

TSUBAME 共同利用 令和 2 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相分離構造を計算するために、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溶媒である DIP(Diffuse Interface Particle)として取り扱い MPI+GPGPU 大規模計算が可能なプログラム SOBA(Soft Blend Analyzer)の開発を継続した。新たな改良点として、フィラーの配置がローカルミニマムな構造に陥らないように計算途中で移動させる手法をいくつか導入した。

SOBA (Soft Blend Analyzer) is developed to calculate the phase separation structure of particle filler and polymer mixing system and use MPI + GPU computers. The SCF theory of the polymeric materials is introduced, and the particle filler is treated as DIP (Diffuse Interface Particle), which is a solvent whose shape is fixed in a spherical shape. To avoid local minimum structure, we introduced several methods of moving the filler in the SCF calculation.

Keywords: SCF theory, polymer composite, particle filler, diffuse interface particle, phase separation

高分子材料は、充填材とブレンドされ利用される場合が多く、タイヤ用途ではエラストマーにカーボンブラックやシリカが添加され強度や低燃費性の改良がされる。また、電気伝導性・熱伝導性を付与する高分子材料には、CNTを添加することも行われている。これらの材料物性は、フィラーの分散性に影響される。しかし、フィラーと高分子複合材料の構造解析や評価は難しく、材料の開発期間は長時間となる場合が多い。

本課題では、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]の改良を行ってきた。本年度は、フィラー凝集構造を計算する方法を改良し、かつ並列化効率についてまとめた。

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 と記す)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。

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

ここで、 $\Phi_p(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における DIP 粒子の濃度分布、 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. フィラー間の非圧縮条件の導入

DIP が重ならない効果は、SCF 計算における非圧縮条件にて自動的に取り入れるとしてきたが、DIP 界面幅が広い場合、非圧縮条件のみではある程度 DIP が重なる場合が発生した。そこで、フィラー間の相互作用エネルギーを導入することにした。これは次式で定義される。

$$F_{pp}(\mathbf{r}) = \chi_{PP} \Phi_p(\mathbf{r}) \Phi_p(\mathbf{r}) \quad (2)$$

ここで、 χ_{PP} はフィラー用の相互作用パラメータである。

3. 粒子形状の導入方法の改良

ローカルミニマムな相分離構造にトラップされるのを

防ぐ方法として、計算初期に DIP の粒子形状を導入せず相分離を先行させ、あとから粒子形状を導入する方法が有効であることがわかった。

4. フィラーの移動方法の改良

DIP を高分子マトリックス内で移動させるのに、以下のような簡易な動力学モデルを利用していた。

$$\frac{d\mathbf{r}_0}{dt} = D_e f(\mathbf{r}) \quad (3)$$

ここで、 D_e は疑似的な易動度で時間の効果も考慮されている、 $f(\mathbf{r})$ は SCF 法で得られた力であり、この式は粒子を働く力 $f(\mathbf{r})$ の方向に微小移動させることを意味する。このモデルは高分子マトリックスが高粘度で慣性力が無視できる場合に導入できる。しかし、このモデルでは SCF 計算の収束性がよい場合、粒子はあまり移動せずローカルミニマムな相分離構造に収束することが多いことが判明した。そこで、次式による疑似的な粒子の慣性を導入した。

$$\frac{d\mathbf{r}_0^{i+1}}{dt} = v^{i+1}(\mathbf{r}) = v^i(\mathbf{r}) + D_e f^{i+1}(\mathbf{r}) - \eta v^i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

ここで、上添え字 i はスキームの番号を意味し v^i は i 番目のスキームにおける疑似的な速度であり、右辺の式において第 1 項の i 番目の速度は第 2 項の $i+1$ 番目の力の効果が加えられ $i+1$ 番目の速度に更新される。しかし、それだけでは力の効果が積分されて粒子の移動が止まらなくなるので、第 3 項による疑似的な粘性係数 $\eta (>0)$ を導入して移動を抑制する。この η は初期値 0 とし、スキーム毎に増加させ、最終的に 1 とし、式 (4) を最終的には式 (3) と同等とする。

