

TSUBAME 共同利用 平成 30 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 フィラー分散ポリマー複合材料の相分離構造シミュレーション
英文: Simulation of phase separated structures of polymeric materials with fillers

本田 隆
Takashi Honda

先端素材高速開発技術研究組合
Research Association of High-Throughput Design and Development for
Advanced Functional Materials (ADMAT)
<http://www.admat.or.jp/>

3 種類(粒子、ファイバー、板)の形状のフィラーを存在させた高分子熔融体における高分子マトリックスの相分離構造を高分子の SCF 法で MPI+GPU 計算可能とするプログラムを開発した。また、粒子形状のフィラーであれば、粒子形状を界面に濃度勾配をもった形状を固定した液体粒子(Diffuse Interface Particle: DIP)として扱い、粒子位置と相分離構造の同時最適化を可能とした。さらに DIP 粒子を粗視化ポテンシャルで結合し、フレキシブルなファイバー状のフィラーとして扱う実装もした。開発したプログラムは SOBA(Soft Blends Analyzer)として公開を開始した。

We developed a program that enables MPI + GPU calculation of the phase separated structure of polymer matrix in which three type fillers (particles, fibers, and plates) exist with the SCF method of polymers. We also developed a method to simulate simultaneous optimization of filler's positions and phase separated structure, for particle fillers of which the interfaces have concentration gradients (Diffuse Interface Particle: DIP). In addition, the DIP particles can be combined by using coarse graining potential and treated as a flexible fibrous filler. The developed program has been released as Soft Blends Analyzer (SOBA).

Keywords: SCF theory, polymer composite, particle filler, fiber filler, plate filler, diffuse interface particle

背景と目的

高分子材料は、様々なフィラーが添加され、その物性が改良されて用いられることが多い、例えばカーボンブラックやシリカが添加されたタイヤ材料がその代表例である。最近では CNT を添加し電気伝導性・熱伝導性に優れた材料が開発されており、今後も様々な高性能材料の創生が期待されている。しかし、フィラーが添加された高分子材料は、フィラー-高分子間の相互作用や高分子の絡み合い・分子量・自己組織化の影響等により様々な相分離構造をとる。よって、フィラー-高分子複合材料の構造解析には時間を要し、開発期間は長時間となる場合が多い。

本課題においては、高性能な高分子複合材料の開発期間短縮のため、高分子の SCF 法(密度汎関数法の一つ:以降では簡単のため SCF 法と記載する)[1,2] を利用し、フィラーの凝集構造と高分子マトリックスの相分離構造を同時にシミュレートできるプログラム Soft

Blends Analyzer(SOBA)[3]の改良をすることを目的とする。

SCF では高分子のコンフォメーションのエントロピーの効果を精度よく計算に取り込めることができる。よって、フィラー周囲の高分子マトリックスの相分離構造を高精度に計算することができるが、計算するスケールとしては粗視化した高分子鎖が認識できるようなマイクロ・メゾスケールとなる。しかし、このスケールは複合材料にするために添加されるフィラーに比べると小さい。よって、フィラーが存在する系の計算を SCF 法のスケールに合わせると、領域分割ができる MPI ライブラリを利用した大規模並列計算が必要となる。さらに、SCF 計算の高速性を実現するためには GPU の利用に対応する必要もある。

本課題においては、高分子の SCF 法の MPI+GPU 並列計算における多くのバグを取り計算の安定化をはかり、さらに MPI+GPU 並列計算において、領域を跨

ぐフィルター存在下においても問題なく計算が実行できるように境界問題とフィルター取り扱いにおけるマルチスケール問題を解決することに注力し、高分子複合材料系での高分子マトリックスの SCF 計算を実行可能とする成果を得た。

