

論文・解説

26

分子動力学法によるガラス繊維強化樹脂複合材の 界面強度向上メカニズム解明

Analyzing Mechanism of Increasing Interfacial Strength in Glass Fiber Reinforced Polypropylene Using Molecular Dynamics

| | | |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| 平本 健治* ¹ | 藤 和久* ² | 小川 淳一* ³ |
| Kenji Hiramoto | Kazuhisa To | Junichi Ogawa |
| 住田 弘祐* ⁴ | 王 存涛* ⁵ | 濱田 泰以* ⁶ |
| Hirosuke Sumida | Wang Cuntao | Hiroyuki Hamada |

要 約

自動車の軽量化のため、繊維強化樹脂複合材が注目されている。繊維強化樹脂複合材料の特性には繊維、樹脂のほか、繊維-樹脂界面の特性も大きく影響することがわかっている。そこで界面特性を予測する基礎検討としてガラス繊維強化樹脂射出成形品を対象に界面強度について分子動力学法を用いたモデル構築に取り組み⁽¹⁾、繊維-樹脂界面せん断強度が高くなるメカニズムを説明できるモデルを見出した。このモデルは、界面改質剤であるマレイン酸変性ポリプロピレンとガラス繊維の表面処理剤の分子とが共有結合したモデルであり、せん断変形時にマトリクス樹脂とマレイン酸変性ポリプロピレンとの間の強い絡み合いにより分子鎖の動きが拘束されることで界面強度が向上すると推察される。

Summary

For weight reduction of automobiles, Fiber Reinforced Plastics (FRP) is drawing attention as a promising material. Along with the characteristics of a fiber and a resin, the characteristics of a resin-fiber interface have a great influence on those of FRP. As a basic study for predicting interfacial resin-fiber characteristics property, we performed the methodology of molecular dynamics simulations was adopted to construct a models of resin-fiber interface in the injection molded glass fiber reinforced polypropylene and the model that can explain the mechanism of interface improving was found out. According to the model, it is thought that the covalent bond could be formed between maleic-anhydride-modified polypropylene (MAH-PP, interface modifier) and surface treatment agent of glass fiber, and it is because that there is the strong entanglement between matrix and MAH-PP the movement of molecular chains was constrained so that the interfacial strength was increased.

1. はじめに

繊維強化樹脂複合材料において、繊維-樹脂間の界面の特性に関しては、材料の性能に大きく影響するため、これまで数多くの研究がなされている^{(2)~(5)}。しかし、界面がどのように特性発現に影響しているかを直接扱った事例は少ない。そこで、本報告では界面特性の制御が比較的容易なガラス繊維強化ポリプロピレン（以下、GFPP）の射出成形品を用いて界面強度に対する分子動力学モデルの構築を試みた。また、実験結果との比較を

通じ界面強度向上メカニズムの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

ホモポリプロピレン（日本ポリプロ(株)製 MA1B, 以下PP）に、繊維-樹脂界面の接着性を変化させることをねらってマレイン酸変性ポリプロピレン（以下、MAH-PP）を0wt%, 5wt%, 10wt%配合し、更に長さ3mm, 直径13 μ mのガラス繊維（以下、GF）チョップドストランドを7wt%になるように添加して、(株)プラス

*1~5 技術研究所

Technical Research Center

*6 京都工芸繊維大学

Kyoto Institute of Technology

チック工学研究所製二軸押出機 (BT-30-S2-36-L) により、3mm長のGFPPペレットを調製した。GFは市販の表面処理の異なる2種類を用い、それぞれ処理A及び処理Bとした。これらの組み合わせによりTable 1に示す6種類の供試材を準備した。

Table 1 Material under Test

| Glass Fiber | | PP(wt%) | MAH-PP (wt%) |
|---------------|-------------------|---------|--------------|
| Content (wt%) | Surface Treatment | | |
| 7 | A | 93 | 0 |
| | | 88 | 5 |
| | | 83 | 10 |
| | B | 93 | 0 |
| | | 88 | 5 |
| | | 83 | 10 |

2.2 試験片作製方法

低せん断スクリーを装備した(株)日本製鋼所電動横型220t射出成形機 (J220AD-2M460H/30, 圧縮比:1.8) により、JIS K6921-2に準じて、熔融樹脂温度200℃、金型温度40℃、射出速度200 mm/sの条件で、引張試験用標準ISOダンベル試験片 (厚さ4mm, 長さ175mm) を成形した。

