- (12) Peters, I. R.; Majumdar, S.; Jaeger, H. M. Direct Observation of Dynamic Shear Jamming in Dense Suspensions. *Nature* **2016**, *532* (7598), 214-217.
- (13) Bi, D.; Zhang, J.; Chakraborty, B.; Behringer, R. P. Jamming by Shear. *Nature* **2011**, 5-8.
- (14) Oyarte Gálvez, L.; de Beer, S.; van der Meer, D.; Pons, A. Dramatic Effect of Fluid Chemistry on Cornstarch Suspensions: Linking Particle Interactions to Macroscopic Rheology. *Phys. Rev. E* **2017**, *95* (3), 030602.
- (15) Majumdar, S.; Peters, I. R.; Han, E.; Jaeger, H. M. Dynamic Shear Jamming in Dense Granular Suspensions under Extension. *Phys. Rev. E* **2017**, *95* (1), 012603.
- (16) James, N. M.; Han, E.; de la Cruz, R. A. L.; Jureller, J.; Jaeger, H. M. Interparticle Hydrogen Bonding Can Elicit Shear Jamming in Dense Suspensions. *Nat. Mater.* **2018**, *17* (11), 965-970.
- (17) Barnes, H. A. Shear - Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1989**, *33* (2), 329-366.
- (18) Metzner, A. B.; Whitlock, M. Flow Behavior of Concentrated (Dilatant) Suspensions. *Trans. Soc. Rheol.* **1958**, *2* (1), 239-254.
- (19) Brown, E.; Forman, N. A.; Orellana, C. S.; Zhang, H.; Maynor, B. W.; Betts, D. E.; Desimone, J. M.; Jaeger, H. M. Generality of Shear Thickening in Dense Suspensions. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (3), 220-224.
- (20) Cates, M. E.; Wittmer, J. P.; Bouchaud, J. P.; Claudin, P. Jamming, Force Chains, and Fragile Matter. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (9), 1841-1844.

- (21) Andrea, J. L.; Sindey, R. N. Jamming Is Not Just Cool Any More. *Nature* **1998**, *81* (2), 226-231.
- (22) Lootens, D.; Van Damme, H.; Hébraud, P. Giant Stress Fluctuations at the Jamming Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (17), 4.
- (23) Bertrand, E.; Bibette, J.; Schmitt, V. From Shear Thickening to Shear-Induced Jamming. *Phys. Rev. E* **2002**, *66* (6), 060401.
- (24) Kalman, D. P.; Merrill, R. L.; Wagner, N. J.; Wetzel, E. D. Effect of Particle Hardness on the Penetration Behavior of Fabrics Intercalated with Dry Particles and Concentrated Particle-Fluid Suspensions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (11), 2602-2612.
- (25) Hoffman, R. L. Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability. *Trans. Soc. Rheol.* **1972**, *16* (1), 155-173.
- (26) Marcus, Y. *The Properties of Solvents*; Wiley, 1998.
- (27) Rosenfarb, J.; Huffman, H. L.; Caruso, J. A. Dielectric Constants, Viscosities, and Related Physical Properties of Several Substituted Liquid Ureas at Various Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1976**, *21* (2), 150-153.
- (28) Yeh, C.-T.; Tu, C.-H. Densities, Viscosities, Refractive Indexes, and Surface Tensions for Binary Mixtures of 2-Propanol + Benzyl Alcohol, + 2-Phenylethanol and Benzyl Alcohol + 2-Phenylethanol at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (5), 1760-1767.
- (29) Maranzano, B. J.; Wagner, N. J. Flow-Small Angle Neutron Scattering Measurements of Colloidal Dispersion Microstructure Evolution through the Shear Thickening Transition. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (22), 10291-10302.
- (30) Cheng, X.; McCoy, J. H.; Israelachvili, J. N.; Cohen, I. Imaging the Microscopic Structure of Shear Thinning and Thickening Colloidal Suspensions. *Science* (80-.). **2011**, *333* (6047), 1276-1279.
- (31) Waitukaitis, S. R.; Jaeger, H. M. Impact-Activated Solidification of Dense Suspensions via Dynamic Jamming Fronts. *Nature* **2012**, *487* (7406), 205-209.
- (32) Whistler, R. L.; Bemiller, J. N.; Paschall, E. F. *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd ed.; Academic Press, 1984.
- (33) James, N. M.; Xue, H.; Goyal, M.; Jaeger, H. M. Controlling Shear Jamming in Dense Suspensions via the Particle Aspect Ratio. *Soft Matter* **2019**, *15*, 3649-3654.
- (34) Brown, E.; Jaeger, H. M. The Role of Dilation and Confining Stresses in Shear Thickening of Dense Suspensions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2012**, *60637*, 875-923.
- (35) James, N. M.; Han, E.; Arturo, R.; De, L.; Jureller, J.; Jaeger, H. M. Interparticle Hydrogen Bonding Can Elicit Shear Jamming in Dense Suspensions. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 965-970.
- (36) van der Naald, M.; Zhao, L.; Jackson, G. L.; Jaeger, H. M. The Role of Solvent Molecular Weight in Shear Thickening and Shear Jamming. *Soft Matter* **2021**, *17* (11), 3144-3152.
- (37) Van Der Hoeven, P. C.; Lyklema, J. Electrostatic Stabilization in Non-Aqueous Media. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *42* (C), 205-277.
- (38) Kazakov, A.; Magee, J. W.; Chirico, R. D.; Paulechka, E.; Diky, V.; Muzny, C. D.; Kroenlein, K.; Frenkel, M. NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo) <http://ilthermo.boulder.nist.gov>.
- (39) Dong, Q.; Muzny, C. D.; Kazakov, A.; Diky, V.; Magee, J. W.; Widgren, J. A.; Chirico, R. D.; Marsh, K. N.; Frenkel, M. ILThermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (4),

