

УДК 541.64:532.77:539.199

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ
СТРОЕНИЕМ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ И ВЕЛИЧИНАМИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ
КОРРЕЛЯЦИОННОГО ВЗВЕШИВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ
ИНВАРИАНТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ**

© 1999 г. А. А. Торопов, Н. Л. Воропаева, И. Н. Рубан, С. Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
700128 Узбекистан, Ташкент, ул. Кодыри, 7Б

Поступила в редакцию 06.10.98 г.
Принята в печать 30.03.99 г.

Получены коэффициенты корреляции между величинами физико-химических свойств бинарных систем полимер–растворитель и дескрипторами, вычисляемыми исходя из молекулярных графов, представляющих мономеры и молекулы растворителей. Рассмотрена связь коэффициентов корреляции с вкладом различных локальных инвариантов графов, таких как наличие разных атомов в макромолекуле и моргановых степеней вершин нулевого, первого, второго и третьего порядков. Лучшее однопараметрическое корреляционное соотношение между величинами параметра Флори–Хагганса и упомянутым дескриптором, вычисленным по степеням Моргана третьего порядка, имеет следующие статистические характеристики: $n = 30$, $r = 0.9995$, $s = 0.028$, $F = 27537$ (обучающая выборка) и $n = 30$, $r = 0.9986$, $s = 0.053$, $F = 10294$ (контрольная выборка). Для характеристической вязкости лучшая модель, вычисляемая на основе степеней Моргана первого порядка характеризуется $n = 17$, $r = 0.9555$, $s = 0.126 \text{ см}^3/\text{г}$, $F = 157$ (обучающая выборка), $n = 9$, $r = 0.9608$, $s = 0.143 \text{ см}^3/\text{г}$, $F = 84$ (контрольная выборка).

ВВЕДЕНИЕ

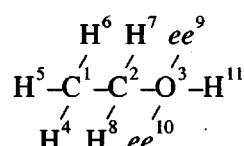
Количественные соотношения структура–свойство (КССС), основанные на использовании структурных дескрипторов, вычисляемых исходя из молекулярных графов, широко применяются как источник информации о величинах различных физико-химических параметров соединений, для которых отсутствуют соответствующие экспериментальные данные [1–11]. КССС, позволяющие на достаточном уровне точности оценить величины физико-химических свойств бинарных систем полимер–растворитель, также могут иметь определенные приложения.

Цель настоящей работы – оценить КССС, получаемые для бинарных систем полимер–растворитель, при использовании в качестве информации об их молекулярном строении пар графов,

представляющих мономерные звенья полимеров и молекулы растворителей.

МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для представления строения мономерных звеньев полимеров и молекул растворителей использовали молекулярные графы, которые включают вершины, представляющие собой атомы водорода и неподеленные электронные пары (последние обозначаются ee). Для этанола, например, такой граф имеет вид



Все рассматриваемые в данной работе локальные инварианты графов вычисляли по матрице смежности $A(G)$ [4, 5]. Последняя для графа этанола (с указанной нумерацией вершин) такова:

	C^1	C^2	O^3	H^4	H^5	H^6	H^7	H^8	ee^9	ee^{10}	H^{11}
C^1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0
C^2	1	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0
O^3	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1
H^4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H^5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H^6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H^7	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H^8	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ee^9	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ee^{10}	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
H^{11}	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0

В качестве локальных инвариантов в настоящей работе рассматриваются "обычные" степени вершин [4, 5] и расширенная связность [11] (мортановы степени вершин [11]) различных порядков, причем под степенью k -й из вершин подразумевается число соседей k -й вершины, которые не являются образами водорода и электронных пар. Величины "обычных" степеней (т.е. мортановы степени нулевого порядка) вычисляли по формуле

$${}^0EC_i = \sum_j^n a_{ij}, \quad (1)$$

где j' – номер вершины, которая не является образом водорода или электронной пары; a_{ij} – элемент матрицы смежности $A(G)$; n – число вершин в графе.

Расширенная связность вершин первого, второго и третьего порядков в данной работе для всех вершин (включая вершины, представляющие собой водород и неподеленные пары) вычисляли по рекуррентному соотношению [11]

$${}^kEC_i = \sum_{(i,j)}^n {}^{k-1}EC_j, \quad (2)$$

где $k = 1, 2, 3$; (i, j) – обозначение ребра.

