TSUBAME 共同利用　令和元年度　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/

粒子フィラーと高分子混合系における粒子フィラーの凝集状態を高分子の SCF 理論において、粒子フィラーを球形状に形状を固定された DIP(Diffuse Interface Particle)として取り扱い、古典的な Flory-Huggins 理論を改良した相図と比較することにより、高分子溶融体中のフィラー粒子が一種の相分離におけるスピノーダル条件となり凝集することが MPI+GPGPU 大規模計算により確認することができた。

The aggregate state of particle fillers in polymer melt was treated as a state of DIPs (Diffuse Interface Particle) whose shape is fixed to a sphere shape in a polymer melts with SCF theory and compared with the phase diagram which improved the classical Flory-Huggins theory. In this method it was confirmed by a large-scale calculation of MPI + GPGPU that particle fillers aggregate under a spinodal condition in a kind of phase separation.

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、改質剤として有機物質や、充填材とし無機物質であるフィラー等様々な添加物がされ、その物性が改良されて用いられることが多い。タイヤ材料ではカーボンブラックやシリカが添加され、最近は 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いる。しかし、高分子材料は、高分子量ゆえ、同一重量中の分子数は低分子に比べ少なく、異種物質との混合時にはエントロピー効果による自由エネルギーの低下量が小さくなる。また、高分子間の相互作用や高分子の絡み合い等にも影響を受けるので、通常相分離構造をとると考えなくてはならない。よって、フィラー・高分子複合材料の構造解析・評価は難しく、材料の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し、SOBA を利用した具体的なアプリケーションとして、高分子とフィラーを混合した場合の相分離の有無をシミュレーションにより予測する試みを行った。

概要

1．理論：フィラーを充填した系の高分子の SCF 法

フィラーの凝集構造をシミュレートするためにフィラーの境界に濃度勾配がある溶液粒子（以降では Diffuse Interface Particle: DIP）を利用した高分子の SCF 計算を用いた。DIP の形状は次のモデル式で記述される。

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \frac{\tanh\{\alpha(R-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|)\}+1}{2} \qquad (1)$$

ここで、$\phi_p(\mathbf{r})$はフィラーの濃度分布、Rはフィラー粒子の半径、$\mathbf{r}_0$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。

フィラーを充填した系の高分子の SCF 法の説明は、先の報告書等[4、5]に記載したので詳細は割愛する。

2．理論：フィラーと高分子混合系の相図

古典的な理論として、高分子混合系の相図を予測するには、Flory-Huggins の混合の自由エネルギーを利

用する方法がある。ポリマーA 種と B 種の Flory-Huggins の混合の自由エネルギーの理論式は次の通りである。

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} ln\phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} ln\phi_B + \chi_{AB}\phi_A\phi_B \quad (2)$$

ここで、N_AはポリマーA の一本鎖が占める体積、N_BはポリマーB の一本鎖が占める体積、ϕ_A, ϕ_Bはそれぞれ、ポリマーA と B の体積分率、χ_{AB}はポリマーA と B が隣り合った場合に上昇するエネルギーに関するパラメータであり、Flory-Huggins の χ パラメータと呼ばれる。右辺において、第 1 項と第 2 項はポリマー同士の混合におけるエントロピー効果による自由エネルギーを、第 3 項は異種ポリマーが隣り合うことによるエンタルピー効果による自由エネルギーを表す。この式を高分子とフィラーの混合系に展開すれば、次のような式を考えることができる。

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} ln\phi_A + \frac{\phi_F}{V_F} ln\phi_F + \chi_{AF}\chi_F\, \phi_A\phi_F \quad (3)$$

ここで、指数 F はフィラーを意味し、V_Fは半径 R の球としてフィラー1 個の占める体積であり、χ_F はフィラーを利用した場合の χ_{AF} に対する補正パラメータである。フィラー中心部は外部と接触することができなくなるので、フィラーが外部と接触できる体積の割合は、近似的に（フィラーの表面部分の微小体積）/（フィラーの体積）である。よって、χ_F は次のように考えることができる。

$$\chi_F = \left[\int_{R-\delta r}^{R} 4\pi r^2 dr\right] / V_F \quad (4)$$

ここで、δrはフィラーの表面部分の微小体積を計算するための任意の表面厚さである。

このポリマー・フィラーの混合の自由エネルギーの第3式を利用して、ポリマー・フィラー混合系の相図を考察し、さらに SOBA による高分子・フィラー相分離シミュレーションを比較することにより、簡易的ではあるがこれまで理論的に解釈することが難しかったポリマー内のフィラーの凝集現象を相分離として評価することが可能となる。