概要

1. 理論: フィラーを充填した系の高分子の SCF 法

高分子を粗視化し、いくつかのモノマーをひとつのセグメントという粗視化単位として扱くと、セグメント間の排除体積効果が無視できるスケールとなり、高分子鎖の一端を空間のある点に固定すると、それにつながる高分子鎖を形成するセグメントの分布は、いわゆる酔歩の軌跡と同等となり Gauss 分布となる。高分子の SCF 法はこのような Gauss 鎖近似が成り立つスケールでの理論である。これを物理的に記述するために、鎖上のセグメントの位置を s 、空間でのセグメントの位置を \mathbf{r} で表し、高分子内の部分鎖の両端をそれぞれ s, \mathbf{r} と s', \mathbf{r}' に固定したときのセグメントの統計的な重みを $Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}')$ として表す。これは、以下の酔歩に相当する拡散方程式 (Edwards 方程式と呼ぶ) に利用できる。

$$\frac{\partial}{\partial s} Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}') = \left[\frac{b^2}{6} - \frac{V(\mathbf{r})}{k_B T} \right] Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}') \quad (1)$$

ここで、 b はセグメントの有効長、 T は温度、 $V(\mathbf{r})$ はセグメント間相互作用と非圧縮条件からセグメントに働く外部ポテンシャルエネルギーとする。以降では、この統計的な重みを経路積分と呼ぶこととする。経路積分を利用すれば、ある点 \mathbf{r} に集まるセグメントの濃度分布 $\phi(\mathbf{r})$ は次の式で求まる。

$$\phi(\mathbf{r}) = C \int_0^N ds \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_N Q(0, \mathbf{r}_0; s, \mathbf{r}) Q(s, \mathbf{r}; N, \mathbf{r}_N) \quad (2)$$

ここで、 C は計算で選択するアンサンブルから決まる規格化定数、外側の積分は鎖に沿って全てのセグメントを積分する意味、内側の二つの積分は鎖の両末端位置を空間的に全て積分するという意味である。 $\phi(\mathbf{r})$ が求まらなると $V(\mathbf{r})$ を求めることができないので、この計算は非線形な計算であり自己無撞着場 (Self-Consistent Field: SCF) 計算を必要とする。

開発中の SOBA ではこの計算を全て有限差分法 (FDM) で行う。フィルターが存在する場合は、経路積分の初期値 (高分子末端の存在確率) が、フィルターがメッシュに占める体積分率で影響を受ける。それを SOBA で利用するスキームで表すと次のようになる[4]。

$$Q(0, \mathbf{r}_f; 0, \mathbf{r}_f) = \frac{1}{v_f} \quad (3)$$

ここで、 v_f は高分子末端が存在するメッシュ点での自由体積である。この自由体積を求めるため、SOBA ではフィルター周囲のみメッシュを細分化し、数値積分して v_f を求める。

2. 理論: フィラーの位置と相分離構造の自動最適化

前述の SCF 法において、 v_f を求める方法は、メッシュの細分化に計算コストがかかるので、フィルター位置は固定とするのが現実的な制約となる。そこで、フィルターが存在する系の SCF 法の計算コストを削減するための手法として導入したのが、フィルターの境界に濃度勾配がある溶液粒子 (以降では Diffuse Interface Particle: DIP) とする方法である。SOBA ではフィルターの濃度分布 $\phi_\rho(\mathbf{r})$ を以下の式にてモデルして計算するようにした。

$$\phi_\rho(\mathbf{r}) = \frac{\tanh\{\alpha(R-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|)\}+1}{2} \quad (4)$$

ここで、 R はフィルター粒子の半径、 \mathbf{r}_0 は粒子中止の位置、 α は界面の幅を設定するパラメータである。この方法では、フィルター界面に濃度勾配があるので、界面でも複数のメッシュ点が存在し、界面での物理量も計算可能となる。残念ながら高分子のコンフォメーションのエントロピー効果を精密に計算するのを諦めることにはなるが、フィルター位置を固定したまま複数回 SCF を回し、高分子フィルターへ働く化学ポテンシャルからフィルターへ働く力を計算し、力の方向に微量フィルターを移動させた後、再度 SCF を回す疑似的動力学をすることにより、DIP の位置と高分子マトリックスの相分離構造の同時最適化が可能となる。