結果および考察

1. モデル系

鎖長 $N=10$ のポリマー A/B 熔融系(組成 0.5:0.5)に $R=4$ 、 $\alpha=3$ 、 $D_e=0.0015\sim 0.015$ 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した。DIP は 100SCF 毎に移動させた。大規模系でのフィラーの初期配置は、最初に面心立方格子状の位置座標を発生し、モンテカルロ法により空いている位置座標に粒子を配置する方法をとった。

2. 粒子形状の導入方法の改良

図 1 に示すのは粒子形状の導入方法を変化させた場合の相分離構造の変化であり、状態変化がわかるよ

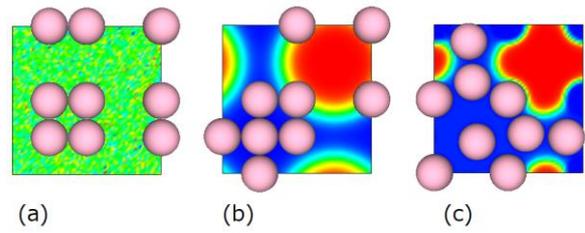


Figure 1. Phase separated structure of DIPs in an A/B polymer blend
System size is 32^3 , $\chi_{PP}=10^6$, two-dimensional system and periodic boundary conditions were introduced. (a) initial structure, (b) after 50 step without the shape of DIPs, (c) after 100 step with the shape of DIPs.

うに 2 次元の小さい系での 4 FlatMPI 計算の例である。(a): 計算初期の無秩序状態、(b): DIP 粒子の形状を導入しない相分離の先行による相分離構造、(c): DIP の形状を導入した後の相分離構造を示す。(b) の状態では相分離構造は粒子形状の影響を受けないので滑らかな界面形状を有している。その後粒子形状を導入するので最終的な構造(c)では相分離界面に粒子が存在し、界面は粒子形状の影響を受け、粒子配置も密な六方配置に変化している。

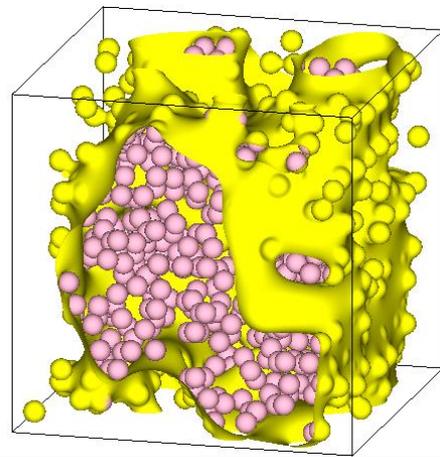


Figure 2. Phase separated structure of DIPs in an A/B polymer blend
System size 128^3 , mesh size 256^3 , $\chi_{PP}=10^6$, periodic boundary conditions were introduced. The number of DIPs is 782 and the volume fraction of the DIPs is 0.1. $\chi_{AB}=\chi_{AP}=0.4$.

3. フィラーの移動方法の改良

図 2 に示すのは、粒子形状を無視する方法と疑似的な慣性を導入した方法を組み合わせて求めた相分離構造の一例であり、A/B ポリマーの相分離界面の等値面と DIP 粒子の配置を図示した。最初に、粒子形状を

無視する方法+疑似的な慣性を導入した方法による計算を 50 ステップ行い($\eta = 1 - 0.999^i$)、次に粒子形状を導入する計算のみを 50 ステップ行った結果である。構造はマクロ相分離であり、DIP 粒子との相互作用が無い B セグメントのドメイン内に DIP 粒子が移動していることがわかる。図 3 に示すのは、図 2 と同じ条件で A/B 間の相互作用パラメータ χ_{AB} と A セグメント/DIP 間の相互作用パラメータ χ_{AP} を同等な $\chi = \chi_{AB} = \chi_{AP}$ として変化させた場合のフィラーの 2 体相関関数の比較である。面心立方格子状の位置は充填構造として安定位置に近いが、体積分率が 0.1 としてあるので、 χ が大きくなると DIP は凝集し、第一ピークが低 r 側にわずかに移動することがわかる。

