

ジアシルヒドラジンの銅害防止活性の 重回帰式による予測

Estimation of Copper Deactivating Activity of Diacylhydrazines by Multiple Regression Analysis

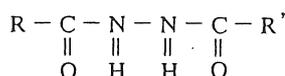
吉川 俊夫
Toshio YOSHIKAWA

Abstract

Diacylhydrazines have copper deactivating activity for polypropylene. The multiple regression analysis was made to estimate their activities. That is, sixty-two diacylhydrazines were synthesized and their activities with other physical properties were measured. Among the calculated equations, a second order equation of five physical properties provided the highest accuracy of estimation. Thus, it was shown that the multiple regression analysis can be used as a screening test for copper deactivator efficiency.

1. 緒言

ジアシルヒドラジン(下式, 以下DHZという)は銅イオンとキレート結合を生成する¹⁾. そのため銅の酸化触媒作用を防止する銅害防止剤として絶縁材料などに添加されている²⁾.



最近,我々はDHZがポリプロピレン(PP)に対して核剤作用(結晶核発生作用)を持っていることを見出した. また核剤作用と銅害防止作用との間にプラスの相関関係があること, 更に, 核剤作用項を含む重回帰式で銅害防止作用を予測できる可能性があることもわかった³⁾. この重回帰分析は銅害防止剤の新しいスクリーニング手法として利用できると思われる. その場合, 銅害防止効果の有無を正しく判定するためには重回帰式の信頼性が重要なポイントとなる.

以上のような状況を踏まえて, 本研究では, この場合の重回帰式の予測精度について詳細に調べることにした. そ

のため分子構造の異なる種々のDHZを多数合成した. それらについて銅害防止作用, 核剤作用及びその他の特性値を測定し, 解析用データとした.

このデータを使用して可能なすべての2次重回帰式31式について検討しそれらの予測精度を算出した. その結果, 5変数の2次重回帰式が最高の予測精度を示し, これにより銅害防止作用を精度よく予測できることがわかったので報告する.

2. 実験

2.1 試料

ポリプロピレン(日石J170G)を熱キシレンから再沈殿した. 常温で真空乾燥後, 窒素置換した容器に入れ冷暗所に保管した. 市販銅粉をヘキサソで洗浄して使用した. 酸化防止剤としては, Tetrakis-[methylene-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate]-methaneの市販品をそのまま使用した.

DHZのうち, N, N'-ジベンゾイルヒドラジンは市販試薬をそのまま使用した. 対称形のDHZ(一般式: RCONHNHCOR)は塩化アシルと抱水ヒドラジンの反応により, 非対称形のもの(RCONHNHCOR')は塩化アシルと酸ヒドラジドの反応により合成した. カルボキシル基

を持つものはメチルエステルの加水分解を経て合成した. N, N'-ジメチルアセトアミドを溶媒としピリジンを触媒として使用した. 生成物を再結晶した後, 融点, IR スペクトル, 及び元素分析によって同定した.

本研究で使用した DHZ の構造を Table 1 にアシル基で示した.

2.2 DHZ の銅害防止作用 (AgL) の測定

PP : 銅粉 : 酸化防止剤 : DHZ = 100 : 3.0 : 0.5 : 0.5 (重量比) の処方をご共通に使用した.

最初に PP, 銅粉及び酸化防止剤を 100 : 3.0 : 0.5 の重量比に精秤し, 乳鉢で混合して共通のベース組成物を調製した. 次にベース組成物と DHZ を 103.5 : 0.5 の重量比で精秤し, 乳鉢で 5 分間混合し試料粉末とした.

試料粉末 0.5g を 200 °C で 3 分間プレスして厚さ 0.1mm のフィルムを作製した.

このフィルムを 30mm × 10mm の矩形に切り出したものをテストピースとした. 150 °C に加熱した島津製熱風循環式恒温乾燥機 (P45-M) を使用した. 各組成について 3 枚のテストピースを使用した. テストピースがぜい化するまでの日数の平均値をエージングライフ「 AgL 」(日数単位) とし, DHZ の銅害防止作用の指標とした. 共通ベース組成物の AgL は 1 (日) であった.