При расчете по формуле (2) в качестве 0EC_i использовали степени вершин, вычисляемые по формуле (1). В табл. 1 и 2 приведены примеры графов мономерных звеньев полимеров и молекул растворителей, а также упомянутые выше величины расширенной связности различных порядков. В табл. 3 представлены рассмотренные в данной работе растворители.

Изучено 60 бинарных систем полимер–растворитель, экспериментальные данные по величинам параметров Флори–Хаггинса для этих систем взяты из работы [12]. В качестве представления структуры этих систем использовали упомянутые пары молекулярных графов, для мономера и растворителя. Тридцать таких структур (пар графов) применяли в качестве обучающей выборки и тридцать – в качестве контрольной.

Для получения количественных соотношений между строением структур обучающей выборки и величинами параметра Флори–Хаггинса использовали дескриптор вида

$$DMS({}^kEC) = D_m({}^kEC) + D_s({}^kEC), \quad (3)$$

где $D_m({}^kEC)$, $D_s({}^kEC)$ – дескрипторы, вычисляемые для структур мономера и растворителя по формуле

$$D_x({}^kEC) = \sum_{i=1}^n CW(a_i)CW({}^kEC_i)$$

Здесь $CW(a_i)$ – корреляционный вес присутствия атома a_i (C, H, O, Cl, ee); $CW({}^kEC_i)$ – корреляционный вес присутствия мортановых степеней вершин k -го порядка [11] ($k = 0, 1, 2, 3$); n – число атомов; $x = m, s$ (m – мономер, s – растворитель).

Коэффициент корреляции между дескриптором (3) и величинами параметра Флори–Хаггинса зависит от величин весов $CW(a_i)$ и $CW({}^kEC_i)$, что позволяет использовать последние в качестве управляемых параметров оптимизационной процедуры, для которой указанный коэффициент корреляции является целевой функцией [13].

Такая оптимизация может быть проведена для описанных степеней вершин Моргана различных порядков. Число корреляционных весов, необходимых для расчета по формуле (3), зависит от выбранного порядка мортановых степеней: по мере увеличения порядка мортановых степеней вершин

Таблица 1. Коды, названия и строение мономерных звеньев рассматриваемых полимеров

Код	Название	Молекулярный граф, представляющий мономерное звено
PP1	Полипропилен	$ \begin{array}{c} & \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{C}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{C} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $
PIB	Полизобутилен	$ \begin{array}{c} & \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{C}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{C} \\ & & \\ \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ & \text{H} \end{array} $
PEE	Поли(этилэтилен)	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{C} \\ & & \\ \text{H} \text{ H}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ & \text{H} \end{array} $
PST	Полистирол	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{C} \\ & & \\ \text{H} \text{ H}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & \text{---} & \text{C} \\ & & \\ & & \text{H} \end{array} $
PVA	Поливинилацетат	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{C} \\ & & \\ \text{H} \text{ ee}-\text{O} & \text{---} & \text{ee}'-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{ee}'-\text{O} & \text{---} & \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ & & \text{H} \\ & & \\ & & \text{H} \end{array} $
PMMA	Полиметилметакрилат	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C} & \text{H} & \text{C} \\ & & \\ \text{C}-\text{C} & \text{---} & \text{C}-\text{C} \\ & & \\ \text{H} \text{ ee}'-\text{O} & \text{---} & \text{ee}'-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & & \\ \text{ee}'-\text{O} & \text{---} & \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & & \\ & & \text{ee}'-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array} $

число корреляционных весов возрастает. Стартовые значения всех корреляционных весов брали равными единице, а их оптимальные величины находили методом случайного поиска [3, 13].

Используя значения корреляционных весов максимизирующих величину коэффициента корреляции между дескриптором (3) и параметром Флори–Хаггинса, вычисляли значения дескрип-

Таблица 2. Примеры расчета степеней вершин Моргана L (0, 1, 2, 3)

