

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Милосердова Олега Александровича

на тему: «Математическое моделирование полимерных цепей в задачах предсказания транспортных характеристик стеклообразных полимеров»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (технические науки)

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Милосердова О.А. посвящена решению задач предсказания транспортных характеристик стеклообразных полимеров методами математического моделирования полимерных цепей. Полимерные газоразделительные мембраны широко применяются в разных отраслях промышленности. Один из самых простых примеров – это установки для получения азота из воздуха. Проблема заключается в том, что хотелось бы подобрать такой материал для мембраны, чтобы при большой скорости выработки было как можно меньше примесей. Словосочетание «транспортные характеристики» - это устоявшийся в данной отрасли знаний термин, означающий газоразделительные параметры материалов (от англ. «transport» в смысле «перенос», «передача»). Часто в качестве таких материалов используются полимеры. И поэтому тема исследования чрезвычайно актуальна.

Для создания новых полимерных материалов требуется разработать технологию синтеза полимеров, которые кажутся перспективными, наработать полимерные пленки, а после проводить множество лабораторных экспериментов, которые отнимают огромное время и ресурсы исследователей.

Поэтому большое значение имеют математические модели, способные предсказывать характеристики полимеров по их структуре, что позволит по крайней мере отсеять заведомо непригодные полимеры заранее, без лабораторных экспериментов.

Существующие модели обладают не только достоинствами (иначе они не использовались бы практиками), но и недостатками, которые хотелось бы исправить (например, высокая вычислительная сложность), что подчеркивает актуальность разработки методов предсказания транспортных характеристик полимерных материалов, усиливающих достоинства и уменьшающих недостатки.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений.

Во введении обозначается актуальность разработки новых полимерных материалов и методов моделирования и предсказания транспортных характеристик, вводятся понятие математического моделирования, методов QSPR (Quantitative Structure–Property Relationship, процедура построения моделей, позволяющих по структурам химических соединений предсказывать разнообразные физические и физикохимические свойства органических соединений). Также во введении сформулированы цели исследования, постановки задач, основные результаты работы, выносимые на защиту, и их научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе описываются задачи предсказания транспортных характеристик полимерных материалов. Вводятся основные транспортные характеристики полимерных материалов, производится постановка задачи дизайна материалов с экстремальными характеристиками. Описываются существующие методы предсказания транспортных характеристик. В начале приводятся методы цифрового представления молекулярных структур, затем описываются методы QSPR моделирования. Отдельное внимание автор уделяет методу групповых вкладов и его модификациям. Приводятся

наиболее популярные эмпирические силовые поля, а также описываются методы молекулярной механики и динамики, наряду с некоторыми другими методами предсказания транспортных характеристик.

Во второй главе описываются разработанный автором метод предсказания транспортных характеристик аморфных полимеров на основе площади поверхности коротких полимерных цепей (ППКЦ). В основе метода лежит гипотеза о том, что коэффициент растворимости газа в полимере и схожие характеристики зависят от поверхности контакта между молекулой полимера и молекулой газа. В первом разделе главы описывается подход к математическому моделированию транспортных характеристик. Он состоит из трех блоков: молекулярно-механическое моделирование, вычисление геометрических индексов на основе площади поверхности обкатки полимерной цепи и построения регрессионной модели. Во второй части главы приводятся алгоритмы предсказания транспортных характеристик полимерных мембран в соответствии с вышеперечисленными блоками. Разработанный метод не требует экспериментальных данных (например, плотности), применим к широкому кругу химических классов полимеров и к разным газам-пенетрантам.

В третьей главе представлен комплекс программ для предсказания транспортных характеристик полимерных газоразделительных мембран. В начале главы описываются составляющие комплекса программ: блок интерфейсов данных, блок построения конформаций, блок вычисления геометрических индексов и блок регрессионного анализа. Затем приводятся сценарии использования комплекса программ: исследовательский и пользовательский. Исследовательский сценарий позволяет расширять обучающее множество за счет новых полимеров, вычислять свои индексы и вносить изменения в уже разработанные, изменять параметры построения регрессионных моделей и строить свои модели на основе произведенных расчетов. Пользовательский сценарий предлагает использовать

разработанные и обученные модели для предсказания транспортных характеристик новых полимеров.