2.3 DHZ の特性値の測定

2.3.1 核剤作用 (T_c)

2.2 で調製したフィルムから直径約 6mm の円板を打ち抜き DSC 測定試料とした. 測定装置としては島津製 DSC-50 を利用した. 流量 20ml/分の窒素ガスを系内に流しながら測定した.

加熱冷却のプログラムを下に示す.

加熱速度 10 °C/分

最高温度 (190 °C) での保持時間 5 分

冷却速度 2.5 °C/分

冷却過程での PP の発熱ピーク温度を PP の結晶化温度「 T_c 」(°C) とし DHZ の核剤作用の指標とした. ベース組成物の T_c は 123.15 °C であった. DHZ に核剤作用がある場合は T_c がこの温度より上昇した.

Table 1 Structure and property of diacylhydrazines

| No. | Acyl Groups of DHZ * | AgL days | T_c °C | mp °C | mw | ν cm ⁻¹ | Q/T kJ/molK |
|-----|---------------------------|---------------|-------------|------------|------|---------------------------|------------------|
| 1 | Cinnamoyl-4-HOBz | 55 | 125.8 | 261.6 | 282 | 3250 | 0.028 |
| 2 | 4-NitroBz-2-HOBz | 53 | 129.6 | 282.8 | 301 | 3265 | 0.072 |
| 3 | 4-PhenylBz-2-HOBz | 49 | 128.8 | 291.3 | 332 | 3304 | 0.084 |
| 4 | 2-Naphthoyl-2-Naphthoyl | 48 | 132.6 | 246.8 | 340 | 3148 | 0.102 |
| 5 | 4-PhenylBz-4-PhenylBz | 40 | 131.3 | 306.1 | 356 | 3254 | 0.080 |
| 6 | 4-NitroBz-Isonicotinoyl | 40 | 127.2 | 245.5 | 286 | 3178 | 0.077 |
| 7 | 2-Naphthoyl-4-HOBz | 40 | 125.7 | 261.1 | 305 | 3341 | 0.086 |
| 8 | 4-MeOBz-Isonicotinoyl | 39 | 126.0 | 199.4 | 273 | 3271 | 0.078 |
| 9 | 2-Naphthoyl-2-HOBz | 38 | 133.0 | 244.5 | 306 | 3312 | 0.057 |
| 10 | 2-Naphthoyl-Isonicotinoyl | 37 | 128.8 | 171.3 | 290 | 3220 | 0.058 |
| 11 | 4-MeOBz-4-MeOCOBz | 37 | 125.3 | 219.2 | 328 | 3271 | 0.076 |
| 12 | 4-MeOCOBz-2-Naphthoyl | 35 | 132.5 | 228.1 | 347 | 3227 | 0.087 |
| 13 | 4-MeOCOBz-Cinnamoyl | 35 | 126.5 | 203.7 | 324 | 3196 | 0.079 |
| 14 | 4-Naphthoyl-Bz | 35 | 125.6 | 197.3 | 277 | 3207 | 0.117 |
| 15 | 4-NitroBz-Bz | 34 | 130.7 | 240.5 | 285 | 3204 | 0.077 |
| 16 | 4-MeOCOBz-4-PhenylBz | 34 | 129.8 | 264.5 | 374 | 3227 | 0.101 |
| 17 | 4-PhenylBz-Bz | 34 | 126.0 | 224.9 | 304 | 3256 | 0.071 |
| 18 | Cinnamoyl-2-HOBz | 34 | 125.4 | 278.8 | 282 | 3200 | 0.085 |
| 19 | 4-PhenylBz-Isonicotinoyl | 33 | 132.6 | 209.6 | 317 | 3194 | 0.088 |
| 20 | 4-MeOCOBz-4-MeOCOBz | 33 | 129.9 | 294.3 | 356 | 3218 | 0.080 |
| 21 | 4-MeOCOBz-Hydrocinnamoyl | 33 | 126.2 | 199.7 | 326 | 3196 | 0.075 |
| 22 | 4-HOOCBz-Bz | 32 | 134.1 | 297.2 | 284 | 3218 | 0.241 |
| 23 | 4-MeOBz-2-HOBz | 32 | 129.2 | 216.2 | 286 | 3310 | 0.094 |
| 24 | 4-NitroBz-4-MeOCOBz | 32 | 126.7 | 271.2 | 343 | 3190 | 0.081 |
| 25 | 4-tert-BuBz-2-HOBz | 31 | 132.0 | 236.6 | 312 | 3227 | 0.067 |
| 26 | 4-MeOBz-4-MeOBz | 31 | 127.3 | 227.6 | 300 | 3212 | 0.099 |
| 27 | 4-MeOCOBz-2-HOBz | 30 | 133.4 | 236.8 | 299 | 3252 | 0.090 |