結果および考察

1. SCF 法の MPI+GPU 計算の安定化

最初に、流体力学効果を導入した動力学計算において、問題によっては計算がアボートする不具合が発見されたのでデバッグし、これまでのコードに存在したデ

バイス上でのメモリの確保におけるバグを取り除いた。その結果、安定した計算が行えるようになった。さらに、セグが相互作用パラメータ χ を位置により可変とし温度勾配のある系を疑似的に設定できるような改良を施した。つまり、温度が高い領域は χ が小さく熔融状態となり、温度が低い領域は χ が大きく相分離するという条件である。図 1 に示すのはジブロック・コポリマーのミクロ相分離構造を 64(Core+GPU)MPI 並列で計算した例である。図 1(a) に示すのは、温度勾配に相当する χ を球対称で設定した場合のプロファイルであり、球の中心部で相分離し、外周は高温で熔融状態を保ち、周期境界条件の影響を排除した自由界面を存在させた計算とした例である。図 1(b) に示すように自由界面を伴う球状の相分離構造を形成させることに成功した。

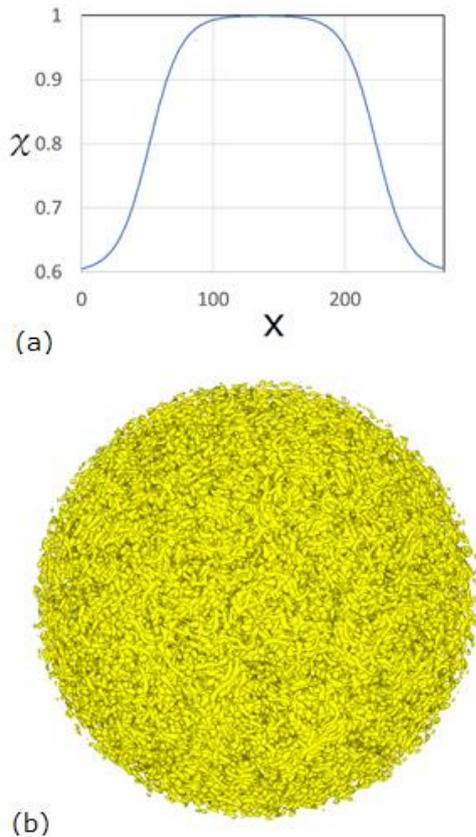


図 1 χ パラメータに位置依存性を導入して自由界面を形成させたジブロック・コポリマーの相分離構造
64(Core+GPU)MPI 並列計算、Gyroid 構造の 4096unit_cell(512³ メッシュ)、鎖長 $N=20$ 、ブロック比 $f=0.35$ 、動力学計算、(a) χ パラメータに分布を導入、(b)等値面表示、流体力学を導入:粘度 $\mu=0.001$ 、等値面表示: $\phi=0.75$ 、時間 $t=76$

2. 3 種類の形状のフィラー存在系の相分離計算の MPI+GPU 計算

図 2 に示すのは境界を固体壁した球、ファイバー、板の 3 種類の形状のフィラーが存在する系における対称ジブロック・コポリマーの SCF 計算の結果の一例である。このような計算を MPI+GPU 計算で実行することができるようにコードを改良することができた。フィラー形状は任意の大きさを設定することができるが、それには高分子マトリックスの SCF 計算とオブスタクルスケールの計算のマルチスケール計算を同時に実行するスキームが必要である。当初、フィラーは大きいので、全 MPI プロセスにて、全フィラーを扱う同等なスキームを実行する設計としていたが、256 プロセスを利用する大規模 MPI+GPU 並列計算とした場合、フィラーの取り

