

聚丙烯酸酯类 T_g 的量子化学-神经网络研究*刘万强¹ 王学业¹ 李新芳¹ 龙清平¹ 文小红¹ 李建军²⁽¹⁾湘潭大学化学学院,湘潭 411105; ⁽²⁾江苏出入境检验检疫局,南京 210005)

摘要 用密度泛函方法在6-31G(d)基组上优化了38种聚丙烯酸酯类的结构单元,得到了其单元的量子化学参数,探讨了这些参数与聚丙烯酸酯类玻璃化温度(T_g)的关系.计算表明,影响聚丙烯酸酯类 T_g 的主要因素有结构单元的侧链长度、侧链的分支数、最高占据轨道能级、极化率、偶极矩、等体积热容和热力学能等参数.用模式识别方法(偏最小二乘法)讨论了这些参数与 T_g 的定性关系,两类 T_g 大小不同的聚合物基本分布在不同区域,用逐步回归和人工神经网络方法建立了这些参数与 T_g 的定量关系,2种方法的预测结果与实验值的相关系数分别为0.9753、0.9985,标准偏差分别为18.42、4.25,预报结果与实验值基本一致.

关键词: 聚丙烯酸酯, 玻璃化温度, 量子化学参数, 定量结构-性质关系, 人工神经网络

中图分类号: O604, O631, O641

高聚物的玻璃化温度(T_g)是高分子链段由冻结到开始运动时的温度,在此温度附近,高聚物的许多物理性能发生了急剧的变化. T_g 决定了高聚物的用途及加工工艺,是衡量高分子材料耐热性和其他性能的重要指标和重要性质^[1],因此研究高聚物的玻璃化温度对于高分子材料具有重要的意义.近年来,高聚物的结构与性能关系的研究愈来愈受到人们的关注^[2-7],随着量子化学方法本身的不断完善和计算机技术的迅猛发展,量子化学方法在定量结构-活性/性质关系(quantitative structure-activity/property relationships, QSAR/QSPR)研究领域也越来越多地得到应用^[8-12].量子化学参数本身已隐含了分子几何结构、化学结构和电子结构等信息,计算得到的参数物理意义明确,因而可以从理论方面对分子的性质进行解释和预测.聚丙烯酸酯类是广泛使用的具有广泛用途的高分子材料,对其 T_g 的研究可为聚丙烯酸酯类分子设计和改性提供理论指导,同时也可作为其他类高分子的结构与性能的定量关系的研究提供方法.本文用密度泛函方法计算得到聚丙烯酸酯类的量子化学参数,通过计算分析找出影响聚丙烯酸酯类 T_g 的因素,并用模式识别、逐步回归和人工神经网络等方法建立了结构与性能的定性或定量关系,达到可以预测聚丙烯酸酯类 T_g 的目的.

1 研究方法

1.1 计算模型

高分子链是结构单元的重复排列,它的某一性质可以近似认为是结构单元的特定性质的某种形式的总和.由于高聚物分子含有的原子数目巨大,目前对完整的高聚物用量子化学从头算很难完成,因此可设想用结构单元的性质来模拟高聚物的性质.对于聚丙烯酸酯类,本文取其一个结构单元,末端用氢封闭使结构单元完整^[13],分子模型如图1表示,这样既保持了高聚物结构的主要价键特点又便于建模和计算.密度泛函理论(DFT)考虑了电子相关能,在相同的水平上可以得到较高精度的计算结果,本文采用Gaussian03W量子化学程序,用B3LYP方法在6-31G(d)水平上进行分子的结构优化和获取量子化学参数.

