



高分子玻璃化熵理论研究进展

袁琦璐^{1,2}, 杨镇岳¹, 徐文生^{1,2*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: wsxu@ciac.ac.cn

收稿日期: 2022-12-19; 接受日期: 2023-01-17; 网络版发表日期: 2023-03-13

国家自然科学基金(编号: 22222307, 21973089, 222030879)资助项目

摘要 玻璃化问题的理论描述是凝聚态物理中的重要基础科学研究课题。高分子是研究玻璃化的典型模型体系, 其独有的分子特征为发展有效、普适的玻璃化理论提供了新的机遇。构型熵是发展玻璃化理论的一个核心物理量。基于构型熵的模型可追溯至近一个世纪前观察到的熵与动力学关联的实验现象, 并且近年来该理论的发展进入了一个新的阶段, 特别是在高分子玻璃化的研究中。本文首先对玻璃化经典熵理论的发展进行了回顾, 并介绍了高分子玻璃化熵理论的基本框架。之后, 从分子细节影响高分子玻璃化的物理机制、热力学标度与活化体积的理论描述和高分子过冷液体的热力学-动力学关系三个方面阐述了本课题组近年来基于高分子玻璃化熵理论的研究进展, 重点强调了该理论在理解高分子玻璃化关键问题中的价值和优势。最后, 探讨了高分子玻璃化熵理论进一步发展面临的问题与挑战, 并且对玻璃化理论研究的未来发展方向进行了展望。

关键词 玻璃化, 高分子, 构型熵, 动力学

1 引言

玻璃是生产生活和制造业中的常规材料, 同时在现代高科技领域中也愈发凸显出价值。玻璃不仅作为窗户和容器这类常见的结构材料, 还被用作特种功能材料, 如非易失性存储器、有机发光二极管、有机电子元器件、分子过滤装置等^[1-5]。只要降温足够快使其来不及结晶, 几乎所有物质都可以在低温条件下形成玻璃。然而, 由于非晶体系具有复杂、无序的结构, 传统的统计物理方法在处理玻璃化问题时往往会遇到很大困难。正因为如此, 尽管经过了多年发展, 玻璃化问题的理论描述一直是凝聚态物理中的前沿课题。

高分子是研究玻璃化的典型模型体系^[6]。一方面, 由于高分子材料不规则的链序列结构含量较高, 致使平衡熔点可以低于玻璃化转变温度 T_g , 无论降温速率多快, 总能够得到其玻璃态。另一方面, 较刚性的高分子结晶非常慢, 因此很容易被冷却成玻璃态, 从而可以有效避免在小分子体系中由结晶导致的复杂性。同时, 高分子的分子细节(如单体结构、结构单元排列、链刚性、链拓扑结构、链长等)会显著影响玻璃化的特征性质, 这一高分子材料独有的分子特征为发展有效、普适的玻璃化理论提供了新的机遇。从实际角度看, 高分子玻璃具有质轻、力学性能独特等特点^[7], 使其在航空航天和汽车制造等领域具有广泛的应用。

引用格式: Yuan QL, Yang Z, Xu WS. Advances in the generalized entropy theory of polymer glass formation. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 616–627, doi: 10.1360/SSC-2022-0247

价值.

过去几十年的研究已经建立了玻璃体系的多个现象学特征^[8-13]. 其中, 一个最基本的特征表现为体系动力学在趋近 T_g 时急剧变慢, 但是其结构(如径向分布函数和静态结构因子)并不发生明显变化. 玻璃材料的黏度可在相对较窄的温度范围内变化超过15个数量级. 针对这一现象, Angell^[14,15]引入了“脆性”(fragility)指数 m 来表征材料动力学对温度依赖性的强弱:

$$m = \left. \frac{\partial \log \tau_\alpha}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (1)$$

其中 τ_α 是结构松弛时间, T 为绝对温度. 对“强”玻璃体系(如二氧化硅), 其动力学在实验可测量的温度范围内都近似符合Arrhenius方程:

$$\tau_\alpha = A_0 \exp\left(\frac{\Delta H_0}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中 A_0 为前置因子, ΔH_0 为高温活化焓, k_B 为玻尔兹曼常数. 与之形成对比, “脆”玻璃体系(如邻三联苯)的动力学虽然在高温区符合Arrhenius方程, 但是随温度降低会表现出显著的非Arrhenius行为, 并且通常符合Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)关系式^[16-18]:

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_{VFT}}{T - T_{VFT}}\right) \quad (3)$$

其中 τ_0 是前置因子, D 是脆性指数, T_{VFT} 是 τ_α 外推至无穷大处所对应的温度.

