

## 機械学習を活用した EPDM ポリマー分岐構造解析

菊池 暁<sup>\*1</sup>, 赤神 博<sup>\*1</sup>

### Branch Structure Analysis of EPDM Polymer Using Machine Learning

Akira Kikuchi<sup>\*1</sup>, Hiroshi Akagami<sup>\*1</sup>

#### 要旨

豊田合成における SDGs (Sustainable Development Goals) の取り組みとして、安心・安全・快適なモビリティ社会に貢献する製品開発を自動車 4 事業領域で行っている。その中で、主要製品の一つであるスポンジゴム製品は軽量化・静粛性が求められており、それらの要求を満たすためには、スポンジゴムの発泡を分子レベルで制御しなければならない。そこで、スポンジゴムの原材料である EPDM ポリマーの分岐構造について、GC-MS 分析 (ガスクロマトグラフィー質量分析) と機械学習の組み合わせにより、解析を試みた。その結果、機械学習手法の一つである Lasso 回帰で解析することで、15 万本のクロマトグラムピークから分岐構造に対応するピークを特定し、分岐構造の予測モデルを構築することができた。

#### Abstract

In working for the Sustainable Development Goals (SDGs), Toyoda Gosei is developing products in four automotive business areas that contribute to a safe, secure, and comfortable mobility society. Sponge rubber products, one of Toyoda Gosei's main product areas, need to be lightweight and quiet. To achieve this, the foaming of sponge rubber must be controlled at the molecular level. We attempted to analyze the branched structure of EPDM polymer, the raw material of sponge rubber, by combining gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis and machine learning. As a result, we were able to identify the peak corresponding to the branch structure from 150,000 chromatogram peaks, and build a prediction model of the branch structure by conducting an analysis with Lasso regression, which is one method of machine learning.

## 1. はじめに

自動車業界の動向として、CASE/MaaS などのモビリティ産業の到来、世界的な CO<sub>2</sub> 削減取り組みから、自動運転 /EV/FCV などの次世代車の開発・販売加速が進んでいる。豊田合成においても、SDGs (Sustainable Development Goals) の取り組みとして、安心・安全・快適なモビリティ社会に貢献する製品開発が行われている。その中で、**図-1** に示す主要製品の一つであるスポンジゴム



**図-1** スポンジゴム製品<sup>1)</sup>

製品には軽量化・静粛性が求められている。

そのためにはスポンジゴムの発泡を分子レベルで制御する必要がある。具体的には分子量、発泡剤分散、分岐構造を制御しなければならないが、分岐構造のみ、解析技術がなく、制御できていない。そこで、適切な分析手法を選定し、人によるバラツキがなく、短期間にビックデータを解析できる機械学習を活用し、EPDM ポリマーの分岐構造の解析技術を確立する。

## 2. 背景

### 2-1. EPDM ポリマーの特徴

スポンジゴムの原材料は、EPDM ポリマー、カーボンブラック、オイルなどであり、EPDM ポリマーはエチレン (E) /プロピレン (P) /ジエン (D) の共重合体である (**図-2**)。

\*1 材料技術部 材料分析室

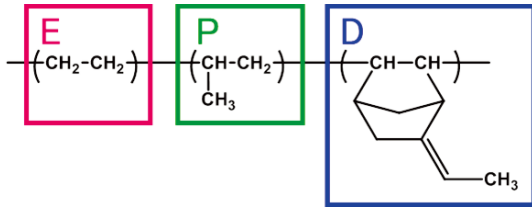


図-2 EPDM ポリマーの分子構造

スポンジゴム製品の要求特性として、機械特性、耐熱性、耐候性、発泡特性、形状維持性が挙げられる。これらの特性は EPDM ポリマーの高分子構造に依存し、主鎖が機械特性、耐熱性、耐候性、分岐鎖が発泡特性、形状維持性に影響を及ぼしている (図-3)。また、分岐鎖の分岐構造は分岐数と分岐の長さで定義される (図-4)。

