

平成 27 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 塗料や塗膜における大規模シミュレーションの検討
英文: Examination of large-scale simulations for paint and coating film利用課題責任者 岡本 好広
Yoshihiro Okamoto所属 関西ペイント株式会社 AT 研究所
Affiliation AT Laboratory, Kansai Paint Co., Ltd.
URL <http://www.kansai.co.jp/>

邦文抄録 水分散系を扱うため、TSUBAME を利用した大規模シミュレーションの実用性を検証した。例として粗視化分子動力学法を用い、樹脂「ポリスチレンスルホン酸」、界面活性剤「ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)」と溶媒の系において SDS のミセルの形状とその内部構造に着目したシミュレーションを検討した。その結果、実用的な計算時間において、組成や溶媒の影響によりミセルの形状が異なることやミセルの内部構造が文献を再現した。以上より、シミュレーションの実用性が確認でき、TSUBAME が有効に利用できることがわかった。

英文抄録 Practicability of large-scale simulation was investigated to analyze aqueous dispersion system. Coarse-grained molecular dynamics simulation was performed by using TSUBAME supercomputer to analyze micellization behaviors of sodium dodecyl sulfate (SDS) in polystyrene sulfonate aqueous solution. The predicted micellization behaviors dependent on SDS concentration and addition of cosolvents were consistent with the experimental conclusion. In summary, the large-scale simulation using TSUBAME was practical for our purpose.

Keywords: aqueous dispersion, additive, micelle, coarse-grained molecular dynamics

背景と目的

塗料は、貯蔵の安定性、作業性及び様々な塗膜性能が求められる。この内、塗膜性能には、耐久性や効果の発現性があり、例えば基材との付着性向上、色彩の付与や汚れにくい等が挙げられる。特に水系において、貯蔵の安定性や種々の塗膜性能を有効に発現させるには、塗料や塗膜を構成する各成分が適切に分散されていることが重要なポイントとなる。このため各成分の分散状態を把握する解析が不可欠となる。解析には、分析手法を用いることが必須となるが、別法としてシミュレーション手法による解析が挙げられる。特に nm スケールで構築した分子シミュレーションによる解析は、モノマー組成の変更による分散状態の変化や直接的に作用する部位の挙動を把握することができる手法として重要な位置付けにある。

一方、塗料の組成は樹脂、添加剤、顔料や溶媒等が各々数種含まれ、かつ添加量に大きな差がある。このため、これらを全て考慮すると扱う系はサブ μm スケール以上となり、上記分子シミュレーションを用いると、かなり大きな系が必要となる。しかし、社内の計算資源を

利用したシミュレーションでは、該当する大きさの系が扱えず、主な組成物のみを用いた系や粒子数が少ない限定された系のシミュレーションとなり、凝集や複数の組成物からなる構造間の挙動等を必ずしも捉えることができない。このため TSUBAME を利用した大規模シミュレーションを行うこととした。

本利用課題では、粗視化分子動力学法を用い、シミュレーションする系の大きさに対する計算ノード数と計算時間について検証し、シミュレーション結果から大規模シミュレーションの実用性を検証した。

概要

塗料は、添加剤及び溶媒の量や種類により分散状態が変化する。その結果、粘度や物性が著しく異なることがある。本シミュレーションは、こうした分散状態の変化を適切に再現できる必要がある。そこで本利用課題では、溶液の組成や溶媒種により添加剤のミセルの形状が変化する現象に着目し、S. Nilsson, A. M. Blokhuis, A. Saure, *Langmuir*, 14, 6082-6085 (1988) を参照し、考察に対するシミュレーションの再

現性を検討した。この論文では、以下のように考察されている。水中における樹脂「ポリスチレンスルホン酸 (PSS)」と界面活性剤「ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)」の系は、PSS と SDS の濃度が低いと SDS は球状ミセルを形成し相溶するが、濃度が高いと SDS は棒状ミセルを形成し PSS リッチドメインと SDS リッチドメインの二相に分離する。さらに、疎水性共溶媒としてオクタンを添加すると SDS の棒状ミセルへの成長を抑制し、オクタノールは、SDS の棒状ミセルへの成長を促進する。また、疎水性共溶媒の挙動に関し、オクタノールは、水酸基がミセル表面に配向することで SDS の head 部間の静電反発を低減し成長を促進させるのに対し、オクタンは極性部が無くミセル内部に取り込まれると記載されている。