Мономер полипропилена (PP1)	Этанол (EOH)
	^0EC
$\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \\ \text{H}^1-\text{C}^1-\text{H}^1 \text{ H}^1 \\ \\ \text{C}^1-\text{C}^3-\text{C}^2-\text{C}^1 \\ \\ \text{H}^1 \quad \text{H}^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^1 \quad \text{H}^1 \quad ee^1 \\ \quad \quad \\ \text{H}^1-\text{C}^1-\text{C}^2-\text{O}^1-\text{H}^1 \\ \quad \quad \\ \text{H}^1 \quad \text{H}^1 \quad ee^1 \end{array}$
	^1EC
$\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \\ \text{H}^1-\text{C}^6-\text{H}^1 \text{ H}^2 \\ \\ \text{C}^3-\text{C}^5-\text{C}^6-\text{C}^2 \\ \\ \text{H}^3 \quad \text{H}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^1 \quad \text{H}^2 \quad ee^1 \\ \quad \quad \\ \text{H}^1-\text{C}^5-\text{C}^4-\text{O}^5-\text{H}^1 \\ \quad \quad \\ \text{H}^1 \quad \text{H}^2 \quad ee^1 \end{array}$
	^2EC
$\begin{array}{c} \text{H}^6 \\ \\ \text{H}^6-\text{C}^8-\text{H}^6 \text{ H}^6 \\ \\ \text{C}^5-\text{C}^{18}-\text{C}^{11}-\text{C}^2 \\ \\ \text{H}^5 \quad \text{H}^6 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^5 \quad \text{H}^4 \quad ee^5 \\ \quad \quad \\ \text{H}^5-\text{C}^7-\text{C}^{14}-\text{O}^7-\text{H}^5 \\ \quad \quad \\ \text{H}^5 \quad \text{H}^4 \quad ee^5 \end{array}$
	^3EC
$\begin{array}{c} \text{H}^8 \\ \\ \text{H}^8-\text{C}^{36}-\text{H}^8 \text{ H}^{11} \\ \\ \text{C}^{18}-\text{C}^{29}-\text{C}^{36}-\text{C}^{11} \\ \\ \text{H}^{18} \quad \text{H}^{11} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^7 \quad \text{H}^{14} \quad ee^7 \\ \quad \quad \\ \text{H}^7-\text{C}^{29}-\text{C}^{22}-\text{O}^{29}-\text{H}^7 \\ \quad \quad \\ \text{H}^7 \quad \text{H}^{14} \quad ee^7 \end{array}$

тора (3) для обучающей и контрольных выборок. На основе структур обучающей выборки находили корреляционное соотношение, связывающее величины физико-химического параметра P с величинами дескриптора (3):

$$P = A \cdot \text{DMS}(^k\text{EC}) + B, \quad (4)$$

статистическое качество которого проверяли на контрольной выборке.

В табл. 4–7 представлены величины корреляционных весов различных наборов локальных инвариантов, полученные в результате оптимизационной процедуры, максимизирующей величины коэффициентов корреляции между дескриптором (3) и экспериментальными значениями параметра Флори–Хаггинса при использовании для расчета дескриптора (3) степеней Моргана нуле-

вого, первого, второго и третьего порядков. Из представленных в табл. 8 данных видно, что наилучшее статистическое качество наблюдается для второго опыта оптимизации при использовании моргановых степеней третьего порядка. Соответствующее этому опыту корреляционное соотношение имеет вид

$$X_{12} = 0.069 \text{DMS}(^3\text{EC}) + 0.557 \quad (5)$$

Численные значения дескриптора (3), вычисленные по корреляционным весам локальных инвариантов [9, 10], полученным в указанном опыте оптимизации, а также экспериментальные и вычисленные по соотношению (5) величины параметра Флори–Хаггинса представлены в табл. 9 для обучающей и в табл. 10 для контрольной выборок.

Таблица 3. Коды и названия рассматриваемых растворителей

Номер	Название	Код
1	Пропан	NC3
2	Бутан	NC4
3	Пентан	NC5
4	Гексан	NC6
5	Гептан	NC7
6	Октан	NC8
7	Нонан	NC9
8	Декан	C10
9	Ундекан	C11
10	Этанол	EOH
11	Пропанол	POH
12	<i>n</i> -Бутанол	BOH
13	<i>n</i> -Амиловый спирт	AOH
14	1-Хлорбутан	BCL
15	1-Хлорпентан	PCL
16	1-Хлоргептан	CLH
17	1-Хлороктан	CLO
18	Бензол	BNZ
19	Этилбензол	EBZ
20	Толуол	TOL
21	Диоксан	DIO
22	Четыреххлористый углерод	TCL
23	Метилциклогексан	MCH
24	Метилэтилкетон	MEK
25	Хлорбензол	CLB
26	Гептанол-3	HP3
27	Ацетон	ACT
28	Метанол	MTN
29	Хлороформ	CC3
30	Октанол-3	OC3