1151-1159.

- (40) Samitsu, S.; Miyazaki, H. T.; Segawa, H. Transmitting and Scattering Colors of Porous Particles of Poly(Vinyl Chloride) Based on Christiansen Effect. *Polymer* **2018**, *147*, 237-246.
- (41) Wohlfarth, C.; Wohlfarth, B. *Refractive Indices of Organic Liquids*; Lechner, M. D., Ed.; Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1996; Vol. 38B.

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

当初の想定では、不燃性のシリカ微粒子と不燃性のイオン液体を組合せて、不燃性のダイラタンシー材料を実現しようと考えていた。ダイラタンシー材料の高温安定性を高めるための試行錯誤を行なう中で、「可燃性のアクリル微粒子に不燃性のイオン液体を浸透させることで、複合材料としてイオン液体ダイラタンシーを不燃化する」という新しいアイデアを着想した。この着想を起点として検討を進めた結果、不燃性かつ不揮発性・耐光性を有する高性能なダイラタンシー材料を実現することができた。このアイデアは微粒子とイオン液体の混合系に限らず、可燃性ポリマーに不燃性イオン液体を含ませて、不燃化された耐熱イオンゲルやエラストマー複合材料へと展開できる可能性がある。近年、空飛ぶクルマや輸送用の宇宙船、高速通信用の低軌道衛星や無人航空機といった航空宇宙分野の市場が拡大していて、極限環境に耐える軽量で加工性に優れた高耐熱高分子材料が求められている。このアイデアは、高分子の耐熱性・安定性向上の新たな材料指針となる可能性があり、副次的成果として記載する。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究では、材料科学分野で活用できる成果として、

- ダイラタンシー材料の設計指針を確立できた
- イオン液体ダイラタンシーを創製できた
- 実環境下で安定なダイラタンシー材料を実現した
- 透明ダイラタンシーを創製できた

の4つが得られた。本研究での取り組みにより、新たな力学応答材料を生み出すことができたので、今後の展開としてイオン液体の特徴とこれらの新たな材料特性を上手に組合せて活用する材料応用を考えていきたい。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究課題では、微粒子濃厚分散系における特異なレオロジー挙動の代表例であるダイラタンシー現象について、イオン液体を使ったダイラタンシー材料の創製、ダイラタンシー材料の透明化、シリカダイラタンシーでの材料因子の解明など、材料科学分野として興味深い結果を数多く得ることができた。成果報告書の提出期限までには間に合わなかったが、今回得られた成果は学術論文として発表していく予定である。ダイラタンシー現象はTV番組でも取り上げられたこともあり、広い聴衆に興味を持ってもらえるテーマであり、アウトリーチ活動にも今後取り組んでいきたい。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

本研究課題は、物質・材料研究機構に所属する研究者と業務を補助する研究業務員のみで実施した。研究の実施では、研究代表者が文献整理、材料評価、機械学習と全体の取りまとめを担当、研究分担者の1名がイオン液体の準備、イオン液体ダイラタンシーの材料探索と評価を担当、もう一人の研究分担者がダイラタンシー材料の力学特性評価を主に担当した。実施項目が多岐に亘り業務量が多くなったため各項目を分担し並行して実験を進めたが、全員が同一所属であるというメリットを生かし、1~2ヶ月に1回程度は対面で集まり、進捗報告と結果に関する議論を密に行なうことができた。プロジェクト後半はコロナ禍の影響で対面での長時間の会議が難しいときもあったが、短時間の打合せにメールや電話会議を活用して進捗の相談は結果の