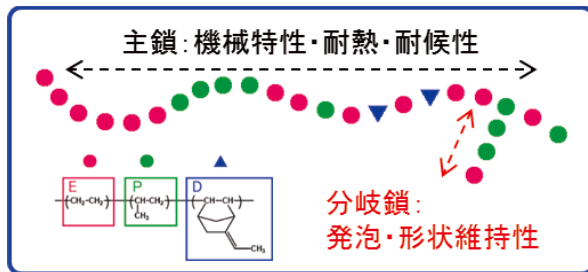


図-3 EPDM ポリマーの主鎖と分岐鎖

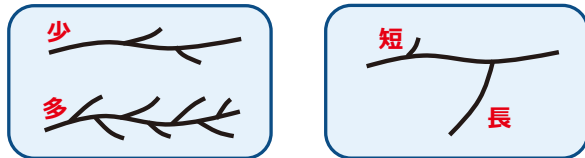


図-4 分岐鎖の分岐数 (左) と長さ (右)

### 2-2. 分岐構造による発泡制御の考え方

分岐構造は発泡特性に大きく影響する。分岐数が多く、分岐が長いほど、ポリマーの絡み合いが生じ、伸び、張力が高くなる。その結果、泡と泡の間の壁が破れにくくなり、独泡化すると考えられる。また、その逆の場合、連泡化する (図-5)。

発泡を制御することで、軽量化・静粛性向上検討や歩留まり向上活動が効率的に行える。

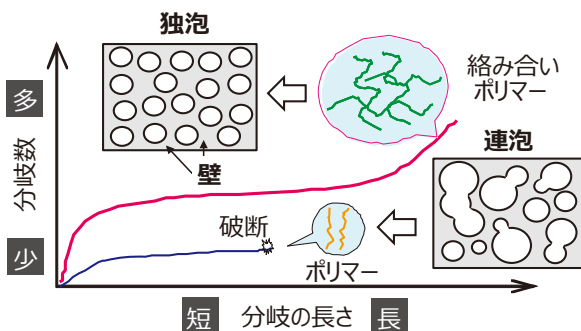


図-5 EPDM ポリマーの発泡状態

## 3. 現状把握

### 3-1. EPDM ポリマー分岐構造分析手法

表-1 に示すように、EPDM ポリマーの分岐構造を測定する手法として、粘弾性法、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)<sup>2)</sup>、核磁気共鳴 (NMR)、ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS)<sup>3)</sup> が挙げられるが、分岐数と分岐の長さ、両方を推定できる手法は GC-MS のみである。GC-MS の概要を図-6 に示す。

表-1 EPDM ポリマーの分岐構造分析手法

分析手法	分岐数	分岐の長さ	測定時間	解析時間
	推定			
粘弾性法	○	×	0.5h	1h
GPC	○	×	24h	1h
NMR	×	○	12h	2h
GC-MS	○	○	1h	8h

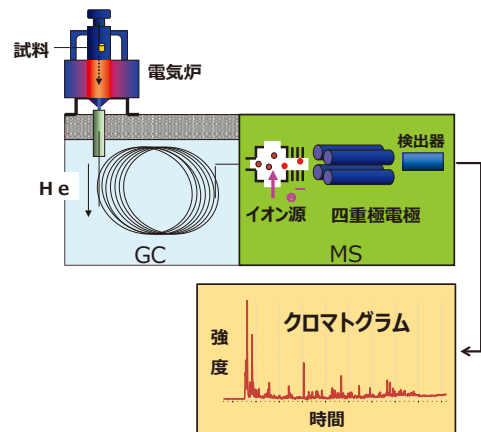


図-6 GC-MS 装置概要

試料を加熱された電気炉へ導入することで試料は瞬時に熱分解され、その分解物は GC カラムで分離後、質量分析計 (MS) でクロマトグラムとして検出される。その後、出力されたクロマトグラム解析によって、試料の定性・定量分析を行う。また、少量のサンプルを短時間で測定できるのも特徴である。しかし、クロマトグラム解析に 8h を要するため、分岐構造解析まで至っていないのが現状である。

### 3-2. GC-MS クロマトグラム

GC-MS 手法による EPDM ポリマーの分岐構造のクロマトグラム解析に工数がかかる理由として、ピーク数が多いことが挙げられる。GC-MS クロマトグラムのデータ構造は図-7 に示すように X= 時間、Y= 強度、Z= ある時間の分子量分布 ( $m/z$ : 質量電荷比) の 3次元データ構造をもつ。そのため、ピーク数は 54 [min] × 2700 [ $m/z$ ] となり、15 万本程度になる。