Таблица 4. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации коэффициента корреляции между дескриптором (3) и величинами параметра Флори–Хаггинса при использовании моргановых степеней нулевого порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
<i>CW(a_i)</i>			
ee	7.329	7.544	3.971
H	-0.325	-0.450	-0.163
C	0.175	1.146	0.350
O	19.185	16.592	4.723
Cl	0.700	1.208	0.387
<i>CW(⁰EC)</i>			
1	0.300	2.820	2.488
2	-0.113	0.620	0.438
3	-0.730	-1.268	-1.505
4	5.701	5.482	6.688

Таблица 5. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации коэффициента корреляции между дескриптором (3) и величинами параметра Флори–Хаггинса при использовании моргановых степеней первого порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
<i>CW(a_i)</i>			
ee	5.116	3.801	6.113
H	0.900	-0.238	-0.238
C	-0.362	-0.662	0.188
O	6.778	2.311	7.895
Cl	23.094	2.458	0.625
<i>CW(¹EC)</i>			
1	-1.492	1.049	1.166
3	-1.825	1.530	-7.505
2	-0.162	-0.125	0.607
6	0.269	0.188	0.970
5	7.685	0.395	0.169
4	-5.090	-2.209	15.156
7	-4.714	0.662	0.663

Таблица 6. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации коэффициента корреляции между дескриптором (3) и величинами параметра Флори–Хаггинса при использовании моргановых степеней второго порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
<i>CW(a_i)</i>			
ee	4.681	2.771	6.339
H	-0.250	-0.475	-0.333
C	0.638	0.937	0.863
O	13.087	10.136	4.546
Cl	0.487	0.262	-0.517
<i>CW(²EC)</i>			
8	0.696	0.475	-0.880
6	1.478	1.255	0.338
5	2.332	1.466	1.467
9	2.329	0.731	2.253
4	1.236	0.900	6.370
7	1.730	1.084	0.881
11	-0.120	0.625	-0.113
12	1.111	0.725	-0.388
13	1.308	0.812	-0.225
14	4.314	3.118	0.550
15	1.215	1.760	-0.187
16	1.209	1.277	0.300
18	-2.178	0.162	-3.117
25	6.295	2.693	1.800

Таблица 7. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации коэффициента корреляции между дескриптором (3) и величинами параметра Флори–Хаггинса при использовании моргановых степеней третьего порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
<i>CW(a_i)</i>			
ee	4.777	6.239	2.877
H	-0.063	-0.300	0.150
C	0.662	0.575	-0.325
O	5.895	10.226	5.708
Cl	2.746	0.437	0.050
<i>CW(³EC)</i>			
8	3.000	1.544	0.920
9	4.966	1.802	1.656
7	4.084	2.210	1.736
11	2.454	0.010	-1.368
12	0.438	2.156	1.417
13	-0.348	2.825	0.238
14	-0.992	1.014	-1.059
15	-0.388	0.650	-0.763
16	-0.638	1.343	-0.225
18	-0.275	-1.546	1.069
22	4.365	5.331	6.456
25	2.190	4.228	-0.822
29	0.800	1.005	1.538
30	0.175	0.637	1.302
31	-0.906	0.384	1.868
32	0.950	0.967	2.347
33	-0.375	-1.131	2.601
36	-0.788	0.212	2.615
37	0.375	0.906	0.975
39	1.403	1.331	1.120
40	-0.238	0.490	1.789
41	2.286	2.578	0.534
42	-0.113	0.817	1.372
43	0.000	1.242	0.500
44	-0.425	0.880	0.037
46	1.250	1.546	0.312

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 8 видно, что с увеличением порядка моргановых степеней вершин улучшается статистическое качество получаемых по описанной схеме корреляционных соотношений, мо-

делирующих величины параметра Флори–Хаггинса. Поскольку данные по контрольной выборке не использовали при подборе корреляционных весов локальных инвариантов, описанную схему построения корреляционных соотношений можно рассматри-

Таблица 8. Статистические параметры корреляционных соотношений вида (2), моделирующие величины параметра Флори–Хаггинса для дескрипторов DMS(⁰EC) на обучающей и контрольных выборках, полученные в результате трех опытов корреляционного взвешивания различных степеней вершин Моргана (⁰EC)

