

ゴム中のナノ粒子ネットワーク構造のモデル構築による 高性能タイヤの開発

プロジェクト責任者

皆川 康久 SRI 研究開発株式会社

著 者

萩田 克美^{*1}、皆川 康久^{*2}、尾藤 容正^{*2}、吉永 寛^{*2}、数納 広哉^{*3}、上原 均^{*3}、新宮 哲^{*3}、
大宮 学^{*4}、高野 宏^{*5}、森田 裕史^{*6}、土井 正男^{*6}

* 1 防衛大学校 応用物理学科

* 2 SRI 研究開発株式会社 (H20.4 より住友ゴム工業株式会社 研究開発本部へ会社組織変更)

* 3 独立行政法人海洋研究開発機構

* 4 北海道大学 情報基盤センター

* 5 慶應義塾大学 理工学部 物理学科

* 6 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 19 年 7 月 10 日～平成 20 年 3 月 31 日

アブストラクト

フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴムの強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示すことが知られている。『補強効果』の起源はゴム中に形成されたフィラーの階層的な凝集構造およびゴムに変形が加えられた際の凝集構造変化が密接に関係していると考えられているが、未だよくわかっていない。このようなフィラーの階層構造とゴムのマクロ物性を明らかにするためには、ナノからミクロンスケールにおける幅広いレンジでの観測したフィラーの凝集構造情報とあわせて、ゴムを再現した分子動力学法シミュレーションが必要である。これまでの研究で、SPring-8 から得られる高強度 X 線を用いた時分割二次元 X 線散乱法により計測された二次元散乱パターンから三次元構造モデルを推定する「二次元パターン・リバースモンテカルロ法」の解析を行い、延伸時におけるフィラー凝集構造の変化を可視化した。評価したフィラー構造を初期構造として用いた大規模有限要素法により、フィラー構造の変化が実験と計算予想が概ね一致することから、大規模有限要素法の精度の確認及びフィラーを介した応力伝播など『補強効果』に関係する重要な知見が得られた。さらに詳細にフィラーの階層構造とゴムのマクロ物性を明らかにするには、ゴム分子を再現した粗視化分子動力学法が必要となる。粗視化分子動力学法でサブミクロンサイズを扱う場合、数億粒子の計算が必要なため、既存の並列化プログラムのように高分子の粒子やつながりの情報を 1 カ所のノードに集めることは不可能である。高分子のつながりの情報を分散局所化するとともに必要に応じて MPI プロセス間で情報交換することで、高分子に沿った力の計算にも領域分割を完全に適用した超並列コードの実装を行った。512 ノード（4096CPU）を用いて、1 億 3 千万粒子の粗視化分子動

力学法が実行可能であることを確かめた。

キーワード： 粗視化分子動力学法、超並列プログラミング

1. はじめに

フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴムの強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示すことが知られている。フィラーを配合したタイヤ用ゴムの場合、強度上昇により耐久性や耐摩耗性が増大する。一方、ヒステリシスロスの増大によりグリップ性能を向上することができ車の安全性を向上させることができるが、逆に燃費性能を低下させてしまう。タイヤが燃費に与える影響は約 20% 程度といわれており、近年の車社会の急速な発展に伴う環境・エネルギー問題からタイヤの燃費性能を向上させることが急務となっている。このようにグリップ性能と燃費性能を両立する技術を開発するには、フィラー充填による『補強効果の起源』を明らかにする必要がある。

補強効果の起源は、電子顕微鏡、レオロジーおよび電気抵抗率などの多くの研究から、図 1 に示すようなゴム中に形成された階層的なフィラー凝集構造が密接に関係していると考えられている。しかし、その起源は未だよく分かっていない。ゴム中のフィラー凝集構造を観察するために、透過型電子顕微鏡（TEM）などの顕微鏡技術が非常に良く用いられてきた。近年、三次元 TEM（3D-TEM）の開発によりナノスケールにおける三次元構造情報が得られるようになり、フィラー凝集構造に関する重要な知見が得られるようになってきた¹⁾。しかし、TEM は高空間分解能観察が可能であるが、試料厚みの制限から約 200 nm 以内の構造情報しか得られない。これまでの実空間観察手法では、サブミクロンからミクロンにおける Mesoscopic 領域の三次元構造情報を得ることや、繰り返し変形時における動的観察は不可能であったため、ゴム中のフィラー階層構造とゴムのマクロ物性を直接結びつけた研究が困難であった。

