グラファイト層の表面パターンがPP/PEとの接合強度に及ぼす影響： 分子動力学による検討[†]

屋代 如月* 坪井 伶以** 内藤 圭史*

Effect of Surface Pattern on Interfacial Strength between Graphite Layers and PP/PE: Molecular Dynamics Study

by

Kisaragi YASHIRO*, Rei Tsuboi** and Keishi NAITO*

Various amorphous/crystalline polypropylene (PP) and polyethylene (PE) are pressed under multi layer graphite (MLG) rigid walls and then detached or scratched to evaluate the interfacial strength by molecular dynamics simulation. Not only perfect flat MLG surface, but also periodic sine wave surfaces of stacked graphite flakes are considered to discuss the effect of surface pattern. PP always show higher strength than PE both in the debonding and shear. The debonding stress shows the highest for the flat MLG surface and decreases with narrower surface pattern. The local density at the polymer/MLG interface reveals that the adhesiveness decreases with the smaller surface pattern and leads this tendency. However, crystalline polymers, oriented normal direction to MLG, always show lower strength than the amorphous ones despite of their high density at the interface. This result emphasizes the fact that the interfacial strength is not uniquely decided by the van der Waals energy but also by the morphology of the molecular chains attached to the interface. Observations of chain morphology shows that the random coil PP chains tend to form clusters while the PE chains widely spread in the amorphous block. Thus longer PE chains bridge the surface convex and prevent filling of other chains to the surface concave, resulting in the lower interfacial density and debonding stress. On the other hand, the PP chain clusters cling to the interface with same ratio and the longer chains have massive “anchor part” in the amorphous, showing same interfacial density and higher debonding stress. Contrary to the debonding strength, the shear strength is always zero for the perfect surface and extremely increases with the narrower surface pattern for the crystalline polymers. This result can be simply explained with the difficulty of the conformation change or chain rotation in the straight chain bundle of crystal polymers, and with the gradient of the surface convex that work as barrier against the flow deformation of sandwiched polymers.

Key words:

Polypropylene, Polyethylene, Graphite, CFRP, Interfacial strength, Molecular dynamics simulation

1 緒 言

航空宇宙産業で重用される CFRP(炭素繊維強化プラスチック)は、樹脂-炭素繊維(CF)の界面強度が破壊の鍵となる。そのため1987年のNASA/Langley Research Centerのレポート¹⁾にまとめられているように、多様な実験による強度評価が行われるとともに、CF表面のミクロ形態や、接合界面の微視的構造の推定がなされてきた^{1),2)}。高分解能の顕微鏡観察や、電子線・X線回折、中性子散乱などの実験によって、CF内部構造のモデルは様々な提案され、Fig.1のような繊維表面と内部で異なる skin-core 構造が有力視されている(NASAレポート¹⁾より、著作権無、再配布可のため転載)。一方、CF表面処理が界面強度に及ぼす

Fig. 1 Carbon fiber three dimensional model.¹⁾

影響や、処理によって機械的特性がどのように変化するのか、その深さはどのぐらいか、表面層は多孔質なのか等々、様々な解明すべき課題が当時から挙げられていたが、ソフトマターである高分子の多様性・実験

[†] 原稿受理 2017年6月1日 Received June 1, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 岐阜大学工学部機械工学科 〒501-1193 岐阜市柳戸, Department of Mechanical Engineering, Gifu University, Yanagito, Gifu, 501-1193.