为了解释玻璃材料的复杂动力学特征, 过去近一个世纪的研究已经提出了多种理论机制. Simon^[19]以及Kauzmann^[20]很早以前就意识到, 玻璃材料的熵在降温过程中会逐渐降低. 特别是, Kauzmann^[20]在1948年就敏锐地察觉到玻璃材料在趋近 T_g 时动力学的急剧变化可能通过熵的变化得到解释, 并且提出了著名的“Kauzmann佯谬”或“熵危机”, 即如果按照构型熵(configurational entropy) S_c 在 T_g 以上的变化进行外推将出现非物理的负熵行为. Kauzmann推测 S_c 等于零时的温度对应着“理想玻璃化转变”. 构型熵一般定义为液体的总熵减去振动熵. 需要指出的是, 作为描述高分子链构象数的物理量, 构象熵(conformational entropy)在分子物理中被广泛讨论^[6]. Douglas等^[21,22]基于格子模型的研究暗示体系构型熵与高分子链构象熵可能存

在着某种联系, 但是目前尚无研究建立起二者之间的确切关系. 尽管Kauzmann佯谬可能仅仅是基于外推的结果, 但是构型熵在冷却过程中的降低是玻璃材料的一个普遍特征. 正因为如此, 学术界普遍认为构型熵是发展玻璃化理论的一个核心物理量. 正如Berthier等^[23]所指出, 热力学理论必须解释构型熵的行为及其在玻璃化中的角色, 而动力学理论也必须解释为什么构型熵是一个不相关因素. 相应地, 基于构型熵的模型对认识玻璃化转变机制起到了重要的促进作用, 并且在高分子和其他体系的玻璃化研究中产生了一系列相关成果^[8-13].

本文首先对玻璃化经典熵理论的发展进行简要回顾, 包括Gibbs-DiMarzio理论^[24]和Adam-Gibbs理论^[25], 并介绍高分子玻璃化熵理论(generalized entropy theory, GET)的基本框架^[26,27]. 之后, 本文从分子细节影响高分子玻璃化的物理机制、热力学标度与活化体积的理论描述和高分子过冷液体的热力学-动力学关系三个逐步递进的方面阐述本课题组基于高分子玻璃化熵理论的研究进展, 重点强调该理论在理解高分子玻璃化关键问题中的价值和优势. 最后, 本文探讨高分子玻璃化熵理论进一步发展面临的问题与挑战, 并且对玻璃化理论研究的未来发展方向进行展望.

2 玻璃化熵理论

2.1 经典熵理论概述

为了从构型熵角度揭示高分子玻璃化的物理机制, Gibbs和DiMarzio^[24]在1958年基于Flory^[28]的半柔性高分子格子模型发展了高分子玻璃化的统计热力学理论, 即Gibbs-DiMarzio理论. 该理论预测, S_c 在降温过程中逐渐减小并且在某个温度 T_2 处变为零. 这一结果与Kauzmann设想的“理想玻璃化转变”相呼应. Gibbs和DiMarzio还证明在 T_2 处的构型熵连续而恒压热熔不连续, 从而玻璃化转变表现为一个典型的二级热力学相变, 因此 T_2 被称作“理想玻璃化转变温度”. 但是, 这一预测结果并未得到任何实验结果的证实, 至今仍然存在争议. 鉴于这一情形, DiMarzio等^[29]在之后的一篇论文中推测, S_c 在玻璃化转变温度处并非等于零, 而是一个较小的正值. 值得一提的是, Torquato等^[30]发现硬球体系在随机密堆积(random close packing, RCP)处表现出超均匀(hyperuniform)性质. 我们之前的模拟结

果表明, 高分子过冷液体在接近玻璃化转变温度时逐渐趋近超均匀态^[31]. 因此, RCP有可能对应着“理想玻璃化转变”, 进而与“Kauzmann佯谬”应该存在密切联系. 阐明这一问题显然将会为很多玻璃化相关的问题提供重要启示.