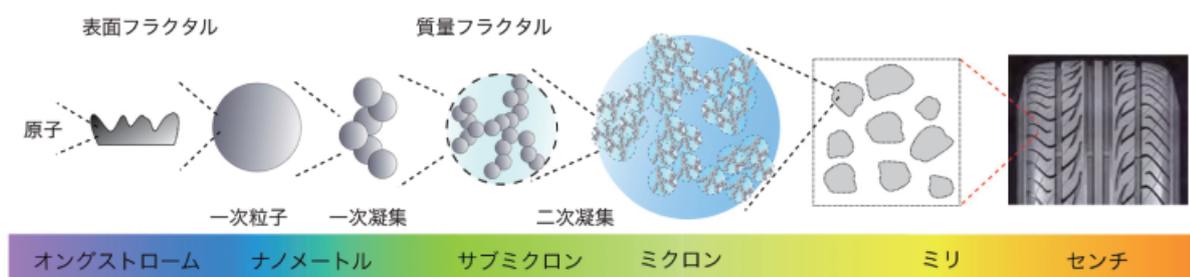


図 1 ゴム中の階層的なフィラー凝集構造のモデル図

近年、SPring-8 や PF などの放射光研究施設では、放射光の特徴である高輝度・高平行 X 線を用いることで、これまで不可能であった材料の構造解析が行えるようになってきた²⁾。平成 17 年度、平成 18 年度の文部科学省 戦略活用プログラムのもとで、SPring-8 の特徴を活かし、これまで計測困難であったナノからミクロンスケールの構造情報が得られる時分割二次元極小角 - 小角 X 線散乱 (2D-USAXS-SAXS) 法によって、ゴム中のフィラー凝集構造の変化による異方的な二次元 X 線散乱パターンを測定する²⁻⁵⁾ とともに、地球シミュレータを用いて、この異方的な二次元 X 線散乱パターンからフィラーの三次元構造モデルを構築する 2 次元パターン・リバースモンテカルロ法⁶⁻⁸⁾ を開発した。延伸時における各歪みの X 線散乱パターンから解析したゴム中のフィラーの構造変化の挙動の

比較のために、評価したフィラー構造を初期配置として用いた大規模有限要素法(約1億メッシュ程度)のコードの開発および検証を行った。その結果、フィラーの構造変化が実験と計算予想が概ね一致することから、大規模有限要素法の精度の確認及びフィラー凝集構造を介した応力伝播など『補強効果』に関係する有用な情報が得られた⁹⁾。

上記評価で得られた結果以外に、フィラー構造の詳細やゴム分子まで考慮し複雑な物性発現機構を解明するには、ナノからミクロンスケールにおける幅広いレンジで観測したフィラーの構造情報とあわせて、ゴムを再現した高分子の分子動力学法 (MD) シミュレーションが必要である。また、このような大規模 MD 法を使えば、フィラー形状や立体な配置の違いが与えるゴム分子の挙動への影響、架橋点の役割やその分布の違いによる効果、フィラーとゴムの相互作用に応じた摩擦(吸着や破壊挙動)の変化に関する微視的な観察など、実験だけではわかりにくい複雑な現象や物理を理解し、将来的に材料開発に直接結びつける次世代デジタルエンジニアリングが可能となる。平成19年度からは、文部科学省先端イノベーション創出事業「地球シミュレータ産業戦略利用プログラム」のもと、高分子系の粗視化 MD 法の超並列コードの開発を開始した。粗視化 MD 法でサブミクロンサイズを扱う場合、数億粒子の計算が必要なため、高分子の粒子やつながりの情報を1カ所のノードに集めることは不可能である。既存の並列化されたプログラムにおいては、全てのノードで共通のファイルで入出力をすることが通常であり、近隣粒子間の力の計算には領域分割を適用し、高分子に沿った力の計算には粒子分割が適用されてきた。我々は、分散入出力を基本とし、高分子のつながりの情報を分散局所化するとともに必要に応じて MPI プロセス間で情報交換することで、高分子に沿った力の計算にも領域分割を完全に適用した超並列コードの実装を行った。高分子系の MD シミュレーションによく用いられる Kremer-Grest 模型¹⁰⁾の粗視化 MD 法と原子の化学的な性質(ポテンシャル)を反映したフルアトム模型の NVT-MD 法のコードを作成した。それらの最適化を進め、Kremer-Grest 模型では、1億3千万粒子の系で512ノード、フルアトム模型では、800万粒子の系で125ノードでの実行が可能になった。(フルアトム模型の1億3千万粒子の系については、512ノードでの実行に向けた性能評価中である。)