** 岐阜大学大学院自然科学技術研究所, Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, Yanagito, Gifu, 501-1193.

観察の困難さからか、半導体・金属材料分野ではFIB・TEMによる原子レベル観察が可能となっている現在でも明確な答えは得られていないように思われる。

オープンコードLAMMPS³⁾等による大規模分子動力学(MD)シミュレーションが普及しつつある今でも、Fig.1のCF構造を丸ごと取り扱うことは不可能であるが、CNTやフラーレンなどのナノフィラーを高分子中に充填したナノコンポジットは、スケールのMDの格好のターゲットであるため多数の研究報告がなされている^{4)~8)}。Weiらはポリエチレン(PE)とCNTのナノコンポジットのMDシミュレーションを行い、CNT周囲のPEの密度がバルクのそれと異なって離散的なピークを示すことを報告している⁴⁾。2006年にはCNT/PEコンポジットの凝集力と弾性特性の温度依存性についても報告している⁵⁾。HanとElliottはpolymethyl-metacrylate(PMMA)およびpoly(m-phenylene-vinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenylene-vinylene)(PmPV)中のCNTのMDシミュレーションをDREIDINGポテンシャル⁹⁾を用いて行い、CNTが強化材として機能する方向や添加割合などを評価している⁶⁾。ChoとSunはLAMMPSを用いて、ばね-ビーズモデルの鎖状高分子中の球状剛体フィラーのMDシミュレーションを行い、フィラーの寸法やフィラー・高分子間のvan der Waals(VDW)相互作用を変えた強度評価を行っている⁷⁾。IonitaはCOMPASS力場¹⁰⁾を用いて単層CNT含有エポキシレジン¹¹⁾のMDシミュレーションを行うとともに、散逸粒子動力学(DPD)によるスケールアップを行っている⁸⁾。

複合材料の繊維-樹脂界面を想定したMDシミュレーション研究として、Liらは多層グラファイト(MLG)をエポキシ樹脂で挟み込んだ周期セルの引張りシミュレーションをCOMPASS力場を用いて行い、MLGの積層方向(界面に平行または垂直)の効果を議論している¹²⁾。セル全体の応答には大きな違いはないが、界面のVDW力が強くなる平行なMLGでは界面から離れた位置でボイドが発生し、グラファイト層の端部で接合している垂直MLGでは界面はく離を生じることを報告している。Haddenらも商用複合材料EPON862/DETDAを想定した構成で、平行MLGの界面強度を架橋密度を変えて評価する研究をLAMMPS-OPLS(Optimized Potential for Liquid Simulations)¹³⁾力場で行っている¹⁴⁾。Gaoらも同様の平行MLGの界面シミュレーションをポリイミドを対象にAMBER力場¹⁵⁾を用いて行い、界面近傍のポリイミドの方向や局所力学特性の違いなどを報告している。¹⁶⁾

電荷移動を考えない古典MDでは高分子とグラファイト層の相互作用はVDWのみで決まる。VDWの相

互作用距離は比較的遠方まで及ぶため、CNTのカイラリティ等、グラファイト構造の局所的な違いは平均化されて界面強度にほとんど影響しないと予想される。そうするとMD計算を行わなくても接着前後のVDWを計算すれば界面強度が予測できそうに思えるが、長く不規則な高分子の、界面への接着形態によって応答が変わってくるのである。Liらは平行MLGは垂直MLGよりもVDW力が強くなると説明しているが、グラファイト層の間隔はC-C結合長の倍以上なのでVDWは確かに波状に弱められるものの、界面全体で評価すればそれほど大きな差ではない。それにもかかわらず破壊時の挙動が大きく異なるのは、界面における高分子の接着形態とグラファイトの物理的な相互作用(分子鎖同士の絡み合いや引っかかり)が現れたものと考えられる。

本研究では、グラファイトと高分子の物理的相互作用に焦点を置き、正弦波状に表面凹凸をつけた剛体MLGにポリプロピレン(PP)およびPEを圧着し、表面凹凸の周期を変えてはく離またはせん断させるMDシミュレーションを行った。PP/PEは非晶だけでなく結晶も対象とし、非晶高分子では分子鎖長さの影響も考慮した。高分子の形態に起因した物理相互作用を考える場合、ばね-ビーズモデルのような二面角に対するポテンシャルを考慮しない粗視化ではPEとPPの差は出ない。本研究ではCH、CH₂、CH₃をそれぞれ1つの粒子として扱う全原子MDに近い粗視化シミュレーションとしている。

2 シミュレーション条件

PP、PEのポテンシャルは以下とし、いずれも福田と桑島により提案されたパラメータを用いた。^{17),18)}

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_{\text{bs}}(r) + \Phi_{\text{be}}(\theta) + \Phi_{\text{to}}(\phi) + \Phi_{\text{inv}}(\Theta) + \Phi_{\text{vw}}(\bar{r})$$

