

# 機械学習による 高分子一次構造の推定



住友化学株式会社

エッセンシャルケミカルズ研究所

城本 征治

工藤 寛之

板東 晃徳

## Estimation of Molecular Structures of Polymers Using Machine Learning

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Essential Chemicals Research Laboratory

Seiji SHIROMOTO

Hiroyuki KUDO

Akinori BANDO

The molecular structure of polymers was estimated using experimental values of viscoelasticity and molecular weight distribution. This estimation was achieved through a combination of a viscoelastic simulation and machine learning with Bayesian estimation. The sample utilized was high-pressure low-density polyethylene with branching chains. Using the methods described before, we obtained a molecular structure that accurately reproduced the experimental values. The derived molecular structure was then compared with reports of direct observation of a single molecular chain. The comparison confirmed a general correspondence between the number of branched chains per molecule and the ratio of branching chain length to backbone chain length.

### はじめに

高分子の成形加工では熔融粘弾性の影響が大きく、分子構造と粘弾性の関係の理解が重要である。粘弾性は高分子を構成する化学種、分子形状、分子量や分子量分布などの分子構造に依存する。特に直鎖と分岐鎖とでは分子構造に起因する粘弾性の違いが顕著であり、その結果、成形加工性が大きく異なる。例えば、直鎖で分子量分布が比較的狭い直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は高速加工時の延伸切れが起きにくい、高せん断速度での熔融粘度が高いため加工機への負荷が高い。また、流動時に歪み硬化しないため、フィルム加工における樹脂の加工安定性に劣る。一方、長鎖分岐を有する高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) の粘弾性や加工性はLLDPEと逆の傾向を示す。このように、LLDPEとLDPEは、化学種は同一であるが分子構造の違いに起因して粘弾性および成形加工性が異なる。

分岐高分子の熔融粘弾性は、これまで理論と実験の両面から多くの研究が報告されてきた<sup>1)~3)</sup>。これらの理論モデルは、精密に重合され分子形状が特定されている高分子の粘弾性を精度高く予測できること

が確かめられている。Dasら<sup>4),5)</sup>は粘弾性理論に基づいたシミュレーターbob-rheology<sup>6)</sup>を開発した。計算負荷の低いシミュレーターであり、短時間で分子構造の異なる高分子の粘弾性を予測できる。van GurpとPalmenら<sup>7)</sup>は、線形粘弾性から分岐構造の存在を推定する方法 (vGPプロット) を提案した。外部から与えられた歪みに対する高分子の応答である複素弾性率 $|G^*|$ と位相 $\delta$ との関係から、分岐鎖の存在を確認できることを示した。

近年、人工知能や機械学習に関する技術の発展に伴い、材料開発の分野でもデータ科学を積極的に活用する動きが盛んである。性能予測に基づくハイスループットスクリーニングに加えて、データ処理の高度化にも利用されている。例えば、データベースに類似するX線回折プロファイルの登録がなく、結晶構造が未知である粉末結晶の構造解析は、熟練者でも労力を要する。Leeら<sup>8)</sup>は、測定されたX線回折プロファイルから、シミュレーションと進化的アルゴリズム、Bayes最適化を組み合わせた逆解析を行い、X線回折プロファイルを再現する結晶構造の生成を報告している。

本稿では、高分子の粘弾性特性に関するシミュレー

ションや機械学習を概観した後、当社で構築したシミュレーションとBayes最適化を組み合わせた解析技術の特徴と、長鎖分岐を有する高分子の一次構造の推定への適用について説明する。

## 高分子のレオロジー

### 1. 高分子鎖の緩和

高分子鎖の分子運動は二つの基本的なモデルで理解されている。一方は非絡み合い系に適用できるRouseモデルであり、他方は絡み合い系に適用できる管モデルである。管モデルに適用される高分子鎖はRouseモデルであるが、このモデルは絡み合い相互作用を有する高分子溶融体に適用できる。これは、高分子溶融体では排除体積効果と流体力学相互作用が実質的に無視できるためと理解されている。本研究に用いた試料の分子量は絡み合い点間分子量よりも十分に高いため、管モデルが適用できる。直鎖高分子の緩和挙動は、de Gennes<sup>9)</sup>の理論を基礎として、DoiとEdwardsによる管モデルで基本が確立された<sup>10)–14)</sup>。管モデルは、高分子鎖はお互いに横切れないとする位相幾何学に基づく。管モデルは、外部から与えられた歪みにより配向および伸長した高分子鎖が、短時間側では収縮運動で、長時間側ではreptation運動により緩和するモデルである。

高分子にはLDPEのように分岐鎖を有する形状がある。分岐鎖によるレオロジー的な影響が観測される最短的分岐鎖長 $M_a$ は、絡み合い点間分子量 $M_e$ の2倍以上で、影響が顕著に表れるのが5–6倍以上の長さとの報告がある<sup>15)–17)</sup>。高分子鎖の絡み合い点間分子量は化学種に依存し、分岐鎖形状によらず直鎖と同等と報告されている<sup>18)–21)</sup>。H形、pom-pom形、くし形など複数の分岐点を有する高分子鎖の緩和は、階層緩和<sup>1)–3), 22)–25)</sup>と動的管膨張<sup>26)–31)</sup>との組み合わせで説明できる。

分岐鎖高分子の階層緩和機構を、長さの異なる複数の分岐鎖を有するくし形を例に、Fig. 1(a)を用いて説明する。最初に鎖長の短い分岐鎖が、主鎖を取り囲む管への引き込み (Arm Retraction, AR) により緩和する。緩和した分岐鎖は他の鎖と絡み合わないため、分岐点において摩擦点として作用する。鎖長の短い分岐鎖から、順次AR緩和する。最終段階では、主鎖が複数の摩擦点を有する直鎖として緩和する。この階層緩和モデルは、分岐鎖の短時間緩和を考慮して改良された<sup>2)</sup>。その後、多段の分岐を扱うことのできるBranch-on-Branch (BoB) モデルがDasらにより提案された<sup>4), 5)</sup>。BoBモデルは、くし形高分子の粘弾性解析において良好な結果が示された<sup>32)</sup>。多分岐鎖のダイナミクスに関する同様な理論モデルは、実験値を良好に再現できている<sup>3), 24), 26)</sup>。

