

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES MECANICAS DEL ENSAYO DE TENSIÓN PARA POLÍMEROS LINEALES. MODELADO QSPR CON INTELIGENCIA COMPUTACIONAL Y ANÁLISIS VISUAL INTERACTIVO

Damián Palomba^{1,3}, María Jimena Martínez¹, Fiorella Cravero^{1,2}, Axel J. Soto⁴, Gustavo E. Vazquez^{1,5}, Ignacio Ponzoni¹, Mónica F. Díaz^{1,2*}

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Computación Científica (LIDeCC) - Universidad Nacional del Sur – Bahía Blanca – Argentina

²Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina

³Instituto de Investigación en Biomedicina de Buenos Aires (UBA-CONICET), CABA, Argentina

⁴University of Dalhousie, Halifax, Canadá

⁵Universidad Católica de Uruguay, Montevideo, Uruguay

* mdiaz@plapiqui.edu.ar

Sección 14: Química Teórica y Computacional

Introducción

Históricamente, el desarrollo de nuevos materiales poliméricos consistía en un proceso de prueba y error, lo que implicaba sintetizar el nuevo producto para poder caracterizarlo en forma experimental y recién entonces poder calificarlo según la aplicación deseada. Actualmente, la demanda del mercado por propiedades pre-especificadas lleva a la industria de polímeros a buscar reducir costos de síntesis utilizando métodos computacionales de predicción de propiedades, es decir predicción *in silico* del comportamiento estimado de un material de diseño, previo a su síntesis. Esta tarea no resulta para nada sencilla, los polímeros además de tener un elevado peso molecular y ser polidispersos, sus representaciones moleculares son muy sintéticas y se alejan mucho de la realidad [1].

Además, la aparición de modernas tecnologías permitieron la rápida síntesis química y el testeo a gran velocidad de grandes colecciones de compuestos lo que dio inicio a un crecimiento importante de bases de datos con información heterogénea de diversos experimentos. Asimismo, el crecimiento en el volumen de datos se vio beneficiado por el desarrollo vertiginoso de tecnologías de la información y las comunicaciones, en donde estos grandes repositorios de datos pueden ser accedidos, actualizados y administrados con facilidades que hace 20 años atrás no hubieran sido posibles. Además esta disponibilidad de grandes cantidades de datos propició el uso de técnicas de aprendizaje automático, minería de datos y herramientas estadísticas para descubrir nuevos patrones y estructuras que sirvan para inferir conocimiento sobre las relaciones entre la estructura química de un compuesto y sus propiedades fisicoquímicas. De este modo, mediante el desarrollo y empleo de estos métodos computacionales, se busca identificar y priorizar compuestos candidatos a nuevos materiales con características especiales previo a su síntesis, para de este modo ahorrar los altos costos asociados a proyectos de diseño de compuestos que posteriormente fallan durante la validación en laboratorio [2].

En este trabajo se presentan los resultados de la predicción de propiedades mecánicas del ensayo de tensión, más específicamente elongación a la rotura, tensión a la rotura y módulo de tensión. Se aplicó la técnica QSPR (Relación Cuantitativa Estructura-Propiedad). Para la selección de variables se empleó una metodología

combinada que consistió en enriquecer una clásica (automática) con la asistencia del experto en química y a su vez se empleó para este fin, por primera vez, una herramienta desarrollada recientemente en el grupo basada en el análisis visual. Se creó una base de datos a medida para este trabajo, y los modelos de predicción obtenidos presentaron muy buen desempeño estadístico así como también buena interpretabilidad (Fig.1).