Gibbs-DiMarzio理论虽然在预测分子参数影响高分子 T_g 方面取得了一定成功, 但该理论并不能直接计算动力学性质. 1964年, Bestul和Chang^[32]率先提出描述构型熵与松弛时间之间关系的经验表达式. 之后不久, Adam和Gibbs^[25]在1965年发展了描述玻璃化的经典熵理论. 在Adam-Gibbs理论中, 玻璃体系的结构松弛时间 τ_α 由构型熵 S_c 和高温活化自由能 ΔG_0 决定. 通过提出协同重组区(cooperatively rearranging regions, CRR)的概念, 并且假设CRR中的粒子数目与构型熵成反比关系, Adam和Gibbs基于过渡态理论获得了构型熵和松弛时间的定量关系式, 即著名的Adam-Gibbs关系式:

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \left[\frac{\Delta G_0}{k_B T} \frac{S_c^*}{S_c(T)} \right] \quad (4)$$

其中 S_c^* 为构型熵的高温极限值. 经过Freed^[33]在2014年更为严格的推导, Adam-Gibbs关系式得到了更为普遍的认可, 并且在解释实验和模拟结果方面发挥了重要作用.

虽然Adam-Gibbs理论提出玻璃体系的动力学性质可以通过热力学量 S_c 获得, 但是并没有建立起能够直接计算 S_c 的理论模型, 使得Adam-Gibbs理论无法从分子尺度预测材料的玻璃化性质. 另外, 过渡态理论中的高温活化自由能包括焓 ΔH_0 和熵 ΔS_0 两部分贡献, 而Adam-Gibbs理论出于简化的目的假设 $\Delta S_0=0$, 即忽略了高温活化自由能中的熵贡献. 最近的研究结果表明, Adam-Gibbs理论的这个关键假设在分子体系中并不成立^[31,34,35].

需要说明的是, 尽管在经典熵理论中存在着多个问题, 但是这些模型对理解玻璃化本质具有深远影响. 特别是, 这些经典理论为进一步从分子层面发展玻璃化理论奠定了基础. 下一节将讨论在经典熵理论基础上发展起来的高分子玻璃化熵理论. 该理论将Adam-Gibbs关系式与一个强大的高分子统计热力学理论相结合, 进而可以预测高分子玻璃化的热力学和动力学性质. 需要强调的是, 玻璃化研究已经开展多年, 期间

已经有多个有价值的理论模型被提出. 熵理论目前来看是其中一类有前途的理论模型. 毋庸置疑, 针对玻璃化的其他热力学理论以及动力学理论也是凝聚态物理的重要研究方向, 如自由体积理论^[36]、非线性Langevin方程理论^[37,38]、模耦合理论^[39]等. 我们在之前的综述中已经讨论过了其中的一些理论^[27,40], 因此本文不再重复讨论.

2.2 高分子玻璃化熵理论

Freed等^[41]自20世纪80年代建立了高分子格子模型, 并采用类似统计力学中的Mayer集团展开方法来计算配分函数和自由能, 因此该理论被称为格子集团理论(lattice cluster theory, LCT). LCT在Flory^[28]和Gibbs-DiMarzio^[24]格子模型的基础上包含了高分子的单体结构特征. 除此之外, LCT能够在考虑排除体积相互作用、键连相互作用、内聚能、链刚性、单体结构等基本分子特征的情况下更严格地推导高分子体系的配分函数和自由能. 图1列举了LCT可研究的多个分子示意图. 基于LCT的这些优势, 将LCT与Adam-Gibbs关系式有效结合从而可以计算高分子玻璃化的动力学和热力学性质, 进而建立起新的高分子玻璃化熵理论^[26,27], 即GET. 该理论突破了Gibbs-DiMarzio理论和Adam-Gibbs理论的多个限制, 可以从分子层次预测高分子体系玻璃化的特征性质, 而不再是仅仅局限于定性解释实验和模拟结果.