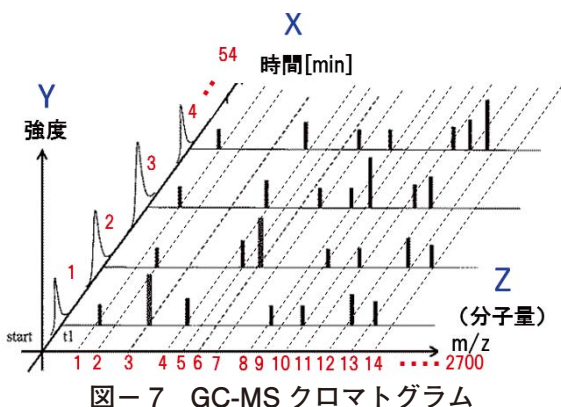


図-7 GC-MS クロマトグラム

## 4. 目標設定

本稿では、分岐数の予測モデル構築を目標とする。目標値は分岐数の予測誤差を±3ポイント、解析工数（データセット準備工数）を1h以内に設定した。

## 5. 実施内容

EPDM ポリマーの分岐構造に対応するピークを特定し、分岐数を予測するために、機械学習を活用する。手順は下記に示す。手順3の分岐構造のピーク特定、分岐数の予測モデル構築を行う際に、表-2に示す機械学習手法の一つである Lasso 回帰を採用する。Lasso 回帰により、分岐構造に対応するピークだけが自動的に選択され、モデルの解釈が容易になる。

1. EPDM ポリマーサンプルと教師データ準備
2. GC-MS クロマトグラムよりデータセット作成
3. 分岐構造のピーク特定、分岐数の予測モデル構築
4. 予測モデルの妥当性確認

表-2 回帰手法<sup>4)</sup>

手法	回帰	多重共線性	過飽和	変数選択
SQC	重回帰	×	×	△
機械学習	Ridge	○	○	×
	lasso	△	△	○
	Elastic net	○	○	△

$$S_{\lambda}(\beta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{y_i - (x_{i1}\beta_1 + \dots + x_{ip}\beta_p)\}^2 + \alpha \lambda \sum_{j=1}^p |\beta_j| + (1 - \alpha) \lambda \sum_{j=1}^p \beta_j^2$$

$\alpha = 0$  Ridge  
 $\alpha = 1$  lasso  
 $0 < \alpha < 1$  Elastic net

## 6. 実施結果

### 6-1. サンプルと教師データ準備

4種（A～D）のEPDMポリマーについて、粘弾性測定により算出した分岐数をAIの学習データ（教師データ）とした（表-3）。

表-3 分岐数（粘弾性法）

水準	分岐数
A	1.3
B	5.5
C	17.5
D	28

### 6-2. データセット作成

GC-MS クロマトグラムのデータ構造は3次元構造をもつため、説明変数を時間またはm/z（質量電荷比）で表すことが可能である。（表-4、表-5）分岐構造のピークを特定する目的から、説明変数は分子構造を表すm/zを採用する。

表-4 データセット（説明変数：時間）

水準	説明変数			目的変数
	時間 (min)			
	1	...	54	分岐数

表-5 データセット（説明変数：m/z）

水準	説明変数			目的変数
	m/z (質量電荷比)			
	20	...	60	分岐数

本GC-MS装置で取得できるm/zは20～600であり、その間に離散的に2700本のピークが存在する。解析精度が著しく低下しないように、データ数と説明変数を1：5程度に抑える方策を考える。サンプルが4個であり、サンプル1個に対して、54分のデータが存在するため、データ数は216個となる。また、説明変数を1000個程度にするために過去の技術的知見からm/zを20～91に選定し、説明変数を1011個に絞りこみ（図-8）、データセットを作成した（表-6）。

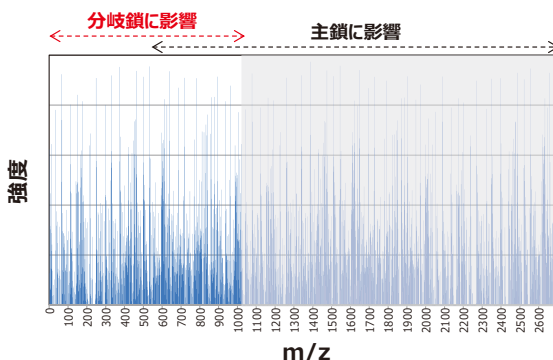


図-8 GC-MS 質量ピーク（水準A）

表-6 データセット (最終)