Metodología y Materiales

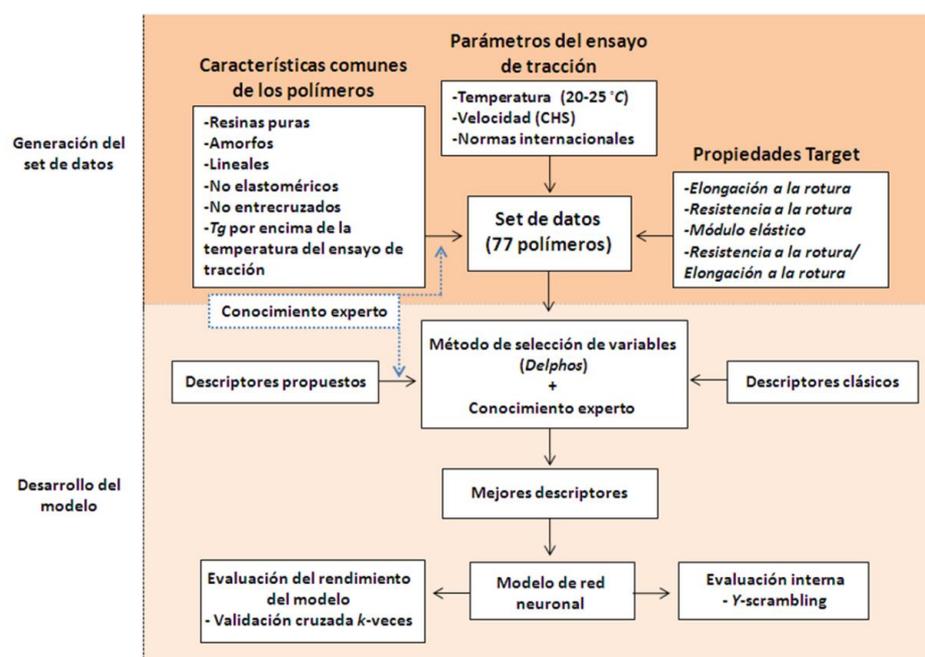


Figura 1. Ejemplo de la metodología empleada en el desarrollo de un nuevo modelo predictivo de propiedades mecánicas de polímeros [1].

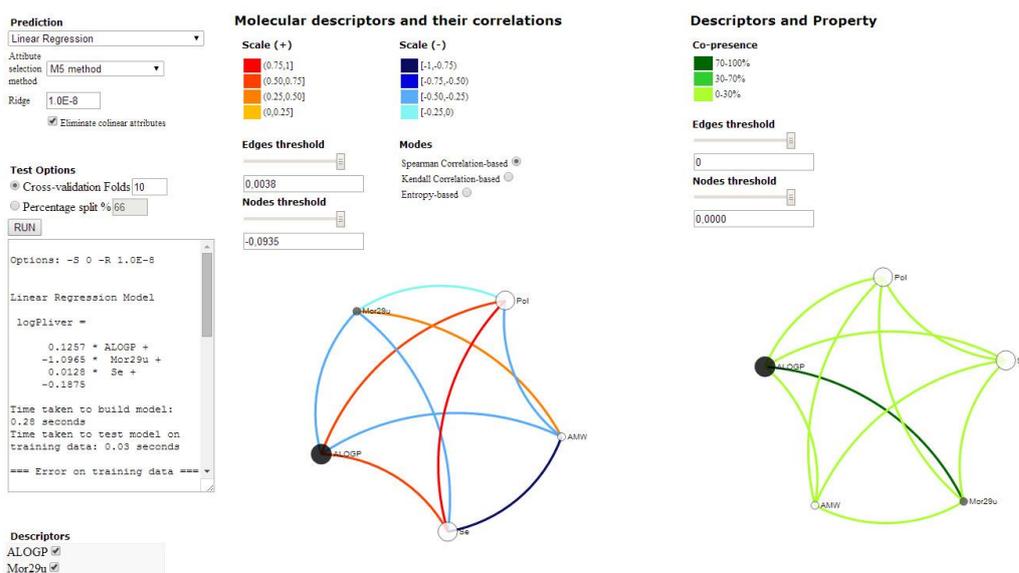


Figura 2. Ejemplo de una de las opciones de la herramienta interactiva basada en análisis visual (VIDA) con la cual se lleva a cabo la selección de variables combinada (automática + experto). Disponible en: <http://lidecc.cs.uns.edu.ar/VIDA/>

Modelos moleculares sintéticos. Los polímeros se representaron en forma sintética como trímeros y monómeros. A su vez para el cálculo de **nuevos descriptores** se consideraron dos zonas bien diferenciadas de la unidad repetitiva del medio del trímero: cadena principal y grupo lateral (Fig. 3) [1].