В четвертой главе излагаются прикладные задачи анализа и синтеза полимерных материалов в интересах мембранного газоразделения. Отдельное место занимает описание базы данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров», предоставленной сотрудниками Лаборатории мембранного газоразделения Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). После описания Базы данных автор обосновывает достаточность длины полимерной цепи и количество генерируемых конформаций. Большая часть главы посвящена описанию универсальной формулы для предсказания коэффициента растворимости S и ее применению для задачи поиска высокопроницаемых полимеров. Регрессионная модель обучается на наборе в 1586 строк экспериментальных данных по парам «полимер-газ», что охватывает 383 уникальных полимера 13-ти различных химических классов. Итоговая регрессионная модель состоит всего из 6 переменных и показывает точность $R^2 = 0.72$. Далее в главе приводится описание регрессии для предсказания коэффициента Генри, качество которой несколько выше, $R^2 = 0.81$, при наборе данных на порядок меньше чем в регрессии для S , однако в регрессии присутствует только одна переменная. В конце главы описывается метод кластеризации полимеров на основе их геометрии, а также исследуются транспортные характеристики выявленных кластеров (групп полимеров) для выявления связей между геометрией полимерных цепочек и транспортными характеристиками веществ.

Научная новизна

В диссертации Милосердова О.А. предложен отличающийся от аналогов метод и алгоритм предсказания транспортных характеристик аморфных полимеров на основе площади поверхности коротких полимерных цепей. Предложено новое семейство геометрических молекулярных дескрипторов, основанных на анализе кривых зависимости площади

доступной поверхности молекул от радиуса «обкатки». Разработанный алгоритм предсказания впервые реализован в виде комплекса программ, который можно использовать в различных сценариях.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность обуславливаются использованием корректных статистических методов в процессе проведения вычислений. Разработанные алгоритмы и методы прошли апробацию посредством публикаций в журналах и докладов на нескольких конференциях. Предсказаны характеристики еще не синтезированных полимеров, результаты сравнивались с модифицированным методом групповых вкладов и с экспериментально измеренными характеристиками новых полимерных материалов.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертационной работы были доложены на 8 российских и международных конференциях, опубликовано 5 работ в рецензируемых научных изданиях Web of Science и Scopus. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на докладах научных семинаров ИПУ РАН и ИНХС РАН. Имеется акт о внедрении результатов диссертации в работы, проводимые в ИНХС РАН

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость заключается в возможности решения задачи предсказания транспортных характеристик полимерных материалов с помощью разработанного метода. Практическая значимость новых алгоритмов и разработанного комплекса программ продемонстрирована на задачах предсказания коэффициента растворимости, константы Генри и кластеризации полимерных материалов различных химических классов. Получено Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный комплекс для прогнозирования транспортных свойств стеклообразных полимеров на основе метода «Предсказания на основе

Поверхности Коротких Полимерных Цепей» № 2022666110 от 25 августа 2002 года.

Замечания по диссертационной работе

По данной диссертационной работе имеются следующие замечания:

1) Обзорная глава «Задачи предсказания транспортных характеристик полимерных материалов» носит несбалансированный характер. Внимание автора сосредоточено на количестве методов предсказания транспортных характеристик, которых целых 11. Но наиболее важные методы для диссертации, а именно методы QSAR/QSPR моделирования и метод групповых вкладов изложены слишком кратко.

2) Перечисленные недостатки перечисленных 11 методов, такие как «...низкая скорость вычисления» и «...высокие требования к используемым вычислительным мощностям» никак не следуют из пп. 1.3.1-1.3.11, поскольку в них эти характеристики не упоминаются.

3) В этой же главе явно недостает раздела, в котором был дан хотя бы самый поверхностный обзор программных систем, аналогичных разработанной соискателем. Возникает впечатление, что таких аналогов нет совсем.

4) Сравнение разработанного метода с модифицированным методом групповых вкладов проведено фрагментарно, недостает сравнения методов на более широком диапазоне экспериментальных данных.

Перечисленные замечания не являются существенными и не снижают ценности и значимости результатов работы.

Заключение

В диссертационной работе Милосердова О.А. представлены новые результаты в области методов математического моделирования и предсказания свойств молекулярных структур. Считаю, что диссертационная работа «Математическое моделирование полимерных цепей в задачах предсказания транспортных характеристик стеклообразных полимеров» полностью соответствует специальности 1.2.2 – «Математическое