在LCT框架下, 每个单体由多个联合原子基团(united atom group)构成, 且每个联合原子基团占据一个体积为 V_{cell} 的格点. 格子中允许有空格点存在. 对于一个可压缩高分子熔体, LCT能够得到每个格点的Helmholtz自由能 f 的解析表达式, 具体形式如下^[42]:

$$\beta f = \beta f^{\text{mf}} - \sum_{i=1}^6 C_i \phi^i \quad (5)$$

其中 $\beta = (k_B T)^{-1}$, ϕ 为格点的填充分数, 即总联合原子基团数与总格点数 N_l 的比例. 上式中的 βf^{mf} 项为零阶平均场近似:

$$\begin{aligned} \beta f^{\text{mf}} = & \frac{\phi}{M} \ln \left(\frac{2\phi}{z^L M} \right) + \phi \left(1 - \frac{1}{M} \right) \\ & + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \phi \frac{N_{2i}}{M} \ln(z_b) \end{aligned} \quad (6)$$

其中 M 为每条链上的联合原子基团总数(即分子量), z

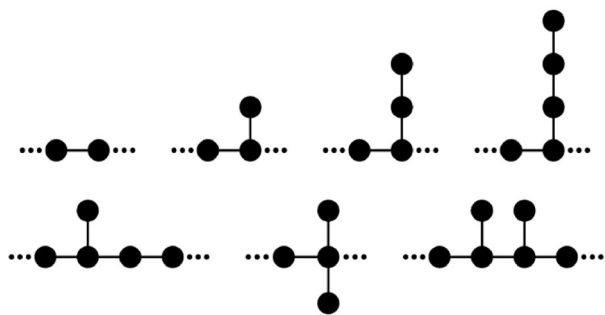


图 1 高分子玻璃化熵理论可研究的多个高分子示意图. 圆圈表示联合原子基团. 实线表示单体中联合原子基团之间的化学键. 点线表示近邻单体之间的化学键

Figure 1 Schematic illustration of multiple polymers that can be studied within the generalized entropy theory. Circles designate the united atom groups, solid lines represent the bonds between united atom groups inside the monomer, and dotted lines denote the bonds between neighboring monomers.

表示格点配位数, L 为子链数, N_z 是沿着相同子链两个连续键的数目, $z_b = (z/2 - 1)\exp(-\beta E_b) + 1$, E_b 是键弯曲势能参数. 式(5)中等号右边的第二项是对零阶平均场近似的修正项, 其中的系数 C_i 具有如下形式:

$$C_i = C_{i,0} + C_{i,\epsilon}(\beta\epsilon) + C_{i,\epsilon^2}(\beta\epsilon)^2 \quad (7)$$

其中 ϵ 为描述相邻联合原子基团间净吸引的范德华相互作用的能量参数. $C_{i,0}$, $C_{i,\epsilon}$, C_{i,ϵ^2} 为 z 、 T 、 E_b 、 M 以及一组反应单体形状和尺寸的函数, 具体形式可参考文献^[42]中的附录.

为了使LCT能够用于研究高分子玻璃化, 首先需要计算在微正则系综下态密度的自然对数从而得到构型熵^[24,43].

$$S_c(T) = k_B \ln \Omega(U)|_{U=U(T)} \quad (8)$$

$U(T)$ 表示温度为 T 时的内能. 虽然 S_c 的严格数学形式十分复杂^[43], 但研究表明 S_c 和由自由能对温度偏导求得的熵 S 近似相等, 即 $S_c \approx S = -\partial F / \partial T|_\phi$ ^[44], 从而极大简化了在GET中 S_c 的计算过程. 除此之外, 要实现与Adam-Gibbs理论的结合必须使用在物理本质上与该理论中一致的构型熵. 计算结果表明, 每个格点的构型熵 s_c (即构型熵密度 $s_c = S_c / N_l$) 在升温过程中逐渐增加且在高温区表现出高温极限^[26,27]. 这一特征使Adam-Gibbs理论能够被用于计算松弛时间.