右辺第四項目までが結合長 r 、結合角 θ 、二面角 ϕ 、inversion角(PPのみ、CHを中心とする3つの結合角の和 $\Theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3$)の共有結合に対するポテンシャルであり、 Φ_{vw} は12-6のLennard-Jones型のVDWポテンシャルである。剛体グラファイトのC原子のVDWは別の文献¹⁹⁾を参照し、異なる元素間のVDWは結合側 $A_{ij} = [(A_{ii}^{1/13} + A_{jj}^{1/13})/2]^{13}$ 、 $C_{ij} = (C_{ii} + C_{jj})^{1/2}$ によって評価した¹⁷⁾。ここで A, C はLJポテンシャルのパラメータで、 i, j は原子種を表す。

アモルファスPP/PEは、 x, y 方向は周期境界条件、 z 方向は仮想壁面条件下で、立方体セル中にランダムウォーク法により分子鎖を成長させて作成した。PEは15nm立方のセル中に分子鎖を成長させ、温度293K(他のシミュレーションも温度は同一)で20000MDステップ(=2000fs, 1MDステップ=0.1fs)緩和して作成した。PPはCH₃側鎖の接近によるin-

Table 1 Number of total chain, CH-CH₂ back bonds, and united atoms.

Model name	chains	length	UA
aPP200d, aPP200s	300	200	91200
aPP400d, aPP400s	150	400	90600
aPE200d, aPE200s	450	200	90000
aPE400d, aPE400s	225	400	90000
cPP140d, cPP140s	616	140	131824
cPE118d, cPE118s	1200	118	141600

Fig. 2 Dimensions of unit lattices for PP and PE.

version 項に起因した発散を生じやすいため, 30 nm 立方のセル中にアタクチック PP 分子鎖を作成して 2000 fs の緩和計算を行った後, 2000 fs で 15 nm 立方まで圧縮し, さらに 2000 fs 緩和するプロセスで作成した. 分子鎖長さの影響を考慮するため, Table 1 に示すような複数のパターンで作成している. なお, モデル名は先頭のアルファベットが非晶 (a)/結晶 (c) ならびに PP/PE を表し, 次の数字が鎖状部分の CH-CH₂ ボンドの数=分子鎖長さ, 最後のアルファベットではく離 (d)・せん断 (s) シミュレーションの違いを表す. なお, 2000 fs の緩和時間はエネルギー変化が収束するのに十分であることを確認している.

結晶性ポリマーは, Fig. 2(a) に示す 3₁ らせんのアイソタクチック PP 単位格子と, Fig. 2(b) に示す直線ジグザグ構造の PE 単位格子を約 15 nm 立方のように配置して作成した. a, b 軸方向を x または y 軸として周期境界を適用するため, 後で上下に配置するグラファイト単位格子の周期性も考慮してセルサイズを決定している. アモルファスと同様に x, y 方向周期境界, z 方向仮想壁境界 (上下に MLG の層間距離 $d = 0.35$ nm の隙間を設けて) で 6000 fs の緩和計算を行った.

Fig. 3 に aPP200d の例で示すように, 7 層の MLG をそのまま (flat), および, x 方向に $2\pi, 4\pi, 6\pi$ 周期の正弦波 (波長 λ) でカットしたものを剛体壁とし, 緩和後の立方体 PP/PE ブロックの上下に $2d$ の隙間を入れて配置して, 毎ステップ 5.0×10^{-5} nm の速さで互いに接近させ圧着する MD 計算を行った. 圧着量は MLG の厚さ h_{wall} 分 (移動量 $\pm h_{\text{wall}}/2$) としている. グラファイト層は界面に平行で, 六員環の中心が互い

Fig. 3 Surface pattern of parallel MLG wall.

Fig. 4 Change in the force F_z on the rigid MLG wall and magnified snapshots in debonding process (flat surface, aPP200d).

違いになるよう配置している. 圧着後, 同じ速さで剛体壁を z 方向もしくは x 方向に移動させてはく離・せん断シミュレーションを行った.