Опыт, №	Параметры соотношения (4)		Обучающая выборка $n = 30$			Контрольная выборка $n = 30$		
	A	B	r	s	F	r	s	F
Взвешивание моргановых степеней нулевого порядка (⁰ EC)								
1	0.197	0.744	0.9818	0.167	751	0.9801	0.178	681
2	0.023	0.529	0.9818	0.168	749	0.9800	0.177	680
3	0.064	0.596	0.9818	0.167	750	0.9800	0.179	680
Взвешивание моргановых степеней первого порядка (¹ EC)								
1	0.049	1.692	0.9884	0.134	1183	0.9882	0.136	1167
2	0.216	1.356	0.9890	0.131	1251	0.9891	0.132	1260
3	0.130	0.598	0.9888	0.131	1233	0.9888	0.133	1234
Взвешивание моргановых степеней второго порядка (² EC)								
1	0.060	0.446	0.9984	0.050	8902	0.9973	0.073	5212
2	0.138	0.436	0.9985	0.049	9106	0.9970	0.080	4632
3	0.117	1.414	0.9984	0.050	8792	0.9959	0.092	3356
Взвешивание моргановых степеней третьего порядка (³ EC)								
1	0.062	0.282	0.9994	0.030	25193	0.9979	0.071	6547
2	0.069	0.557	0.9995	0.028	27537	0.9986	0.053	10294
3	0.144	0.991	0.9994	0.030	24576	0.9979	0.069	6781

ривать как источник информации по величинам параметра Флори–Хаггинса бинарных систем полимер–растворитель, для которых отсутствуют соответствующие экспериментальные данные.

В качестве дополнительного испытания изложенной схемы моделирования физико-химических параметров двухкомпонентных систем полимер–растворитель были построены модели характеристической вязкости таких систем. Для этих компьютерных экспериментов взяты данные из работы [14] по системам полимер–растворитель того же атомного состава пяти полиме-

ров, для каждого из которых имеются данные по некоторым бинарным системам. Разделение на обучающую и контрольную выборки проводили так, чтобы каждый полимер и растворитель из контрольной выборки присутствовали и в обучающей выборке.

В табл. 11–13 приведены корреляционные веса локальных инвариантов графов, соответствующие различным порядкам степеней вершин Моргана, настраивающие дескриптор (3) на коррелирование с характеристической вязкостью. В табл. 14 представлено статистическое качество

Таблица 9. Экспериментальные и вычисленные по соотношению (5) значения параметра Флори–Хаггинса на обучающей выборке

Но- мер	Структура	DMS(³ EC)	Параметр Флори–Хаггинса		
			экспе- римент	расчет	раз- ность
1	C11–PP1	-5.5550	0.169	0.174	-0.005
2	NC4–PP1	-2.7215	0.366	0.369	-0.003
3	NC6–PP1	-4.9611	0.243	0.215	0.028
4	NC8–PP1	-4.6556	0.217	0.236	-0.019
5	NC9–PP1	-4.9554	0.199	0.215	-0.016
6	C10–PP1	-5.2552	0.181	0.194	-0.013
7	BOH–PP1	23.4936	2.232	2.178	0.054
8	AOH–PP1	21.3790	1.989	2.032	-0.043
9	BCL–PP1	-1.4673	0.478	0.456	0.022
10	PCL–PP1	-2.5870	0.388	0.378	0.010
11	CLO–PP1	-3.3093	0.328	0.329	-0.001
12	EBZ–PP1	-2.4327	0.402	0.389	0.013
13	NC3–PIB	2.5092	0.794	0.730	0.064
14	NC5–PIB	1.0213	0.600	0.627	-0.027
15	NC7–PIB	-0.9405	0.528	0.492	0.036
16	NC8–PIB	-0.7878	0.504	0.503	0.001
17	NC9–PIB	-1.0876	0.489	0.482	0.007
18	POH–PIB	31.0380	2.684	2.699	-0.015
19	BOH–PIB	27.3614	2.449	2.445	0.004
20	CLH–PIB	0.7056	0.575	0.606	-0.031
21	TOL–PIB	0.9459	0.603	0.622	-0.019
22	NC3–PEE	-0.8374	0.431	0.499	-0.068
23	NC4–PEE	-2.2002	0.369	0.405	-0.036
24	NC9–PEE	-4.4341	0.264	0.251	0.013
25	C10–PEE	-4.7339	0.260	0.230	0.030
26	EOH–PEE	37.7643	3.177	3.163	0.014
27	POH–PEE	27.6915	2.502	2.468	0.034
28	BCL–PEE	-0.9460	0.492	0.492	0.000
29	CLO–PEE	-2.7880	0.373	0.365	0.008
30	BNZ–PEE	-0.8856	0.501	0.496	0.005