1.2 变量的筛选和QSPR建模方法

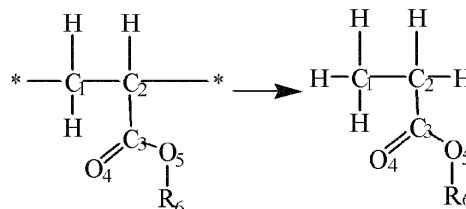
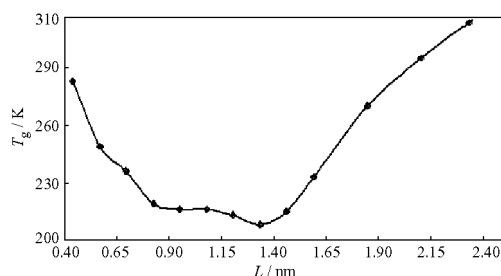


图1 聚合物的计算模型

Fig.1 The model of polymers for the calculation

图2 T_g 和侧链长度 L 的相关性Fig.2 Relationship between T_g and the length (L) of side chain T_g : glass transition temperature

用逐步回归方法筛选变量. 逐步回归从一个自变量开始, 视自变量对因变量作用的显著程度, 从大到小依次逐个将自变量引入回归方程. 但当已引入的自变量由于后面引入的变量而变得不显著时, 将其噪声剔除掉. 这个过程反复进行, 直至既无不显著的变量从回归方程中剔除, 又无显著变量可引入回归方程时为止. 然后用化学模式识别方法和人工神经网络方法(ANN)建立这些变量与聚合物性质之间的定量关系^[4]. 模式识别采用自编的软件完成, 逐步回归和ANN采用DPS(data processing system)数据处理系统完成, T_g 的实验数据取自文献[15].

2 结果与讨论

2.1 侧链长度(L)对 T_g 的影响

以聚丙烯酸正烷基酯为例研究侧链长度(L)对

T_g 的影响. L 为主链 C_2 原子到取代基 R_6 上最远原子的距离. 当 $R_6=C_nH_{2n+1}$ (n 为聚丙烯酸酯类侧链上正烷基的碳原子个数, $n=1, 2, \dots, 10, 12, 14, 16$), T_g 随 L 变化曲线如图2所示, 部分量子化学参数的计算结果和 T_g 的实验值见表1.

如图2所示, 随着 L 的增加, T_g 先降低然后升高. 根据Flory的自由体积理论^[1], 高聚合物中存在未被分子真正占有的自由体积, 正是这些自由体积的存在, 高分子链才有空间进行构象的调整而发生玻璃化转变, 自由体积越大, T_g 越低. 侧链越长, 推开了主链, 使高分子的主链之间的距离增大, 主链间的作用力减小, 同时自由体积增大, T_g 越低; 但侧链增大, 导致结构单元的极化率(α), 偶极矩(μ)增大, 侧链之间的作用力增大, 同时链段发生相对转移时带动的原子数目增大, 内旋转时阻力增大, T_g 升高, 因此 L 对 T_g 的影响应该是随着 L 的增加, T_g 先降低然后升高. 在 $L=1.335$ nm($n=8$)时, T_g 降低到最小, 此时处于这个距离时自由体积和分子间作用力对 T_g 的影响达到平衡, 以 $L=1.335$ nm作为 T_g 最小时的侧链长度, 而大于或小于该值, T_g 都会升高. 计算表明, 以 $(L-1.335)$ 绝对值作为参数, 其与 T_g 的相关系数达到0.8629. 同时也可以观察到随 L 的增大, 极化率(α), 偶极矩(μ)增大(见表3), 表明相邻的侧链之间分子间作用力逐渐增大, 使 T_g 升高.