3 はく離シミュレーションの結果

Fig. 4 に flat で圧着・はく離を行ったときの, 剛体壁に作用する z 方向の合力の変化の例を aPP200d について示す. 一点鎖線が下の壁, 実線が上の壁に生じている力であり, 押し込み時はそれぞれ反対方向に大きな反力を受けている. 変位を反転させると反力も急激に低下し, 押し込み時に比べると非常に小さいものの剛体壁の移動方向と反対方向の力 (引力) を示している. この力は 2200 fs 近傍で最大を示したのち減少し, 5000 fs 近傍ではほぼ零となり, 壁面から高分子がはく離したことがわかる. 図中右には上の剛体壁の表面近傍の様子を拡大して示している. 引力が最大の点の図 (a) では, グラファイト表面からの距離がグラファイト層間距離 d に近い状態で, アモルファス PP 分子の表面は平らである. はく離が完了した図 (b) では引き離された分子鎖が毛羽立った表面を形成している. はく離時の引力-時間曲線で囲まれる面積は, 剛体壁の速さを乗じればはく離の際に壁がなされた仕事として評価できる. これを界面のはく離強度として様々な系について評価してまとめたものが Fig. 5 である. PE に比べて PP の方が基本的に強度が高く, 表面パターンが細くなるにつれ強度が低下するなどの一定の傾

Fig. 5 Change in the debonding strength (work calculated by the force and travel distance of MLG wall) with the surface pattern.

Fig. 6 Change in the debonding stress with the surface pattern.

向が見られるものの、特に PP では結晶/非晶、分子鎖長さ、凹凸等で大小関係が変化し共通する傾向を見出すことは難しい。これは最大抗力を示した後はく離する際に、一度にすべてが離れるわけではなく界面に接着した分子鎖が順次離れていくが、その度合いが系によって異なるためである。そこで変位を反転させた後の最大抗力 (Fig. 4(a) の 2200 fs) を界面の投影面積 ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$) で除してはく離の最大応力として評価した (Fig. 6)。PE は共通する傾向が明確となっており、非晶は結晶より強度が高く、長い分子鎖の方が常にわずかに低い強度を示している。PP も flat を除いては非晶は結晶より強度が高い。一方、非晶 PP はやはり分子鎖長さに対する傾向がまちまちであるが、 $\lambda = 15, 7.5\text{ nm}$ の表面パターンでは短い分子鎖よりも高い強度を示しており、PE と逆の傾向を示している。

Fig. 7 は、変位を反転させる直前 (圧着終了時) において MLG 壁の炭素原子に接触している粒子のカットオフ半径内に含まれる原子を局所密度として算出し、それを界面全体で平均したものである。PP と PE を同じスケールで示すと PP の変化が分かりにくくなるため別々に示している。いずれも、表面凹凸の間隔が狭

(a) Polyethylene

(b) Polypropylene

Fig. 7 Change in the local density at the interface with the surface pattern before debonding/shear.

くなるほど局所密度が低下する右肩下りの傾向を示しており、界面の接着性が低下していることを示している。ただし PE の結晶は flat 以外はほとんど差がない。非晶 PE の局所密度の関係は Fig. 6 の強度関係に対応しており、長い分子鎖は界面の接着性が低下し強度が低下したと理解できる。一方、結晶 PE は VDW 相互作用する粒子が非晶 PE よりもずっと多い (局所密度が高い) にも関わらず、Fig. 6 では非晶 PE より低い界面強度を示している。このことは、界面強度は界面の VDW エネルギーのような平均化されたスカラー量で決まるのではなく、接着分子鎖の形態に依存することを示唆している。結晶 PP も界面局所密度が高いにも関わらず、非晶 PP より低いはく離応力を示していることから、端部で点接触した接着形状では VDW 密度が高くても界面強度が低下することが分かる。一方、Fig. 5 のエネルギーによる評価では結晶の方が非晶よりも強度が高く評価される場合が見られる。非晶よりも多くの分子鎖が界面に接着しているため、引き剥がす過程では非晶よりも界面に残る分子鎖が多くなるためと推測される。非晶 PP の分子鎖長さによる変化はまちまちで共通の傾向は見出しにくい。