2.3 界面強度評価方法

界面強度の評価には (1) 及び (2) 式で表される Kelly-Tysonモデルを用いた⁽⁶⁾。成形品の引張強度、繊維の体積含有率、繊維長、配向などの実測値を (1) 式に代入して臨界繊維長 l_c を求め、(2) 式より界面せん断強度を算出した。

$$\sigma_{comp}^* = \eta \left\{ \sum_{l_i < l_c} \frac{l_i \cdot \tau}{2r} V_i + \sum_{l_j > l_c} \left(1 - \frac{l_c}{2l_j} \right) \sigma_f^* V_j \right\} + \sigma_m^* (1 - V_f) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{r \cdot \sigma_f^*}{l_c} \quad (2)$$

- σ_{comp}^* : 複合材の引張強度
- σ_f^* : 繊維の引張強度
- σ_m^* : 母材樹脂の引張強度
- η : 繊維配向係数
- r : 繊維径
- τ : 繊維/樹脂界面せん断強度
- l_c : 臨界繊維長
- l_i : 長さ l_c 未満の繊維長
- l_j : 長さ l_c 以上の繊維長
- V_i : 長さ l_c 未満の繊維の体積分率
- V_j : 長さ l_c 以上の繊維の体積分率
- V_f : 全ての繊維の体積分率

以下に引張強度の測定方法及び繊維長と配向係数の導出方法を示す。

① 引張試験方法

JIS K7161に準じて、万能試験機 (インストロン製)

を用いて、チャック間距離115mm, 試験速度1mm/minで引張強度を測定した。

② 繊維長測定方法

ダンベル型試験片の一部を切り取り、電気炉を用いて625℃で4時間加熱してPPを焼き飛ばした後、1,000本のGF繊維長を測定した。

③ 配向係数導出方法

ダンベル型試験片平行部の反ゲート側端 (サイズ: 5mm×10mm×4mm) を切り取り (Fig. 1), マイクロフォーカスX線CT装置 (ヤマト科学(株)製 TDM1000H-II (2K)) を用いて、厚み方向に6μmごとに約2mmの深さまでの画像を撮影した。画像の例をFig. 2に示す。この画像を元に、ラトックシステムエンジニアリング (株) 製 TRI/3D-FBR64で基準軸 (Machine Direction) に対する繊維1本ごとの角度を測定し、(3) 式により各成形品の配向係数 η を算出した。

$$\eta = \sum_n a_n \cos^4 \varphi_n \quad (3)$$

ここで、 φ_n はn番目の繊維が基準軸となす角、 a_n は基準軸に対して φ_n の角度となる繊維の割合で $\sum a_n = 1$ である。

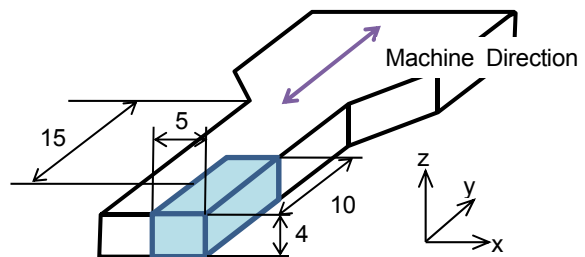


Fig. 1 Measured Part for Fiber Orientation

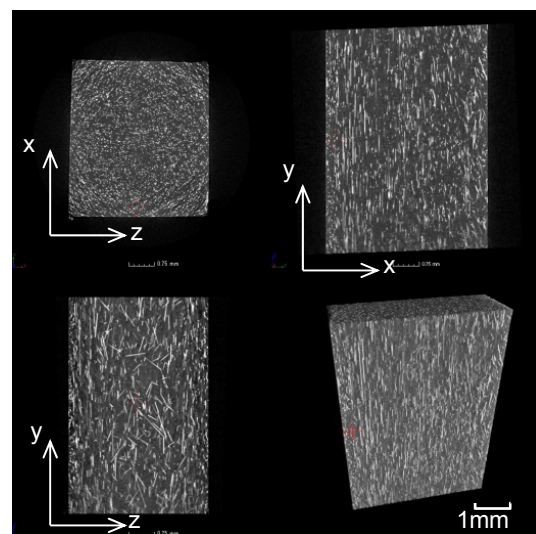


Fig. 2 Image of Micro X-Ray CT

3. 実験結果

3.1 引張試験結果

MAH-PPの添加量及びGF表面処理の異なるGFPP射出成形品の引張強度をFig. 3に示す。表面処理の違いは引張強度に影響していないが、MAH-PPを樹脂に対して5wt%添加した成形品の強度はMAH-PPを添加していない成形品に比べて約15%向上した。一方、MAH-PPを5wt%から10wt%にすると引張強度の向上は約5%であり、MAH-PPの増加に伴い引張強度の上昇率は小さくなる傾向となった。