| 28 | 4-MeOCOBz-Phenylacetyl | 30 | 128.3 | 191.0 | 312 | 3191 | 0.089 |
| 29 | 4-PhenylBz-4-tert-BuBz | 30 | 123.3 | 286.5 | 372 | 3209 | 0.057 |
| 30 | Cinnamoyl-Isonicotinoyl | 29 | 128.8 | 232.7 | 267 | 3227 | 0.087 |
| 31 | 4-MeOBz-Bz | 29 | 121.6 | 192.4 | 270 | 3200 | 0.067 |
| 32 | 4-MeOCOBz-Bz | 28 | 126.2 | 190.6 | 298 | 3225 | 0.073 |
| 33 | Hydrocinnamoyl-2-HOBz | 28 | 125.5 | 214.4 | 284 | 3215 | 0.091 |
| 34 | 4-tert-BuBz-Isonicotinoyl | 27 | 125.2 | 220.1 | 297 | 3221 | 0.071 |
| 35 | 2-Naphthoyl-4-tert-BuBz | 27 | 124.5 | 251.3 | 345 | 3217 | 0.071 |
| 36 | 4-MeOBz-4-tert-BuBz | 27 | 124.2 | 233.8 | 326 | 3209 | 0.089 |
| 37 | Cinnamoyl-4-tert-BuBz | 27 | 122.0 | 243.4 | 322 | 3213 | 0.065 |
| 38 | Bz-2-HOBz | 26 | 128.2 | 259.3 | 256 | 3306 | 0.093 |
| 39 | 4-NitroBz-4-tert-BuBz | 26 | 127.3 | 226.0 | 341 | 3287 | 0.067 |
| 40 | Cinnamoyl-Hydrocinnamoyl | 26 | 125.2 | 216.0 | 294 | 3202 | 0.077 |
| 41 | 4-tert-BuBz-4-tert-BuBz | 26 | 124.7 | 285.2 | 352 | 3232 | 0.074 |
| 42 | 4-tert-BuBz-4-HOBz | 26 | 123.7 | 251.7 | 312 | 3231 | 0.051 |
| 43 | 4-MeOCOBz-Isonicotinoyl | 25 | 125.3 | 226.2 | 299 | 3196 | 0.084 |
| 44 | 4-tert-BuBz-Bz | 25 | 123.1 | 250.9 | 296 | 3196 | 0.087 |
| 45 | 4-HOOCBz-Acetyl | 24 | 133.0 | 283.4 | 222 | 3210 | 0.244 |
| 46 | 4-MeBz-4-MeBz | 24 | 132.6 | 255.5 | 268 | 3208 | 0.064 |
| 47 | Cinnamoyl-Phenylacetyl | 23 | 131.2 | 229.4 | 281 | 3200 | 0.108 |
| 48 | Cinnamoyl-Cinnamoyl | 23 | 129.8 | 278.3 | 292 | 3200 | 0.078 |
| 49 | 4-tert-BuBz-4-MeOCOBz | 23 | 126.4 | 266.5 | 354 | 3213 | 0.068 |
| 50 | Cinnamoyl-Bz | 23 | 121.4 | 210.2 | 266 | 3218 | 0.077 |
| 51 | Bz-Bz | 22 | 132.6 | 244.0 | 240 | 3250 | 0.081 |
| 52 | 4-MeOCOBz-Acetyl | 22 | 122.2 | 213.5 | 236 | 3200 | 0.085 |
| 53 | 4-PhenylBz-4-HOBz | 21 | 130.5 | 215.1 | 332 | 3250 | 0.091 |
| 54 | 4-MeBz-4-tert-BuBz | 18 | 120.2 | 224.5 | 310 | 3211 | 0.044 |
| 55 | 2-Furyl-2-Furyl | 13 | 128.6 | 235.3 | 220 | 3154 | 0.067 |
| 56 | Hexanoyl-Hexanoyl | 13 | 121.8 | 161.5 | 228 | 3221 | 0.084 |
| 57 | 4-HOOCBz-Cinnamoyl | 11 | 124.0 | 290.0 | 310 | 3198 | 0.143 |
| 58 | 4-MeOCOBz-Lauroyl | 7 | 119.2 | 155.9 | 376 | 3210 | 0.100 |
| 59 | Cinnamoyl-Lauroyl | 5 | 120.4 | 178.1 | 344 | 3204 | 0.101 |
| 60 | 4-MeOCOBz-Stearoyl | 4 | 119.8 | 150.1 | 460 | 3200 | 0.082 |
| 61 | Cinnamoyl-Stearoyl | 2 | 120.0 | 166.2 | 428 | 3206 | 0.116 |
| 62 | Stearoyl-Stearoyl | 1 | 119.2 | 138.1 | 564 | 3229 | 0.171 |