Fig. 8 は、 $\lambda = 5\text{ nm}$ (6π) の表面凹凸について、圧

着後のセル中の1~16番目の分子鎖のみ表示することで分子鎖の形態を見やすく示したものである。非晶はランダムに成長させているのであちこちに分布しているが、結晶は単位格子を順番に配置しているため束状に表示されている。初期配置の作成条件に当然依存するものではあるが、非晶PEは大きく広がって成長しているのに対し、非晶PPは塊状になって分布している。非晶PEでは複数の凹凸を横断するような接着が見られる。分子鎖が長いほどそのような接着形態が増え、凹部への分子鎖進入を阻害するものと推測される。これがFig. 7(a)の非晶PEの局所密度の差と結論づけられる。一方、非晶PPは塊状の分子鎖が界面に密着している様子が見られる。Fig. 7(b)の局所密度の傾向は、長さによらず同程度の局所密度を有すると捉えることもできる。すなわち、塊状の形態をとる非晶PPでは、分子鎖が長くなっても界面と接触する割合は変わらず、非晶内部への「アンカー」部分が増大する。このため $\lambda = 15, 7.5 \text{ nm}$ のケースでは分子鎖が長い方が高いはく離応力を示し、またFig. 5の仕事によるはく離強度の評価では結果がばらついたものと推測される。

4 セン断シミュレーションの結果

剛体壁に生じる x 方向の合力 F_x の時間変化を、例としてaPP200sについてFig. 9に示す。2100 fsまでが押し込みとなっており、押し込み過程で表面凹凸によって正負異なる挙動を示しているが、先のFig. 8に示したように非晶PPは分子鎖が塊状に分布するため、 x 方向の反力は表面凹凸形状との位置関係でケースバイケースで変わるためと考えられる。上の壁面を x 軸の正方向に移動させるとflat壁面以外では F_x が負の値を示し、せん断に対する抵抗を生じていることがわかる。はく離のときとは異なり、せん断では界面が分離することはないのでせん断強度の定義が明確ではないが、ここでは簡単のため図中に矢印で示したように壁面を移動し始めた後の最初のピークを界面強度と定義する。図中右は、 $\lambda = 5 \text{ nm}$ (6π)の最初のピーク前後、および、その後の大きなピーク点におけるスナップショットを示したものである。最初のピーク前後のスナップショットを比較すると、右側の空隙が大きくなっているが、なだらかな 2π モデルではそのような違いはないので凸部の裏側のはく離がせん断強度を支配しているのではない。動的過程を観察すると、最初のピークまでは凸部表側に当たる部分だけが圧縮されるが、その後は内部まで変形が伝播するような挙動を示している。また、せん断後期の(d)の図を見ると、凸部に一度平滑化された部分は裏側の隙間部分に入り込むように回復している。これらは弾性変形だけでは

Fig. 8 Morphology of 16 chains in amorphous/crystal PP/PE.

なく分子鎖の回転・構造変化を伴った塑性流動変形を含んでいるため、 $\lambda = 15 \text{ nm}$ の5800 fsのようにせん断後期に高いピークを示す場合も多く認められる。このため、長時間平均したせん断強度(定常流動変形に対する抵抗)の定義が難しく、今後の課題と考える。

Fig. 10に得られたせん断強度をまとめて示す。先述の F_x をセルの断面積 $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ で除して応力 σ_{zx} としている。表面凹凸をつけた場合、結晶高分子のせん断強度は著しく上昇し、同じオーダーで非晶のせん断強度を記すと変化がわかりにくくなるため別スケールで記している。表面凹凸のないflatの場合、PP/PE、非晶/結晶に関わらず変形抵抗はほぼ0である。表面凹凸をつけると、結晶、非晶いずれも凹凸間隔が小さくなるほどせん断応力が上昇する右肩上がりの傾向が認められる。この強度上昇は、単純に高分子を流動させる際に抵抗となる表面凸部の勾配と、周期セル内でのその数によるものと解釈できる。また、結晶性高分子のせん断強度ははく離のときと比べPP/PEの差が小さい。これは垂直配向させた結晶では、せん断させるときに周囲に密に存在する分子鎖が自由な折れ曲がりを阻害するためと考えられる。それでもやはりPPがPEより高い強度を示すのは、側鎖の存在によって折れ曲がりに対する剛性がPEより高いからと結論付けられる。非晶高分子における分子鎖長さの影響は、PEは分子鎖長さによる変化はほとんどなく、PPははく離と同じく分子鎖が長い方が高い強度を示している。これも先のFig. 7(b)とFig. 8で考察した塊状の分子鎖形態が寄与していると考えられる。すなわち、PPは塊状で界面に接着するため局所密度には差がなく、長い分子鎖は大きな塊となって非晶高分子の中でアン

