

聚丙烯酸酯的玻璃化温度的定量结构-性质相关研究*

戴静芳 刘胜利** 陈 勇 曹晨忠

(湘潭师范学院化学系 湘潭 411201)

摘 要 提出了高分子的侧基顺拉模型,认为侧基的空间效应主要来源于侧基的轴向横截面积.与侧基的轴向横截面积密切相关的是侧基的碳链分支数.直接采用侧基碳链分支数作为侧基的空间效应参数,对13种聚丙烯酸酯和9种聚甲基丙烯酸酯的玻璃化温度进行了定量结构-性质相关研究,得到了良好的三参数模型,对聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的玻璃化温度分别进行回归分析,相关系数 $R^2 = 0.989$ ($s = 3.8$ K) 和 $R^2 = 0.993$ ($s = 4.8$ K).该模型对22种聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的合并计算的结果是 $R^2 = 0.980$ ($s = 8.3$ K).建立的模型参数计算简便,模型的稳定性和适应性较好,所有模型的标准误差均小于或接近实验误差.

关键词 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 玻璃化温度, 定量结构-性质相关

高分子的玻璃化温度 T_g 是高分子链段冻结或开始运动的转变温度,是高分子材料应用的重要性能指标,与分子链的柔性密切相关.由于分子链的内旋转是导致分子链出现柔性的根本原因,高分子链的内旋转受其分子结构制约,因而分子链的柔性与 T_g 亦与其分子结构密切相关^[1,2].这表明从分子结构来预测高分子的 T_g 是可行的.然而,由于高分子的玻璃化转变在一个相对较大的温度范围内发生,并且测得的 T_g 数据依赖于测量条件和测量手段,大多数数据的误差在2~5 K左右^[3,4],个别数据的偏差甚至更大.因此很难在实验中测定高分子的 T_g ,也很难在理论上对其进行预测.

聚丙烯酸酯是一类重要的高分子,有着极其广泛的应用.对其玻璃化温度的预测已经取得了一定的成果. Vaz 用 Tripos 5.2 力场分析方法对 Koehler Hopfinger 模型进行简化,得到了四参数模型,该模型对12种聚丙烯酸酯的 T_g 的回归分析 $R^2 = 0.902$ ^[5]. 本文用碳链分支数表征聚丙烯酸酯的侧基空间效应,得到一个三参数模型,对22种聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的回归分析 $R^2 = 0.980$.

1 结构参数的提取

1.1 高分子链的运动模型

高分子链在内旋转时,其侧基随着发生相对位移.我们认为这种位移是顺拉式的,即侧基链上的原子沿侧基的轴向运动.侧基的空间效应主要来自侧基的轴向横截面积,与侧基的轴向横截面积密切相关的是侧基的碳链分支数.侧基的碳链分支就象一把减速伞,侧基的碳链分支越多,“减速伞”越大,减速作用也越明显,高分子链的内旋转受的阻力也增大,内旋转势垒增高,链的柔性降低,可以预料其玻璃化温度将会升高.

本文中的聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的结构如图1所示.

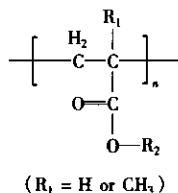


Fig. 1 Chemical structure of title compounds

1.2 侧基碳链分支数 B

本文计算 R_1 与 R_2 的碳链分支数之和.例如,聚丙烯酸甲酯的侧基碳链分支数为1,聚甲基丙烯酸甲酯的侧基碳链分支数为2.