2. 高分子の粗視化分子動力学法の概要

2.1 Kremer-Grest 模型

Kremer-Grest 模型は、1990年に K. Kremer と G. S. Grest が提唱した高分子の粗視化分子動力学法である。この方法は、化学的な詳細を重視しない高分子物理分野でもっともよく使われている手法であり、高分子が粒子間の排除体積効果と高分子のつながりを伸びきらないバネで表現されている。具体的には、粒子間の相互作用は、Lennard-Jones ポテンシャルの斥力項

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + U_{\text{cutoff}} & \text{for } r \leq rc \\ 0 & \text{for } r \geq rc \end{cases}$$

σ_0 : diameter of the LJ sphere ϵ_{ij} : strength of the interaction
 rc : cutoff distance

から求め、高分子のつながりを表す Bond 相互作用は、

$$U_{\text{FENE}}(r) = -\frac{k}{2} R_0^2 \ln \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right)$$

から計算する。ここで、 σ は LJ 半径、 k はバネ乗数、 R_0 は最大伸びきり長である。時間発展を考え

る運動方程式では、 i 番目の粒子に $\langle W_i(t) \cdot W_j(t') \rangle = 2k_B T m_i \xi \Delta_{ij} \Delta(t-t')$ で表現されるランダム力 $W_i(t)$ を相互作用させるランジュバン動力学を考える。ここで、 $k_B T$ はボルツマン定数と温度、 m_i は i 番目の粒子の質量、 ξ は摩擦係数であり、 Δ_{ij} は $i=j$ で 1、 $\Delta(t-t')$ は $t=t'$ で 1 となる関数である。なお、ベンチマークにおいては、標準的なパラメータ $K \sigma^2 / \epsilon = 30$, $R_0 / \sigma = 1.5$, $m = \sigma = \epsilon = \tau_{MD} = 1$, $\xi = 0.5 \epsilon \tau_{MD} / \sigma$ を用い、時間刻みは、 $0.005 \tau_{MD}$ とした。

2.2 フルアトム模型

原子種毎の化学的特徴を扱うことができるフルアトム模型の NVT-MD 法では、Kremer-Grest 模型に比べて、複雑な相互作用を用いる。ここで、NVT-MD 法は、粒子数 N が一定、体積 V が一定、温度 T が一定の条件で行う MD 法である。NVT-MD 法についての詳細は、一般的な教科書に記載されているので、ここでは省略する。ここでは、高分子系特有な相互作用（ポテンシャル）の形式について、簡単に説明する。今回開発したコードでは、一般的に用いられる次の形式について、ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ OCTA の粗視化 MD プログラム cognac とパラメータが互換になるように実装した。原子間ポテンシャルとしては、Lennard-Jones ポテンシャル

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + U_{cutoff}$$

を用いた。ただし、高分子に沿った（Bond、Angle、Torsion）相互作用の計算の対象となる原子間（ある粒子から計算対象となる粒子については、図 2 参照）では、下記に示す（Bond、Angle、Torsion）相互作用に、この LJ ポテンシャルの効果が含まれているので、この LJ ポテンシャルは計算しない。

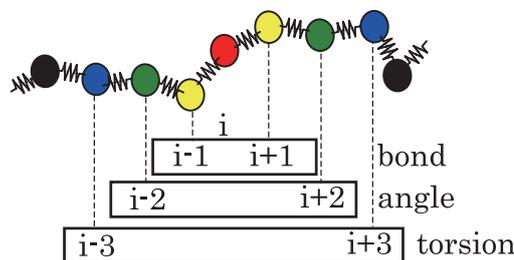


図 2 ある粒子の高分子に沿った力の計算に必要な粒子範囲のイメージ

高分子に沿った 2 つの粒子間の距離 r に対する Bond 相互作用（結合伸縮ポテンシャル）は、

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2} k_{\text{bond}} (r - r_0)$$

を用いた。ここで、 r_0 は平衡のボンド長である。高分子に沿った 3 つの粒子から定まる結合角 θ に対する Angle 相互作用（結合変角ポテンシャル）と高分子に沿った 4 つの粒子から定まる二面角 ϕ に対する Torsion 相互作用（結合二面角ポテンシャル）は、

$$U_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} k_{\text{angle}} (\theta - \theta_0), \quad U_{\text{torsion}}(\phi) = k_{\text{torsion}} \sum_{n=1}^{N-1} A_n \cos^n \phi$$