Таблица 10. Экспериментальные и вычисленные по соотношению (5) значения параметра Флори–Хаггинса на контрольной выборке

Но- мер	Структура	DMS(³ EC)	Параметр Флори–Хаггинса		
			экспери- мент	расчет	разность
1	NC5–PP1	-2.8466	0.347	0.361	-0.014
2	BNZ–PP1	-1.4069	0.510	0.460	0.050
3	AOH–PEE	21.9003	2.041	2.068	-0.027
4	NC8–PEE	-4.1343	0.270	0.272	-0.002
5	EOH–PIB	41.1108	3.319	3.394	-0.075
6	POH–PP1	27.1702	2.470	2.432	0.038
7	AOH–PIB	25.2469	2.203	2.299	-0.096
8	CLH–PEE	-2.6410	0.397	0.375	0.022
9	NC5–PEE	-2.3253	0.340	0.397	-0.057
10	BCL–PIB	2.4006	0.681	0.723	-0.042
11	TOL–PEE	-2.4007	0.447	0.391	0.056
12	BOH–PEE	24.0149	2.269	2.214	0.055
13	NC7–PEE	-4.2871	0.284	0.261	0.023
14	CLO–PIB	0.5585	0.532	0.596	-0.064
15	NC6–PIB	-1.0932	0.558	0.482	0.076
16	BNZ–PIB	2.4610	0.698	0.727	-0.029
17	C11–PIB	-1.6872	0.475	0.441	0.034
18	TOL–PP1	-2.9220	0.426	0.355	0.071
19	EBZ–PEE	-1.9114	0.425	0.425	-0.000
20	PCL–PEE	-2.0657	0.407	0.414	-0.007
21	C11–PEE	-5.0337	0.260	0.210	0.050
22	NC6–PEE	-4.4398	0.303	0.251	0.052
23	EBZ–PIB	1.4351	0.589	0.656	-0.067
24	PCL–PIB	1.2808	0.593	0.645	-0.052
25	C10–PIB	-1.3874	0.481	0.461	0.020
26	NC4–PIB	1.1463	0.646	0.636	0.010
27	CLH–PP1	-3.1623	0.373	0.339	0.034
28	EOH–PP1	37.2430	2.988	3.127	-0.139
29	NC7–PP1	-4.8084	0.245	0.225	0.020
30	NC3–PP1	-1.3587	0.457	0.463	-0.006

Таблица 11. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации корреляции дескриптора (3) и характеристической вязкости при использовании моргановых степеней нулевого порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
$CW(a_i)$			
ee	-0.710	-0.620	-0.647
H	0.096	0.055	0.055
C	2.128	2.192	1.979
O	4.737	4.563	4.361
Cl	-1.081	-1.268	-0.988
$CW^{(0)}EC$			
1	1.174	1.318	1.513
2	0.738	0.850	0.950
3	0.562	0.825	0.737
4	2.213	2.940	2.816

Таблица 12. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации корреляции дескриптора (3) и характеристической вязкости при использовании моргановых степеней первого порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
$CW(a_i)$			
ee	0.816	0.539	0.451
H	0.197	0.075	0.100
C	1.910	2.202	1.805
O	2.675	2.217	2.204
Cl	-0.600	-0.500	-0.450
$CW^{(1)}EC$			
1	0.286	0.294	0.270
2	1.012	1.485	1.199
3	3.080	3.068	2.961
4	2.800	3.242	2.731
5	0.625	0.688	0.625
6	0.100	0.312	0.200
7	2.805	2.358	2.495
8	1.619	1.345	1.614

Таблица 13. Список локальных инвариантов и их корреляционные веса, полученные в трех опытах оптимизации корреляции дескриптора (3) и характеристической вязкости при использовании моргановых степеней второго порядка