Fig. 9 Change in the force F_x on the rigid MLG wall and magnified snapshots in the shear process of $\lambda = 5\text{ nm}$ surface (aPP200s).

Fig. 10 Change in the shear strength with the surface wavelength.

カー効果を発揮し高い変形抵抗を示す。

5 結 言

繊維強化複合材料中の樹脂－繊維界面を想定した原子レベル研究として、多層グラファイト (MLG) の剛体壁で非晶 PP/PE、結晶 PP/PE を圧着し、はく離・せん断する分子動力学シミュレーションを行った。ここで、ファンデルワールス (VDW) 以外の物理的な効果の議論を期待して、平滑な MLG だけでなく一方向に $2\pi, 4\pi, 6\pi$ の周期で正弦波凹凸をつけた剛体壁でも検討した。得られた結果をまとめて以下に記す。

- (1) はく離強度は平滑 MLG がもっとも高く、表面凹凸をつけた場合は凹凸間隔が小さくなるほど低下した。
- (2) PP は PE より高いはく離強度を示し、PP、PE とともに垂直配向した結晶は非晶より低いはく離強度を示した。
- (3) 非晶 PE は分子鎖が長い方がはく離強度が低い。非

晶 PP は分子鎖が長い方がはく離強度が高いケースが見られた。

- (4) はく離・せん断前の界面粒子の局所密度を調べた結果、凹凸間隔が小さくなるほど低下しており、接着性が悪化していることが示された。
- (5) 一方、結晶は非晶よりも界面密度が高いにも関わらず (2) の傾向を示したことから、はく離強度は VDW だけでは決まらず分子鎖の界面接着形態に強く依存すると結論づけられる。
- (6) 非晶分子鎖の形態を調べたところ、PE は大きく広がっているのに対して、PP は塊状に分布していた。
- (7) (6) より、長い非晶 PE 分子鎖は界面凹凸をブリッジするような接着をして、凹部への他の分子鎖の充填が阻害し強度が低下する。事実、長さによる非晶 PE 界面密度の傾向は (3) と一致する。

- (8) 一方, 非晶 PP は塊状に分布し, 長さによる界面密度変化には大きな差がなかった. すなわち, 接触する面積は変わらず非晶部分にある塊部分=アンカーが大きくなったため強度が上昇するケースを生じたものと考え.
- (9) セン断強度は平滑 MLG はいずれもほとんど 0 であった. 表面凹凸をつけると結晶 PP, PE は著しく高いせん断強度を示し, かつ凹凸間隔が小さくなるにつれ上昇した.
- (10) 非晶 PP, PE も凹凸間隔が小さくなるにつれせん断強度が上昇した. 非晶 PE は分子鎖長さによる差はほとんどなく, 非晶 PP は長い分子鎖が高いせん断強度を示した.
- (11) はく離と真逆のせん断強度の傾向は, 表面凹凸の凸部の勾配とセル内での凸部の数という単純な理由で説明される.
- (12) 結晶が著しく高いせん断強度を示すのは, 周囲に密集する分子鎖により立体配座の回転による折れ曲がりが生じにくいと考えられる.
- (13) 結晶 PP と結晶 PE のせん断強度の差は (12) の理由から小さいが, 側鎖を持つ結晶 PP は回転しにくく PE より高い強度を示す.
- (14) (10) の非晶 PP の長さによる傾向も, (8) の塊状アンカーの効果によって説明できる.