Marrucci<sup>26)</sup>により提案された動的管膨張についてFig. 1(b)を用いて説明する。着目した鎖の緩和の進行とともに他の鎖との緩和が起きるため、周囲の鎖との絡み合い点数が低下する。このため、鎖の周囲の管が膨張する。これが動的管膨張機構である。分岐鎖が収縮緩和した後は、主鎖は分岐鎖を摩擦点として有する直鎖として振る舞い、膨張した管中でreptation緩和する。動的管膨張理論は分岐鎖にも展開された<sup>27), 33)</sup>。動的管膨張理論は多分散系へも拡張され<sup>30), 34)</sup>、鎖の張力の再平衡化が修正された<sup>31)</sup>。

### 2. 応力緩和シミュレーション

分岐鎖高分子の粘弾性を理解するために、応力緩和シミュレーションを行った。高分子の最長緩和時間は、分子鎖の局所の運動時間と比較して桁違いに長いいため、全原子モデルに基づいたシミュレーションは計算負荷が高すぎて実用的ではない。高分子鎖全体の運動は二種類のパラメータ、つまり、絡み合い長さ (管直径 $a$ 、絡み合い点間分子量 $M_e$ ) と緩和時間あるいは分子鎖の摩擦係数 $\zeta$ により特徴づけられる。高分子鎖

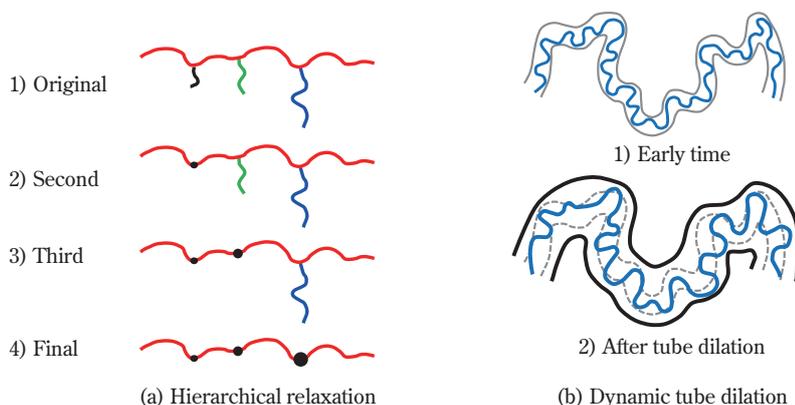


Fig. 1 Conceptualization of algorithm for hierarchical relaxation of a comb-branched polymer

の化学種が同一の場合でも、鎖の一次構造（直鎖、分岐鎖等）が鎖の運動に影響を与える。

大変形応力緩和シミュレーションには、Masubuchiらにより開発されたNaplesを用いた<sup>35)</sup>。試料としてKirkwoodらが報告したポリイソプレン（PI）を参考にした<sup>36)</sup>。Kirkwoodらはマクロモノマーを用いた精密な重合により、分子量分布が狭く長鎖分岐を有するPIを得た（PI-C）。比較のために主鎖の分子量が等しい直鎖PI（PI-L）をモデル化して用いた。試料の特徴をTable 1に示す。ここで、 $M$ は鎖の分子量を、 $M_b$ は主鎖の分子量を、 $M_a$ は分岐鎖の分子量を、 $D_b$ は主鎖の分子量分散度を、 $D_a$ は分岐鎖の分子量分散度を、 $q$ は分子当たりの分岐鎖数を、 $\phi_b$ は主鎖の分子量分率を、 $\phi_a$ は分岐鎖の分子量分率をそれぞれ表す。

高分子にステップ状の変形を与えた後の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ は式(1)で定義される。ここで、 $\sigma$ は応力を、 $t$ は時間を、 $\gamma$ は歪みをそれぞれ表す。

$$G(t, \gamma) = \sigma(t) / \gamma \quad (1)$$

Fig. 2にステップ状のせん断歪み $\gamma$ を0.5–5の範囲で与えた後の緩和弾性率を示す。ここで、 $\tau_R$ はRouse緩和時間を、 $\tau_k$ は特性緩和時間を、 $\tau_d$ は最長緩和時間をそれぞれ表す。 $\tau_R$ は変形により配向および伸長した鎖の収縮緩和時間を、 $\tau_k$ はRouse緩和からreptation緩和へ移行する緩和時間を、 $\tau_d$ は鎖の形態が歪み印可前の

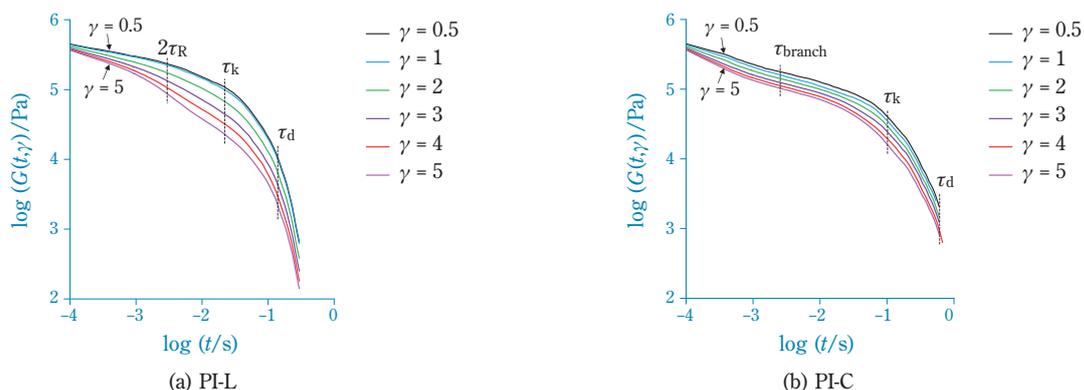
平衡状態へ戻る緩和時間をそれぞれ表す。PI-Lの緩和弾性率は時間の経過とともに低下する。また、印加した歪みの増加とともに緩和弾性率が低下する。 $\gamma < 1$ の線形領域では、鎖は配向するが伸長しないため、鎖の収縮による絡み合い点数の低下がほぼなく、線形領域での応答を示す。一方、 $\gamma > 1$ の非線形領域では、伸長した鎖がRouse緩和により収縮して絡み合い点数が減少する。応力を支える鎖当たりの絡み合い点数が減少するため、外部から与える歪みの増加とともに緩和弾性率が低下する。