Локальные инварианты	Корреляционные веса локальных инвариантов		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
$CW(a_i)$			
ee	2.396	1.633	1.697
H	0.828	0.625	0.632
C	1.617	1.261	1.100
O	1.988	1.803	1.371
Cl	0.250	0.237	0.250
$CW^{(2)}EC$			
4	1.948	1.994	1.817
5	1.435	1.547	1.366
6	0.537	0.512	0.475
7	2.509	2.636	2.307
8	0.275	0.300	0.287
9	0.472	0.606	0.372
10	0.887	0.422	0.635
11	2.488	1.728	1.877
12	1.084	1.113	0.992
13	0.675	0.700	0.650
14	1.969	1.752	1.824
15	0.300	0.100	0.100
16	0.612	0.737	0.675
17	2.423	2.599	2.410
18	0.200	0.600	0.175
19	2.196	2.202	2.167
20	1.219	1.278	1.278
22	0.200	0.200	0.150
23	1.524	1.472	1.182
24	0.772	0.745	0.822
25	3.673	3.941	3.574

Таблица 14. Статистическое качество КССС для характеристической вязкости двухкомпонентных бинарных систем полимер–растворитель, полученных при использовании степеней Моргана нулевого, первого и второго порядков, а также статистическое качество инкрементной модели

Опыт, №	Параметры соотношения (4)		Обучающая выборка $n = 17$			Контрольная выборка $n = 9$		
	A	B	r	s, см ³ /г	F	r	s, см ³ /г	F
Моргановы степени нулевого порядка (⁰ EC)								
1	-0.0474	2.21	0.7272	0.293	17	0.8969	0.233	29
2	-0.0410	2.23	0.7270	0.293	17	0.9041	0.231	31
3	-0.0407	2.22	0.7270	0.293	17	0.9895	0.232	30
Моргановы степени первого порядка (¹ EC)								
1	-0.0692	3.06	0.9552	0.126	156	0.9623	0.160	88
2	-0.0722	3.50	0.9555	0.126	157	0.9608	0.143	84
3	-0.0853	3.28	0.9552	0.126	156	0.9636	0.148	91
Моргановы степени второго порядка (² EC)								
1	-0.0462	3.06	0.9651	0.112	204	0.9299	0.196	45
2	-0.0594	3.08	0.9651	0.112	204	0.9307	0.191	45
3	-0.0697	3.05	0.9651	0.112	204	0.9338	0.193	48
Расчет по инкрементам [14]								
	1	0	0.8665	0.217	45	0.6827	0.307	6

моделей характеристической вязкости, получаемое при использовании нулевого, первого и второго порядков моргановых степеней. Видно, что оптимальным набором взвешиваемых локальных инвариантов при моделировании характеристической вязкости оказалось присутствие различных элементов и величин степеней Моргана первого порядка. При использовании моргановых степеней второго порядка улучшение статистического качества модели на обучающей выборке сопровождается заметным снижением статистического качества КССС на контрольной выборке. В табл. 14 приведено также статистическое качество инкрементной модели характеристической вязкости из работы [14].

В табл. 15 сопоставлены экспериментальные, вычисленные по инкрементам, взятым из работы

[14], и рассчитанные по корреляционному соотношению

$$[\eta] = -0.0722DMS(^1\text{EC}) + 3.50 \quad (6)$$

величины характеристической вязкости.

Таким образом, описанный подход пригоден для КССС-моделирования величин параметра Флори–Хаггинса и характеристической вязкости рассмотренных бинарных систем полимер–растворитель. Наиболее высокое статистическое качество КССС-модели параметра Флори–Хаггинса наблюдается при использовании для описанной схемы моргановых степеней третьего порядка, характеристической вязкости – при использовании для описанной схемы моргановых степеней первого порядка.