結果および考察

1. モデル系

鎖長 N=10 のポリマー溶融系に R=2、α=3 の DIP フィラーを添加した場合をベンチマーク用のモデルとして評価することとした。

2. フィラーと高分子混合系の相図

第 3 式を利用した相図を OCTA/POTAG3 を改良して表示できるようにした。計算条件として、第 4 式における δr の値が必要であるが、これは、第 1 式を体積積分することにより DIP の体積を算出して理想的な球の体積との差を取ることにより余剰な体積を計算できるので、その余剰体積がフィラーの表面部分の微小体積に相当すると仮定して δr を求めた。その値は δr=0.15 であった。図1に示すのが計算した相図であり、χ_{AF}を 0.2 刻みで 2.0 まで変化させたところ、χ_{AF}=1.8~で相分離の臨界点に達した。POTAGE の出力形式で三角相図となっているが、上の頂点がフィラー、下の左右の点が同一のポリマーを意味する。相図に示す水平方向の赤い線はスピノーダル線であり、この線の内側でポリマーとフィラーは強く相分離するはずであり、上下に斜め引かれた青いラインはタイラインであり、タイラインの末端を繋ぐ水平線がバイノーダル線である。計算の収束性の問題で、中央部のバイノーダル線は表示されていない。図1で予想されるのは、χ_{AF}=1.8~2.0 でフィラーの体積分率ϕ_F=0.3～0.4 の領域がスピノーダル領域になることである。

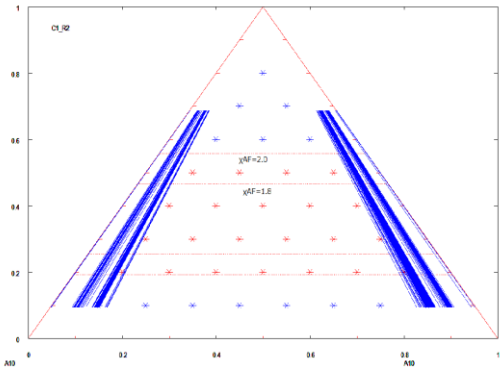

図１　拡 Flory-Huggins 理論によるポリマー・フィラー混合系の相図

上の頂点がフィラー、下が同一のポリマーである赤い線がスピノーダル線、青い線がタイラインである。

3. ポリマーブレンド中の DIP

SOBA を利用した計算は、システムサイズ 128^2、メッシュサイズ 256^2 のサイズのセルにポリマーとフィラーを投入した系である。ここでの単位は全て無次元化したものである。フィラーの初期位置はランダムな配置とし、10 ステップの SCF 計算事に DIP に作用する相互作

用を計算し、仮想的な易動度 D_e=0.015 での動力学計算を行った。このような動力学をすると DIP の運動が止まらないので、運動させる度に 0.999 を D_e に掛け、運動が停止するようにした。全 SCF ステップは 100,000 ステップとした。計算には GPGPU8 枚の MPI 並列計算を用いた。一例として、DIP の体積分率 ϕ_F=0.1、χ_{AF}=2.0 とした場合の最終構造を図 2 に示す。

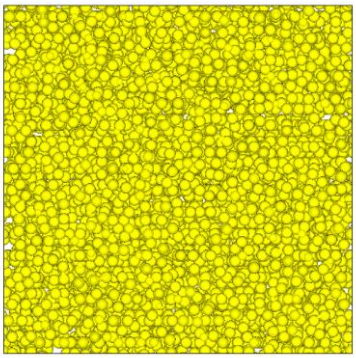

図 2 動力学後の DIP の分散構造の例
ϕ_F=0.1、χ_{AF}=2.0、表示はϕ_F=0.5 の値の等値面

図1の相図と比較するため、ϕ_F=0.4 の最終構造から得られた DIP 間の二体相関関数を図 3 に示す。χ_{AF}は図 1 の相図で予想された相分離の臨界点近傍 χ_{AF}=1.8 近辺で変化させた。図 3 で特徴的なのは、χ_{AF}=1.6~2.0 で r=1~2 の領域で、わずかにピークが認められることである。R=2 であるので、二体相関関数は R の 2 倍の4程度から出現するべきものであるが、ソフトな粒子としてあるので、χ_{AF}の増大によりスピノーダル領域に突入し、DIP 同志が凝集し重なり出していると考えることができる。