GET所预测的高分子玻璃化是一个包含4个特征温度的热力学转变过程^[26,27]. 首先, Arrhenius温度或起

始转变温度 T_A 表示松弛时间 τ_a 开始偏离Arrhenius行为时对应的温度. s_c 在 T_A 处表现出极大值 s_c^* , 即Adam-Gibbs关系式中 s_c 的高温极限值. 此外, s_c 趋近于零时的温度为理想玻璃化转变温度 T_0 . 中间转变温度 T_c 由 Ts_c 随 T 变化曲线上的拐点确定, 该温度将动力学分为两个不同的区域. 最后, 根据Adam-Gibbs关系式(式4)可以计算 τ_a , 并进一步确定玻璃化转变温度 T_g .

为了计算松弛时间, 除了要知道构型熵密度及其高温极限值以外, 还需要确定松弛时间的高温极限值 τ_0 和高温活化自由能 ΔG_0 . τ_0 可以根据高分子材料的实验结果确定, 即 $\tau_0 = 10^{-13}$ s. 该时间尺度大致对应着速度自关联函数衰减的特征时间, 并且研究发现 τ_0 随分子参数的变化微弱^[45]. 在过渡态理论中, 活化自由能通常包含熵和焓两项. 然而, 由于活化熵的理论处理极其困难, 所以GET采用了Adam-Gibbs理论中的假设, 即熵对活化自由能的贡献可以忽略 ($\Delta S_0 = 0$). 另外, GET依据实验结果假定高温活化焓与中间转变温度存在如下关系: $\Delta G_0 = \Delta H_0 \approx 6k_B T_c$. 具体讨论可参见文献^[26,27].

在计算了 τ_a 随 T 的变化之后, T_g 可被定义为松弛时间等于 100 s 时的温度, 即 $\tau_a(T_g) = 100$ s. 脆性指数^[14,15] 可通过其标准定义计算. 值得指出的是, 由于VFT方程可用于描述 τ_a 在 T_c 到 T_g 之间随 T 的变化, 所以也可以通过VFT方程来确定脆性指数, 即 $m = DT_g T_{VFT} / [(T_g - T_{VFT})^2 \ln 10]$. 实际上, GET预测的 T_{VFT} 和 T_0 在数值上非常接近^[27].

3 高分子玻璃化熵理论研究进展

3.1 分子细节影响高分子玻璃化的物理机制

高分子科学家很早就认识到单体的分子结构和化学结构能够显著改变高分子玻璃化的特征性质. 作为定量描述动力学性质对温度依赖性的参数, 脆性指数与玻璃化转变温度共同决定了高分子材料加工和应用的温度范围. 实验结果表明, 单体中含较大基团(如苯环)的高分子材料通常呈现较高的玻璃化转变温度和较大的脆性指数. 虽然内聚能和链刚性在分子玻璃化中的重要性很早就被意识到, 但是如何定量预测这两个分子参数对高分子玻璃化的影响仍然是一个极具

挑战性的理论难题.

GET为研究上述问题提供了一个有效的理论模型. 我们采用GET系统地研究了内聚能和链刚性对高分子玻璃化的影响^[46,47]. 理论计算表明, 高分子材料的玻璃化转变温度和脆性指数在内聚能相等条件下随链刚性增加而上升(图2). 在相同链刚性条件下, 玻璃化转变温度随内聚能的升高而升高. 脆性指数随内聚能的增加而降低, 且下降幅度随链刚性降低而减小, 进而在完全柔性的高分子体系中不随内聚能而变化^[48]. 这些结果说明了链刚性与内聚能对于高分子玻璃化的影响, 并得到了模拟结果的支持^[34,45,47,49]. 基于上述结果, 我们进一步研究了高分子链端相互作用强弱对高分子玻璃化的影响^[50]. 结果表明, 高分子玻璃化性质随链端相互作用强度的变化与随内聚能变化的规律一致, 通过调节单体间能量异质性可以实现高分子玻璃化性质的精确调控.