侧链对 T_g 的影响已有两种观点^[1], 一种认为高分子主链带有庞大的侧链时, 由于空间位阻使内旋转

表1 侧链长度 L 对 T_g 的影响Table 1 The effect of the length(L) of side chain on T_g

R_6	L nm	$ L-1.335 $ nm	E_{HOMO} (a.u.)	E_{LUMO} (a.u.)	ΔE_g (a.u.)	α (a.u.)	T_g K
CH ₃	0.437	0.898	-0.26907	0.01613	0.28520	47.70	283
C ₂ H ₅	0.568	0.767	-0.26625	0.01810	0.28435	58.90	249
<i>n</i> -C ₃ H ₇	0.692	0.643	-0.26579	0.01853	0.28432	69.83	2
<i>n</i> -C ₄ H ₉	0.824	0.511	-0.26540	0.01881	0.28421	80.85	219
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	0.948	0.387	-0.26518	0.01898	0.28416	91.91	216
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.079	0.256	-0.26506	0.01908	0.28414	102.99	216
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	1.204	0.131	-0.26499	0.01912	0.28411	114.09	213
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	1.335	0.000	-0.26494	0.01917	0.28411	125.22	208
<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	1.460	0.125	-0.26490	0.01918	0.28408	136.36	215
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	1.591	0.256	-0.26488	0.01921	0.28409	147.51	233
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	1.847	0.512	-0.26486	0.01923	0.28409	169.84	270
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	2.104	0.769	-0.26483	0.01924	0.28407	192.21	297
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	2.360	1.025	-0.26482	0.01925	0.28407	214.59	308
* R_{T_g}	0.4724	0.8629	-0.2482	-0.2459	0.2530	0.4741	

*: R_{T_g} represents the related coefficient between descriptor and T_g .

表2 侧链异构体的支链分支数 B 对 T_g 的影响Table 2 The effect of the number (B) of branched chain of isomers on T_g

R_6	B	$\frac{L}{\text{nm}}$	$E_{\text{HOMO}}(\text{a.u.})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{a.u.})$	$\Delta E_g(\text{a.u.})$	$\frac{C_v}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{E}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_g}{\text{K}}$
<i>n</i> -butyl	1	0.824	-0.26540	0.01881	0.28421	162.00	567.89	219
iso-butyl	2	0.693	-0.26626	0.01792	0.28418	164.64	566.47	249
sec-butyl	2	0.649	-0.26473	0.01927	0.28400	164.89	566.60	251
<i>t</i> -butyl	3	0.566	-0.25926	0.01875	0.27801	169.87	563.58	316
<i>n</i> -pentyl	1	0.948	-0.26518	0.01898	0.28416	43.55	154.53	216
3-methylbutyl	2	0.827	-0.26683	0.01811	0.28494	44.00	154.32	228
2-methylbutyl	2	0.822	-0.26588	0.01819	0.28407	44.17	154.28	241
3-pentyl	2	0.689	-0.26088	0.01754	0.27842	44.20	154.14	267
neopentyl	3	0.675	-0.26326	0.01480	0.27806	44.98	153.87	295
R_{T_g}	0.9155	-0.8628	0.8138	-0.4538	-0.8818	0.1716	0.1407	

位垒增加,从而使 T_g 升高;另一种则认为长而柔的侧链推开相邻的分子链,使链段易于运动,反而会降低 T_g .通过以上的研究分析可以看出,在侧链较长时符合前一种观点,而在侧链较短时则符合后者,以上的理论模型较合理地解释这两类情况,统一了这两种观点.

2.2 分支数(B)对 T_g 的影响

分支数(B)是指取代基 R_6 上的支链个数.由于侧链长度对 T_g 有明显的影响,因此分两种情况讨论侧链的分支数(B)对 T_g 的影响.

2.2.1 取代基异构对 T_g 的影响

对4种聚丙烯酸丁酯和5种聚丙烯酸戊酯的异构体进行优化计算,得到的部分量子化学参数以及 T_g 的实验数据列于表2.

从表2中的4种聚丙烯酸丁酯和5种聚丙烯酸戊酯同分子异构体的 T_g 与各参数的相关系数可以看出, T_g 与侧链 R_6 上的 B 有很高的正相关性,相关系数 R_{T_g} 为0.9155,与 L 为负相关,相关系数 R_{T_g} 为-0.8628,表明对侧链异构体, B 增大, L 就会减小,在一定的侧链长度范围内 T_g 升高.

