

# ニューラルネットワークを用いた高分子材料 のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の予測と汎化能力について

## STUDY ON POLYMER GLASS TRANSITION TEMPERATURE PREDICTION BY NEURAL NETWORK AND ITS CAPABILITY OF GENERALIZATION

近藤 康彦<sup>1)</sup>, 和崎 克己<sup>2)</sup>, 師玉 康成<sup>3)</sup>

Yasuhiko KONDO, Katsumi WASAKI and Yasunari SHIDAMA

- 1) SRI 研究開発 (株) (〒 651-0071 神戸市中央区筒井町 2-1-1, E-mail: y-kondou.az@srigroup.co.jp)  
 2) 信州大学大学院工学系研究科情報工学専攻 (〒 380-8553 長野市若里 4 丁目 17-1, E-mail: wasaki@cs.shinshu-u.ac.jp)  
 3) 信州大学工学部情報工学科 (〒 380-8553 長野市若里 4 丁目 17-1, E-mail: shidama@cs.shinshu-u.ac.jp)

The forecast of polymer glass transition temperature(T<sub>g</sub>) was examined by using the neural network by few teacher signals. High generalization performance is obtained by classifying the teacher signals by using the Self Organization map. Especially,it has a high generalization ability when the ratio of the teacher signals is 30 % or less. By using this technique we can obtain high forecast accuracy compared with the linear regression analysis.

**Key Words:** Neural Network,Self Organization,Generalization,Polymer

### 1. はじめに

高分子材料の物性予測には従来よりモノマーユニットに着目した分子動力学法や原子団寄与法が検討されてきた。しかし予測精度を上げるために入力パラメータを増やす必要があり、プログラムも大がかりとなり、解析に時間とコストがかかる。また予測精度にも問題がある。高分子材料の物性は最小ユニットであるモノマーの物理定数の線形結合だけでは説明できない事が原因と考えている。階層型ニューラルネットワークを用いた非線形解析は簡単な計算で比較的高い精度が得られるため、材料開発においても検討が進められているが、予測精度を高めるために多くの教師信号を必要とする事が問題である (1)~(5)。

階層型ニューラルネットワークでは予め用意した教師信号を用い、競合学習を行うのでバッチ学習 (一括学習) と呼ばれているが、できる限り少ない教師信号で物性の予測が出来れば実験コストを低減することができ、その工業的な価値は非常に大きい。本研究では高分子材料物性としてガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を選定し階層型ニューラルネットワークを用い予測検討を行った。予測精度を左右する教師信号は競合学習型ネットワークである Kohonen の自己組織マップを作成し、クラスター分析から選定を試み、ガラス転移温度の予測とその汎化能力について線形解析との比較検証を行った。

### 2. ニューラルネットワークを用いたガラス転移温度予測

#### 2.1 階層型ニューラルネットワークモデル

入力層、中間層、出力層の 3 層からなる階層型ニューラルネットワークについて Fig.1 に示す。ニューロン数は入力層

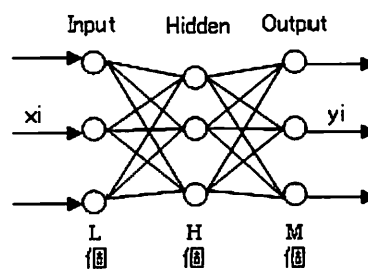


Fig. 1 Hierarchical Neural Network

L 個、中間層 H 個、出力層 M 個とし、 $k$  番目 ( $1 \leq k \leq L$ ) の入力値を  $x_k$ 、 $j$  番目 ( $1 \leq j \leq H$ ) の中間層と  $k$  番目の入力層との結合荷重を  $w_{jk}$ 、 $j$  番目の中間層での閾値を  $\zeta_j$ 、 $i$  番目 ( $1 \leq i \leq M$ ) の出力層と  $j$  番目の中間層との結合荷重を  $v_{ij}$ 、 $i$  番目の出力層での閾値を  $\delta_i$  とすると  $j$  番目の中間層での出力  $Z_j$  および  $i$  番目の出力層での出力  $Y_i$  はそれぞれ式 (1)(2) で表される。