在理解链刚性如何影响高分子玻璃化的基础上, 我们进一步利用GET研究了接枝高分子的玻璃化行为^[51,52]. 分子支化是高分子的一个典型特征, 对高分子的物理性质有着强烈影响, 尤其在玻璃化方面起着关键作用. 瓶刷型高分子是沿主链具有较高接枝密度的支化高分子, 因其特殊的物理性质, 引起了广泛关注^[53-58]. 然而, 过去几十年的实验、模拟和理论研究并未对支化高分子玻璃化给出确切的微观物理图像. 我们的理论研究指出, 除了侧链长度, 主链-侧链相对柔顺性是理解支化高分子玻璃化的一个关键因素^[52]. 特别是, GET将高分子分为4类, 包括柔性-柔性(F-F)、柔性-刚性(F-S)、刚性-柔性(S-F)和刚性-刚性(S-S)高

分子, 其定义分别为具有柔性主链与柔性支链的高分子、柔性主链与刚性支链的高分子、刚性主链与柔性支链的高分子和刚性主链与刚性支链的高分子(图3a). 当侧链长度增加时, F-F、F-S和S-S高分子的玻璃化转变温度逐渐增加, 而S-F高分子的趋势则相反(图3b). 对玻璃化的其他特征性质(如脆性), 该理论预测了主链-侧链相对柔顺性的重要性. 上述理论对支化高分子的分子设计具有重要指导意义.

3.2 热力学标度与活化体积的理论描述

GET不仅可以作为理解分子细节影响高分子玻璃化物理机制的有效模型, 还可以用来研究与玻璃化密切相关的特征现象. 例如, 在恒温条件下, 增加压力(P)通常也可以使材料发生玻璃化转变^[59-61]. 玻璃化流体动力学在压力下的巨大变化对材料的加工具有重要意义. 由于LCT可以计算高分子在不同恒定压力条件下的热力学性质, 因此GET自然适用于在恒温条件下由压力诱导的高分子玻璃化行为. 以下讨论GET在这方面的预测结果.

首先, 高分子玻璃材料在不同压力 P 和温度 T 下普遍存在热力学标度行为^[59,60,62], 即松弛时间 τ_a 可以表述为 T 与体积 V 的 γ 次幂的一种组合函数. 材料的固态与液态之间的平衡通常由分子热运动和分子间势能形成能量最小构型的趋势所产生的结构效应共同决定. 因此, 对流体而言, 分子动能与势能共同影响流体的性质, 通过施加压力或其他类型的应力可以使上述两者之间的平衡发生变化. 这些能量之间的耦合在某种程度上导致了动力学性质的热力学标度关系. 基于该背

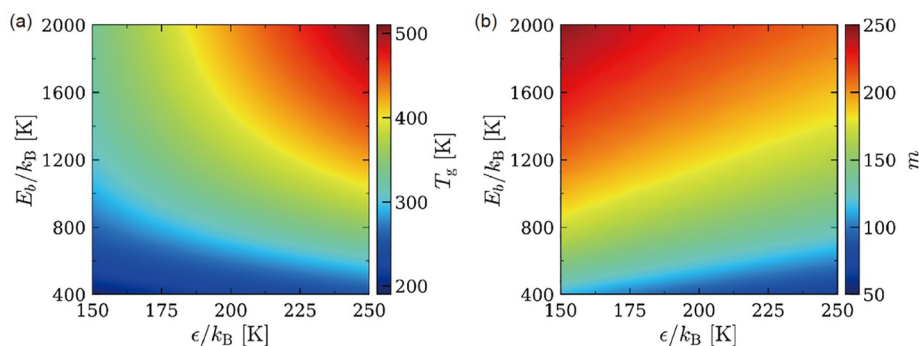


图2 玻璃化转变温度 T_g (a)和脆性指数 m (b)随高分子内聚能和链刚性变化的等高线图. 这些结果由高分子玻璃化熵理论预测得到^[46] (网络版彩图)

Figure 2 Contour plots of (a) the glass transition temperature T_g and (b) the fragility index m in the plane of cohesive energy ϵ and bending energy E_b . These results are predicted from the generalized entropy theory ^[46] (color online).