2.2.2 L 基本相等时 B 对 T_g 的影响

表3列出了 L 基本相等的5种聚丙烯酸酯的部分量子化学参数以及 T_g 的实验数据.

从表3可以看出,当 L 基本相等时,5种聚丙烯酸酯的 B 和 T_g 的相关系数为0.9212,表明支链数目增加, T_g 升高.从表3还可以看出,随着 B 的增大,极化率(α)增大,说明 B 增大,分子更容易发生极化而使静电作用力增强,分子间作用力增大, T_g 升高.热力学参数与 T_g 也有很高的相关性,从表3可见,等体积比热容(C_v)和内能(E)与 T_g 的相关系数分别为0.9011和0.8714.内能(E)为分子内部的一切能量,包括系统的平动能、转动能、振动能、电子结合能、原子核能等, E 可以衡量分子运动的剧烈程度, E 越小, C_v 越大,表明分子的基态更稳定,则通过加热使分子热运动加剧到同种程度所需要的能量更多,所需的温度更高,则 T_g 越高.

2.3 不同取代基对 T_g 的影响

分析讨论了当 R_6 为 $\text{CH}_2\text{-CN}$, $\text{CH}_2\text{-F}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 等不同取代基时聚丙烯酸酯类 T_g 的变化规律,它们的量子化学计算结果和 T_g 实验数据列于表4.

从表4可以看出,在 L 基本相等的情况下, T_g 与

表3 侧链长度 L 相等时分支链数 B 对 T_g 的影响Table 3 The effect of the number of branched chains on T_g at the same length of side chain

R_6	B	$\frac{L}{\text{nm}}$	$E_{\text{HOMO}}(\text{a.u.})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{a.u.})$	$\Delta E_g(\text{a.u.})$	$\frac{10^{30}\mu}{\text{C}\cdot\text{m}}$	$\alpha(\text{a.u.})$	$\frac{C_v}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{E}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_g}{\text{K}}$
<i>n</i> -propyl	1	0.692	-0.26579	0.01853	0.28432	6.36	69.829	141.921	489.126	236
iso-butyl	2	0.693	-0.26626	0.01792	0.28418	6.39	80.263	164.640	566.463	249
sec-butyl	2	0.649	-0.26473	0.01927	0.28400	5.79	80.003	164.887	566.597	251
3-pentyl	2	0.689	-0.26088	0.01754	0.27842	6.52	90.339	184.498	646.173	267
neopentyl	3	0.675	-0.26326	0.01480	0.27806	6.85	90.170	188.196	643.817	295
R_{T_g}	0.9212	-0.1574	0.6175	-0.9029	-0.8865	0.6613	0.8715	0.9011	0.8714	

表4 不同的取代基对 T_g 的影响Table 4 The effect of different substituent on T_g

R_6	$\frac{L}{\text{nm}}$	$E_{\text{HOMO}}(\text{a.u.})$	$\frac{q_{O_1}}{(\text{a.u.})}$	$\frac{10^{30}\mu}{\text{C}\cdot\text{m}}$	$\frac{T_g}{\text{K}}$
$\text{CH}_2\text{-CN}$	0.567	-0.29410	-0.46608	9.65	433
$\text{CH}_2\text{-F}$	0.518	-0.28223	-0.47346	3.95	288
$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	0.571	-0.26625	-0.47833	6.13	249
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$	0.715	-0.28471	-0.46580	14.85	388
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	0.665	-0.27257	-0.46971	6.17	258
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$	0.692	-0.26579	-0.47830	6.37	236
R_{T_g}	-0.0469	-0.9312	0.8515	0.7261	

最高占据轨道能级(E_{HOMO}), O_1 原子上的负电荷(q_{O_1}), 偶极矩(μ)有较高的相关系数, 而极性取代基-CN、-OH、-F等使 E_{HOMO} 降低, μ 升高, 使 T_g 升高。