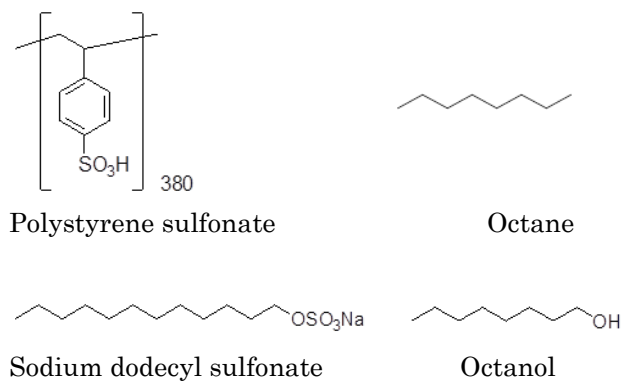


図1. シミュレーションに用いた分子の構造

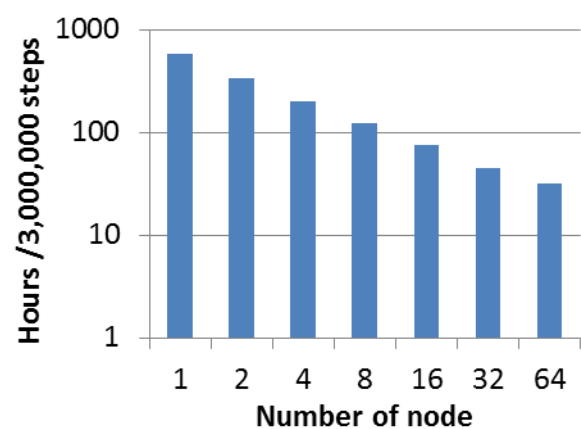
シミュレーションは、フリーウェアである Molecular dynamics simulator LAMMPS¹⁾の粗視化分子動力学法を用いた。なお、モデリングと解析には、材料物性解析ソフトウェア J-OCTA²⁾を用いた。

モデル化は、次のように行った。PSS は一量体を一つの粒子、SDS は C_8H_{17} と $C_{18}H_{35}SO_4Na$ をそれぞれ一つの粒子、溶媒(オクタン、オクタノール、水)は一分子を一つの粒子とした。各ポテンシャルは、分子軌道法や全原子モデルの分子動力学法から得た。また、系のサイズは、予備検討で挙動が適切に扱えた大きさとした。以上のシミュレーション条件を用い、1)シミュレーションする系の大きさに対する計算ノード数と計算時間についての検証と2)シミュレーションの再現性を検討することで、大規模シミュレーションの実用性を検証した。

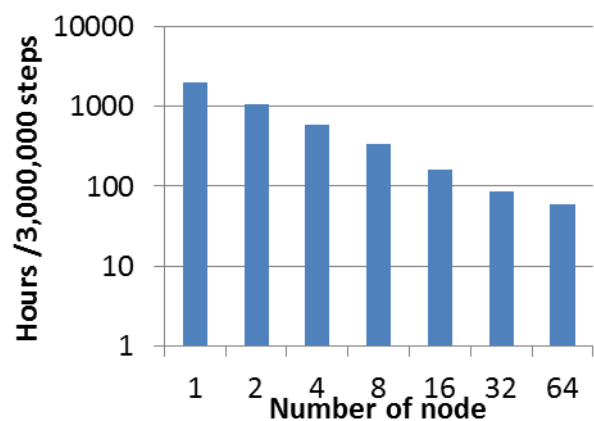
結果および考察

1)シミュレーションする系の大きさに対する計算ノード数と計算時間についての検証

系の大きさと計算ノード数を変えて、それぞれの計算に要した時間を比較した。計算手法は粗視化分子動力学法を用い、系の大きさは67万粒子系と135万粒子系で行った。なお、両粒子系とも同じ PSS と溶媒の組成比を用いた。また、計算に要した時間は、300 万ステップに掛かる時間とした。結果を図2に示す。



