

УДК 541.64:532.73

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРА ФЛОРИ-ХАГИНСА ДЛЯ СИСТЕМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2001 г. А. А. Торопов, Н. Л. Воропаева, И. Н. Рубан, С. Ш. Раширова

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
700128 Ташкент, ул. Кодыри, 76

Поступила в редакцию 01.03.2000 г.
Принята в печать 12.02.2001 г.

Модель для расчета параметра Флори–Хаггинса, основанная на методе молекулярных графов, представляющих строение мономерных звеньев полимеров и молекул растворителей, апробирована на ряде систем кислородсодержащий полимер–растворитель. Основой для расчета служат “корреляционные веса” локальных инвариантов графов, под такими инвариантами понимаются различные разновидности вершин и различные степени вершин графа. Показано, что модель имеет точность, достаточную для практических приложений.

Формирование баз данных по экспериментально определенным физико-химическим параметрам различных веществ – одна из тенденций современных исследований. Исходя из накопленных экспериментальных данных, можно прогнозировать физико-химические свойства для веществ, по которым отсутствуют необходимые экспериментальные данные [1].

Для двухкомпонентных систем полимер–растворитель такой прогноз может быть осуществлен с помощью аддитивной схемы [2, 3]. При этом наличие в полимере или в растворителе сильно полярных групп или водородных связей усложняет характер зависимости структура–свойство [2]. Другой подход к выявлению связи структура–свойство – конструирование корреляционных соотношений, связывающих физико-химические параметры с величинами дескрипторов, вычисляемыми по молекулярным графикам [1].

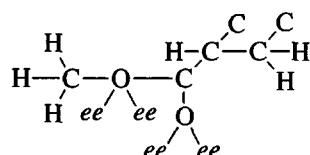
В работе [4] для моделирования параметра Флори–Хаггинса на выборке двухкомпонентных систем углеводородный полимер–растворитель была опробована оптимизация корреляционных весов локальных инвариантов графов. По сути, данный подход является гибридом аддитивной схемы и регрессионного анализа на основе структурных дескрипторов [1]. Корреляционные веса – это альтернатива аддитивным вкладам молекулярных фрагментов, но под моделью подразумевается не сумма инкрементов различных молеку-

лярных фрагментов и(или) функциональных групп (что характерно для аддитивных схем), а корреляционная связь величины представляющего интерес физико-химического параметра с дескриптором (что характерно для моделирования посредством регрессионного анализа [1]).

Цель настоящей работы – апробация упомянутого подхода для моделирования параметра Флори–Хаггинса двухкомпонентных систем кислородсодержащий полимер–растворитель. Для таких систем, согласно работе [2], взаимосвязь структура–свойство более сложна, чем в случае систем, образованных углеводородными полимерами [4].

Экспериментальные данные по величинам параметра Флори–Хаггинса (при 100°C) взяты из работы [5]. Молекулярные графы, представляющие строение мономерных звеньев рассмотренных полимеров, а также их названия и коды заимствованы из работы [5], приведены ниже (*ee* – обозначение вершин, представляющих неподеленные электронные пары).

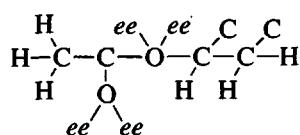
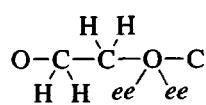
Полиметилакрилат (PMA)



E-mail: polymer@online.ru (Торопов Андрей Андреевич).

Таблица 1. Коды и названия рассматриваемых растворителей

Код	Название
NC3	Пропан
NC4	Бутан
NC5	Пентан
NC6	Гексан
NC7	Гептан
NC8	Октан
NC9	Нонан
C10	Декан
C11	Ундекан
EOH	Этанол
POH	Пропанол
BOH	<i>n</i> -Бутанол
AOH	<i>n</i> -Амиловый спирт
BCL	1-Хлорбутан
PCL	1-Хлорпентан
CLH	1-Хлоргептан
CLO	1-Хлороктан
BNZ	Бензол
EBZ	Этилбензол
TOL	Толуол

Поливинилацетат (PVA)**Полиэтиленоксид (PEO)**

Названия, коды и список рассмотренных растворителей представлены в табл. 1.