景, 我们利用GET分析了高分子玻璃化流体的热力学标度性质^[63,64]. 结果表明, 结合Murnaghan状态方程^[65,66]和GET可从理论推导出 s_c^*/s_c^* 存在热力学标度关系(图4), 进而得出动力学性质 τ_a 亦存在热力学标度关系, 确立了构型熵在理解热力学标度中的重要性. 该工作进一步发现线性变换后的等温压缩因子符合热力学标度关系, 并且与构型熵存在深层次关系. 此外, 参数 γ 可以理解为分子间相互作用中所存在的非简谐项的度量. 该工作基于Murnaghan状态方程和热力学标度还讨论了材料在玻璃化与熔化过程中的许多现象. 更多讨论可参见文献^[64].

与压力诱导玻璃化转变相关的另一重要概念是活化体积. 一方面, 在实际生产加工过程中, 当高分子玻

璃材料处于压强或应力等外场中时, 通常引入“活化体积”这一基本物理量来定量描述材料微观分子松弛和扩散性质的变化^[67-69]. 另一方面, 协同运动是理解玻璃态材料动力学和其他异常性质的一个核心概念, 但其实验测量结果往往缺乏明确的解释, 且实验测量存在手段有限、成本高等问题. 实验结果暗示, 活化体积可能与协同运动尺度存在对应关系^[67-69]. 如果能够建立活化体积和协同运动尺度之间的定量关系, 那么不仅可以明晰活化体积的微观物理意义, 还可以为协同运动尺度的实验测量提供一个简单有效的途径. 我们基于GET发展了计算活化体积的理论方法^[70].

$$\tau_a(P) = \tau_a(0) \exp\left(\frac{P\Delta V^\#}{k_B T}\right) \quad (9)$$

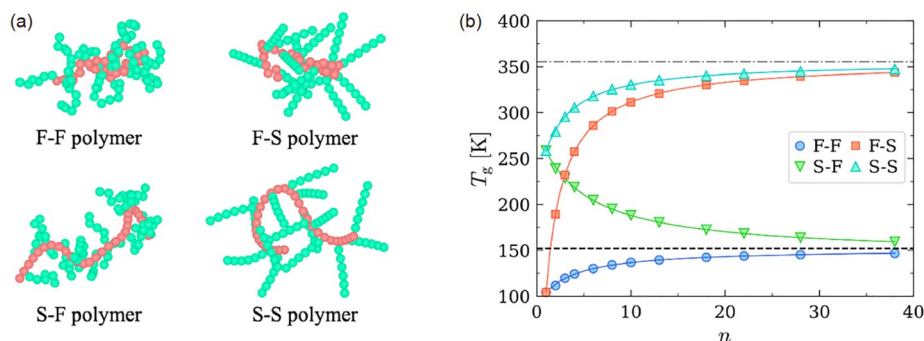


图3 (a) 不同类型接枝高分子的链结构示意图. (b) 高分子玻璃化熵理论预测的不同类型接枝高分子的玻璃化转变温度 T_g 随侧链长度的变化. 虚线和点划线分别对应柔性及刚性线形高分子链的结果^[52] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic illustration of chain configurations for different classes of graft polymers. (b) Glass transition temperature T_g predicted from the generalized entropy theory as a function of the side-chain length n for different classes of graft polymers. Dashed and dash-dotted lines correspond to results for the flexible and stiff linear polymers, respectively^[52] (color online).