PI-Cの緩和弾性率は時間に対する低下が小さくなった後に、再び大きく低下した。このように、PI-Cは2段階で緩和する挙動が観察された。短時間側の緩和挙動は分岐鎖の収縮緩和に対応し、 $\tau_{branch}$ は分岐鎖の緩和時間を表す。長時間側の緩和挙動は、分岐点間的主鎖の収縮緩和とreptation緩和にそれぞれ対応する。このように、PI-Cの緩和弾性率の低下はPI-Lと比較して遅く、 $\tau_d$ が長かった。また、歪みの増加による弾性率の低下の程度はPI-Cの方が小さかった。

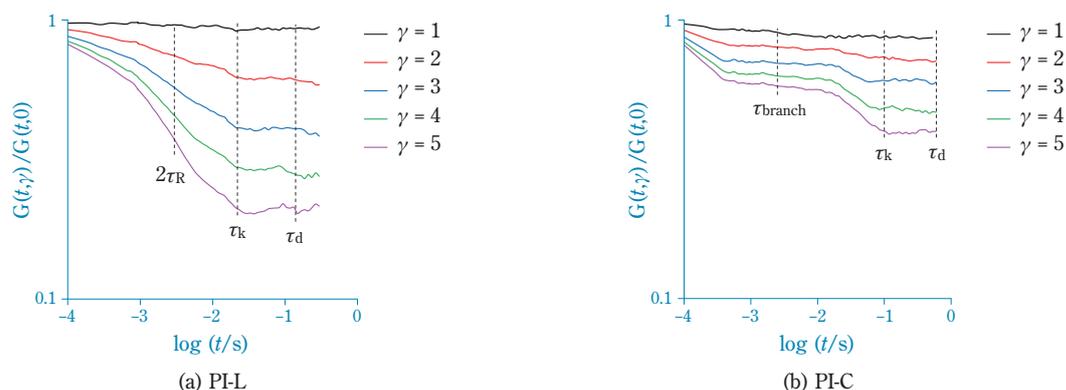
線形領域の緩和弾性率 $G(t, 0)$ で無次元化した緩和弾性率 $G(t, \gamma) / G(t, 0)$ をFig. 3に示す。PI-Lの場合、 $2\tau_R$ 程度までの時間で鎖全体が収縮緩和して不均一な張力が解消される。この時点で鎖あたりの絡み合い点数が極小となり弾性率が低下する。次いで、 $\tau_k$ までに鎖周囲の管が平衡長へ戻る。 $\tau_k$ 以降はreptation緩和し、絡み合い点数が平衡状態へ戻る。各歪みにおけ

**Table 1** Molecular characteristics of the materials used for the viscoelastic simulation

Code	$M$	$M_b$	$M_a$	$D_b$	$D_a$	$q$	$\phi_b$	$\phi_a$
PI-L	85,100	–	–	1.05	–	0	1.0	0.0
PI-C	132,000	85,100	10,200	1.05	1.05	4.6	0.64	0.36
PI-Ma2	179,000	85,100	20,400	1.05	1.05	4.6	0.48	0.52
PI-Ma3	226,000	85,100	30,600	1.05	1.05	4.6	0.38	0.62
PI-q8	173,000	85,100	10,200	1.05	1.05	8.6	0.49	0.51
PI-q12	214,000	85,100	10,200	1.05	1.05	12.6	0.40	0.60



**Fig. 2** Relaxation modulus after large-scale step shear strain



**Fig. 3** Relaxation modulus normalized by the linear relaxation modulus

る無次元化弾性率が一定であり、それぞれの緩和機構がreptationである。このように、与えられた大変形後の鎖の収縮緩和により、鎖当たりの絡み合い点数が減少して弾性率が低下する。

PI-Cの場合、無次元化弾性率は2段階で低下した。短時間側の $\tau_{\text{branch}}$ までに一段階目の応力緩和が起き、分岐鎖や主鎖の末端鎖が収縮緩和する。全体に対する分岐鎖の分率が高くなく、また、この時点では分岐点間の主鎖は運動できないため弾性率の低下度合いは小さい。 $\tau_{\text{branch}}$ 以降は、分岐鎖は星形鎖と同様にAR緩和し、鎖長が平衡化する。また、鎖全体の周囲の管が膨張する。分岐鎖は $\tau_k$ までに緩和が終了し、それ以降は分岐点における摩擦点として振る舞う。 $\tau_k$ 以降に主鎖が膨張した管内でreptation緩和する。このように、分岐高分子は、分岐鎖、主鎖の2段階で階層緩和する。分岐高分子の分岐鎖および主鎖の緩和による応力緩和の合計は、直鎖のそれよりも小さい。これは、分岐鎖は直鎖と比較して短絡み合い点数が少ないこと、さらに、主鎖の緩和前には動的管膨張し、他の鎖との絡み合い点数が減少するためである<sup>37)–39)</sup>。

### 3. vGPプロット

#### (1) 理論

高分子の粘弾性の理解には、vGPプロットが有用である。弾性体へ正弦振動を与えた場合、Hookeの法則に従い応力が歪みに比例するため、歪みに対する応力の位相は $0^\circ$ となる。これに対して粘性体はNewtonの法則に従い、応力は歪み速度に依存する。歪み速度は歪みの時間微分であり、歪みに対して $\pi/2$  ( $= 90^\circ$ )だけ遅れるため、粘性体の応力の位相は歪みより $\pi/2$ だけ遅れる。つまり、外部からの変形に対する弾性体の応答の位相は $0^\circ$ に、粘性体の応答の位相は $90^\circ$ となる。

van GurpとPalmenは、外部から与えた歪みに対する弾性体と粘性体の応答のずれに着目した<sup>7)</sup>。物質の応

答である複素弾性率 $|G^*|$ と位相 $\delta$ の関係 (vGPプロット) から、分子構造と粘弾性の関係を議論した。ここで、 $\delta$ および $|G^*|$ は次式で与えられる。