Таблица 2. Корреляционные веса локальных инвариантов при использовании моргановых степеней [4] нулевого порядка (⁰EC)

Локальный инвариант	Корреляционный вес
Разновидность вершины	
C	4.867
H	0.855
O	-2.290
ee	-1.245
Cl	-3.796
Степень вершины	
1	1.500
2	-0.210
3	-1.076

Таблица 3. Корреляционные веса локальных инвариантов при использовании моргановых степеней [4] первого порядка (¹EC)

Локальный инвариант	Корреляционный вес
Разновидность вершины	
C	2.245
H	3.816
O	-1.663
ee	-1.637
Cl	0.044
Степень вершины	
1	1.791
2	0.688
3	-1.097
4	8.244
5	1.344
6	-1.308
7	1.308
8	3.811

Таблица 4. Корреляционные веса локальных инвариантов при использовании моргановых степеней [4] второго порядка (${}^2\text{EC}$)

Локальный инвариант	Корреляционный вес
Разновидность вершины	
C	2.975
H	2.111
O	-0.288
ee	-0.088
Cl	1.480
Степень вершины	
4	8.996
5	2.277
6	0.643
7	1.537
8	4.523
9	0.712
12	1.406
13	1.461
14	1.678
15	0.375
16	0.041
18	0.188
19	2.925
20	1.805

В качестве дескриптора [1] для двухкомпонентных систем полимер–растворитель использовали, согласно работе [4], величину

$$\text{DMS}({}^k\text{EC}) = D_m({}^k\text{EC}) + D_s({}^k\text{EC}) \quad (1)$$

Здесь $D_m({}^k\text{EC})$, $D_s({}^k\text{EC})$ дескрипторы, вычисляемые для структур мономера и растворителя по формуле

$$D_x({}^k\text{EC}) = \sum_{i=1}^n \text{CW}(a_i) \text{CW}({}^k\text{EC}_i),$$

где $\text{CW}(a_i)$ – корреляционный вес вершины типа a_i (C, H, O, Cl, ee); $\text{CW}({}^k\text{EC}_i)$ – корреляционный вес присутствия моргановой степени вершины k -го порядка [4] ($k = 0, 1, 2, 3$); n – число атомов; $x = m$, s (m – мономер, s – растворитель).

В результате оптимизации корреляционных весов локальных инвариантов молекулярных графов [4], были получены их значения, представленные

Таблица 5. Корреляционные веса локальных инвариантов при использовании моргановых степеней [4] третьего порядка (${}^3\text{EC}$)

Локальный инвариант	Корреляционный вес
Разновидность вершины	
C	2.139
H	3.796
O	-0.175
ee	-0.275
Cl	0.062
Степень вершины	
6	0.387
7	1.758
8	2.031
9	1.309
12	1.263
13	0.484
14	1.784
15	0.859
16	0.198
18	1.210
20	0.720
22	12.281
27	-0.063
28	1.148
29	2.383
30	2.608
31	4.337
32	0.762
33	0.750
36	-0.141
37	-0.125
38	0.147
39	0.773
40	1.419
41	1.689
42	0.200
43	0.263
44	0.587
45	0.350
55	1.690

в табл. 2–5, которые соответствуют нулевому, первому, второму и третьему порядкам моргановых степеней вершин графов. Во всех обсуждаемых компьютерных экспериментах двухкомпонентные системы, включающие пропан в качестве растворителя, сильно ухудшали статистические

Таблица 6. Статистическое качество моделей параметра Флори–Хаггинса, полученных на основе оптимизации корреляционных весов при использовании моргановых степеней вершин различных порядков

Порядок степени вершины	Коэффициенты соотношения (2)		Статистические характеристики					
			обучающая выборка ($n = 30$)			контрольная выборка ($n = 27$)		
	C_0	C_1	r	s	F	r	s	F
⁰ EC	-0.362	0.0666	0.9869	0.123	1050	0.9846	0.138	792
¹ EC	-1.833	0.0478	0.9944	0.081	2468	0.9937	0.094	1982
² EC	-3.980	0.0505	0.9972	0.057	5023	0.9955	0.081	2772
³ EC	-4.840	0.0558	0.9975	0.054	5691	0.9956	0.078	2856

Примечание. r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, F – F -отношение Фишера.

Таблица 7. Рассмотренные системы полимер–растворитель, величины дескриптора (1), вычисленные по корреляционным весам из табл. 5, экспериментальные и вычисленные значения параметра Флори–Хаггинса

