

# アモルファスポリエチレン/グラファイト界面の剥離シミュレーション (界面凹凸に着目した検討)

○学 堀 広志(岐阜大) 指導教員 正 内藤圭史(岐阜大) 正 屋代如月(岐阜大)

## 1. 緒言

CFRP(炭素繊維強化プラスチック)の破壊で重要となるのが繊維-樹脂の界面強度である。繊維引き抜き試験等による評価がなされているが、様々な樹脂・繊維界面の組み合わせを考えると、高分子-炭素繊維表面のマイクロ挙動に関する基礎的な知見が必要と考える。ポリエチレン(PE)分子鎖中にカーボンナノチューブを含有させた MD シミュレーション<sup>[1]</sup>等でフラーレン・ポリマー界面の挙動などが検討されているものの、基本は van der Waals(VDW)力による結合のためカットオフ距離レベルの構造体では大きな差はないと考える。CFRP 中のポリマー・炭素界面の知見にはむしろメゾスケールの表面凹凸が重要と考える。そこで本研究では、グラファイト層間にアモルファス PE 分子鎖を充填し、圧着したあとで剥離する分子動力学シミュレーションを、グラファイト壁の表面凹凸に着目して行う。

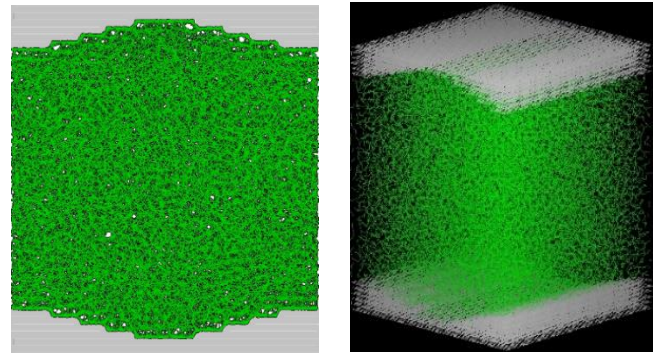
## 2. シミュレーション方法

CH<sub>2</sub> を 1 粒子として扱う United atom モデルにより PE 分子鎖を表現する。ポテンシャルパラメーターは桑島ら<sup>[2]</sup>によって提案された値を用いている。グラファイト層内の C 原子は剛体として扱い、C-CH<sub>2</sub> の VDW 相互作用は 12-6 の LJ ポテンシャル

$$\phi = Ar^{-12} - Cr^{-6}$$

( $A=2.972 \times 10^{14}[\text{kJ/mol}\cdot\text{nm}^{12}]$ ,  $C=9.032 \times 10^9[\text{kJ/mol}\cdot\text{nm}^6]$ )で評価した。

$x, y$  方向は周期境界,  $z$  方向は壁面の条件下で



(a) xz side view

(b) 3D view

Fig.1 PE chains and graphite walls

15[nm]×15[nm]×15[nm]の立方体セル中に 1000CH<sub>2</sub> の PE 分子鎖を 100 本ランダムに成長させて PE 無限平板を作成する。PE 板の上下にグラファイト層を配置し、600[K]で 5000[fs]の緩和計算を行ったあと、25000[fs]でグラファイト壁を壁の厚さ  $h_{\text{wall}}$  分接近させて(上を  $-h_{\text{wall}}/2$ , 下を  $h_{\text{wall}}/2$  移動)PE 分子鎖とグラファイト壁を圧着させる。その後 10000[fs]かけて 600[K]から 300[K]まで冷却して初期配置とした。

グラファイト壁は、(1)表面凹凸なし、(2) $x$  方向に正弦波で凹凸をつけたもの(1 次元パターン)、(3) $x, y$  方向に正弦波の凹凸をつけたもの(2 次元パターン)、について検討する。図 1 に (2)の例を示す。

圧着後の構造について、150 万ステップで 300%の引張となるように一定速度でグラファイト壁を上下に移動させ、剥離シミュレーションを行った。準静的な条件とするためグラファイト壁