* Bz = Benzoyl Me = Methyl Bu = Butyl.

2.3.2 融点 (mp) と融解エントロピー (Q/T)

2.3.1 と同じDSC装置によってDHZの融点 mp (°C) と融解熱 Q (kJ/mol) を測定した。融点は昇温速度10°C/分での融解ピーク温度と定めた。融解熱 Q を融点 mp (K)で除した値を Q/T (kJ/mol K) で表すこととした。「 Q/T 」は融解エントロピーでDHZの溶解性を反映する特性値と考えられる。

2.3.3 N-H結合のIR特性吸収波数 (ν)

KBr錠剤法でIRスペクトルを測定し3200 cm^{-1} 付近に観察されるヒドラジド基のN-H伸縮振動による吸収の波数 ν (cm^{-1})を測定した。「 ν 」はヒドラジド基の反応性を反映する特性値と考えられる。

3. 結果と考察

重回帰分析では試料群の目的変数 (y) と説明変数 (x_1, x_2, \dots) の測定データから、最小自乗法によって y の予測値を与える重回帰式、

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots$$

を求める。ここで、 β_0 は定数項、 β_1, β_2, \dots は係数である。

本研究の試料群はTable 1に示した62種のDHZである。目的変数 y は AgL である。説明変数は、 $Tc, mp, mw, \nu, Q/T$ の5個の特性値である (mw はDHZの分子量を示す)。

本研究では、特性値の効果が直線的でない場合も想定した。そのため、上式と異なり、特性値に関して2次式の重回帰式⁴⁾をも対象とした。また、特性値間の相互作用を想定して交差項 ($Tc \cdot mw$ など) を式に含ませた (式の形は後述のEq.A~Eq.E参照)。

上記特性値の1個から5個までを選んだ1元から5元までの全ての2次重回帰式を対象とした。この場合の組み合わせの総数は31である。従って2次重回帰式の総数は31となった。

重回帰式の予測精度の指標としては「自由度2重調整済みの寄与率」(常用される記号「 $R2''$ 」で示す)を採用した。 $R2''$ が説明変数の予測精度への寄与を正確に表す指標であるからである。

なお、 $R2''$ は理論上最大値は1である。 $R2'' > 0.5$ なら予測の精度が良い、 $R2'' > 0.8$ なら非常に良いと評価する例がある⁵⁾。