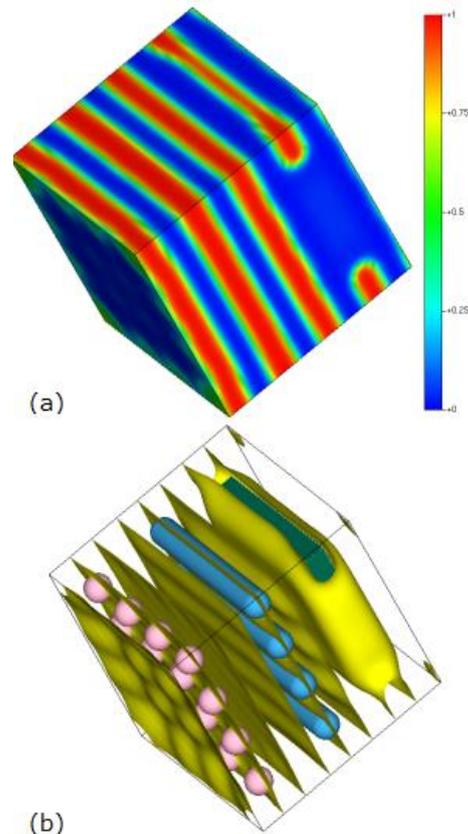


図 2 3 種類の形状のフィラーが存在する系における対称ジブロック・コポリマーの相分離構造
8FlatMPI 計算、システムサイズ 32³(64³ メッシュ)、鎖長 $N=20$ 、 $\chi N=20$ 、ブロック比 $f=0.5$ 、静的学計算、(a)セグメント濃度分布、(b)等値面表示、 $\phi=0.5$ 、球、ファイバー、板の 3 種類のフィラーが存在する周囲で相分離している。

扱いの効率の悪さが露見し計算速度が低下したのでスキームを改め、各分割小領域に存在するフィラーのみを取り扱うようスキームを変更した。このような分割スキームは、粒子を扱う MD の MPI 計算と同等と認識しがちであるが、大規模粒子、長いファイバー、広面積板等を導入した計算では一つのフィラーが複数の小領域を跨ぐ条件が発生するので一般的な粒子を扱う MD の MPI 計算以上にスキームに工夫が必要であり、プログラムを改良し各フィラーの存在領域の認識を効率よく行うようにした。

3. ポリマーブレンド中の DIP 粒子

図 3 に示すのは DIP 粒子を A/B ポリマーブレンドに投入した例である。粒子は A ポリマーを避けるような相互作用パラメータが設定されているので、粒子周囲を B ポリマーが覆い、凝集構造を形成していることがわかる。このような計算も、領域分割した場合に境界に存在する粒子情報を通信し、MPI+GPU 計算可能とした。

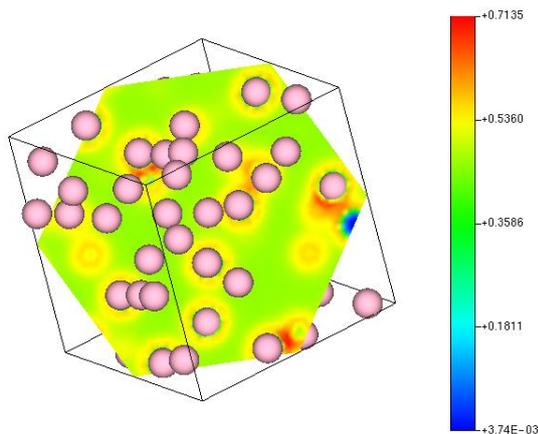


図 3 ポリマーブレンド中の DIP 粒子

1(Core+GPGPU)計算、システムサイズ $32^3(64^3$ メッシュ)、鎖長 $N=10$ 、A/B ブレンドに半径 2 の C 粒子 64 個を投入し、 $\chi_{AC}=1$ 、とした場合の B セグメント分布の断面図。

4. DIP 粒子を粗視化ポテンシャルで接続した計算

図 4 に示すのは、CNT のようなフレキシブルな繊維状のフィラーを計算するために、DIP 粒子の粗視化ポテンシャルで結合した計算例におけるフィラーの構造である。結合している DIP 粒子同志をシリンダーとして表示している。粗視化ポテンシャルとしては次のボンドとアングルポテンシャルを導入した。

$$V_b = \frac{1}{2} k_b (R_0 - |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|)^2 \quad (5)$$

$$V_a = \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (6)$$

ここで、 k_b 、 k_a はそれぞれポテンシャルの強度を設定する任意のパラメータ、 R_0 は RIP 粒子の半径、 \mathbf{r}_0 と \mathbf{r}_1 はボンドを形成する 2 つの DIP 粒子の中心位置、 θ は 2 つのボンドがなす角、 θ_0 は任意の基準となる角度である。図 4 に示すような大規模 MPI+GPU 計算により、多くの統計量を得ることができ、パラメータの差異が構造に与える結果を評価することができた。その結果、フィラー周囲はポリマーマトリックスであり、真空中に置く粗視化 MD とは異なり、非圧縮条件(ポリマー溶融体なので非圧縮な系として扱う)により受ける力は非常に大きいことがわかった。また、DIP 粒子の界面幅を設定する(4)式におけるパラメータ α の影響もあり、例えば $\alpha=0.1$ 、 $R_0=2$ 、の条件において、DIP 粒子間距離は、4.9 が平均値となった。このような計算を 256(Gore+GPU) MPI 並列まで実行可能なことを確認した。