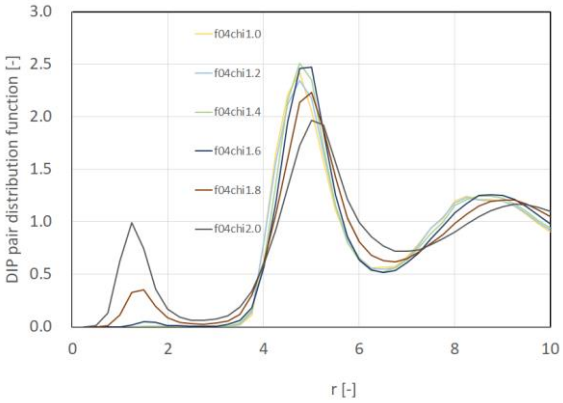

図 3 DIP の 2 体相関関数
ϕ_F=0.4 の場合

この重なり合いの確認は、系の散乱関数からも確認することができる。図 4 に示すのは、ϕ_F=0.4 の場合の散乱関数であり、χ_{AF}=1.6~2.0 において、広角側の粒子散乱の特徴的なピークの連続が低減している。これは、粒子同士が重なり、散乱に寄与する粒子形状が粒子の重なりにより消失し出したためと考えられる。

以上の結果から拡張 Flory-Huggins 理論の δr=0.15 で計算し予測された臨界点 χ_{AF}=1.8 近傍である χ_{AF}=1.6 以上 で DIP が凝集を開始しているといえる。スピノーダル条件と DIP の重なりが同等な意味を持つと一概に結論することは難しいが、高分子の SCF 計算を基本としたスキームであり、臨界点を境として大きく相分離構造が変化するはずであるので、スピノーダル条件により DIP の重なりが起きたと考えることは妥当であると考える。

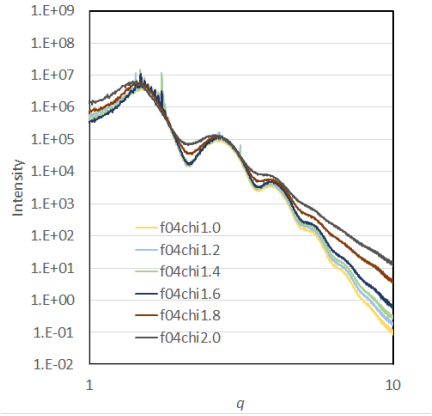

図 4 DIP の散乱関数
ϕ_F=0.4 の場合

まとめ、今後の課題

理論的な評価が難しい、高分子とフィラー混合系における粒子の凝集の評価を拡張 Flory-Huggins 理論により相図を予想し、さらに SOBA を利用した MPI+GPGPU 並列計算シミュレーションで、予想されたスピノーダル条件で、DIP の凝集による重なりが発生し、フィラーの凝集が起こっていることをシミュレートできたと考える。よって、高分子中のフィラーの凝集条件は、理論的には拡張 Flory-Huggins 理論により非常に簡易・高速に推定することが可能であるという成果が得られた。また、大規模計算を行うことにより高分子とフィラーというスケールの異なる成分の混合系においても、フィラーを模擬した DIP の 2 体相関関数や散乱

関数を大きな誤差を伴うことなく計算することができ、MPI+GPGPU 大規模計算の利点を示せたといえる。

開発したプログラムは、 http://octa.jp/ より SOBA Ver.2.や SUSH11.0 として公開予定である。

今後は、粒子の動力学における CUDA を利用した並列計算の改良や、様々な高分子複合材料のアプリケーションの例を増やしてゆきたい。

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] 本田 隆、“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”、TSUBAME 共同利用 平成 30 年度 産業利用 成果報告書

[5] H. Morita, M. Toda and T. Honda, *Polymer Journal*, **48**, 451 (2016).