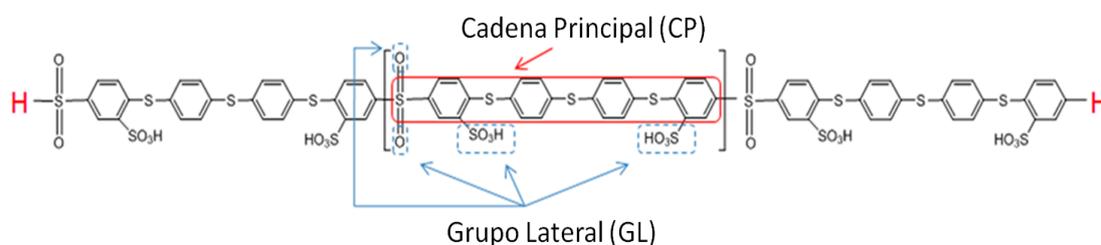


Figura 3. Representación de una unidad repetitiva del medio de un trímero, marcando las zonas que corresponden a cadena principal y grupo lateral.

Dataset. Consta de polímeros de alto peso molecular extraídos de PoLyInfo, que abarca 77 muestras de resinas puras, homopolímeros amorfos, lineales, no entrecruzados y no elastoméricos. “PoLyInfo” es una base de libre acceso y brinda información relacionada a materiales poliméricos [3].

Descriptores. Se calcularon 1049 descriptores en total (pool total), 51 de ellos eran descriptores nuevos propuestos por nosotros (Fig. 3) y el resto pertenecían a los clásicos (0-D, 1-D y 2-D) [3].

Resultados y discusiones

Los descriptores seleccionados con la metodología esquematizada en Fig.1 y 2, para cada una de las propiedades objetivo, se presentan a continuación:

Elongación a la rotura: velocidad del ensayo (CHS), cociente peso molecular promedio en número/área superficial de la cadena principal (**Mn/SAMC**), y masa de la cadena principal normalizada (**nMMC**).

Resistencia a la rotura: peso molecular promedio en número (Mn), velocidad del ensayo (CHS), ETA_dEpsilon_D, cociente masa de la cadena principal/masa del grupo lateral (**MMC/MSC**).

Módulo elástico: velocidad del ensayo (CHS), índice de polidispersión (Mw/Mn), cociente número de enlaces rotacionales/número de enlaces múltiples (RBN/nBM), cociente área superficial de la cadena principal normalizada/área superficial del grupo lateral normalizada (**nSAMC/nSASC**), y refractividad del grupo lateral (**RSC**).

Tabla 1. Índices de calidad para los modelos finales (basados en redes neuronales) usando validación cruzada.

Propiedad objetivo	R^2	MAE	MSE	RMS	MRE
<i>Elongación a la rotura</i>	0.86	1.88	8.06	2.84	32.69
<i>Resistencia a la rotura</i>	0.85	8.4	117.79	10.85	18.88
<i>Módulo de elasticidad</i>	0.84	0.24	0.10	0.31	27.51

En todos los modelos quedó seleccionado alguno de los descriptores nuevos propuestos por nosotros, lo que resalta la importancia de contar con descriptores que brinden información estructural asociada a la propiedad que se busca predecir.

Conclusiones

Los principales aportes de este trabajo fueron la construcción de un set de datos de propiedades mecánicas para polímeros, la utilización de nuevos descriptores derivados del ensayo de tracción, la generación de nuevos descriptores ad hoc y el desarrollo de nuevos modelos QSPR para la resistencia a la rotura, la elongación a la rotura, el módulo elástico. Cabe destacar que la herramienta de análisis visual constituyó una ayuda para el modelador, pudiendo interpretar con rapidez y facilidad las relaciones entre descriptores y propiedad.

Referencias

1. Palomba D., G. Vazquez & M. F. Díaz. (2012). "Novel Descriptors from Main and Side Chains of high-molecular-weight Polymers applied to Prediction of Glass Transition Temperatures". *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 38, 137-147. Elsevier.
2. Palomba D, M. Martinez, I. Ponzoni, M. Diaz, G. Vazquez & A. Soto (2012) "QSPR Models for Predicting Log Pliver Values for Volatile Organic Compounds Combining Statistical Methods and Domain Knowledge". *Molecules*, 17 (12), 14937-14953. MDPI.
3. Palomba D., G. Vazquez & M. F. Díaz. (2014) "Prediction of Elongation at Break for Linear Polymers". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. Elsevier. In Press (August, 2014).