Таблица 15. Сопоставление статистического качества моделей характеристической вязкости, полученных в работе [14] по инкрементам и посредством корреляционного взвешивания локальных инвариантов, при использовании моргановых степеней первого порядка

Номер	Код системы	DMS ^{(1)EC}	Характеристическая вязкость, см ³ /г		
			эксперимент [14]	расчет по соотношению (6)	расчет по инкрементам [14]
Обучающая выборка					
1	PIB-BNZ	37.6139	0.60	0.78	0.82
2	PIB-TCL	28.5107	1.35	1.44	1.20
3	PIB-TOL	36.5998	0.91	0.86	0.99
4	PP1-TOL	22.1777	1.88	1.90	1.61
5	PST-BNZ	37.7842	0.98	0.77	0.98
6	PST-MCH	43.2558	0.38	0.38	0.41
7	PST-MEK	40.2512	0.50	0.59	0.95
8	PST-DIO	36.2502	0.79	0.88	0.76
9	PVA-BNZ	35.9277	0.70	0.91	0.60
10	PVA-DIO	34.3937	1.11	1.02	0.96
11	PVA-MTN	40.9011	0.57	0.55	0.38
12	PVA-ACT	36.2739	1.04	0.88	0.92
13	PMA-BNZ	39.5927	0.79	0.64	0.83
14	PMA-HP3	43.9170	0.32	0.33	0.34
15	PMA-OC3	44.8268	0.26	0.26	0.34
16	PMA-CC3	32.6016	1.29	1.15	0.86
17	PMA-ACT	39.9390	0.45	0.62	0.80
Контрольная выборка					
1	PP1-BNZ	23.1918	1.82	1.83	1.38
2	PST-TOL	36.7701	0.90	0.85	1.06
3	PST-EBZ	37.6798	0.82	0.78	1.02
4	PST-CLB	34.4829	0.82	1.01	0.91
5	PVA-TOL	34.9136	0.78	0.98	0.43
6	PVA-HP3	40.2520	0.41	0.59	0.38
7	PVA-CLB	32.6264	0.99	1.14	0.51
8	PMA-TOL	38.5786	0.57	0.71	0.71
9	PMA-MEK	42.0598	0.52	0.46	0.86

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 675.
2. Петелин Д.Е., Палюлин В.А., Зефиров Н.С. // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 5. С. 1019.
3. Торопов А.А., Торопова А.П., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 8. С. 503.
4. Basak S.C., Magnuson V.R., Niemi G.I., Regal R.R. // Discrete Applied Math. 1988. V. 19. P.14.
5. Basak S.C., Niemi G., Veith G.V. // J. Math. Chem. 1990. V. 4. P. 185.
6. Basak S.C., Niemi G.I., Veith G.D. // J. Math. Chem. 1991. V. 7. P. 245.
7. Yu-Yuan Yao, Lu Xu', Yu-Qiu Yang, and Xiu-Shun Yuan // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1993. V. 33. № 4. P. 590.
8. Basak S.C., Grunwald G.D. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. V. 35. № 3. P. 366.
9. Balaban A.T. // Revue Roumaine de Chimie. 1994. V. 39. № 3. P. 245.
10. Balaban A.T. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994. V. 34. P. 398.
11. Bonchev D., Kier L.B. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1992. V. 9. P. 75.
12. Munk P., Hattam P., Du Q., Abdel-Azim A.A. // J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1990. V. 45. P. 289.
13. Реклейтис Г., Рейвидран А., Регсдел К. Оптимизация в технике. М.: Мир, 1986. Т. 1. С. 284, 52.
14. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 245.

**Quantitative Structure–Property Relationships
for Binary Polymer–Solvent Systems Established by Correlation Weighing
of Local Invariants for Molecular Graphs**

A. A. Toropov, N. L. Voropaeva, I. N. Ruban, and S. Sh. Rashidova

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan,
ul. Kodyri 7B, Tashkent, 700128 Uzbekistan*

Abstract—Correlation coefficients are obtained between the physicochemical values in binary polymer–solvent system and descriptors calculated from the molecular graphs representing monomers and solvent molecules. These coefficients are examined in connection with the contributions of various local invariants of the graphs, such as the presence of various atoms in the macromolecule and the Morgan vertex degrees of the zeroth, first, second, and third order. The best one-parameter correlation between the Flory–Huggins parameter and the above descriptor calculated for the third-order Morgan degrees has the following statistical characteristics: $n = 30$, $r = 0.9995$, $s = 0.028$, $F = 27537$ (training set) and $n = 30$, $r = 0.9986$, $s = 0.053$, $F = 10294$ (test set). For the intrinsic viscosity the best model is based on the first-order connectivity and is characterized by $n = 17$, $r = 0.9555$, $s = 0.126 \text{ cm}^3/\text{g}$, $F = 157$ (training set) and $n = 9$, $r = 0.9608$, $s = 0.143 \text{ cm}^3/\text{g}$, $F = 84$ (test set).