を用いた。ここで、 θ は、 θ_0 は平衡の結合角であり、 $N-1$ は多項式の次数、 A_n は原子種の対に対する定数である。なお、ベンチマークにおいては、粗視化したポリエチレンのポテンシャルを扱った。この場合の Torsion 相互作用の多項式の次数は $N-1=3$ である。

3. 超並列化のアルゴリズムの概要

3.1 Kremer-Grest 模型

高分子系の相互作用を計算する場合、粒子間の相互作用と高分子に沿った相互作用の計算が必要である。超並列コードを実現するためには、粒子間の相互作用だけでなく、高分子に沿った相互作用についても領域分割する必要がある。いま、図3の左図に示すように、空間中に存在する粒子をMPIプロセス毎に領域分割することを考える。各MPIプロセスは、太線で囲まれた領域の粒子についての力の計算を分担する。分担した粒子の計算を行うために必要となる他のMPIプロセスが力の計算を担当している粒子の集まりを「のりしろ」と呼ぶことにする。この「のりしろ」部分の粒子の位置座標についての通信は、1MDステップ毎に行う必要がある。Kremer-Grest 模型の場合、高分子に沿った2粒子間のBond相互作用を計算することから、この「のりしろ」は、LJポテンシャル計算用の領域(LJ用領域)の2倍とした(図3の右図参照)。LJ用領域の再分割と「のりしろ」の再構築は別のタイミングで行う。LJ用領域の再分割のタイミングは、分割した領域の幅からLJカットオフ長 σ を引いた値の1/2以上動いた粒子が存在した場合である。同様に、「のりしろ」の再構築のタイミングは、「のりしろ」付近の粒子のうち「のりしろ」の長さからLJカットオフ長 σ を引いた値の1/2以上動いた粒子が存在した場合である。「のりしろ」の再構築では、近隣のMPIプロセスから力の計算の担当替えを行う粒子に関する情報を受け取り、また、近隣のMPIプロセスに力の担当を委ねる粒子に関する情報の送り出しを行う。

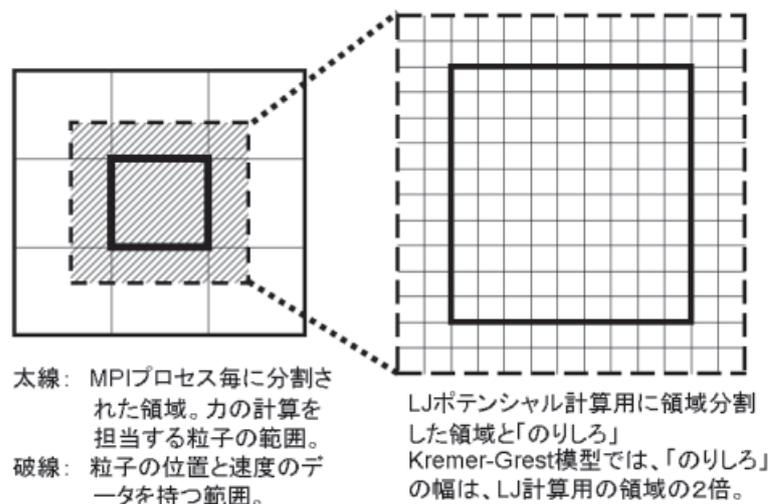


図3 領域分割された領域とのりしろのイメージ

超並列コードの作成にあたっては、そのデータ構造も重要である。超並列の実現には、データを局所化することが基本である。例えば、高分子のつながりに関する情報は、あるMPIプロセスにおいて、全ての粒子についての情報を持つ必要はなく、力の計算を担当する粒子について力を計算するために必要な最低限の情報だけを保持していればよい。つまり、どの粒子とつながっているかの情報を、粒子毎に独立に保持していればよい。この場合、ボンド情報の表現に、重複があるため、2倍のデータ量を要することになるが、データの局所性は実現できている。このように局所化されたデータ構造は、OCTA/cognacで採用されているUDFのデータ形式と親和性が高いことをコメントしておく。粒子毎に持つ高分子のつながりの情報は、全てのMPIプロセスで共通のグローバル番号で記録する必要がある。