2.4 结构与 T_g 的定量关系

2.4.1 模式识别-偏最小二乘分析

将38种聚丙烯酸酯按 T_g 大小分为2类, T_g 小于260 K的20个样本作为第1类样本, 大于和等于260 K的18个样本为第2类样本, 对计算所得到的量子化学和其他结构参数进行筛选删除影响较小的参数, 留用 $|L-1.335|$, E_{HOMO} , E_{LUMO} , q_{C_1} , α 等5个参数作为偏最小二乘分析(partial least squares, PLS)方法的特征变量进行计算, 计算结果见图3。从图3可见, T_g 较低的聚合物(●)分布在左边PLS1值较小的区域, T_g 较高的聚合物(○)分布在右边PLS1值较大的区域, PLS的表达式各项系数为标准化系数, 其绝对值越大, 表明对PLS的贡献越大。 $|L-1.335|$ 对PLS1影响最显著且为正相关, $|L-1.335|$ 越大, T_g 越高, 表明 L 大于或

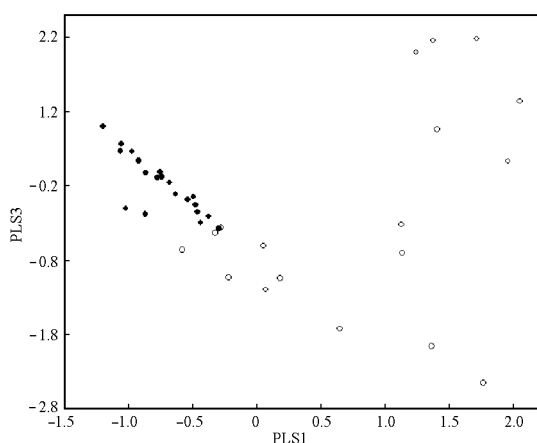


图3 偏最小二乘法分类图

Fig. 3 The classification of T_g (PLS method)

$$\begin{aligned} \text{PLS1} &= 3.60 \times |L-1.335| - 0.357 E_{\text{LUMO}} + 0.261 q_{C_1} + \\ & 0.241 E_{\text{HOMO}} + 0.0048 \alpha; \quad \text{PLS3} = -2.88 \times |L-1.335| - \\ & 0.923 E_{\text{LUMO}} - 0.129 \times q_{C_1} - 0.195 E_{\text{HOMO}} + 0.0094 \alpha; \\ & \bullet: T_g < 260 \text{ K}; \quad \circ: T_g \geq 260 \text{ K} \end{aligned}$$

小于1.335 nm时, T_g 都会升高。其次为 E_{LUMO} , E_{LUMO} 与 T_g 负相关, E_{LUMO} 越小, 电子越易从HOMO迁移到LUMO发生分子间电荷转移, 使分子间相互作用越强; 因此PLS1表达式中的 E_{LUMO} 的系数为负, q_{C_1} 系数为正, 表明 C_1 上的电荷越正, 静电作用越强, T_g 升高。

2.4.2 逐步回归

将38种聚丙烯酸酯分为两组, 一组为33种聚合物, 作为训练集, 其余5种作为测试集, 对训练集用逐步回归方法得到的关于 T_g 的回归方程:

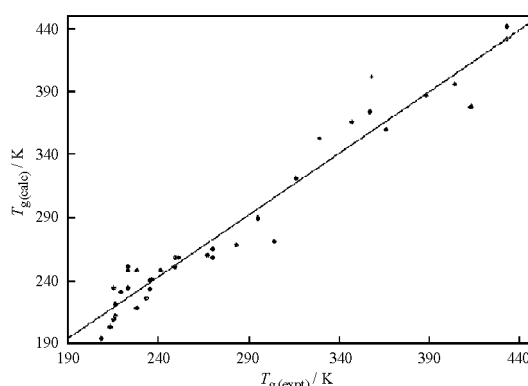
$$T_g = -1277.42 + 96.4320 \times |L-1.335| - 3362.95 E_{\text{HOMO}} - 1086.2622 q_{C_1} + 4.1011 \times C_V - 1.00478 E \quad (1)$$