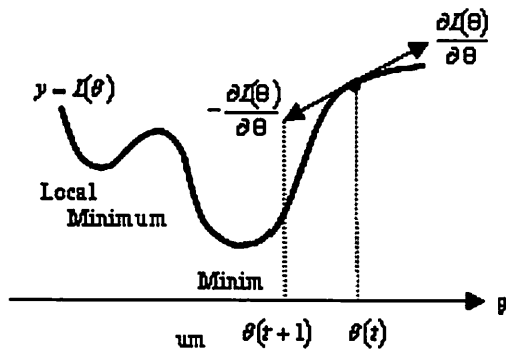


Fig.2 Steepest Decent Method

$$Z_j = Sgd \left( \sum_{k=1}^L x_k w_{jk} - \zeta_j \right) \quad (1)$$

$$Y_i = Sgd \left( \sum_{j=1}^H v_{ij} Z_j - \delta_i \right) \quad (2)$$

$$Sgd(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

式(1)(2)から*i*番目の出力層での出力は関数 $f_i(x; \theta)$ として式(3)にて表現できる。

$$f_i(x; \theta) = Sgd \left( \sum_{j=1}^H v_{ij} Sgd \left( \sum_{k=1}^L x_k w_{jk} - \zeta_j \right) - \delta_i \right) \quad (3)$$

ただし $\theta$ は中間層、出力層の結合荷重、中間層、出力層の閾値の関数として $\theta = (w_{jk}, v_{ij}, \zeta_j, \delta_i)$ である。

ここで目標値と予測値との誤差である二乗誤差 $L(\theta)$ は式(4)で表される。

$$L(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M (y_i - f_i(x; \theta))^2 \quad (4)$$

ここでネットワークの誤差を最小に学習させることを考える。Fig.2の $\theta(t)$ 時の点Aにおける接線の傾きから、 $\theta(t+1)$ は式(5)で表される。

$$\theta(t+1) = \theta(t) - \eta \frac{\partial L(\theta)}{\partial \theta} \quad (5)$$

ここで $\eta$ は学習係数である。 $L(\theta)$ を $\theta$ で偏微分すると $f_i(x; \theta)$ がSigmoid関数なので式(7)が得られる。

$$\frac{\partial L(\theta)}{\partial \theta} = \sum_{i=1}^M (y_i - f_i(x; \theta)) \left( -\frac{\partial f_i(x; \theta)}{\partial \theta} \right) \quad (6)$$

$$= - \sum_{i=1}^M (y_i - f_i(x; \theta)) f_i(x; \theta) (1 - f_i(x; \theta)) \quad (7)$$

結合荷重および閾値は式(5),(7)によりバッチ学習により更新し、最急降下学習を行うことで最適値へ到達する事ができる。

## 2.2 ガラス転移温度予測プログラム

階層型ニューラルネットワークは、高分子材料の基本ユニットであるモノマーの化学結合数を入力信号とし、予測物性として高分子材料の代表物性の一つであるガラス転移温度( $T_g$ )とした。高分子材料は科学技術振興事業団 (<http://polymer.nims.go.jp>) の高分子データベース PolyInfo から 54 種類を選定した。ガラス転移温度は測定方法や条件により、大きい場合には 50℃前後も値が異なるため PolyInfo から得られた複数の文献値を平均し用いた。Table.1 に今回、実験に用いた高分子材料とガラス転移温度についてまとめた。