$$\delta = \tan^{-1}(G''/G') \quad (2)$$

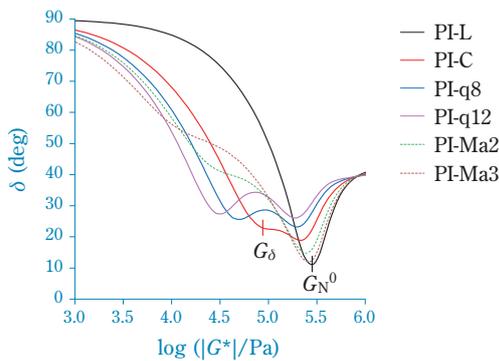
$$|G^*| = (G''^2 + G'^2)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 $G'$ は貯蔵弾性率を、 $G''$ は損失弾性率を、 $\delta$ は損失正接 $\tan\delta$ の位相をそれぞれ表す。温度-時間換算則に基づくと、高 $|G^*|$ 側は短時間側あるいは低温側に対応するため、高分子の応答は弾性的であり $\delta$ は $0^\circ$ に近い。一方、低 $|G^*|$ 側は長時間側あるいは高温側に対応し、高分子の応答は粘性的となるため、 $\delta$ は $90^\circ$ に近づく。このように、vGPプロットは高分子の粘弾性的な応答の指標となる。vGPプロットにより分岐鎖の影響を議論できることが報告されている<sup>40)–42)</sup>。

#### (2) vGPプロットシミュレーション

粘弾性シミュレーターbob-rheology<sup>6)</sup>は、化学種と分子形状に依存したパラメータにより、高分子の動的粘弾性と一軸伸長粘度を低負荷かつ高速で計算できる。分子形状、分子量、分子量分布に制限がなく、あらゆる高分子に対応できる。この一方、扱える化学種は一種類に限られ、単独重合体には対応しない。

分岐構造の粘弾性へ与える影響を調べるために、Table 1に示す試料を用いてbob-rheologyによる粘弾性シミュレーションを行った。PI-Cに対して分岐鎖長の異なる試料 (PI-Mb2, PI-Mb3) および分岐鎖数の異なる試料 (PI-q8, PI-q12) を用い、分子形状の粘弾性への影響を確認した。Fig. 4に各試料のvGPプロットを示す。単分散直鎖であるPI-LのvGPプロットは、高 $|G^*|$ 側で極小値を示した。これは、高周波数側に対応しており擬平衡弾性率 $G_N^0$ を表す。高 $|G^*|$ 側では位相 $\delta$ が $0^\circ$ に近く弾性的な挙動を示すが、 $|G^*|$ が低下するほど $\delta$ が $90^\circ$ に近づき、粘性的な挙動が支配的

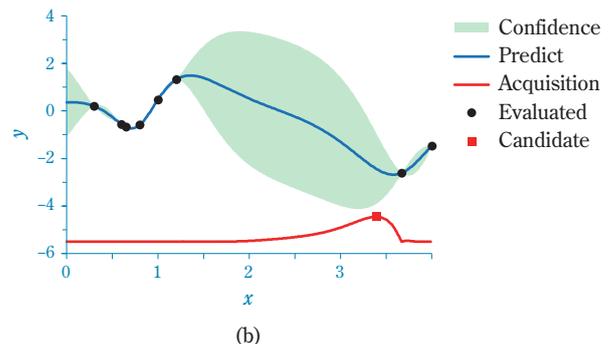
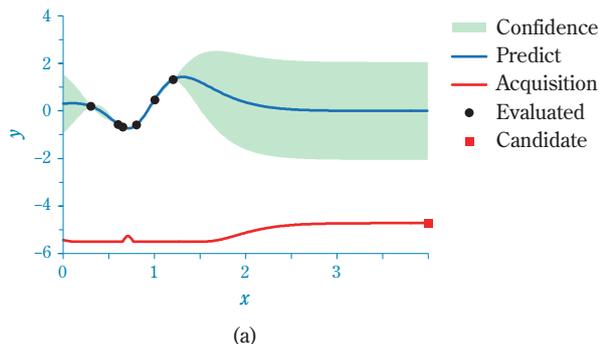


**Fig. 4** Relationship between complex modulus  $|G^*|$  and phase angle  $\delta$

となった。単分散分岐鎖であるPI-CのvGPプロットには極小値が2点観察された。高 $|G^*|$ 側の極小値は分岐鎖の緩和に対応する。低 $|G^*|$ 側の極小値 $G_\delta$ は主鎖の緩和に対応する。このように、直鎖ではvGPプロットに単一の極小値しか観察されなかったが、分岐鎖は複数の極小値が観察された。

分岐鎖数 $q$ のvGPプロットへの影響を調べた(PI-C、PI-q8、PI-q12)。分岐鎖数の増加により、極小値 $G_\delta$ は低 $|G^*|$ 側シフトした。これは、分岐鎖数の増加により他の鎖との絡み合いが緩和しにくくなるため、極小値が長時間側へシフトしたと考えられる。また、極小値は高 $\delta$ 側にシフトしたが、これは、分岐鎖の緩和の長時間化により、主鎖の周囲が動的管膨張し、粘性的な挙動になったためと考えられる。

分岐鎖長 $M_a$ のvGPプロットへの影響を確かめた(PI-C、PI-Ma2、PI-Ma3)。分岐鎖長の増加により、分岐鎖の緩和を反映する極小値 $G_\delta$ が低 $|G^*|$ 側シフトした。これは、分岐鎖数の増加と同様な理由によると考えられる。また、分岐鎖数が増加した場合と比較して、極小値 $G_\delta$ は大きく高 $\delta$ 側にシフトした。これは、分岐鎖長の増加による緩和時間の増大により、主鎖周囲の動的管膨張が進展して主鎖が緩和する段階では粘性的な挙動になったためと考えられる。