67万粒子系のシミュレーション



135万粒子系のシミュレーション

図2. 計算ノード数と 300 万ステップに要した時間

いずれの粒子系においても、並列化効率、64 計算ノードまで維持されていた。

これらから、系の大きさと計算ノード数に応じた計算時間を把握した。例えば、4日以内にシミュレーションを

終わるには、67万粒子系で16ノード以上、135万系で32ノード以上必要となる。さらに大きな系の検討を考慮すると実用的には、32ノード以上必要と考えられる。

2) シミュレーションの再現性検討

次のシミュレーションにより再現性を検証した。

表1. シミュレーションを行った組成と文献の結果

	Composition [weigh percent]					Results of literature Shape of SDS micelles
	Water	PSS	SDS	Octanol	Octane	
a	82	14	4	-	-	spherical
b	76	18	6	-	-	rodlike
c	82	14	4	0.18	-	rodlike
d	76	18	6	-	0.24	spherical

PSS、SDS と水の系について検討した。文献によると SDS のミセルは a の組成で球状ミセル、b の組成で棒状ミセルとなる。シミュレーション結果も、図3で示すように a において球状ミセル、b において棒状ミセルを形成し文献を再現した。

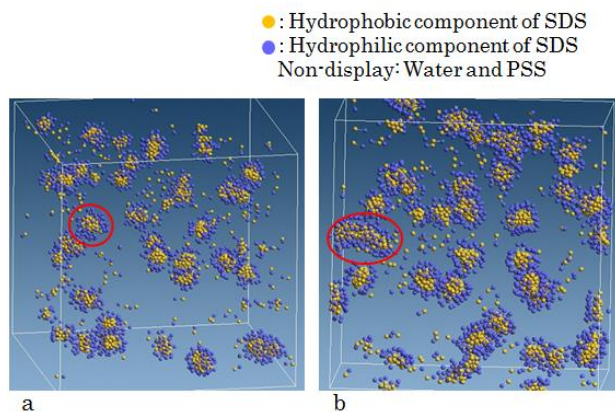


図3. シミュレーション結果1(スナップショット)

次に溶媒添加の効果を検討した。オクタノールの効果として、a の組成にオクタノールを加えた c を、オクタンの効果として b の組成にオクタン加えた d をシミュレートした。その結果、a は球状ミセルであったが、オクタノールを添加した c では棒状ミセルの形成が見られた(図4の c)。一方、b は棒状ミセルの形成が見られたが、オクタンを添加した d では球状ミセルとなった(図4の d)。また、ミセルの構造に着目すると c の結果はオクタノールがミセル表面に存在するのに対し、d ではオクタンがミセル内部にいることが分かる。これらミセルの内部構造においても、文献を再現した(図4)。

● : Hydrophobic component of SDS
● : Hydrophilic component of SDS
● : Octanol
● : Octane
Non-display: Water and PSS

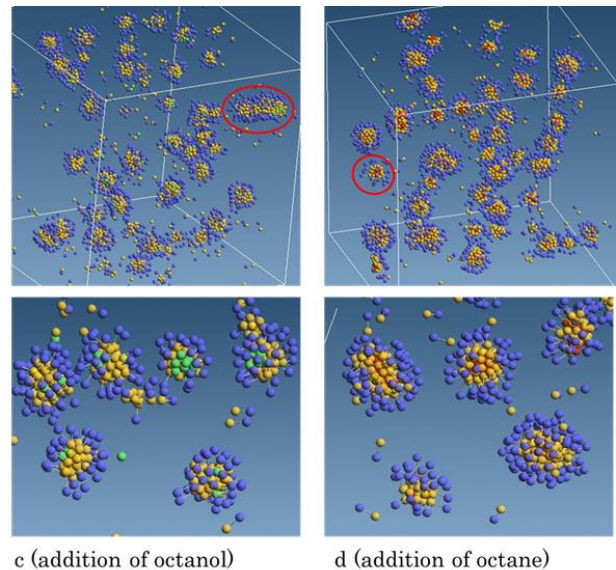


図4. シミュレーション結果2

(上: 全体、下: ミセルのスナップショット)

まとめ、今後の課題

大規模シミュレーションを行うことで、シミュレーションする系の大きさに対する計算ノード数と計算時間を把握した。また、シミュレーション結果は、組成や溶媒の影響によりミセルの形状が異なることやミセルの内部構造について文献を再現した。

以上より、シミュレーションの実用性を確認できた。このことから TSUBAME が有効に利用できることがわかった。今後、得られた知見を生かし、顔料や複数の添加剤を扱うことでより複雑な系を検討し、シミュレーション条件や手法の改良を検討したい。

1) <http://lammps.sandia.gov/>

2) <http://cae.jsol.co.jp/product/material/jocta/>