Table.1 Polymers and its Glass Transition Temperature

化合物名	$T_g$ (°C)	化合物名	$T_g$ (°C)
1ポリエチレン	252	20ポリクロロアクリル	228
2ポリプロピレン	235	21ポリビニルアルコール	186
3ポリ(1-ブタン)	248	22ポリエチレンオキサイド	228
4ポリ(1-ペンタン)	233	23ポリプロピレンオキサイド	201
5ポリ(4-メチル-1-ペンタン)	307	24ポリ(3-クロロプロピレンオキサイド)	281
61,4-ブタジエン(1,3-ブタジエン)	189	25ポリオラジンアクリル	189
7ポリスチレン	197	26ポリ(2,6-ピリジン-1,4-ジオキソ)	494
8ポリスチレン	379	27ポリ(4,4'-IPPO-2-HTMO)	373
9ポリ(アクリルニトリル)	445	28ポリエチレンテレフタート	417
10ポリ(2-ビニルピリジン)	375	29ポリスチレンテレフタート	353
11ポリ(2-ビニルカルボニール)	500	30ポリ(2,6-ピリジン-1,4-ジオキソ)	323
12ポリ(メチルメタクリレート)	245	31ポリ(2-ビニルピリジン)	213
13ポリ(アクリルニトリル)	303	32ポリ(3-クロロプロピレンオキサイド)	278
14ポリ(2-ビニルピリジン)	413	41ポリ(2-ビニルピリジン)	317
15ポリ(アクリルニトリル)	283	42ポリ(2-ビニルピリジン)	313
16ポリ(アクリルニトリル)	249	43ポリ(2-ビニルピリジン)	322
17ポリ(アクリルニトリル)	218	44ポリ(2-ビニルピリジン)	323
18ポリ(アクリルニトリル)	379	45ポリ(1,2-エチン)	316
19ポリ(アクリルニトリル)	338	46ポリ(1,2-エチン)	316
20ポリ(アクリルニトリル)	283	47ポリ(2-ビニルピリジン)	318
21ポリ(アクリルニトリル)	350	48ポリ(4,4'-ODPP)	458
22ポリ(アクリルニトリル)	314	49ポリ(1,4-P-3,4,4-BPTC)	483
23ポリ(アクリルニトリル)	252	50ポリ(1,3-P-3,4,4-BPTC)	498
24ポリ(アクリルニトリル)	238	51ポリ(2,6-ピリジン-1,4-ジオキソ)	433
25ポリ(アクリルニトリル)	252	52ポリ(1,4-フェニレン)	556
26ポリ(アクリルニトリル)	388	53ポリ(2-ビニルピリジン)	426
27ポリ(アクリルニトリル)	375	54ポリ(アクリル)	459

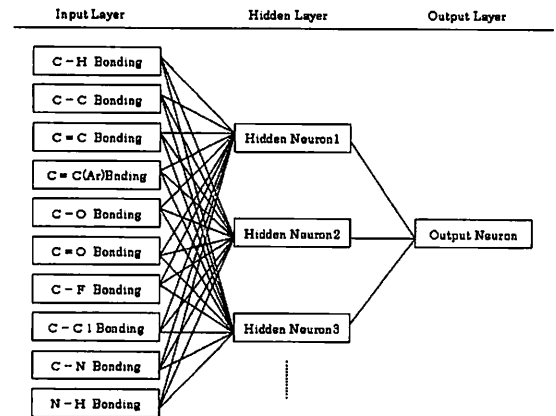


Fig.3 3 Layers Neural Network Model

モノマーユニットは高分子材料の物性を支配する重要なユニットであり、その化学結合の組み合わせでさまざま高分子材料が合成されている。そのモノマーユニットの中でも特にガラス転移温度に対し影響の大きいC-H, C-C, C=C, C=C(芳香族環の二重結合), C-O, C=O, C-F, C-C L, C-N, N-Hの合計10個の各結合数を選定し、それぞれの結合数は0.1~0.9に正規化を行い入力信号とした。結合数を $x_{input}$ とし、その中で最大値を $x_{max}$ 、最小値を $x_{min}$ として下記式にて入力情報を正規化した。

$$x_{normal} = \frac{(0.8 \times x_{input} + 0.1 \times x_{max} - 0.9 \times x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} \quad (8)$$

入力信号は上記、化学結合数の10ニューロン、中間層は2~10ニューロンで変量し、出力層はガラス転移温度の1ニュー

ロンとし3層ニューラルネットワークのプログラムを作成した。Fig.3にその階層構造を示す。54種類の高分子材料に対し、入力ニューロン数10個、中間ニューロン数を2~10個で変更し、学習係数 $\eta = 0.9$ 、慣性係数 $\alpha = 0.5$ 、学習信号54サンプル、学習回数10,000回で中間ニューロン数と二乗誤差の関係を調査した。評価結果をFig.4に示す。中間ニューロン数が3個までは学習回数に対し、収束が悪いが4個以上では殆ど大きな違いは見られず良好な収束を示している。中間ニューロンは最も収束の良好な6個に決定し、以降の解析検討を行った。