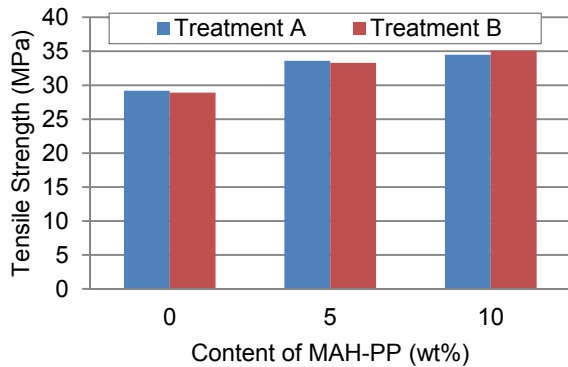


Fig. 3 Effect of MAH-PP Content and GF Surface Treatment Types on Tensile Strength

3.2 繊維長測定結果及び配向係数導出結果

Fig. 4に各成形品中の繊維長の測定結果を、Fig. 5に配向係数導出結果を示す。GF表面処理の違い、MAH-PPの添加の有無によって大きな差はないが、MAH-PPを添加することで、わずかに繊維長が短くなり、配向係数が低くなっていることが確認できた。この原因として、材料の熔融粘度の変化により混練及び射出時のせん断応力や流動が変化した影響などが推察される。

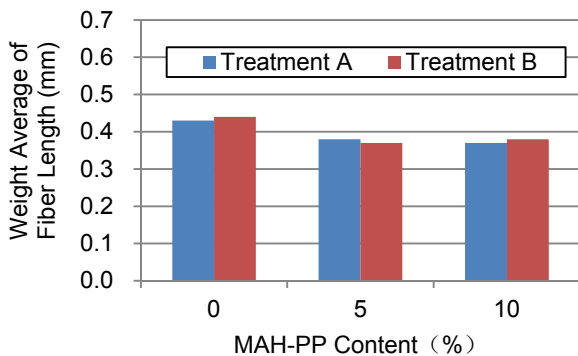


Fig. 4 Relationship between Content of MAH-PP and Weight Average of Fiber Length

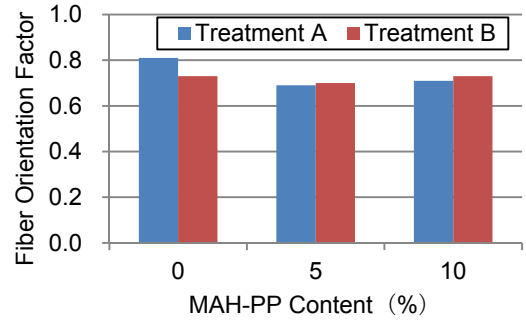


Fig. 5 Relationship between Content of MAH-PP and Fiber Orientation Factor

3.3 界面強度評価結果

Fig. 6にKelly-Tysonのモデル式を用いて求めた界面せん断強度を示す。表面処理による差はほとんどないが、MAH-PPの添加により、成形品の繊維樹脂界面せん断強度はMAH-PPを添加しないものに比べて明らかに向上しているという結果が得られた。また、MAH-PPの添加量が多くなるほど界面せん断強度が高くなる傾向となった。

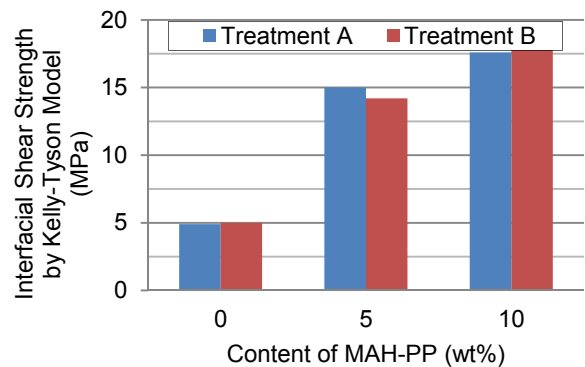


Fig. 6 Effect of MAH-PP Content on Interfacial Shear Strength Obtained by Kelly-Tyson Model