**Fig. 5** Bayesian optimization after 6 (a) and 8 (b) iterations

## 分析データの解析技術

分析データの解析において、スペクトルなどの1次元データを、非線形最小二乗法を用いて理論式や現象論的数式でフィッティングを行い、構造に関する特徴量を得ることは従来から一般的になされている。理論式がある場合には物理的に意味のある特徴量を得ることができ、材料設計にフィードバックすることができる。実際の製品は複雑な構造のため理論式でフィッティングできるケースは少ないが、シミュレーション技術の発展に伴い、シミュレーションによって分析データを計算できるケースは増えてきている。シミュレーションで分析データをフィッティングすることができれば、材料設計にフィードバック可能な構造情報を得ることができる。

シミュレーションで分析データをフィッティングする場合に重要なポイントとして、計算時間と適切な解への収束性が挙げられる。1回のシミュレーションに要する時間が長いほど、少ない回数で最適解に収束することが好ましい。シミュレーションの入力値と出力値の関係が複雑になるほど局所解にトラップされて適切な解に収束することが難しくなる。リバースモンテカルロ法<sup>43)</sup>、遺伝的アルゴリズム<sup>44)–45)</sup>、Bayes最適化<sup>8)</sup>などのさまざまな最適化手法を用いたフィッティングが利用されてきており、非線形最小二乗法よりも効率よく最適解に収束することが容易になってきている。

近年特に注目を集めているのは、少ない回数で最適解に収束することができるBayes最適化である。Bayes最適化は、ガウス過程回帰などの機械学習モデルを用いて、説明変数(入力変数)から目的変数(出力変数)を予測する。ガウス過程回帰の特徴は目的変数の予測値の標準偏差も同時に評価する点にある。簡単なケースとして説明変数( $x$ )と目的変数( $y$ )のいずれも1次元の場合の目的変数の最小化の例をFig. 5に示す。試行した説明変数の周辺の標準偏差は小さく、そこから離れた範囲の標準偏差は大きくなる。

Bayes最適化は予測値ではなく、獲得関数を用いて最適化を行う。獲得関数とは、予測値とその標準偏差を用いて表現される関数であり、不確実性を加味して次の評価すべき点を選ぶための基準となる。Fig. 5(a)では、予測値は  $x = 0.7$  近傍が最小値となっているが、標準偏差を考慮した獲得関数が最大となる  $x = 4.0$  が次の候補として選ばれている。Fig. 5(b)ではFig. 5(a)よりも小さい値が2回の評価の追加で見つかっている。局所解にトラップされにくくなり、効率的に最適解に収束する特徴を示している。

## 試料および実験

### 1. 試料

機械学習による分子構造の推定には、工業的なポリエチレン (PE) を用いた。高压法プロセスで重合されたメルトフローレート (MFR) が2.0 g/10 min、密度が924 kg/m<sup>3</sup>のLDPE (F200-0) である。また、メタロセン触媒を用いて気相プロセスで重合されたMFRが0.1 g/10 min、密度926 kg/m<sup>3</sup>のLLDPE (PE-A) も用いた。試料の特徴をTable 2に示す。

**Table 2** Molecular characteristics of F200-0 and PE-A

Code	MFR g/10 min	Density kg/m <sup>3</sup>	$M_n$ g/mol	$M_w$ g/mol	$M_w/M_n$
F200-0	2.0	924	18,700	72,200	3.8
PE-A	0.1	926	16,400	129,600	7.9

### 2. 粘弾性

動的粘弾性の測定方法を以下に示す。試料を熱プレス機を用いて150 °Cで溶融、加圧した後に、温度30 °Cの冷却プレスにて冷却し、厚さ2 mm、直径25 mmの円盤状試験片を作成した。動的粘弾性の測定装置としてTA Instruments社製ARES G2を用いた。試験片を直径が25 mmの平行平板の治具で固定し、温度が130–210 °C、動的歪みが5%の条件において窒素雰囲気下で測定した。得られた粘弾性の温度依存性から190 °Cにおけるマスターカーブを得た。

### 3. 分子量分布

GPCによる分子量分布測定方法を以下に示す。試料を温度が145 °Cのo-ジクロロベンゼンに溶解し、1 mg/mLの濃度に調整した。試料注入量は0.5 mLとし、3本の東ソー株式会社製GMH6-HTカラムで分離を行った。カラムオープン温度は140 °C、流量は1 mL/minとし、検出器には示差屈折計を用いた。分子鎖長は分子量が500–7,000,000 g/molの標準ポリスチレン

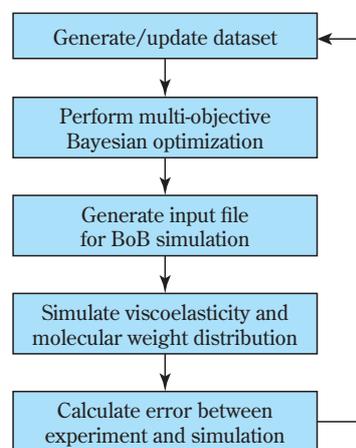
で較正し、GPC測定で得られた分子鎖長AにQファクター17.7 g/mol·Åを乗じて、分子量Mに換算した。

## 解析方法

bob-rheology (ver. 2.5) を用いて、粘弾性シミュレーションを行った。190 °Cにおける絡み合い点間セグメント数は42、絡み合い時間は $2.5 \times 10^{-8}$  s、動的管膨張指数は1.0とした。シミュレーションでは三成分系を仮定し、低分子量の成分Aは直鎖、中分子量の成分Bおよび高分子量の成分Cはくし形鎖とした。各成分の主鎖および分岐鎖の分子量分布には対数正規分布を仮定した。入力変数は、各成分の重量分率 $\phi_X$ 、主鎖の分子量 $M_{Xbb}$ 、分岐鎖の分子量 $M_{Xa}$ および本数 $q_X$ 、分子量分散 $D_X$ の13変数とした。ここで、Xは成分名を表す。

アルゴリズムの全体像をFig. 6に示す。はじめに、学習データセットを作成するため、分子構造を表す13変数に対し、複数の組み合わせをサンプリングした。得られた組み合わせに対して、シミュレーションにより粘弾性、および分子量分布を算出した。粘弾性における $G'$ および $G''$ の実験値と計算値との誤差 $E_{VE}$ を算出した。同様に、分子量分布の誤差 $E_{MWD}$ を算出し、分子構造を説明変数、 $E_{VE}$ および $E_{MWD}$ を目的変数とする、データセットを作成した。