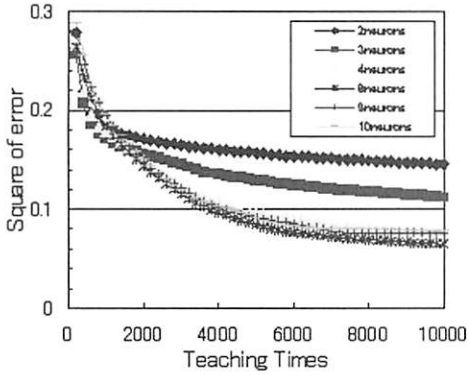


Fig. 4 Relationship between Square of error vs Teaching times

### 3. 自己組織化マップを用いた教師信号分類

#### 3.1 高分子材料の自己組織化マップ化

自己組織化マップ (Self Organization Map) は入力層と競合層からなり、教師なし学習により訓練され、得られたマップはパターン間の自然な関係を表す。ニューラルネットワークの並列アーキテクチャーを利用しパターン関係をN次元にマッピングする事が可能であるため、パターンを視覚的に分類する事ができる<sup>(6)</sup>。Fig.5に自己組織化マップのストラクチャーを示す。Kohonen ネットワークは入力層と競合学習

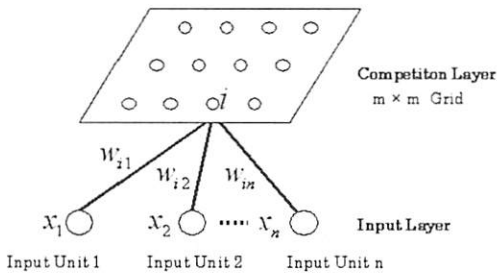


Fig. 5 Structure of the Self Organization Map

層の2層構造からなる。今回入力層には54種類の高分子材料を用い、それぞれ式(9)に示すように10個のモノマー結合情報 $x_i(1 \leq i \leq 54)$ を有している。また競合学習層は任意

のグリッド数を設定する事ができ、入力した信号をグリッド上に競合学習し、展開 (マッピング) する事ができる。入力信号数に比べて展開するマップのグリッド数が少ない場合には入力信号が同一グリッド上に展開され信号同士が衝突を起こす事があるためグリッド数を増やす必要があるが多すぎると計算に時間がかかるため最適なグリッド数を検討する必要がある。競合学習層も入力層と同様式(10)に示すようにそれぞれのグリッドが10個の結合荷重情報 $w_i(1 \leq i \leq 54)$ を有している。

$$x_i = (x_{i1}, x_{i2}, x_{i3}, \dots, x_{i10}) \quad (9)$$

$$w_i = (w_{i1}, w_{i2}, w_{i3}, \dots, w_{i10}) \quad (10)$$

入力層 a グリッドと競合学習層 b グリッドとのベクトル間の距離  $D_{ab}$  は式(11)で表される。すべての入力層と競合層とのグリッド間でベクトル間の距離を計算し、最も値が小さい (ベクトルの近い) グリッドが勝者となり選ばれる。

$$D_{ab} = \sqrt{\sum_{n=1}^{10} (x_{an} - w_{bn})^2} \quad (11)$$

競合学習層の勝者グリッド (i 点) が決定したあとはその勝者グリッドの近傍の結合荷重を修正する。競合学習層上の i 点の半径 d 以内の近傍にある全てのグリッドは下記式(12)、(13)の修正量 ( $\Delta_{ij}$ ) で修正される。近傍の半径 d も計算回数 t および設定学習回数 T とともに式(14)で減少させる。なお  $\alpha$  は学習係数、 $d_0$  は初期設定近傍の幅である。

$$\Delta_{ij} = \alpha(x_{ij} - w_{ij}) \quad (12)$$

$$w_{ij}^{new} = w_{ij}^{old} + \Delta_{ij} \quad (13)$$

$$d = d_0(1 - t/T) \quad (14)$$

54種類の高分子材料に対し、モノマー結合数を0.1~0.9に正規化した入力信号を用い自己組織化マップ化を検討した。自己組織化マップの解析条件としてマップマトリックス、初期近傍幅、学習係数を決める必要がある。54種類の高分子材料に関し、自己組織化マップ上で最も衝突の少ない条件を調査し、初期近傍幅0.3、学習係数0.8としてマップマトリックスは30×30以上では大きな違いは見られなかったため30×30にてマップ化を行った。54種類の上に10,000回競合学習させた自己組織化マップをFig.6に示す。