1.3 侧基电负性 X

侧基的基团电负性按照 Bratsch^[6] 提出的调和

* 2002-07-01 收稿, 2002-08-23 修稿; 湖南省重点学科建设项目资助 (湘教通[2001]207号); ** 通讯联系人

平均法来计算：

$$X_{P(A)} = \frac{N_A}{\sum \frac{n_i}{X_{P(i)}}} \tag{1}$$

式中 N_A 为每个基团中原子总数目， n_i 及 $X_{P(i)}$ 分别是 i 原子在每个基团中的数目和 i 原子键合前的电负性。

计算中电负性采用 Pauling 标度，各元素的电负性分别是 C 2.55，H 2.20，O 3.44。

1.4 侧基电荷 C

根据 Bratsch^[7] 的公式计算侧基所带电荷：

$$\Delta N_M = \frac{(X_{P(M)} - X_{P(G)})}{X_{P(G)}} \tag{2}$$

式中 ΔN_M 是每个重复单元中侧基享有的电荷分数， $X_{P(G)}$ 和 $X_{P(M)}$ 分别是重复单元和 $-\text{COOR}_2$ 的

基团电负性。

1.5 侧基长度 L

以从 R_2 的最远的碳原子到酯基氧原子的化学键个数为侧基长度。如果 R_2 有两条或两条以上碳链分支，以最长的分支的长度作为计算长度。

13 种聚丙烯酸酯的结构参数 B ， X ， C 和 L 如表 1 所示。

2 结果及讨论

2.1 聚丙烯酸酯的回归结果

我们在文献[3][4]里查到了 13 种聚丙烯酸酯的玻璃化温度，研究了它们的玻璃化温度与结构参数 B ， X ， C 和 L 之间的关系。其实验值列于表 1。对不同的结构参数的回归分析结果见表 2。

Table 1 T_g (exp) and descriptors of 13 polyacrylates

No	Name	T_g (exp) (K)	Descriptors			
			B	X	C	L
1	Poly(methyl acrylate)	282	1	2.5647	0.0426	1
2	Poly(ethyl acrylate)	251	1	2.481	0.0219	2
3	Poly(<i>n</i> -propyl acrylate)	229	1	2.4382	0.0132	3
4	Poly(<i>n</i> -butyl acrylate)	217	1	2.4121	0.0086	4
5	Poly(sec-butyl acrylate)	256	2	2.4121	0.0086	3
6	Poly(3-pentyl acrylate)	257	2	2.3947	0.0060	3
7	Poly(<i>n</i> -hexyl acrylate)	216	1	2.3821	0.0043	6
8	Poly(<i>n</i> -heptyl acrylate)	213	1	2.3726	0.0032	7
9	Poly(<i>n</i> -octyl acrylate)	208	1	2.3652	0.0024	8
10	Poly(<i>n</i> -nonyl acrylate)	216	1	2.3593	0.0019	9
11	Poly(<i>n</i> -decyl acrylate)	213	1	2.3545	0.0015	10
12	Poly(iso-propyl acrylate)	272	2	2.4382	0.0132	2
13	Poly(tert-butyl acrylate)	304	3	2.4121	0.0086	2

Table 2 Linear regression analysis results for T_g of 13 polyacrylates

Descriptors	Regression analysis				Descriptors	Regression analysis			
	R	R^2	$s(K)$	F		R	R^2	$s(K)$	F
B	0.766	0.587	21.1	15.6	B, X	0.987	0.974	5.6	185.4
X	0.618	0.382	25.8	6.8	B, L	0.914	0.836	13.9	25.5
C	0.567	0.321	27.0	5.2	C, L	0.801	0.642	20.6	9.0
L	0.801	0.642	19.6	19.7	B, C, L	0.994	0.989	3.8	263.9
B, C	0.993	0.987	3.9	374.9	B, X, L	0.995	0.990	3.6	295.5

观察表 2 可以看出，只用一个参数的所有回归相关系数 R^2 、标准偏差 s 和统计量 F 都不太好，而使用两个参数则相关性明显提高，这初步说明有多种因素同时起作用。例如用 B - C 模型(B - C 表示模型用 B 和 C 两个参数计算，其余类推)进行二元线性回归分析，相关系数 R^2 迅速提高到了 0.987，标准偏差 s 落在实验误差范围之内。

这个结果是非常好的，说明本文构建的侧基顺拉模型具有一定的合理性。

使用 B - C 模型所得回归方程如下。

$$T_g = 167.8 + 39.5 B + 1771.2 C \tag{3}$$

聚丙烯酸酯的 B - C 模型的计算结果与 B - X 模型的计算结果非常接近，二者 $R^2 = 0.992$ ($s = 2.29$ K)，而 B - X - L 和 B - C - L 两个三参数模型的计算结

果相比较, $R^2 = 0.998 (s = 1.3 \text{ K})$. 这说明参数 X 和 C 在表征侧基的静电作用方面接近.

2.2 聚甲基丙烯酸酯的回归结果

我们还查到了 9 种聚甲基丙烯酸酯的玻璃化

温度^[3,4], 研究了它们的玻璃化温度与结构参数 B, X, C 和 L 的关系. 其实验值列于表 3. 回归分析结果见表 4.