多目的変数Bayes最適化には、汎用プログラミング言語Pythonおよび多目的変数Bayes最適化パッケージMOBOpt<sup>46)</sup>を用いた。ガウス過程回帰におけるカーネル関数は、複数の候補からグリッドサーチにより探索し、目的変数の予測精度が最も高いものを選定した。次に、データセットを用いてBayes最適化を実行し、目的変数を最小化する分子構造を推定した。ここで、Bayes最適化において、成分A~Cの重量分率



**Fig. 6** Computational algorithm using multi-objective Bayesian optimization

の合計が $1.00 \pm 0.01$ となるよう、制約条件を設定した。誤差が小さくなると予測された分子構造についてシミュレーションを実施し、粘弾性および分子量分布を得た。シミュレーション結果から $E_{VE}$ および $E_{MWD}$ を算出し、データセットに加えた。更新したデータセットを用いたBayes最適化を繰り返し実行することで、最適解を探した。

## 結果と考察

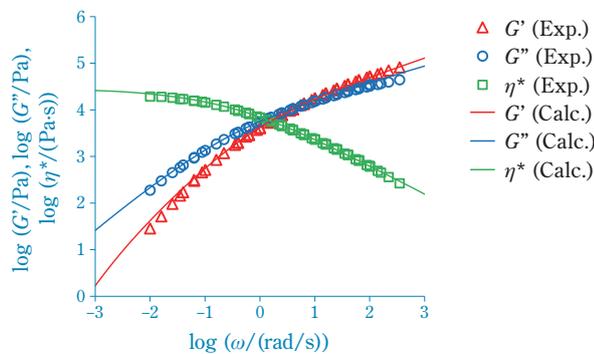
### 1. 機械学習による分子構造推定-1

#### (1) 実験値との比較

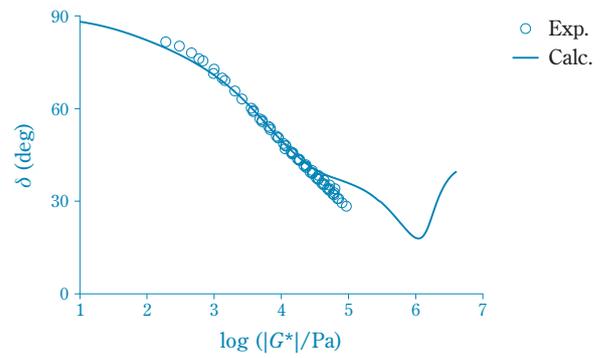
本解析方法で得られた試料の粘弾性をFig. 7に示す。複素粘度 $\eta^*$ は次式により算出した。

$$\eta^* = [(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]^{1/2} \quad (4)$$

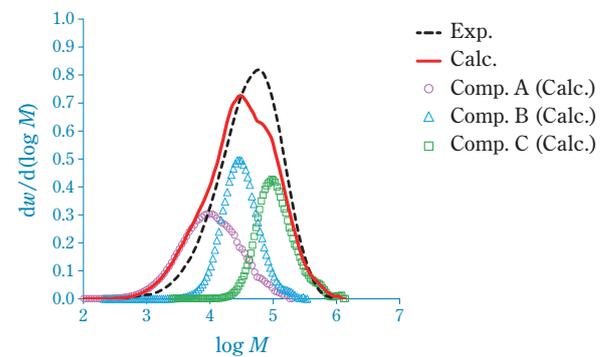
ここで、 $\omega$ は角周波数を表す。解析値は $G'$ 、 $G''$ および $\eta^*$ の実験値と良好に一致した。また、vGPプロットをFig. 8に示す。実験で得たvGPプロットは極小値を示しており、分岐鎖の存在が示唆された。これは、従来の報告を支持する結果であった<sup>39)-41)</sup>。測定した範囲内で解析値は実験値を再現しており、定量的な妥当性が確認できた。解析で得られた分子量分布とGPCに



**Fig. 7** Viscoelasticity of F200-0 obtained with combination of bob-rheology and machine learning methods with experimental data



**Fig. 8** vGP plot of F200-0 obtained with combination of bob-rheology and machine learning methods with experimental data



**Fig. 9** Comparison of molecular weight distribution between simulated and experimental data

よる測定値との比較をFig. 9に示す。試料の分子量分散度 $M_w/M_n$ は3.8であり、単峰性である。本解析では試料の成分数を3としたが、得られた分子量分布は実験値をおおむね再現できた。

#### (2) 機械学習で得た結果と実験値との比較

粘弾性シミュレーションをBayes最適化に基づいて機械学習して推定された分子構造をTable 3に示す。また、比較としてShinoharaらの原子間力顕微鏡 (AFM) 観察結果も併せて示す<sup>47)</sup>。各成分を低分子量

**Table 3** Comparison of the molecular structure obtained from the machine learning estimations and AFM imaging

	Simulation			AFM observation <sup>43)</sup>		
	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Arm 1	Arm 2	Arm 3
$M_w$ (g/mol)	17,000	69,000	232,000		275,000	
$A_b$ (nm)	94	182	779		162	
$A_a$ (nm)		43	74	10	18	31
Number of arms		4.9	7.2		3	
Average number of arms		3.8			3	
$A_a/A_b$		0.23	0.09	0.06	0.11	0.19
Average $A_a/A_b$		0.11			0.12	

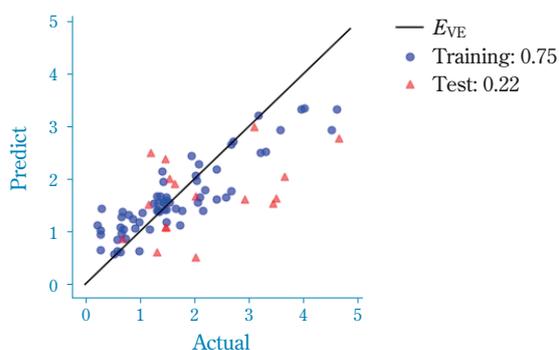
側からA、B、Cとした。各成分の分子量は、それぞれ17,000、69,000、232,000 g/molと求められた。また、成分Bおよび成分Cの鎖当たりの分岐鎖数 $q$ は4.9、7.2であった。成分Bおよび成分Cの主鎖長 $A_b$ に対する分岐鎖長 $A_a$ の比 $A_a/A_b$ は、0.23、0.09と予測された。また、各成分比率で加重平均した分子全体の $q$ は3.8本、 $A_a/A_b$ は0.11であった。