競合学習型のニューラルネットワークにおいて教師信号の選定は極めて重要である。自己組織化マップはモノマーの化学結合情報を競合学習させたものであるため、化学的に性質の近いものがそれぞれマップ上の近い位置に配列されており、教師信号の視覚的な分類が可能であり、教師信号の選定に有効な手段であると考えた。また自己組織化マップ上の各点は、結合ベクトル情報を有しているため、結合ベクトル量をZ軸にした3次元の自己組織化マップを作成する事が可能である。Fig.7に54種類の高分子材料の3次元化マップを示す。結晶性が高く、ガラス転移温度の高い高分子ほど結合ベクトル量が大きく、高いZ値をもつ事が確認できる。

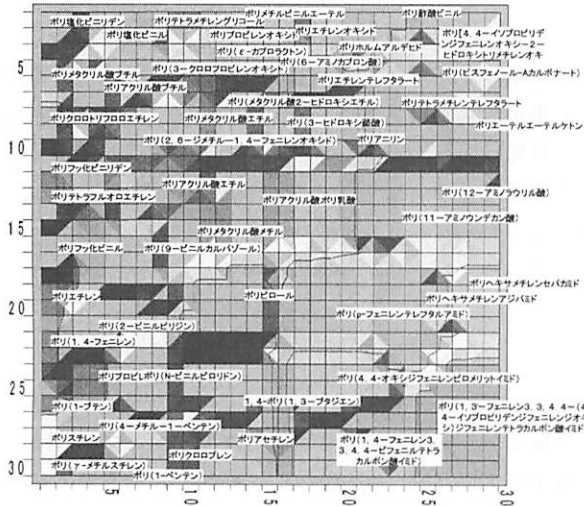


Fig. 6 2D SOM of 54 polymers

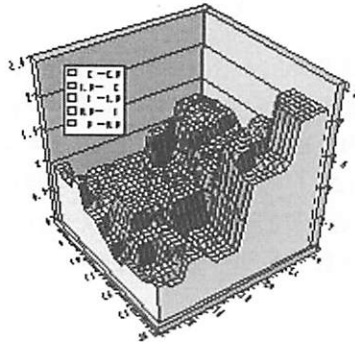


Fig. 7 3D SOM of 54 polymers

### 3.2 クラスタ分析

2次元および3次元の自己組織化マップは化学的に性質の近いものがそれぞれ集まっている事を視覚的に確認する事ができる。ニューラルネットワークを用いた予測では教師信号の選定が極めて重要であり、自己組織化マップから得られた情報の分類(区分け)が必要である。

今回、自己組織化マップのマトリクス座標情報  $(x_i, y_i, z_i)$  を用い、ウォード法<sup>(7)</sup>によるクラスタ分析を行った。クラスタ分析ではまず  $n$  個の個体がそれぞれ  $m$  個の変量値を持つ場合に個体  $n_a$  と  $n_b$  との類似度をユークリッド平方距離で計算し、非類似度  $S_{ab}$  とする。

$$S_{ab} = \sum_{i=1}^m (x_{ai} - x_{bi})^2 \quad (15)$$

$x_{ji}^p$  を  $n_p$  個の  $p$ -クラスタに属する  $i$  番目の第  $j$  変量値とすると  $p$ -クラスタ内の平方和を式 (16) で計算する。

$$S_p = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_p} (x_{ji}^p - \bar{x}_j)^2 \quad (16)$$

ここで

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^{n_p} x_{ji}^p / n_p$$

全体のクラスタ内の平方和は式 (17) で表される。

$$S = \sum_{p=1}^K S_p \quad (17)$$

ここで  $K$  はクラスタ数  $p$ -クラスタと  $q$ -クラスタを統合して新しい  $t$ -クラスタを作った場合、 $t$ -クラスタ内の平方和は式 (18) で表される。

$$S_t = S_p + S_q + \Delta S_{pq} \quad (18)$$

$$\Delta S_{pq} = \frac{n_p n_q}{n_p + n_q} \sum_{j=1}^m (\bar{x}_j^p - \bar{x}_j^q)^2 \quad (19)$$

ウォード法ではクラスタ内の平方和をできる限り小さくするようにクラスタを作成するので平方和の増分の式 (19) が最も小さくなるように新しいクラスタを作成する。ここで新しく作成された  $t$ -クラスタと別の  $r$ -クラスタとの非類似度  $S_{tr}$  は式 (20) で表される。

$$S_{tr} = \frac{n_p + n_r}{n_t + n_r} S_{pr} + \frac{n_q + n_r}{n_t + n_r} S_{qr} - \frac{n_r}{n_t + n_r} S_{pq} \quad (20)$$