回归方程(1)的相关系数 $R=0.9801$, 标准偏差 $S=15.45$, 统计量 $F=84.71$, 对于测试集, 预报结果与实验结果的相关系数 $R=0.9753$, $S=18.42$, $F=58.55$ 。根据方程(1), T_g 的计算值见图4。

回归方程(1)中, L 、 C_V 、 E 对 T_g 的影响与在前面讨论的一致。方程还表明, 主链上 C_1 原子所带的负电荷越多, 则 T_g 升高, 说明主链上 C_1 原子与其他原子的静电作用使主链碳原子的内旋转位垒升高, T_g 升高。

2.4.3 人工神经网络

由于影响 T_g 的因素不仅复杂, 而且可能是非线性

图4 逐步回归 T_g 的计算值和实验值比较Fig.4 Plot of calculated versus experimental T_g values by stepwise

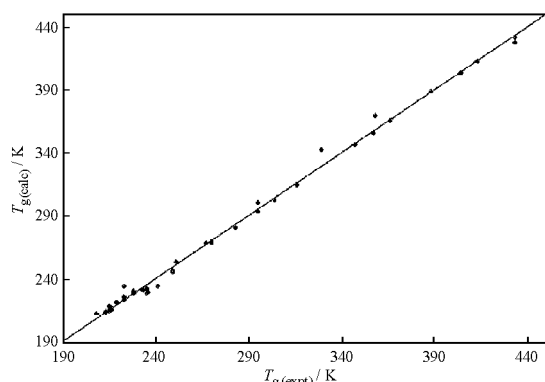


图5 神经网络 T_g 计算值和实验值比较

Fig.5 Plot of calculated *versus* experimental T_g values by ANN

表5 逐步回归和神经网络建立的QSPR的统计品质
Table 5 Statistic quality of QSPR models for the stepwise and ANN methods

Methods	Sets	R	F	S
stepwise regression	train	0.9801	84.71	15.45
	test	0.9753	58.55	18.42
ANN	train	0.9989	14940.37	3.30
	test	0.9985	1019.25	4.25

R : coefficient of correlation; F : fisher significant test;

S : standard deviation

性关系, 而神经网络方法是处理这类问题的一种有效方法. 本文采用3层反向人工神经网络, 以 B 、 $|L-1.335|$ 、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 ΔE_g 、 q_{C_1} 、 E 、 C_V 、 α 等9个参数作为输入变量, 隐含层取6个结点, 训练次数为10000次, 以相同的33个样本做训练集, 然后用训练好的网络对测试集5种样本的 T_g 进行预报, 神经网络 T_g 的计算值见图5.

2.4.4 逐步回归和ANN结果的比较

表5列出了逐步回归、神经网络所建立的QSPR模型的统计参数, 其中 R 为拟合值与实验值的相关系数, F 为显著性检验, S 为标准偏差, 从表5可以看出, 无论拟合结果还是预报结果, ANN方法均好于逐步回归方法, ANN的预报结果的标准偏差为4.25, 在实验允许的误差范围之内.

3 结论

用DFT/6-31G(d)方法优化和计算了38种聚丙烯酸酯类结构单元的量子化学参数, 用模式识别、线性回归和神经网络方法分析了影响聚丙烯酸酯类的 T_g 的因素. 计算表明, 影响 T_g 的主要结构因素有侧链长度、支链数、最高占据轨道能级、最低

空轨道能级、极化率、主链碳原子所带的电荷以及等体积热容、内能等参数. 模式识别不同范围内的 T_g 基本分布在不同的区域, 逐步回归和神经网络方法的计算结果与实验值的相关系数分别为0.9753、0.9985, 标准偏差分别为18.42、4.25, 预报结果与实验值基本一致, 且神经网络方法的结果优于线性逐步回归的结果. 量子化学参数可以对物质性能的本质进行合理的解释, 并能对性能进行定量预报, 可望进一步用于其他聚合物结构-性能定量关系的研究以及作为高分子设计的参考依据.