AFM観察に用いた試料は、機械学習に用いた試料と同一のF200-0であるが、溶媒に溶解した後に高分子量側の成分を分別したものである。このため、分子量や分子量分布の直接の比較はできない。そこで、 $q$ および $A_a/A_b$ を比較する。機械学習で得られた $q$ の平均値は3.8であったが、AFM観察では3であった。また、機械学習で予測した $A_a/A_b$ は0.11、観察結果は0.12であった。観察結果の検体数は1であったため、定量的な比較には障害があるが、両者の結果はおおむね一致したと考えられる。

## 2. 機械学習による分子構造推定-2

bob-rheologyとBayes最適化を適用した機械学習による分子構造の推定を試みた。試料にはPE-Aを用いた。目的変数として、bob-rheologyで得た粘弾性と実験値との誤差で求められる $E_{VE}$ を用いた。さらに、GPC測定で得られた分子量分布とシミュレーションとの誤差 $E_{MWD}$ も用いた。解析において、試料の成分数を3として、低分子量鎖を直鎖、中分子量および高分子量鎖を分岐鎖と定義した。

機械学習における回帰モデル作成では、全データの80%を学習用に、残りの20%をテスト用に分割して用いた。最適化における回帰モデルおよびテストデータの決定係数をFig. 10に示す。粘弾性の誤差 $E_{VE}$ の訓練データとテストデータの決定係数はそれぞれ0.75、0.22であった。分子量分布の誤差 $E_{MWD}$ の訓練データとテストデータの決定係数はそれぞれ0.94、0.42であった。これより、訓練データを用いた回帰モデルの信頼性は高いが、テストデータは十分ではなかった。



(a) Error of viscoelasticity

多目的Bayes最適化で得たパレート解をFig. 11に示す。学習データの80%を用いてモデルを構築し、決定係数により信頼性を確認した後に、全データを学習データとしてモデル構築した。Fig. 11の左下が両目的変数の誤差が少ない領域であり、本解析モデルによりパレート解が提案された。

機械学習で得られた分子構造の一つを選定し、その粘弾性をFig. 12(a)に示す。パレート解から、粘弾性の誤差が小さい結果を選択した。機械学習で得た分子構造の粘弾性は、測定した範囲内で実験値と良好に一致した。機械学習で得た分子構造の分子量分布をFig. 12(b)に示す。実験値と比較してやや低分子量であるが、分子量分布の形状はおおむね一致していた。粘弾性と分子量分布の実験値を同時に精度高く再現できる分子構造は得られなかった。解析で得た分子量分布は、GPC測定で得た実験値と差が認められたが、これは、以下の原因が考えられる。bob-rheologyの緩和アルゴリズムは、階層緩和機構と動的管膨張に基づいてモデル化されているが、実際の高分子鎖の緩和挙動を正確に表現しきれていないことが挙げられる。このため、粘弾性を精度高く再現するように分子構造を探索した場合、分子量分布に誤差が生じたと考えられる。

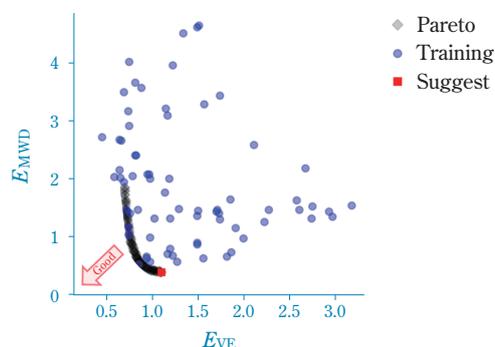
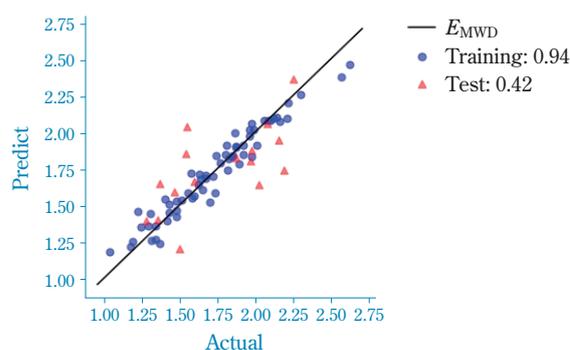
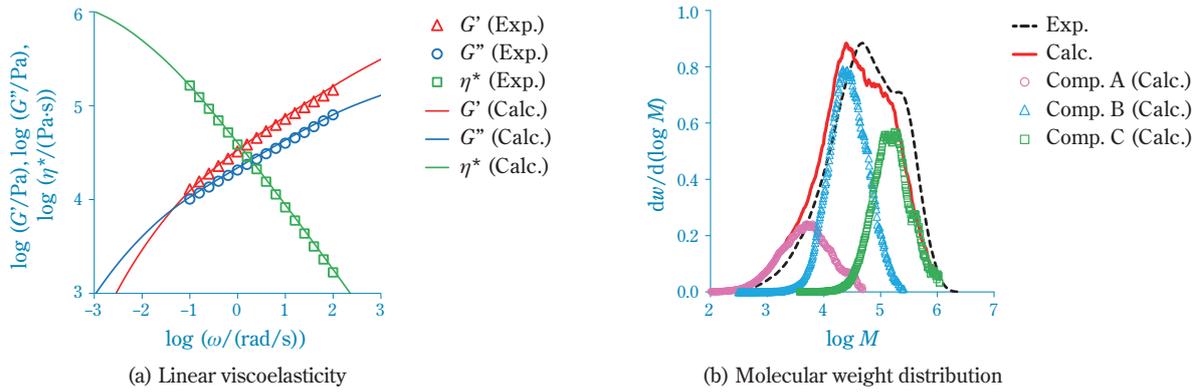


Fig. 11 Relationship between objective variables obtained from Bayesian optimization



(b) Error of molecular weight distribution

Fig. 10 Predictive machine learning modeling using viscoelasticity and molecular weight distribution