## 4. 解析結果

### 4.1 競合学習の最適化

ニューラルネットワークの競合学習は与えられた教師信号から学習誤差(二乗誤差)を最小にするようにするが、実際に知りたいのは教師信号以外のデータであり、予測値と実測値との誤差(汎化誤差)を最小にするわけではない。学習に伴い、いったん汎化誤差は最小となるがさらに学習を続けると漸増することが分かっており、過学習と呼ばれている<sup>(8)</sup>。自己組織化マップの  $X, Y$  座標情報および  $X, Y, Z$  座標情報からクラスタ分類した教師信号(12個)とランダムに選定した教師信号(12個、 $n=5$ )を用い、二乗誤差を0.3から0.0005まで変化させ、汎化誤差の指標である予測値と実験値との相関係数との関係について調査した。結果をFig.8に示す。いずれの教師信号についても過学習の傾向が認められる。しかし自己組織化マップの  $X, Y, Z$  座標情報をもとにクラスタ分類し、選定した教師信号の場合、過学習による汎化性能の低下は少なく、二乗誤差が0.1以上であれば良好な汎化能力があることが判った。

### 4.2 教師信号の違いによる予測精度検証

過学習を考慮し、二乗誤差( $\Delta E$ )を0.1と0.05の2条件に設定し、教師信号の違いによる汎化性能の比較を行った。教師信号は自己組織化マップの  $X, Y$  座標情報と  $X, Y, Z$  座標情報からクラスタ分類したもの、自己組織化マップの効果を確認するために化学結合情報のみでクラスタ分類したもの(注:グラフではMBUと表記)、比較のためランダム抽出したもの( $n=5$ )を用いた。また教師信号数も全サンプル(54種類)の11%(6個)から63%(34個)まで変化させ

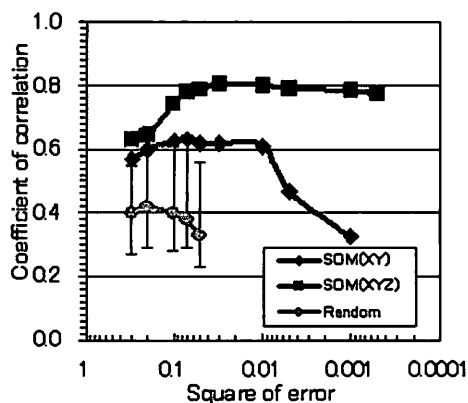


Fig. 8 Relationship between Coefficient of correlation and Square of error

て汎化能力の比較を行った。結果を Fig.9 に示す。 $\Delta E = 0.1$  および 0.05 とともに教師信号によらず学習信号の割合に対する汎化能力はほぼ同じ傾向にある。ただ教師信号が 30 % 以下の少ない場合において自己組織化マップの X Y Z 座標情報からクラスター分類した教師信号を用いた場合の方が他の教師信号を用いた場合に比べ高い汎化能力をもつことが判った。化学結合情報のみでクラスター分類した教師信号やランダム抽出した教師信号と比べても教師信号の少ない場合に高い汎化能力を持つ。また教師信号が 50 % 以上の多い場合には、化学結合情報のみでクラスター分類することで極めて高い汎化能力を持つ事が判かった。