4. 計算方法

4.1 分子力学の概要

分子力学法は原子を質量mの質点として、(4)式に示すNewtonの運動方程式で原子の運動を計算する手法である。

$$F = m\ddot{r} \quad (4)$$

2原子間に作用するポテンシャル(位置エネルギー)をU(r)とすると、一方の原子が他方の原子から受ける力は(5)式で表され、(4)式に代入して方程式を解くことで、原子の座標、速度、荷重等の情報を得ることができる。

$$F = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (5)$$

原子間に作用するポテンシャルを経験的な簡単な式で

記述する手法を古典分子動力学，第一原理計算により求める手法を量子分子動力学と呼ぶが，本研究では前者の古典分子動力学法を用いた。

ポテンシャルにはさまざまな形態の式が提唱されているが，ここでは主な対象が高分子材料であることから，共有結合と非共有結合を異なる式で求め，これらの和をとる(6)式を用いた。

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{non-bonding} + U_{coulomb} \quad (6)$$

U_{bond} : 結合伸縮ポテンシャル

U_{angle} : 結合変角ポテンシャル

$U_{torsion}$: 結合2面角ポテンシャル

$U_{non-bonding}$: 非結合相互作用

$U_{coulomb}$: 静電相互作用

(6)式で用いるパラメーターに対しては複数のデータベースが公開されているが，今回は汎用性の高いDREIDING力場⁷⁾を用いた。

4.2 計算モデル

モデルの作成にはJ-OCTA[®]を使用した。GFを模擬したSiO₂結晶上に表面処理層を作成し，更にもその上に所定量のMAH-PP分子鎖を混ぜたPPの分子鎖集団を配置した。マトリクス樹脂は密度0.95g/cm³としてセルサイズを決定した。表面処理層の分子構造はGC-MS ((株)島津製作所製TQ8030)による分析結果から分子構造を推定した。

MAH-PP添加によるせん断強度向上の要因として，①極性の強いMAH-PPと表面処理層官能基との間のvan der Waals相互作用やクーロン相互作用などの非結合相互作用の増加による物理吸着と②MAH-PPが表面処理層官能基と共有結合することによる化学吸着の2つが考えられることから，MAH-PPがマトリクス樹脂に均一に分散している物理吸着モデル及びMAH-PPが表面処理層と結合している化学吸着モデルの2種類のモデルを作成した(Fig. 7)。

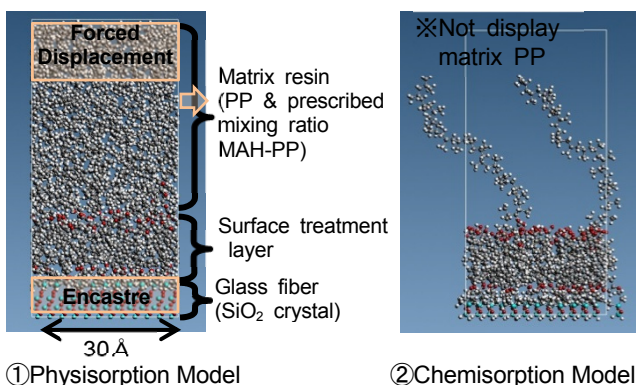


Fig. 7 Model for Molecular Dynamics Simulation

境界条件は周期境界条件下で下部の繊維原子(SiO₂)を固定し，上端から10%の範囲にある原子に強制変位を与えた(Fig. 7①)。温度は300Kとした。解析にはOCTA[®]の分子動力学エンジンCOGNACを用い，富士通(株)製CELSIUS J520 (CPU: 4Core, メモリ: 8GB)上で全原子分子動力学計算を行った。

5. 計算結果

5.1 物理吸着モデル

せん断応力の時間変化の一例をFig. 8に示す。応力が一定となる点が界面せん断強度に対応すると考え，応力の増加が緩やかになる150psで表面処理及びMAH-PP添加量の界面せん断強度に与える影響について比較した。その結果，Fig. 9に示すように，MAH-PP添加による界面せん断強度の向上は確認できなかった。また，実験では処理AとBでは有意差が見られなかったが，計算では処理Bの方が界面せん断強度は高くなる結果となり，このモデルでは界面強度向上は説明できないことが分かった。