Table 1のデータを利用し最小自乗法により重回帰式31式のそれぞれについて、 $R2''$ 、定数項、及び係数項を算出した。

本報告の目的から考えて、特に予測精度 $R2''$ に注目した。

Fig. 1は $R2''$ と、重回帰式に使用したDHZの特性値数の関係を示す。特性値数と共に $R2''$ も増加する傾向が見られ

る。しかし特性値数が等しい場合でも特性値の組み合わせによって $R2''$ に大きな差があることがわかる。

同図中、『●』は重回帰式中に Tc を含む場合、『★』は Tc を含まない場合を示す。 Tc 項の有無によって2群に分かれている。 Tc 項によって予測精度が著しく上昇することがわかる。

Fig. 1中の最上部に位置する点(A, B, C, D, 及びE)は、特性値の組み合わせが最適のものである。

これらの点に対応する1元2次から5元2次までの重回帰式、Eq.A~Eq.Eを下に示す。

なお、定数 β_0 と係数 β_1, β_2, \dots の数値は省略した。

Eq.A : ($R2'' = 0.4388$)

$$AgL = \beta_0 + \beta_1 Tc + \beta_2 Tc^2$$

Eq.B : ($R2'' = 0.4771$)

$$AgL = \beta_0 + \beta_1 Tc + \beta_2 Tc^2 + \beta_3 (Q/T) + \beta_4 (Q/T)^2 + \beta_5 Tc \cdot (Q/T)$$

Eq.C : ($R2'' = 0.5149$)

$$AgL = \beta_0 + \beta_1 Tc + \beta_2 Tc^2 + \beta_3 mw + \beta_4 mw^2 + \beta_5 (Q/T) + \beta_6 (Q/T)^2 + \beta_7 Tc \cdot mw + \beta_8 Tc \cdot (Q/T) + \beta_9 mw \cdot (Q/T)$$

Eq.D : ($R2'' = 0.5514$)

$$AgL = \beta_0 + \beta_1 Tc + \beta_2 Tc^2 + \beta_3 mw + \beta_4 mw^2 + \beta_5 (Q/T) + \beta_6 (Q/T)^2 + \beta_7 \nu + \beta_8 \nu^2 + \beta_9 Tc \cdot mw + \beta_{10} Tc \cdot \nu + \beta_{11} Tc \cdot (Q/T) + \beta_{12} mw \cdot \nu + \beta_{13} mw \cdot (Q/T) + \beta_{14} \nu \cdot (Q/T)$$

Eq.E : ($R2'' = 0.5707$)

$$AgL = \beta_0 + \beta_1 Tc + \beta_2 Tc^2 + \beta_3 mp + \beta_4 mp^2 + \beta_5 mw + \beta_6 mw^2 + \beta_7 \nu + \beta_8 \nu^2 + \beta_9 (Q/T) + \beta_{10} (Q/T)^2 + \beta_{11} Tc \cdot mp + \beta_{12} Tc \cdot mw + \beta_{13} Tc \cdot \nu + \beta_{14} Tc \cdot (Q/T) + \beta_{15} mp \cdot mw + \beta_{16} mp \cdot \nu + \beta_{17} mp \cdot (Q/T) + \beta_{18} mw \cdot \nu + \beta_{19} mw \cdot (Q/T) + \beta_{20} \nu \cdot (Q/T)$$