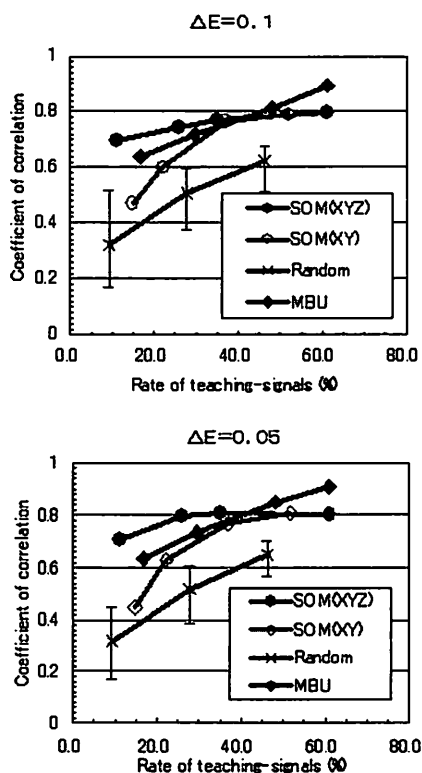


Fig. 9 Relationship between Coefficient of correlation and Teaching signals

### 4.3 線形回帰分析との比較検証

ニューラルネットワークを用いた非線形解析の有効性を確認するため、線形回帰分析である重回帰分析との比較検証を行った。教師信号は自己組織化マップの X Y Z 座標情報からクラスター分類し選定した 12 種類を用い、全 54 種類の高分子材料のガラス転移温度の予測計算を行った。結果を Fig.10 に示すが、重回帰分析では実験値と予測値との相関係数が 0.50 と極めて悪い。教師信号が全体の約 22 % と少ない事が主原因であるが、ニューラルネットワークでは相関係数が 0.80 と線形回帰と比較しても高い予測性能を有する事が判った。

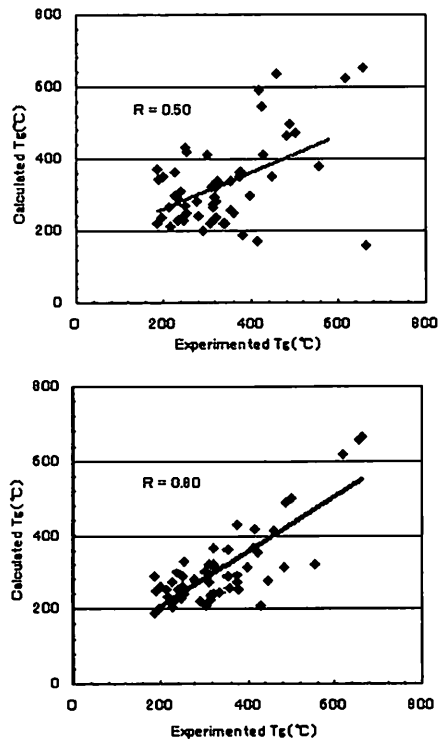


Fig. 10 Relationship between Calculated Tg and Experimented Tg (Above:Linear Analysis ,Blow:NN Analysis)

## 5. まとめ

ニューラルネットワークを用い、できる限り少ない教師信号で精度の高い高分子材料のガラス転移温度予測を検討した。自己組織化マップを用い、競合学習させマップ上の座標情報をクラスター分類することで教師信号の選定を検討した結果、教師信号が全サンプルの30%以下の少ない場合において高い汎化能力を有する有効な手法である事が分かった。また線形回帰分析と比較してもニューラルネットワークを用いた方が、高い予測精度を有する事が確認できた。

## 参考文献

- (1) 田辺和俊 (監訳): 化学者のためのニューラルネットワーク入門, (1996), 丸善.
- (2) 田辺和俊: ニューラルネットワークによる高分子物性の予測, 高分子, 48(1992)
- (3) 福田朋子, 松本高利, 田辺俊和, 長嶋雲兵, 青山智夫: ニューラルネットワーク入力パラメータの感度解析と偏微分係数解析を用いた赤外線吸収強度に敏感な分子結合パラメータの抽出 - フロン類の赤外線吸収強度 -, J.Comput.Chem.Jpn 1(2002) pp. 1-8.
- (4) 田辺俊和, 松本高利: ニューラルネットワークによる有機塩素化合物の発ガン性の予測, J.Comput.Chem.Jpn 1(2002) pp. 23-28.
- (5) 高橋梨紗, 細谷治夫, 福田朋子, 長嶋雲兵: 分子の構造活性相関解析のためのニューラルネットワークシミュレーター: Neco (NEural network simulator for structre-activity COrrrelation of molecules) の開発 (7) - ベリラルチン類の疎水性パラメータ logP の予測 -, J.Chem.Software 8(2002) pp. 17-26.
- (6) 徳高平蔵 (訳): 自己組織化マップ, (1996), シュープリンガー・フェアラーク東京
- (7) 上田尚一: クラスター分析, (2003), 朝倉書店
- (8) 福水健次: 多層ニューラルネットワークのバッチ学習における過学習の存在, 情報論的学習理論ワークショップ, (1998)