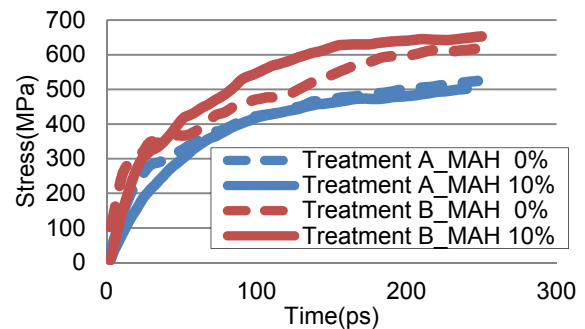


Fig. 8 Simulation Results using Molecular Dynamics Method on Interface Strengths in Physisorption Model

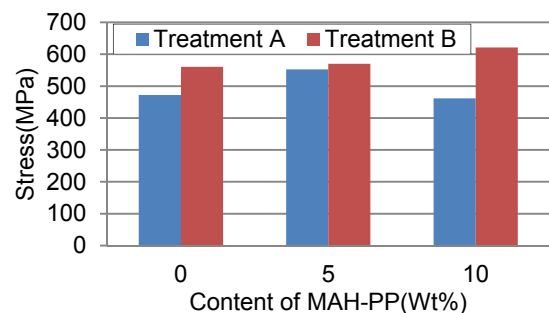


Fig. 9 Relationship between Content of MAH-PP and Simulated Interface Strengths at 150ps

5.2 化学吸着モデル

計算結果をFig. 10に示す。MAH-PP添加により界面強度が向上する様子が表されている。しかしながら，MAH-PPの増加に比例して界面強度の上昇が見られ，また，実験では有意差のなかった表面処理による差が顕著に出ており，実験との相関が良くない結果となっている。

(Fig. 11)。

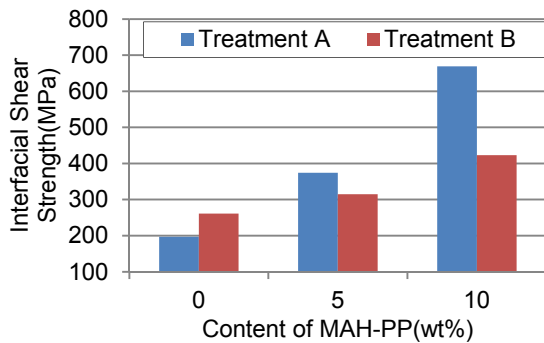


Fig. 10 Relationship between Content of MAH-PP and Simulated Interface Strengths on Chemisorption Model

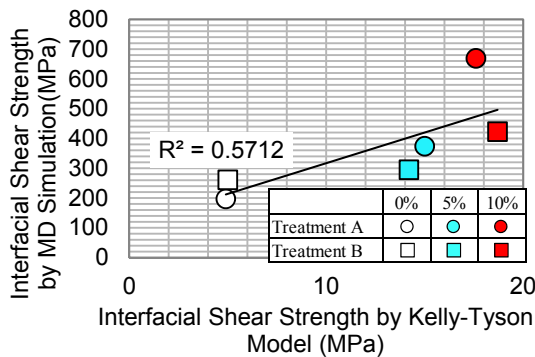


Fig. 11 Relationship between Kelly-Tyson Model and Simulated Results on Interfacial Shear Strength

5.3 化学吸着モデルの改良

5.2のモデルでは、MAH-PPの配向は分子構造最適化計算結果を用いているため、表面処理の違いにより配向が異なっている。一方、同じ表面処理でも配向を変えると界面強度が変化する計算結果が得られたことから、Fig. 10で実験では見られなかった表面処理の違いによる界面強度の差が生じたのはMAH-PPの配向に起因すると考えられる。そこで、表面処理層と結合したMAH-PPがより現実に近いと考えられるランダムに配向したモデルを作成した (Fig. 12)。配向角は一様乱数により決定した。その結果をFig. 13に示す。表面処理による有意差はなく、MAH-PPの添加量が多くなるほど界面せん断強度が高くなる実験の傾向を再現しており、実験結果と比較して良い相関が得られることがわかった (Fig. 14)。このことからMAH-PPによる界面せん断強度向上は、表面処理層との吸着状態だけでなく、表面処理層と結合したMAH-PPとマトリクス樹脂との間の分子鎖の絡み合いによって分子運動が拘束されることで生じると推定される。現状では計算で得られる応力値は実験値より1桁から2桁高くなっているが、これは変形速度 (実験: 1.7×10^{-5} m/s,