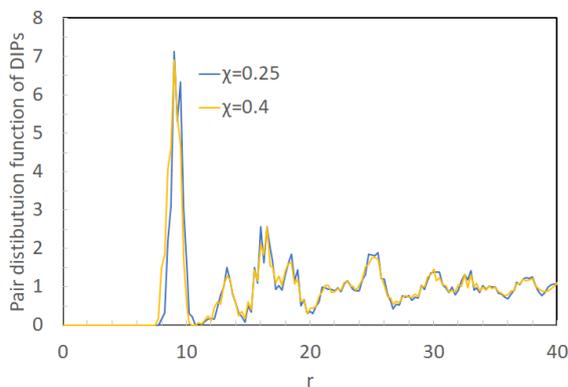


Figure 3. χ parameter dependence of pair distribution function of DIPs

The condition is almost same as Figure2 but $\chi = \chi_{AB} = \chi_{AP}$ are changed.

4. 並列化効率

本課題で利用した SOBA の SCF 計算の並列化効率を計測したのでそれも報告する。標準とした問題は、高分子のマイクロ相分離構造である Gyroid を計算する SCF 計算であり、この問題では、経路積分 (場の exp 演算や四則演算を伴うステンシル計算) 等を $100 \times 2 \times 100$ 回行う演算を行う。システムサイズと並列数を変化させ計算効率を計測した。システムは全て周期境界条件とした。基本ユニットセルのメッシュサイズは 32^3 とした。利用した GPU は P100, CPU は Xeon E5-2697A V4 である。

1GPU と 8GPU での計算効率

システムサイズを変化させた場合の 1GPU、CPU のみの FlatMPI (ここでの CPU 数はコア数を意味

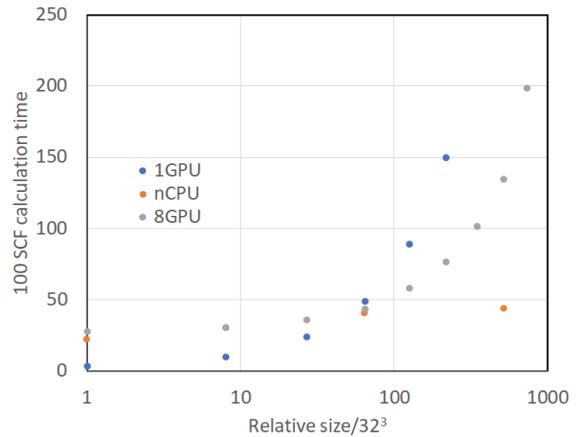


Figure 4. Comparison of calculation times [sec] for various system sizes

する)、および 8 (MPI+GPU) 計算での計算時間を図 4 に示す。CPU 数は横軸の値 (基本ユニットセルの倍数) と同じである。メッシュサイズが 64 倍未満では 1GPU の計算が早く、その後は MPI 計算が高速となる。メッシュサイズが 512 倍では、512CPU の FlatMPI 計算が高速であるが、8GPU を利用しても 3 倍程度の計算時間の増加で済む。

次に、GPU を利用する場合、できるだけ GPU のメモリを利用するジョブの方がコストパフォーマンスに優れるので、1GPU のみでの並列化効率 β を測定した結果を図 5 に示す。 β は次の式で定義される。

$$\beta = \frac{T_1}{T_n}$$

ここで、 T_1 は基本ユニットでの計算時間、 T_n はシステム

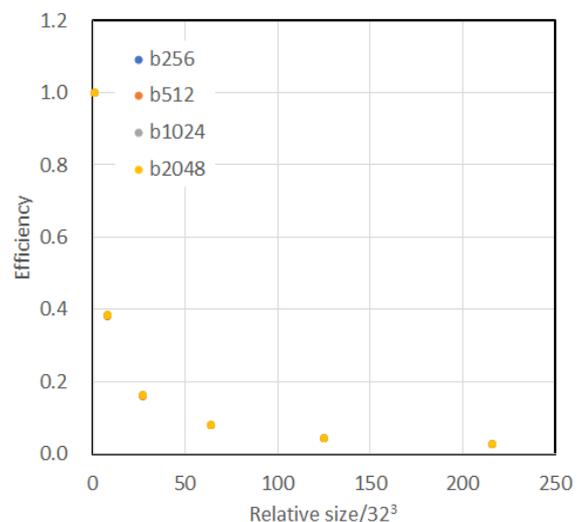


Figure 5. Calculation efficiency using 1 GPU "b" means the block size of CUDA calculation.