いずれも, 結果を解釈すると当然のように思われるが, 多数のシミュレーションをして初めて示されたものであり意義があると考え. 分子鎖長さ, 密度, 非晶分子鎖の空間的広がり分布など, まだまだ検討すべき課題は多い. 特に, 本研究では MLG を剛体としているため界面のグラファイト片のはく離などは考慮していないので今後の検討課題としたい. なお, 圧着時間について, より十分な時間をかけて圧着した場合は界面で圧縮された高分子が緩和され, 内側 (界面から離れる方向) や凹凸の隙間に流入することが予想される. 本論文で得た, ブリッジした長い PE 分子鎖と塊状の PP 分子鎖の傾向が逆転することはないと考えるが, 圧着時間による界面強度の変化も検討課題のひとつである.

最後に, 本研究の一部は基盤研究 (C), ならびに, トヨタ自動車株式会社との共同研究として実施された. ここに記して謝意を表する.

参考文献

- 1) W. D. Bascom and L. T. Drzal, "The surface properties of carbon fibers and their adhesion to organic polymers", NASA Contractor Report 4084 (1987).
- 2) M. Nakatani and F. Nakano, "CFRP no kaimen to sono mondai", SEN-I GAKKAISHI, Vol.44, No.2, pp.61-66 (1988).
- 3) S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics", Journal of Computational Physics, Vol.117, pp.1-19 (1995).
- 4) C. Wei, D. Srivastava and K. Cho, "Structural Ordering in Nanotube Polymer Composites", Nano Letters, Vol.4, No.10, pp.1949-1952 (2004).
- 5) C. Wei, "Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite", Applied Physics Letters, Vol.88, 093108 (2006).
- 6) Y. Han, J. Elliott, "Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites", Computational Materials Science, Vol.39, pp.315-323 (2007).
- 7) J. Cho, C. T. Sun, "A molecular dynamics simulation study of inclusion size effect on polymeric nanocomposites", Computational Materials Science, Vol.41, pp.54-62 (2007).
- 8) M. Ionita, "Multiscale molecular modeling of SWCNTs/epoxy resin composites mechanical behaviour", Composites: Part B, Vol.43, pp.3491-3496 (2012).
- 9) S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, "DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations", Journal of Physical Chemistry, Vol.94, pp.8897-8909 (1990).
- 10) H. Sun, "COMPASS: an ab initio forcefield optimized for condensed-phase applications - overview with details on alkane and benzene compounds", Journal of Physical Chemistry B, Vol.102, No.38, pp.7338-7364 (1998).
- 11) R. D. Groot and P. B. Warren, "Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", Journal of Chemical Physics, Vol.107, pp.4423-4435 (1997).
- 12) C. Li, A. R. Browning, S. Christensen and A. Strachan, "Atomistic simulations on multilayer graphene reinforced epoxy composites", Composites: Part A, Vol.43, pp.1293-1300 (2012).
- 13) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids", Journal of the American Chemical Society, Vol.117, pp.11225-11236 (1996).
- 14) C. M. Hadden, B. D. Jensen, A. Bandyopadhyay, G. M. Odegard, A. Koo and R. Liang, "Molecular modeling of EPON-862/graphite composites: Interfacial characteristics for multiple crosslink densities", Composites Science and Technology, Vol.76, pp.92-99 (2013).
- 15) W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell and P. A. Kollman, "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules", Journal of the American Chemical Society, Vol.117, No.19, pp.5179-5197 (1995).
- 16) J. S. Gao, S. C. Shiu and J. L. Tsai, "Mechanical properties of polymer near graphite sheet", Journal of Composite Materials, Vol.47, No.4, pp.449-458 (2013).
- 17) M. Fukuda and S. Kuwajima, "Molecular-dynamics simulation of moisture diffusion in polyethylene beyond 10 ns duration", Journal of Chemical Physics, Vol.107, No.6, pp.2149-2159 (1997).
- 18) M. Fukuda and S. Kuwajima, "Molecular dynamics simulation of water diffusion in atactic and amorphous isotactic polypropylene", Journal of Chemical Physics, Vol.108, No.7, pp.3001-3009 (1998).
- 19) J. L. Tsai, J. F. Tu, "Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation", Materials and Design, Vol.31, pp.194-199 (2010).