Table 3 $T_g(\text{exp})$ and descriptors of 9 polymethacrylates

No	Name	$T_g(\text{exp})$ (K)	Descriptors			
			B	X	C	L
1	Poly(ethyl methacrylate)	324	2	2.481	0.0301	2
2	Poly(<i>n</i> -propyl methacrylate)	306	2	2.4382	0.0195	3
3	Poly(<i>n</i> -butyl methacrylate)	293	2	2.4121	0.0133	4
4	Poly(<i>tert</i> -butyl methacrylate)	380	4	2.4121	0.0133	2
5	Poly(<i>n</i> -hexyl methacrylate)	268	2	2.3821	0.0072	6
6	Poly(<i>iso</i> -propyl methacrylate)	354	3	2.4382	0.0195	2
7	Poly(<i>iso</i> -butyl methacrylate)	326	3	2.4121	0.0133	3
8	Poly(<i>n</i> -octyl methacrylate)	253	2	2.3652	0.0044	8
9	Poly(methyl methacrylate)	378	2	2.5647	0.0564	1

Table 4 Linear regression analysis results for T_g of 9 polymethacrylates

Descriptors	Regression analysis				Descriptors	Regression analysis			
	R	R^2	$s(K)$	F		R	R^2	$s(K)$	F
B	0.607	0.368	38.4	4.1	B, X	0.995	0.989	5.4	274.2
X	0.668	0.446	35.9	5.6	B, L	0.952	0.907	15.9	29.3
C	0.632	0.399	37.4	4.7	C, L	0.905	0.820	22.12	13.7
L	0.905	0.820	20.5	31.8	B, C, L	0.996	0.993	4.8	233.2
B, C	0.988	0.977	7.9	127.6	B, X, L	0.996	0.992	5.2	199.2

使用 $B-C-L$ 模型所得回归方程如下所示.

$$T_g = 209.7 + 39.3 B + 1673.8 C - 5.3 L \quad (4)$$

聚甲基丙烯酸酯的 $B-C$ 模型和 $B-X$ 模型计算结果相关度 $R^2 = 0.994 (s = 3.6 \text{ K})$, $B-C-L$ 模型和 $B-X-L$ 模型的回归结果几乎完全一致, $R^2 = 0.9998 (s = 0.9 \text{ K})$, 这也证明了 2.1 节的结论.

比较表 2 和表 4, 可以看出 $B-C$ 、 $B-X$ 的回归结果都非常好, 说明参数 B 所表征的侧基空间效应和 X 或 C 所表征的侧基的极性是影响聚丙烯酸酯的分子链的柔性的两个最重要的因素, 这一点与文献[1, 2]一致. 在两类高分子的定量结构-性质相关(QSPR)研究中, $B-C-L$ 模型和 $B-X-L$ 模型的回归分析的标准偏差都是最小的. 说明本文所建立的模型有很好的适应性.

2.3 22 种聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的回归结果

我们将上述两个系列合并计算, 回归分析结果列于表 5. $B-C-L$ 模型的计算结果见图 2.

需要指出, 由于高分子的玻璃化温度数据可能因测定方法、测定条件不同而有差异, 个别数据可能差别很大, 不同的研究者在文献中公开的结

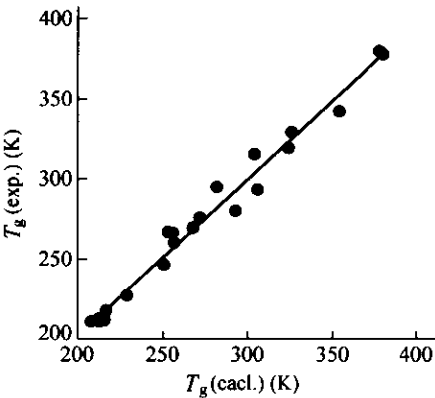


Fig. 2 The calculated T_g versus the experimental T_g of 22 polyacrylates

果可能来自不同的测定方法、测定条件, 它们对高分子的玻璃化温度的影响尚无精确的纠正方法. 本文所使用的文献数据对此不加以区分. 但当一种高分子在不同的文献中有不同的数据时, 我们倾向于采用与所用数据中大多数数据同时代的文献数据.