References

- He, M. J.; Chen, W. X.; Dong, X. X. *Physical of macromolecules*. Shanghai: Fudan University Press, 2001: 34 [何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2001: 34]
- Dai, J. F.; Liu, S. L.; Chen, Y.; Cao, C. Z. *Acta Polymerica Sinica*, **2003**, **1**: 343 [戴静芳, 刘胜利, 陈勇, 曹晨忠. 高分子学报 (*Gaofenzi Xuebao*), **2003**, **1**: 343]
- Chen, H.; Han, L. J.; Xu, P.; Luo, P. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(11): 1020 [陈洪, 韩利娟, 徐鹏, 罗平亚. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(11): 1020]
- Brian, E. M.; Peter, C. J. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2004**, **44**(3): 912
- van Krevelen, D. W. *Properties of polymer*. 3rd ed. New York: Elsevier, 1990: 34
- Bicerano, J. *Prediction of polymer properties*. New York: Marcel Dekker Inc., 1993: 1
- Wang, B. L.; Ma, N.; Wang, J. G.; Ma, Y.; Li, Z. M.; Li, Y. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(6): 577 [王宝雷, 马宁, 王建国, 马翼, 李正名, 李永红. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(6): 577]
- Yeong, S. K.; Jae, H. K.; Jung, S. K. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2002**, **42**(1): 75
- Errol, F. M.; Matthew, J. S. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, **43**(2): 545
- Jane, D. D.; Svava, O. J. *Carbohydrate Research*, **2004**, **339**(1): 269
- Tan, Y. Q.; Huang, W. J.; Wang, X. Y. *Tribology International*, **2002**, **35**: 381
- Jane, D. D.; Kjeld, R.; Svava, O. J. *J. Mol. Model.*, **2002**, **8**(9): 277
- Zhang, G. L.; Dai, B. Q.; Wei, Y. D.; Dong, S. S. *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, **23**(2): 249 [张桂玲, 戴柏青, 韦永

- 德,董绍胜. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(2): 249]
- 14 Chen, N. Y.; Qin, P.; Chen, R. L.; Lu, W. C. Applications of pattern recognition in chemistry and chemical industry. Beijing: Science Press, 2000: 23 [陈念贻, 钦佩, 陈瑞亮, 陆文聪. 模式识别方法在化学化工中的应用. 北京: 科学出版社, 2000: 23]
- 15 Brandrup, J. Polymer handbook (VI). 4th ed. New York: Wiley, 1999: 198

Quantum Chemistry-ANN Methods Study on T_g of Polyacrylates*

LIU, Wan-Qiang¹ WANG, Xue-Ye¹ LI, Xin-Fang¹ LONG, Qing-Ping¹ WEN, Xiao-Hong¹ LI, Jian-Jun²
(¹College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105; ²Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210005)

Abstract The mechanism and affecting factors of the glass transition for polymers have been analyzed. The structural units of thirty-eight polyacrylates have been optimized and their quantum chemical descriptors have been obtained by DFT/6-31G(d) method. The calculated results indicate that the length of side chain, number of side chains, polarizability, dipole moment, E_{HOMO} , heat capacity at constant volume, and thermal energy are the main factors affecting glass transition temperature(T_g). The regularity of T_g for polyacrylates are discussed by the pattern recognition method (PLS) with quantum chemical descriptors as features. The two classes of polymers with different T_g distribute in different regions. The quantitative relationship have been studied between these descriptors and T_g by stepwise regression and BP-ANN (back propagation artificial neural network) methods. The correlation coefficients between the predicted and experimental T_g for the two methods are 0.9753 and 0.9985, and the standard deviations are 18.42 and results 4.25, respectively.

Keywords: Polyacrylates, Glass transition temperature, Quantum-chemical descriptors, QSPR, ANN