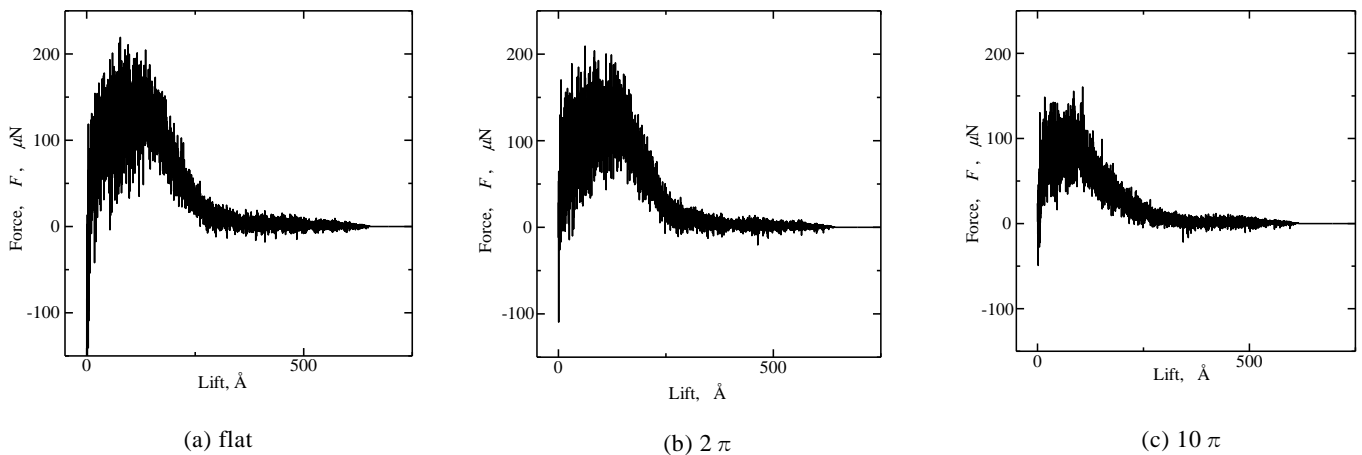


Fig.2 Change in repulsive force on rigid wall (flat & 1D pattern surface)

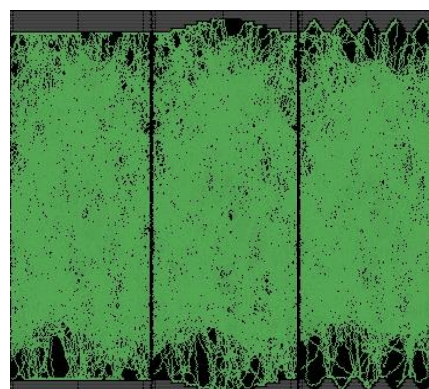
だけでなく、PE 分子鎖にも位置に応じたアフィン変形を与えている。

### 3. シミュレーション結果及び考察

図 2 に(1)表面凹凸なし、(2) $x$  方向に周期  $2\pi$  と  $10\pi$  の正弦波凹凸、のグラファイト壁に生じる反力の変化を例として示す。また、最大反力の時のスナップショットを図 3 に示す。表面凹凸がない系と  $2\pi$  の正弦波凹凸では、わずかではあるが前者のほうが反力が大きい。  $10\pi$  の表面凹凸では最大反力が著しく低下している。  $6\pi$  の周期でも最大反力は  $2\pi$  より低下するが  $10\pi$  より大きく、表面凹凸が小さいほうが界面強度が低下するという法則性が導かれる。しかしながら(1)の表面凹凸がない系は最も高い界面強度を示していることから、引張方向に垂直な有効接触面の大きさに起因するものと結論づけられる。(3)の  $x, y$  方向に凹凸をつけた系について、  $2\pi$  の周期では(2)の 1 次元パターンと(3)の 2 次元パターンに差はないが、  $6\pi$  では後者は前者に比べ低下した。このことは表面凹凸の寸法と VDW のカットオフ半径の関係から界面強度が決定されることを意味する。図 4 に  $x, y$  方向に凹凸をつけた時のグラファイト壁に生じる反力の変化を、図 5 に最大反力の時のスナップショットを掲載する。

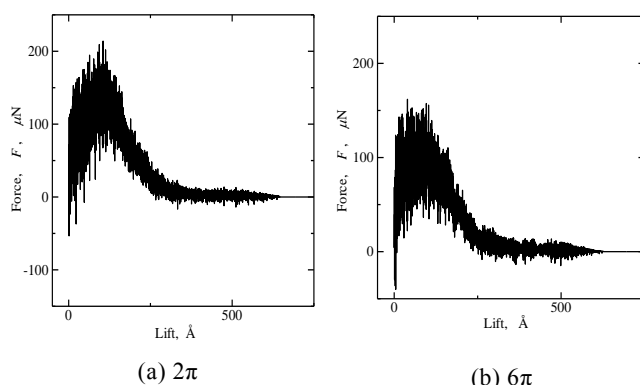
#### 参考文献

- [1] S. J. V. Frankland and V. M. Harik, *Surface Science*, 525, (2013), L103-L108.  
 [2] 桑島・野間・逢坂, 第 4 回計算化学シンポジウム, (1994), 53.



(a) flat (b)  $2\pi$  (c)  $10\pi$

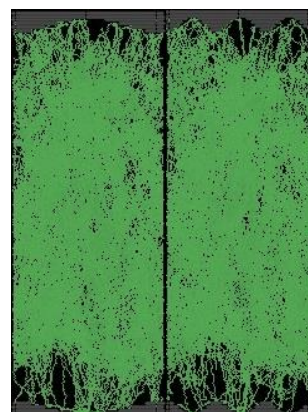
Fig.3 Snapshots at maximum repulsive force (flat & 1D pattern surface)



(a)  $2\pi$  (b)  $6\pi$

Fig.4 Change in repulsive force on rigid wall

#### (2D pattern surface)



(a)  $2\pi$  (b)  $6\pi$

Fig.5 Snapshot at maximum repulsive force

#### (flat & 2D pattern surface)