サイズを n 倍した場合の計算時間である。システムサイズを大きくすると計算効率は低下するが、216 倍 (メッシュサイズ 192^3) のシステムサイズにしても効率は 2.6% 程度を維持しており、理論的な推算値 $1/216=0.46\%$ より 5 倍以上効率がよく、CUDA コアの並列計算により高速化されていることがわかる。また、CUDA 計算におけるブロック数を変化させてみたが、その影響は無視できる程度であることも分かった (点はほとんど重なっている)。

MPI+GPU での並列化効率

GPU のメモリを多く利用する計算を行わないと計算のコストパフォーマンスはよくなるので、基本ユニットセルのメッシュサイズを 192^3 とし、 $n(\text{MPI}+\text{GPU})$ 計算における並列化効率 β を計測した結果を図 6 に示す。この場合 β はウィーク・スケーリングの計算効率となる。図 6 中に示すキーの右脇の数字 xyz は各方向へ拡張した領域の数でシステムのトポロジーの違いを意味する。 xyz の積が MPI プロセス数 n になる。最大のシステムサイズは $xyz=666$ で基本ユニットの 216 倍である。この大きさでも計算効率は基本ユニットの 53% 程度である。 $xyz=122, 212, 221$ の場合効率が低下するが、これは 1 ノード内 (4GPU) の計算になる。何等かの計算効率の低下が発生しているようであるが理由は不明である。図 6 の Y 軸は各点の差異がわかるようにスケールを拡大してあるが、この計測でわかったことは、

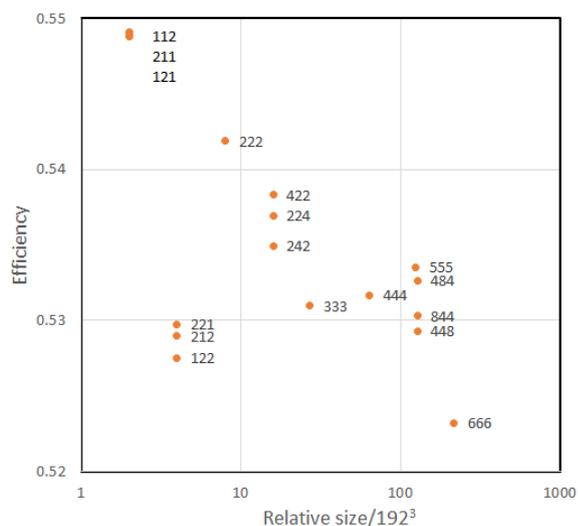


Figure 6. Calculation efficiency of weak scaling

システムサイズを大きくしても計算効率は 50% 程度で停滞するというので、MPI+GPU 並列の効果が大規模系でも発揮できているといえる。

まとめ、今後の課題

フィラーが分散した高分子熔融系の相分離構造のローカルミニマムな構造を避ける手法を開発することができた。この手法は、今後高分子複合材料の相構造を予測する上で有用な技術となると考える。また、DIP 粒子間に粗視化ポテンシャルを与えることにより繊維状のフィラーを含む系の相分離構造の予測も可能となる。

開発したプログラムは、<http://octa.jp/> より SOBA Ver.3. や SUSHI1.1 として公開予定である。

今後は、様々な大きさや形状のフィラーを含む複合材料や、個体壁表面への密着性等の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。さらに、粒子の動力学における GPU を利用した並列計算の改良や、SCF 法の高速化にも取り組んでゆきたい。

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 (JPNP16010) 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) (2020).
- [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).