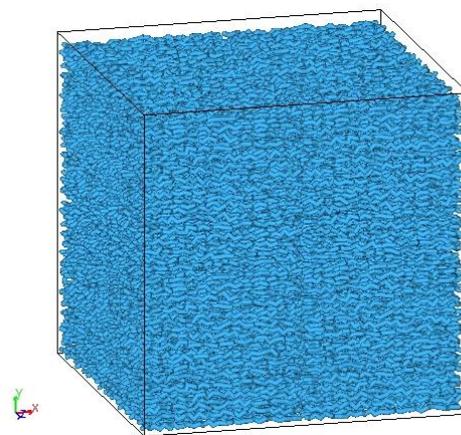


図 4 DIP 粒子を粗視化ポテンシャルで結合しフレキシブルなファイバーを想定した計算例

64(Core+GPGPU)計算、システムサイズ $256^3(512^3$ メッシュ)、鎖長 $N=10$ の A ポリマー中に半径 2 の DIP を 32 個接続した模擬ファイバーを 2048 存在させた。 $\alpha=0.1$ 、 $k_b=30$ 、 $k_a=75$ 、 $\theta_0=180^\circ$ とし直鎖状の配置から 20 回緩和した例。

6. FlatMPI と MPI+GPU 計算の比較

現在実装中の SCF 法のコードでは、問題によって様々なスキームが作動するので、一概に計算速度を比較することは難しいが、フィラーが存在しない通常の高

分子の SCF 計算を MPI+GPU 並列計算と FlatMPI 計算で比較すると、NVLINK は利用するが最新の DirectGPU 等の手法を利用しないプログラムにおいて、システムサイズ 137.6^3 (マイクロ相分離の Gyroid 構造 512 unit cell)、メッシュサイズ 256^3 、鎖長 $N=20$ 、ブロック比 $f=0.35$ 、鎖の数約 13 万本の計算条件にて 8(Core+GPU)MPI 並列計算での比較結果は、

1 GPU(P100)

≒ 72 core Intel Xeon E5-2697A v4 @ 2.60GHz 相当であるとの結果となった。この値は最新の CUDA のプログラミング手法を利用してチューニングすればさらに MPI+GPU 計算の速度が向上すると考えられる。また、大規模 PC クラスタではなくとも数枚の GPU で十分な高速計算を実現できるといえる。

まとめ、今後の課題

高分子の SCF 法に改良を施し、3 種類のフィラー(球、ファイバー、板)が存在する系においても高分子マトリックスの相分離構造の計算ができるようになった。さらに、DIP 粒子を導入すれば、粒子の位置と相分離構造の同時最適化が可能となった。また、DIP 粒子間に粗視化ポテンシャルを導入し、フレキシブルなフィラーを模擬した計算も可能とした。これらのすべての計算は MPI+GPU 計算可能であり、256(Core+GP)並列においても並列化効率に問題のない計算を実行できることを確認した。

開発したプログラムは、<http://octa.jp/> より SOBA Ver.1.や SUSH10.7 として 2019 年 4 月より公開した。無料でダウンロードが可能である。

今後は、MPI+GPU 計算に粘弾性効果を導入すること、DIP 粒子のパラメータ・サーベイを継続し複合材料を評価できる具体性のあるシミュレーション技術に発展させること、また、CUDA に導入された最新の機能によりより並列計算の速度を向上させることが必要である。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(P16010)の結果得られたものです。

参考文献

- [1] 公益社団法人 新化学技術推進協会(編集)、“増補版 高分子材料シミュレーション: OCTA活用事例集”、化学工業日報社(2017).
- [2] T. Honda and T. Kawakatsu, “Applications of SUSHI in OCTA system” in *Nanostructured Soft Matter: Experiments, Theory and Perspectives*, A. V. Zvelindovsky, ed., Springer-Verlag (2007).
- [3]<http://octa.jp/> にて公開中(アカウント取得と login が必要であるが利用は無料)(2019).
- [4] H. Morita, M. Toda and T. Honda, *Polymer Journal*, 48, 451 (2016).