水準	時間	説明変数							目的変数 分岐数
		ピーク No. (m/z)							
		1	2	3	1009	1010	1011		
		20,014	20,519	21,993	91,141	91,165	91,187		
A	1								1.3
	54								
B	1								5.5

6-3. 分岐構造のピーク特定と分岐数の予測モデル構築

汎化能力を向上させるため、R<sup>5</sup>により、交差検証 (Cross Validation) と lasso 回帰を実施した。その結果、分岐構造に影響する 9 ピークを特定できた (図-9)。

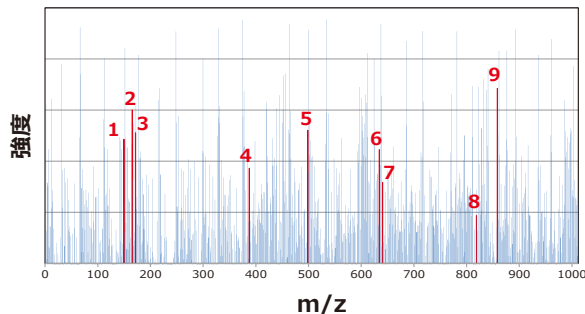


図-9 GC-MS 質量ピーク (水準 A)

また、特定したピークより、分岐数の予測モデルを構築することができた (図-10)。

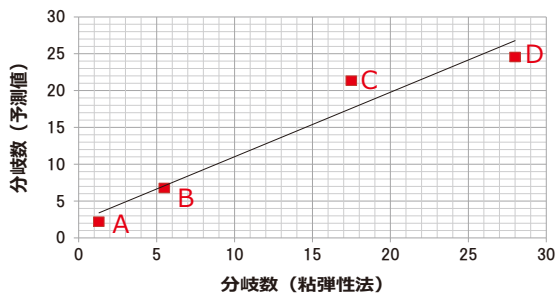


図-10 分岐数の予測モデル

6-4. 予測モデルの妥当性確認

6-1 と同様に、4 種 (E ~ H) の EPDM ポリマーについて、粘弾性測定により算出した分岐数を妥当性確認用データとした (表-7)。

表-7 分岐数 (粘弾性法)

水準	分岐数
E	7.8
F	8.7
G	12.5
H	20.2

その後、GC-MS クロマトグラムを取得し、6-3 で特定した 9 ピークを用いて、予測モデルの妥当性確認を実施した結果、予測誤差は最大で 5 ポイントであった (図-11)。

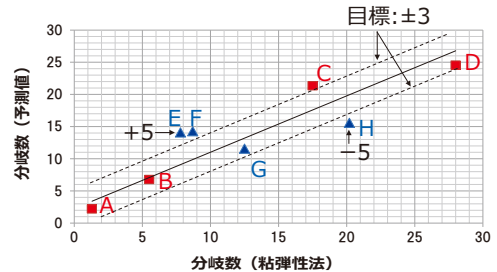


図-11 予測モデルの妥当性確認

7. まとめ

機械学習手法 (Lasso 回帰) を活用することで、分岐構造に対応する GC-MS クロマトグラムを特定し、分岐数の予測モデルを構築した。予測誤差は最大で 5 ポイントで目標未達であったが、解析工数は 0.5h で目標値 1h 以内を達成できた。本技術により、発泡を制御することが可能になり、スポンジゴム製品の軽量化・静粛性に貢献していく。

謝辞

この論文を作成するにあたり、ご協力いただいた滋賀大学山口先生、三井化学株式会社殿ほかにご場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 2008 豊田合成技報 vol.50/No.2 2008, 2009 豊田合成技報 vol.51
- 東レリサーチセンター the TRC News, No.120 (2015)
- 柘植新, 熱分解 GC の高性能化と高分子の微細構造キャラクタリゼーションへの応用 (総合論文), p.421 (1986)
- トヨタグループ機械学習講義用テキスト 2019
- 使用ソフト: R3.1.0

著者



菊池 暁



赤神 博