Система	DMS(³ EC)	χ_{12}		Система	DMS(³ EC)	χ_{12}	
		эксперимент	расчет			эксперимент	расчет
Обучающая выборка							
NC4 + PMA	121.7041	1.8610	1.951	NC6 + PMA	122.4688	2.0790	1.994
NC5 + PMA	122.5934	1.9190	2.001	NC9 + PMA	129.6286	2.4050	2.393
NC7 + PMA	124.6693	2.0690	2.117	C10 + PMA	132.3874	2.5320	2.547
NC8 + PMA	126.8698	2.2650	2.239	EOH + PMA	105.1234	1.0060	1.026
C11 + PMA	135.1462	2.6990	2.701	AOH + PMA	99.8974	0.7630	0.734
POH + PMA	99.6534	0.8200	0.721	BCL + PMA	101.7243	0.7450	0.836
BOH + PMA	100.0221	0.7920	0.741	PCL + PMA	102.1066	0.8430	0.858
CLH + PMA	105.5542	1.0280	1.050	BNZ + PMA	94.2530	0.3730	0.419
CLO + PMA	110.5135	1.3540	1.327	TOL + PMA	96.3550	0.5270	0.537
EBZ + PMA	99.2191	0.6720	0.696	NC4 + PVA	121.3113	1.9720	1.929
NC5 + PVA	122.2006	2.0600	1.979	NC7 + PVA	124.2765	2.1400	2.095
NC6 + PVA	122.0760	2.0590	1.972	NC9 + PVA	129.2359	2.3790	2.371
NC8 + PVA	126.4771	2.2560	2.217	C10 + PVA	131.9947	2.5240	2.525
C11 + PVA	134.7535	2.6630	2.679	EOH + PVA	104.7307	0.8040	1.004
POH + PVA	99.2607	0.6440	0.699	AOH + PVA	99.5047	0.5890	0.712
BOH + PVA	99.6293	0.6180	0.719	BCL + PVA	101.3315	0.7290	0.814
PCL + PVA	101.7138	0.8240	0.836	CLO + PVA	110.1207	1.3010	1.305
CLH + PVA	105.1614	0.9890	1.028	EBZ + PVA	98.8264	0.6550	0.675
BNZ + PVA	93.8602	0.3550	0.397	NC4 + PEO	116.0979	1.6420	1.638
TOL + PVA	95.9622	0.5020	0.515	NC7 + PEO	119.0631	1.7520	1.804
NC5 + PEO	116.9872	1.6610	1.688	NC9 + PEO	124.0225	1.9720	2.080
NC6 + PEO	116.8626	1.7010	1.681	C10 + PEO	126.7813	2.0960	2.234
NC8 + PEO	121.2637	1.8530	1.927	C11 + PEO	129.5401	2.2190	2.388
EOH + PEO	99.5173	0.6980	0.713	BOH + PEO	94.4159	0.4100	0.428
POH + PEO	94.0473	0.4680	0.408	BCL + PEO	96.1181	0.5720	0.523
AOH + PEO	94.2913	0.3370	0.421	PCL + PEO	96.5005	0.6270	0.545
CLH + PEO	99.9480	0.7560	0.737	TOL + PEO	90.7488	0.2620	0.224
CLO + PEO	104.9074	1.0040	1.014				
BNZ + PEO	88.6468	0.1320	0.106				
EBZ + PEO	93.6130	0.4050	0.384				

характеристики корреляций дескриптора (1) с параметром Флори–Хаггинса, поэтому такие системы были исключены из рассмотрения. В табл. 6, представлены статистические характеристики корреляционных соотношений, связывающих значения дескриптора (1) с величинами параметра Флори–Хаггинса, χ_{12} согласно уравнению

$$\chi_{12} = C_0 + C_1 \text{DMS}({}^k\text{EC}) \quad (2)$$

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что с увеличением порядка моргановых степеней вершин улучшаются статистические характеристики соотношения (2) как по обучающей, так и по контрольной выборкам двухкомпонентных систем полимер–растворитель. Под обучающей выборкой подразумеваются системы, на основе которых подбирали корреляционные веса локальных инвариантов графов, максимизирующие коэффициент корреляции между дескриптором (1) и экспериментальными величинами параметра Флори–Хаггинса. Информация по двухкомпонентным системам, составляющим контрольную выборку, при подборе указанных корреляционных весов не использовали.

Результаты расчета параметра Флори–Хаггинса по соотношению

$$\chi_{12} = -4.840 + 0.0558 \text{DMS}({}^3\text{EC}) \quad (3)$$

для обучающей и контрольной выборок представлены в табл. 7.

Согласно работе [5], точность определения параметра Флори–Хаггинса (посредством обращенной газовой хроматографии) имеет порядок ± 0.01 . Стандартное отклонение модели (3) по контрольной выборке равно 0.078, т.е. заметно уступает экспериментальной точности, однако такой уровень точности пригоден для практических приложений.

Таким образом, показано, что оптимизация корреляционных весов локальных инвариантов графов, представляющих строение мономерных звеньев полимеров и строение молекул растворителей [4], может быть использована для моделирования параметра Флори–Хаггинса двухкомпонентных систем, состоящих из рассмотренных кислородсодержащих полимеров и растворителей, представленных в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. С. 206.
2. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 134.
3. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
4. Торопов А.А., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1498.
5. Munk P., Hattam P., Du Q., Abdel-Azim A.A. // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1990. V. 45. P. 289.

Modeling of the Flory–Huggins Parameter for Oxygen-Containing Polymer–Solvent Systems

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—A model based on the method of molecular graphs representing the structures of monomer units and solvent molecules was applied to calculate the Flory–Huggins parameter for some oxygen-containing polymer–solvent systems. The calculations were based on the “correlation weights” of some local graph invariants, meant by such invariants being different types of graph vertices and different vertex degrees. The model was shown to provide accuracy sufficient for practical implementations.