議論を行なった。実験での評価結果は、クラウド型のデータストレージを活用し、互いにフォローできる体制を構築することで、研究を円滑に進めることができた。

本研究の開始時に新たに研究業務員を雇用し、プロジェクト終了までの2年半の間、継続して業務を担当してもらえた。雇用を継続できたおかげで、研究者との意思疎通がスムーズに進んだことに加え、各自が担当する実験技術が大きく向上し、触感による材料スクリーニングの精度向上や信頼性の高い評価データの効率的収集など、プロジェクトを進める上で大きなメリットがあった。

5. 2 経費の効率的執行

研究計画に従って、研究に必要な経費を無駄なく執行できるよう努めた。入念に計画を立案していたおかげで研究はおおむね順調に進行し、当初の研究計画に沿ってプロジェクトを実施できた。実験を進めていく過程で想定していなかった出来事にも遭遇したが、大きな障害はなく計画を適宜微修正して対応した。

6. まとめ、今後の予定

本研究では、固体微粒子の濃厚分散系で現れる特異なレオロジー挙動（ダイラタンシー現象）を主題として、材料創製、評価法の検証、機構解明に取り組んだ。ダイラタンシー現象のモデル材料では水溶性片栗粉がよく知られており、一般向けの面白い科学テーマの1つとしてインターネットやテレビ番組などでも取り上げられている。現象自体は1900年代から知られていたが、包含される物理現象が多様かつ複雑で、学術論文で用いられる用語定義にも著者によって違いがある。そのため、その全体像を学問体系として整理した典型的な教科書は未だ存在せず、メカニズムの理解も十分でなかった。

本研究ではダイラタンシー現象の全体像を理解して工業的に利用可能な材料として具現化するために、研究の動向を整理するための文献調査から始め、今までにダイラタンシーとして報告されてきた材料の種類、力学評価法や構造解析手法、ダイラタンシー現象に関係する物理モデルなどを整理してまとめた。

この情報を元に、形状多様性のあるデンプン微粒子を水系分散媒に混合したデンプンダイラタンシー、粒径が均一で形状が変化しないシリカ微粒子を有機溶剤に分散したシリカダイラタンシーという2つの材料系列でダイラタンシー特性の検証を進めた。デンプンダイラタンシーではレオロジー評価手法の確立と微粒子のサイズ・形状・分布といった微粒子の材料因子の効果の解明を目的とし、シリカダイラタンシーでは液体の物理化学的因子の効果の解明した。デンプンダイラタンシーのレオロジー評価では、ダイラタンシー材料の多様なレオロジー特性を定量化するための手法として、定常せん断試験、引抜試験、衝撃緩和試験という3種の力学評価手法を導入した。特に、高速引抜試験機と衝撃緩和試験機を新たに設計・製作した。シリカダイラタンシーの詳細な検討結果から、微粒子の分散状態がダイラタンシー特性の有無に直結しており、誘電率の高い有機溶剤はシリカ微粒子の分散を安定化して、高粒子分率でダイラタンシー特性を発現できることを明らかにした。

イオン液体を用いた材料探索では、微粒子とイオン液体、粒子分率のパラメータの組合せを変えて3000個以上のサンプルを試作し、触感による官能評価からダイラタンシーとして有望な材料候補を効率的に抽出、練度の高い定常せん断試験によってDST挙動が現れるイオン液体ダイラタンシーを100個以上見出した。粒子分率の重複を除いても、シリカ微粒子系で13種類、アクリル微粒子系で20種類のイオン液体でダイラタンシー特性の創出に成功した。見出したイオン液体群を定性的に分析し、シリカ微粒子に対しては水素結合受容能を持つアニオン（例えば、HSO₄, HCOO, CF₃COO, BF₄, MePho, TCNなど）が有効で、アクリル微粒子に対しては、アクリル骨格の高分子と親和性の高いTFSIアニオンが有効であることを明らかにした。いずれのイオン液体で