Eq.Aは Tc のみの1元2次式である。 $R2''$ は0.4388で低い。しかし Tc のみでもある程度の予測ができることがわかる。

Eq.B~Eq.Eでは説明変数を逐次追加することで $R2''$ も逐次増加することが観察できる。

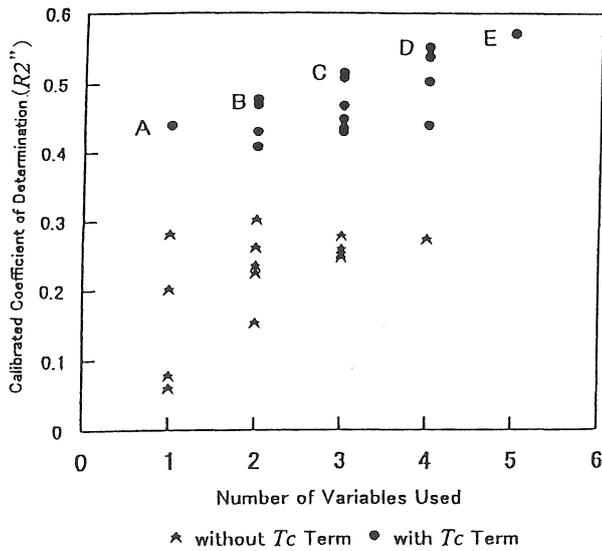


Fig.1 Accuracy of multiple regression equation v.s. number of variables used.

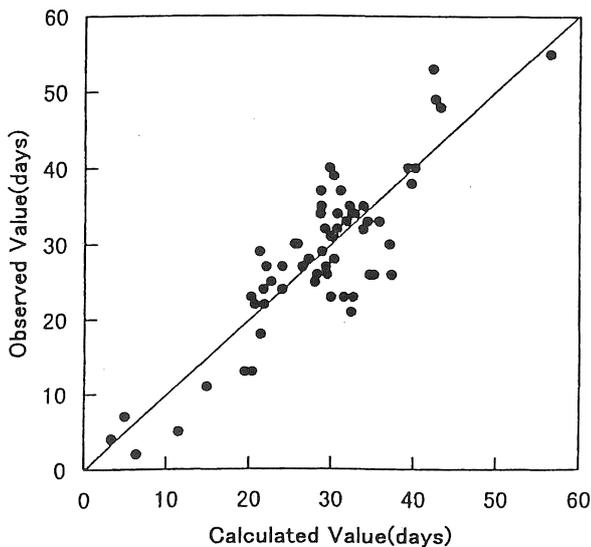


Fig.2 Estimation of aging life of PP by eq.E.

Eq.Cでは $R^2 = 0.5149$ で予測精度の「良い」値に到達した。

Eq.Eは全ての特性値 (T_c , mw , mp , Q/T , ν) を使用した5元2次式である。全重回帰式中最高の $R^2 = 0.5707$ (E点) を示した。

上述の結果を利用してDHZの未知試料に対して重回帰分析を応用する場合は、試料の T_c , mp , ν , 及び Q/T を測定し、 mw とともにEq.Eに代入して AgL の予測値を算出することができる。

Table 1の各DHZの特性値をEq.Eに代入して AgL の予測値を算出した。この予測値と、同表中に示されている AgL の実測値との散布図をFig. 2に示した。

ばらつきがあるため信頼限界の幅はあるが、Eq.Eを適用した重回帰分析はスクリーニングテストとして銅害防止作用の予測に利用できると思われる。

4. 結論

銅害防止作用を予測する重回帰式に核剤作用の項を加えることによって予測精度が格段に改良される。

3元2次と4元2次の重回帰式には $R^2 > 0.5$ で予測精度が「良い」範囲に入るものが見出された。

5元2重回帰式が検討した諸式の中で最高の予測精度を与えることがわかった。

試料DHZについて、 AgL の実測値とEq.Eによる予測値の対応状況を散布図で示した。

Eq.Eを適用した重回帰分析は銅害防止作用のスクリーニングテストに利用できると思われる。

引用文献

- 1) Chan, M. G. : *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, 1, 225 (CRC Press Inc.,1990)
- 2) Müller, H. : "Plastics Additives, 4th. Ed.", Hanser Publishers (1993)
- 3) 吉川俊夫, 木村圭一郎: マテリアルライフ, 10 [3], 143 (1998)
- 4) 久米均, 飯塚悦功: "回帰分析", 岩波書店 (1998)
- 5) 菅民郎: "多変量解析の実践(上)", 現代数学社 (1996)

(受理 平成13年 3月19日)