ある。一方で、各 MPI プロセス内で計算を行うためには、このグローバル番号をプロセスローカル番号に置き直す必要がある。グローバル番号で記述された高分子のつながり情報を、プロセスローカル番号に変換する操作が若干煩雑である。

3.2 フルアトム模型

Kremer-Grest 模型の場合には、高分子に沿った力は隣り合う粒子間の Bond 相互作用だけであったが、フルアトム模型では、図 2 のように Next-next neighbor (Torsion 相互作用) まで計算する必要がある。このために、「のりしろ」の大きさは、Kremer-Grest 模型の場合の 3 倍となる。

4. 性能評価

並列化の性能評価として、並列化率 α の計測を行った。地球シミュレータのノード許可数の算定と同じ方法で最大プロセッサ数を求めた。フィラーを含まない高分子メルトの MD シミュレーションを Kremer-Grest 模型とフルアトム模型で行って計測したベンチマーク結果を表 1 に示す。

表 1 ノード数限定解除申請のために計算した結果

模型	Kremer-Grest 模型		フルアトム模型 (NVT)	
粒子数	約 1 億 3 千万		800 万	
MD ステップ数	2500		500	
利用ノード数	512	64	125	27
MAINLOOP の計算時間 (秒)	393.806	2763.427	160.085	706.118
ベクトル化率	96.37%	95.32%	98.51%	98.16%
総利用メモリ (GB)	3026.8	1071.9	688.0	246.3
並列化率 α	99.9960%		99.9936%	
最大プロセッサ数	25080.7		15595.7	
最終許可ノード数	512		125	

結果的には、Kremer-Grest 模型、フルアトム模型の双方で、比較的よい並列化率を示していた。いま実現を目指しているフィラーと高分子が混在した系では、フィラーの有無による計算量のインバランスが大きくなることが予想される。超並列環境における効率的な計算の実施のためには、このインバランスへの対策を適切に行うことが重要であると考えられる。

5. まとめ

昨年度までに開発した 2 次元パターン・リバースモンテカルロ法解析を用いて SPring-8 で観測した延伸ゴム中のフィラーの 3 次元構造変化の実空間配置をフィラーの初期配置とした粗視化 MD シミュレーションを行うことで、フィラーの階層構造とゴムのマクロ物性を明らかにしていくために必要な、Kremer-Grest 模型の粗視化 MD 法の超並列コードを作成した。また、原子種個々の特徴を表すポテンシャルを取り扱うフルアトム模型の NVT-MD 法の超並列コードも作成した。Kremer-Grest 模型については、1 億 3 千万粒子の系で 512 ノードと 64 ノードの計算から、並列化率が 99.9960% となることを確かめた。フルアトム模型については、800 万粒子の系で 125 ノードと 27 ノードの計算から、並列化率が 99.9936% となることを確かめた。ベンチマークではフィラーを含まない高分子メ

ルトを扱ったため、概ねよい並列化率を示していた。今後、ナノ粒子と高分子の混在系を扱うことを考えると、領域分割した粒子・高分子に対する計算量のインバランスへの対策が直近の課題であると考えている。

6. 今後の計画

今後の計画としては、フィラーが混在した系の粗視化分子動力学法シミュレーションで、フィラーの形状に応じて、延伸・解放サイクル中の歪みと応力の関係がどのように変わるのかについて検討し、フィラー最適化設計のための基礎的な検討を行う予定である。また、このような超大規模な MD 計算を行うためには、初期配置の効率的な作成や大容量のデータ操作・解析が問題となってくる。初期配置の作成方法については、文部科学省先端イノベーション創出事業「先端的大型計算シミュレーションプログラム利用サービス」のもと、名古屋大学 情報連携基盤センターのスパコンで検討を進めている。最終的には、大規模 MD 法により、フィラー形状や立体な配置の違いが与えるゴム分子の挙動への影響、架橋点の役割やその分布の違いによる効果、フィラーとゴムの相互作用に応じた摩擦（吸着や破壊挙動）の変化に関する微視的な観察などを通じて、実験だけではわかりにくい複雑な現象や物理を理解し、将来的に材料開発に直接結びつける次世代デジタルエンジニアリングを実現し、図4に示すように、SPring-8 とスパコンを組み合わせた次世代タイヤ材料の開発スキームの確立を考えている⁸⁾。