も、微粒子同士の凝集を抑制して分散を安定化できる分散媒であることがポイントで、シリカダイラタンシーで見出した材料設計指針に合致していた。

イオン液体ダイラタンシーの安定性評価で試行錯誤を行なう過程で、計画当初には想定していなかった「可燃性のアクリル微粒子にイオン液体を吸収させて不燃化する」というアイデアを着想し、高温域でも安定でかつ不燃性を示すイオン液体ダイラタンシーの創製に成功した。

新たに創製したイオン液体ダイラタンシーが、最終目標とした実環境下で安全に利用できる高性能なダイラタンシー材料であることを実証するため、最終目標として設定した開放安定性・耐光性・不燃性・ダイラタンシー特性・衝撃緩和特性という5つの材料試験を行ない、全ての試験項目で目標値を達成、うち4つでは目標値を上回る性能が得られることを実証した。

さらに、ダイラタンシー材料を透明化して内部を可視化できる材料モデルを作成、高速カメラで撮影した粒子追跡によりダイラタンシー内部の変形挙動を計測して衝撃緩和機構を解明することにも取り組んだ。シリカダイラタンシーで得られた材料設計指針に基づき、2種の液体を混合して分散媒の屈折率を連続的に制御し、固体微粒子との屈折率マッチングによりダイラタンシー材料を透明化できることを実証した。イオン液体ダイラタンシーでも屈折率マッチングで透明化する例を見出した。透明化したシリカダイラタンシーに高速カメラで視認できる着色微粒子をトレーサーとして分散し、鋼球がダイラタンシーに衝突した瞬間の動きを粒子追跡で計測、粒子の動きをサンプルの複数箇所でも数値化した。動画解析により鋼球衝突時にダイラタンシー材料が内部で固体の変形のような均一な変形していることを明らかにした。この計測結果からダイラタンシー材料が固体的な変形と優れた変形減衰能によって衝撃力を吸収する衝撃緩和機構を実験的に明らかにできた。

本研究では、材料科学分野で活用できる成果として、ダイラタンシー材料の設計指針を確立し、イオン液体ダイラタンシーや透明ダイラタンシーといった新たな力学応答材料を生み出すことができた。今後の展開として、これらの特性を上手に活用する材料応用を見出していきたいと考えている。

本研究実施で残された課題として、材料開発における機械学習の活用方法に言及しておきたい。本研究の当初計画では、機械学習のアプローチを活用して材料探索を効率的に行なうことを考えていた。実際に作業を始めてみると、機械学習に必要な材料物性を1つ1つ人の手で実験しながら集めていくのは想像以上に人手と労力が必要になることが分かった。特に必要となる評価手法のバリエーションが多くなると、手法毎に測定手順を標準化して手順書を定める工程に時間を要した。機械学習を効率的に進めるためには、実験手法はできるだけ限定してサンプル数を増やすほうが適していることを実感した。計画では測定データを目的変数として数値化し、回帰アルゴリズムで予測モデルを構築することを考えた。しかしながら、実際に測定を行ってみると、得られた測定データのグラフ形状がサンプル毎に大きく異なり、よく行なうような曲線フィットがそのまま適用できなかった。曲線フィットのようにデータにある種の前提条件を必要とする解析手法でなく、多様な形状のグラフを統一した基準で数値化するアイデアが必要で、多様なデータ群を横断して材料探索を行なうためには、測定結果を適切に表現する特徴量設計にも工夫が必要だと感じた。場合によっては、全データに対して回帰アルゴリズムで直接予測モデルを作るのではなく、全データを特徴によってサブグループに分割する定性的な分類問題として定義し、各サブグループ内で必要に応じて定量的な予測モデルを構築するなど、機械学習アルゴリズムの活用の仕方を問題設定に応じて柔軟に工夫する必要があると分かった。

最後に、本プロジェクトは、同じ所属で年齢が近く異なる専門分野を持つ研究者が集まり、頻繁に膝を突き合わせて熱い議論を交わしながら進めることができた。打合せの間では、本プロジェクト以外の研究動向、各自が進める最新の研究結果の議論や研究に対する哲学にも話題が展開することもしばしばあり、本プロジェクトが順調に進められたことに加え、新たな研究テーマのシーズを育成する貴重な機会となった。本研究提案を肯定的な評価で応援いただいた審査員の先

生方に、この場を借りてお礼申し上げたい。最後に、幅広い材料探索と数多くの実験データが必要となる本研究計画が円滑に進められたのは、研究補助として日々の実験作業を丁寧かつ着実に進めてくれた研究業務員各位の継続的な努力のおかげである。本プロジェクトに参加してくれた研究業務員各位の頑張りに感謝の意を表す。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	1件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

該当なし