本文根据高分子链的运动特征提出了侧基顺拉模型, 并进一步提出以侧基碳链分支数 B 表征

Table 5 Linear regression analysis results for T_g of 22 polyacrylates and polymethacrylates

Descriptors	Regression analysis				Descriptors	Regression analysis			
	R	R^2	$s(K)$	F		R	R^2	$s(K)$	F
B	0.819	0.670	31.8	40.6	B, X	0.965	0.931	14.9	129.1
X	0.547	0.300	46.4	8.6	B, L	0.891	0.794	25.8	36.6
C	0.635	0.403	42.8	13.5	C, L	0.725	0.526	39.2	10.5
L	0.689	0.474	40.2	18.0	B, C, L	0.990	0.980	8.3	293.5
B, C	0.988	0.976	8.8	389.6	B, X, L	0.978	0.957	12.1	134.3

Table 6 Analysis for descriptors of 22 polyacrylates and polymethacrylates

	T_g	B	X	C	L
T_g	1				
B	0.819	1			
X	0.547	0.045	1		
C	0.635	0.103	0.965	1	
L	-0.689	-0.459	-0.777	-0.681	1

侧基空间效应. 统计分析表明, 该参数对模型的影响很大. 认为该参数体现了侧基的空间效应. 以 R_1 和 R_2 的碳链分支数之和作为参数, 其中考虑了 R_1 的空间效应.

侧基电荷 C 与侧基电负性 X 的数据具有良好的相关性, 并在对聚丙烯酸酯的 T_g 的回归分析中都为正相关. 而且多元线性回归模型的计算结

果也具有 consistency. 我们认为该两个参数表征了侧基对另一条分子链的静电吸引能力. 侧基的基团电负性越大, 所带的电荷越多, 侧基对其他的分子链的静电吸引作用越大, 分子链的柔性减小, 玻璃化温度升高. 根据回归分析结果, 采用侧基电荷 C 作为侧基静电吸引能力的表征比侧基电负性 X 更好.

本文的模型使用侧基长度 L , 它对玻璃化温度有一定的负相关(见式(4)和参数分析表6), 说明了链的增长有“内增塑”作用.

本文建立的模型参数计算简便, 稳定性和适应性好, 对聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯分开计算的标准误差都落在实验误差范围内, 合并计算的标准误差也接近实验误差. 其在高分子的 QSPR 研究中的广泛应用有待深入.

REFERENCES

- 1 Xia Yan(夏炎). A Concise Course of Polymer Chemistry(高分子化学简明教程). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 276 ~ 321
- 2 Lin Shang'an(林尚安). Polymer Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1984. 1 ~ 40
- 3 David R L Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st Edition. New York: CRC Press, 2000 ~ 2001. 13-4 ~ 11
- 4 ЛРИВАЛКО В. И. Translat. by Yan Jiabin(闫家宾), Zhang Yukun(张玉崑). Handbook of Physical Chemistry of Polymers, Vol. 2(聚合物物理化学手册(第二卷)). Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 1995. 3 ~ 8
- 5 Vaz R J. Macromol Chem, Macromol Symp, 1993, 65: 261 ~ 268
- 6 Bratsch S G. J Chem Educ, 1985, 62(2): 101 ~ 103
- 7 Bratsch S G. J Chem Educ, 1984, 61(7): 588 ~ 589

A QUANTITATIVE STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP STUDY ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLYACRYLATES

DAI Jingfang, LIU Shengli, CHEN Yong, CAO Chenzhong

(*Department of Chemistry, Xiangtan Normal University, Xiangtan 411201*)

Abstract A side chain pulled-along model of polymers is presented in this paper. It is believed that the stereo effect of side chains of polymers comes from their axis cross-area, which correlates to the number of carbon branches of side chains. The numbers of carbon branches of side chains are used directly as the descriptors of their stereo effect. Based on this assumption, quantitative structure-property relationships (QSPR) are developed to correlate the glass transition temperature (T_g) to the chemical structure of 13 polyacrylates and 9 polymethacrylates, respectively. Good three-parameter models, which consist of the number of carbon branches of side chains B , the group charge of side chains C and the topological length of side chains L , are obtained with regression coefficients $R^2 = 0.989$ ($s = 3.8$ K) and $R^2 = 0.993$ ($s = 4.8$ K) respectively. For a common three-descriptor model covering both the 13 polyacrylates and the 9 polymethacrylates, the regression coefficient is $R^2 = 0.980$ ($s = 8.3$ K). It can be seen from the statistics analysis results for all models that the descriptors B and C have positive correlation to T_g of the title compounds and the descriptor L has negative correlation. Furthermore, the descriptor B has greater influence on the models than the other two. So it is comparatively reasonable to use the number of carbon branches of side chains as the descriptor of the stereo effect for polyacrylates and polymethacrylates. All the descriptors in this paper are easy to be calculated. The models have good stability and applicability, whose standard errors are all less than or approximate to the experimental error.

Key words Polyacrylates, Polymethacrylates, Glass transition temperature, Quantitative structure-property relationship