計算: 2.5×10^1 m/s) が影響していると考えられ、今後、時間/空間スケールを実現現象に近づけるために粗視化手法の検討を進める。

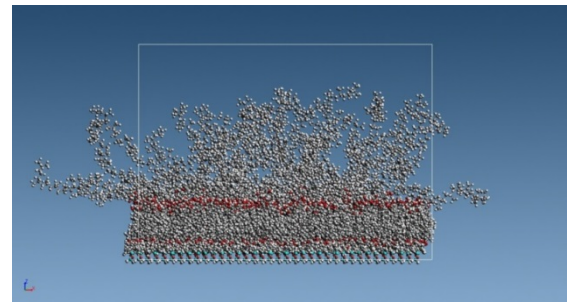


Fig. 12 Modified Chemisorption Model

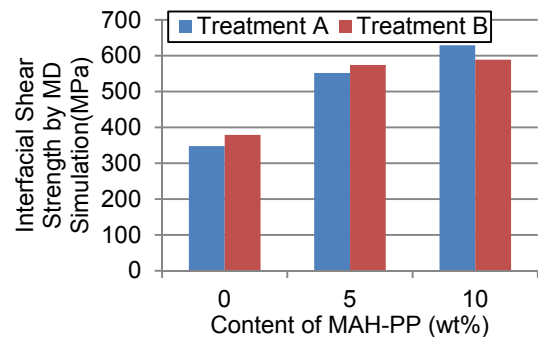


Fig. 13 Relationship between Content of MAH-PP and Simulated Interface Strengths on Modified Chemisorption Model

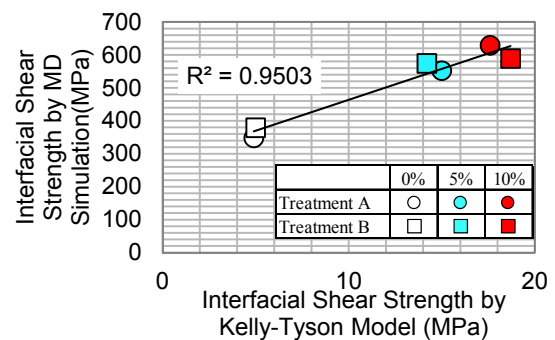


Fig. 14 Relationship between Kelly-Tyson Model and Simulated Results on Interfacial Shear Strength

6. まとめ

MAH-PPの添加によりGF/PP間の界面せん断強度を変化させた材料を用い、Kelly-Tysonモデルと分子動力学法の比較により界面せん断強度向上メカニズムの検討を行った。その結果、MAH-PPによる界面せん断強度向上は、近接する原子間のポテンシャル増加ではなく、高分子鎖の絡み合いというより大きなスケールでの分子運動の拘束によって生じると推定される。

参考文献

- (1) 藤ほか：ガラス繊維強化ポリプロピレンの界面特性評価方法に関する研究，成形加工，27巻，10号，pp 434-439 (2015)
- (2) 野村ほか：GF強化PPの衝撃強度に及ぼす繊維長及び界面強度の影響，成形加工，15巻，12号，pp.830-836 (2003)
- (3) 辻岡ほか：炭素繊維表面酸化処理およびサイジング剤処理の界面接着への影響，材料，46巻，2号，pp.163-169 (1997)
- (4) 本塚ほか：炭素繊維の表面機能化と高分子複合技術，高分子論文集，70巻，6号，pp.242-252 (2013)
- (5) 野村ほか：GF強化PPの強度に及ぼす界面特性の影響
(1) 成形加工，16巻，1号，pp.58-63 (2004)
- (6) J. Rosenthal：A Model for Determining Fiber Reinforcement Efficiencies and Fiber Orientation in Polymer Composites, POLYMER COMPOSITES, vol. 13, No. 6, p.462 (1992)
- (7) Mayo et al. : DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations, J. Phys. Chem., vol. 94, p.8897 (1990)
- (8) JSOL : J-OCTA, <http://www.j-octa.com/> (2016)
- (9) 土井ほか：OCTAホームページ，<http://octa.jp/> (2016)

■ 著 者 ■



平本 健治



藤 和久



小川 淳一



住田 弘祐



王 存涛



濱田 泰以