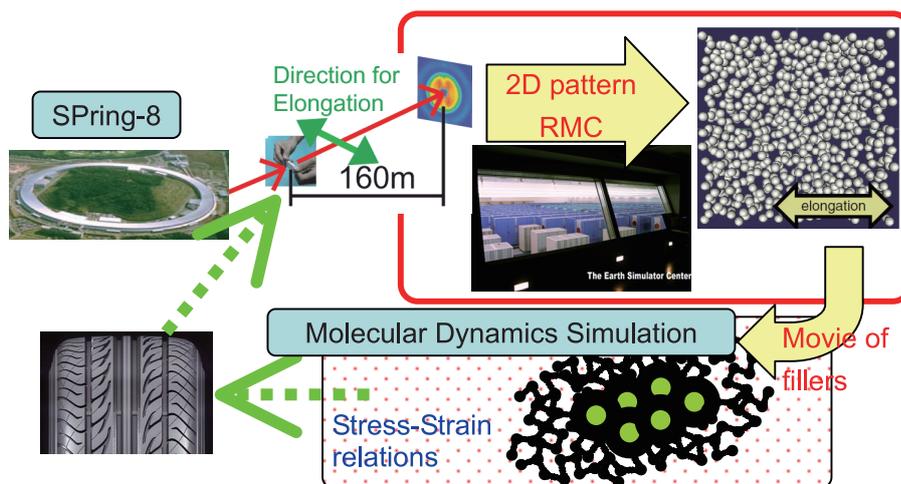


図4 SPring-8 実験とシミュレーションのタイヤ開発への活用イメージ

謝 辞

大規模粗視化分子動力学法の超並列コード作成にかかる基礎的な検討に関し、東京大学 物性研究所、北海道大学 情報基盤センター、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターのスーパーコンピュータを利用させていただきました。ここに感謝の意を記します。また、フィラー構造の時分割二次元極小角 X 線散乱法による測定、2次元パターン・リバースモンテカルロ解析、大規模有限要素法計算に関しては、文部科学省 戦略活用プログラムの支援に感謝するとともに、東京大学大学院 新領域研究科 雨宮教授、篠原助教、防衛大学校 荒井教授、JASRI 梅咲主席研究員、住友ゴム工業 岸本氏、内藤氏に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Dohi, H. Kimura, M. Kotani, T. Kaneko, T. Kitaoka, T. Nishi and H. Jinnai, "Three-Dimensional Imaging in Polymer Science: Its Application to Block Copolymer Morphologies and Rubber Composites", *Polymer Journal*, 39 (2007) 749-758.
- 2) Y. Shinohara, H. Kishimoto, and Y. Amemiya, "Real Time Observation of Filler Aggregate Structure Using Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *SPring-8 Research Frontiers 2004*, (2005) 88-89.
- 3) Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, K. Muraoka, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Characterization of two-dimensional ultra-small-angle X-ray scattering apparatus for application to rubber filled with spherical silica under elongation", *J. Appl. Cryst.*, 40 (2007) s397-s401.
- 4) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Study of Aggregation Structure of Filled Rubber by Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *The International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 24-28 October, 2005.
- 5) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Filler Dispersion State and its Change with Stretching: Real-time Observation by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *The International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 24-28 October, 2005, invited.
- 6) K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya, "Two-dimensional pattern reverse Monte Carlo method for modelling the structures of nano-particles in uniaxial elongated rubbers" *J. Phys.: Cond. Matter*, 19 (2007) 335217.
- 7) K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, H. Suno, Y. Shinohara and Y. Amemiya, "Structural changes of silica particles in elongated rubber by two-dimensional small-angle X-ray scattering and extended reverse Monte Carlo analysis" *Rheo. Acta.*, (2008) online published. DOI 10.1007/s00397-008-0272-5.
- 8) K. Hagita, T. Arai, H. Suno, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya, "Structural changes of silica particles in elongated polymer composites filled with silica particles toward multi-scale simulations of rubber and fillers", *1st Thailand-Japan Rubber Symposium*, Thailand, 20 August 2007, invited.
- 9) M. Naito, H. Kishimoto, K. Muraoka, K. Hagita, T. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya, H. Suno and S. Shingu, "Structure and Mechanical Analysis of Filled Rubber. Large-Scale Finite Element Method Simulation using Earth Simulator (in Japanese)" *The Society of Rubber Industry, JAPAN*, (2007), 1st CERI Award.
- 10) K. Kremer and G. S. Grest, "Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation", *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 5057-5086.