**Fig. 12** Linear viscoelasticity and molecular weight distribution of PE-A obtained with experiment and molecular simulation applying the multi-objective variables Bayesian optimization method

## おわりに

レオロジーシミュレーターbob-rheologyを用いた粘弾性シミュレーションとBayes最適化を組み合わせた解析を行い、樹脂の一次構造から粘弾性と分子量分布を得た。得られたシミュレーション結果と実験値との誤差を算出した。分子構造を説明変数とし、算出した誤差を目的変数とした機械学習を行い、分子形状を推定した。

分岐鎖を複数有する高分子鎖は、変形を与えられた後に、階層緩和と動的管膨張により緩和することが確かめられた。また、vGPプロットにより分岐鎖の存在を検知できることが分かった。LDPEの分子構造を粘弾性シミュレーションと機械学習の組み合わせで推定した結果を、分子鎖の観察結果と比較した。その結果、分岐鎖構造はおおむね一致しており、1本の分子鎖に数本程度の分岐鎖を有することが分かった。また、主鎖長に対する分岐鎖長は1割程度の構造であると推定された。また、分子構造が不明なPE-Aを機械学習した結果、粘弾性および分子量分布の実験値を再現することができた。このため、推定した分子構造は確からしいと判断される。

## 引用文献

- 1) R. G. Larson, *Macromolecules*, 34(13), 4556 (2001).
- 2) S. J. Park *et al.*, *Rheol. Acta*, 44(3), 319 (2005).
- 3) N. J. Inkson *et al.*, *Macromolecules*, 39(12), 4217 (2006).
- 4) C. Das *et al.*, *J. Rheol.*, 50(2), 207 (2006).
- 5) C. Das *et al.*, *Phys. Rev. E*, 74(1), 011404 (2006).
- 6) C. Das and D. J. Read, "bob-rheology", <http://sourceforge.net/projects/bob-rheology> (参照 2024/3/12).
- 7) M. van Gurp and J. Palmen, *Rheol. Bull.*, 67(1), 5 (1998).
- 8) J. Lee *et al.*, *npj Comput. Mater.*, 9, 135 (2023).
- 9) P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, 55(2), 572 (1971).
- 10) M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74, 1789 (1978).
- 11) M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74, 1802 (1978).
- 12) M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74, 1818 (1978).
- 13) M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 75, 38 (1979).
- 14) M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press (1986).
- 15) M. J. Struglinski and W. W. Graessley, *Macromolecules*, 18(12), 2630 (1985).
- 16) Y. H. Zang *et al.*, *Polymer*, 28, 1577 (1987).
- 17) 高橋 雅興, *高分子*, 47(11), 820 (1998).
- 18) J. Roovers and W. W. Graessley, *Macromolecules*, 14(3), 766 (1981).
- 19) J. Roovers, *Macromolecules*, 17(6), 1196 (1984).
- 20) J. Roovers, *Polymer*, 26(7), 1091 (1985).
- 21) W. W. Graessley and J. Roovers, *Macromolecules*, 12(5), 959 (1979).
- 22) T. C. B. McLeish, *Europhys. Lett.*, 6(6), 511 (1988).
- 23) D. R. Daniels *et al.*, *Macromolecules*, 34(20), 7025 (2001).
- 24) S. J. Park and R. G. Larson, *J. Rheol.*, 50(1), 21 (2006).
- 25) M. Kapnistos *et al.*, *Macromolecules*, 38(18), 7852 (2005).
- 26) G. Marrucci, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23(1), 159 (1985).
- 27) R. C. Ball and T. C. B. McLeish, *Macromolecules*,

- 22(4), 1911 (1989).
- 28) A. E. Likhtman and T. C. B. McLeish, *Macromolecules*, 35(16), 6332 (2002).
- 29) H. Watanabe *et al.*, *Macromolecules*, 35(23), 8802 (2002).
- 30) S. J. Park and R. G. Larson, *Macromolecules*, 37(2), 597 (2004).
- 31) E. van Ruymbeke *et al.*, *Macromolecules*, 45(4), 2085 (2012).
- 32) C. Das *et al.*, *Rheol. Acta*, 58(3–4), 159 (2019).
- 33) T. C. B. McLeish, *Adv. Phys.*, 51(6), 1379 (2002).
- 34) E. van Ruymbeke *et al.*, *Macromolecules*, 47(21), 7653 (2014).
- 35) Y. Masubuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 115(9), 4387 (2001).
- 36) K. M. Kirkwood *et al.*, *Macromolecules*, 42(24), 9592 (2009).
- 37) Y. Masubuchi *et al.*, *Rheol. Acta*, 51(3), 193 (2012).
- 38) 城本 征治 ほか, “成形加工シンポジウム. 2010”, プラスチック成形加工学会 (2010), p.353.
- 39) 城本 征治 ほか, “レオロジー討論会講演要旨集”, 日本レオロジー学会 (2011), 発表番号3B07.
- 40) D. J. Lohse *et al.*, *Macromolecules*, 35(8), 3066 (2002).
- 41) S. Trinkle *et al.*, *Rheol. Acta*, 41(1–2), 103 (2002).
- 42) K. M. Zentel *et al.*, *RSC Adv.*, 11(52), 33114 (2021).
- 43) K. Hagita *et al.*, *Rheol. Acta*, 47(5–6), 537 (2008).
- 44) M. Wormington *et al.*, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 357(1761), 2827 (1999).
- 45) A. Ulyanenko *et al.*, *physica B*, 283(1–3), 237 (2000).
- 46) P. P. Galuzio *et al.*, *SoftwareX*, 12, 100520 (2020).
- 47) K. Shinohara *et al.*, *Sci. Rep.*, 9, 9791 (2019).

PROFILE



城本 征治  
*Seiji SHIROMOTO*

住友化学株式会社  
エッセンシャルケミカルズ研究所  
主席研究員 博士 (工学)



板東 晃徳  
*Akinori BANDO*

住友化学株式会社  
エッセンシャルケミカルズ研究所  
主任研究員 博士 (科学)



工藤 寛之  
*Hiroyuki KUDO*

住友化学株式会社  
エッセンシャルケミカルズ研究所  
研究員