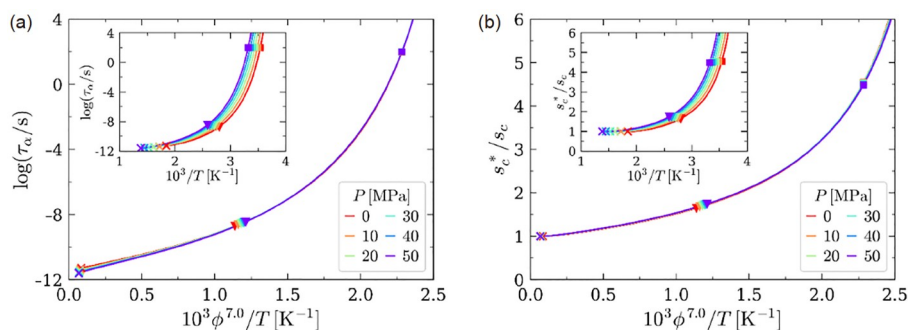


图4 高分子玻璃化熵理论预测的热力学标度行为^[64]. (a) $\log(\tau_a)$ 和(b) s_c^*/s_c 在不同压力下与 $10^3\phi^{7.0}/T$ 的关系. 对这里考虑的模型体系, γ 等于7.0. 图(a)和(b)中的插图分别是 $\log(\tau_a)$ 和 s_c^*/s_c 随 $10^3/T$ 的变化. 叉号、三角和方块符号分别表示 T_A , T_c 和 T_g 对应的位置 (网络版彩图)

Figure 4 Thermodynamic scaling predicted from the generalized entropy theory^[64]. (a) $\log(\tau_a)$ and (b) s_c^*/s_c versus $10^3\phi^{7.0}/T$ with $\gamma=7.0$ for this particular polymer model. The insets in panels (a) and (b) show $\log(\tau_a)$ and s_c^*/s_c versus $10^3/T$, respectively. The symbols cross, triangle, and square indicate the positions of T_A , T_c , and T_g , respectively (color online).

其中 $\tau_a(0)$ 是零压力下的松弛时间, $\Delta V^\#$ 是活化体积. 结果表明, 式(9)能够非常好地描述松弛时间的变化(图5a). 该工作进一步细致地比较了活化体积和协同运动尺度的温度依赖性, 发现活化体积和协同运动尺度之间并无直接对应关系. 这一理论预测结果得到了模拟的支持^[71]. 为了深入理解这一结果, 该工作进一步分析了活化体积和活化自由能随温度和压力的变化规律(图5b). 结果表明, 活化体积的温度依赖性与活化自由能对温度的微分变化直接关联, 从而明晰了活化体积的物理意义.

上述工作^[70]还进一步证明了活化体积、脆性指数和玻璃化转变温度随分子参数的变化均可以通过“堆砌效率”来解释. 采用自由体积参数 ϕ_v 以及实验中可测量的约化热扩散系数 $\tilde{\alpha}_p$ 和约化等温压缩因子 $\tilde{\kappa}_T$ 来表征材料的堆积受挫程度. 理论预测, 单体分子结构复杂、形状不规则的高分子具有较低的空间堆积效率, 因此表现出较大的活化体积、较大的脆性指数和较高的玻璃化转变温度. 对分子内聚能强度相同的高分子体系, GET预测堆积效率和高分子玻璃化特征性质之间存在一定的普适关系.

3.3 高分子过冷液体的热力学-动力学关系

GET还可用于明晰玻璃化研究中更具争议性的理论问题. 统计力学的一个基本目标是利用分子或粒子的结构和相互作用参数来解释材料的热力学性质. 更进一步, 如何利用热力学性质来解释材料的动力学也是统计力学一直关注的焦点问题. 正如前言中所介绍, 高分子材料的动力学在接近玻璃化转变温度时的急剧

变慢是玻璃化的一个基本特征, 而动力学的变慢往往伴随着热力学性质的变化. 因此, 研究热力学-动力学关系对理解高分子玻璃化问题尤为重要. 事实上, 过去几十年的研究提出了数个将不同热力学性质视为决定动力学的理论模型. 这些模型在一定程度上成功解释了玻璃化的个别问题. 因此, 如果能够建立不同热力学性质之间的关系并且明晰其与动力学之间的关系, 那么有可能将不同的模型统一到一个理论框架内. 对这方面的更详细介绍, 读者可参考我们的近期综述^[40].

我们采用GET计算了在不同温度、压力、内聚能以及链刚性条件下的热力学性质, 包括构型熵、构型内能和构型焓, 并且考察了这些热力学性质之间的关系^[72]. 结果表明, 对不同的分子体系, 构型熵、构型内能和构型焓相互之间均存在强烈关联, 并且在玻璃化转变温度附近表现出明显的线性关系. 通过对构型熵、构型内能和构型焓在不同压力下的热力学标度行为进行分析, 该工作发现构型熵和构型内能服从热力学标度行为, 构型焓不服从热力学标度行为. 随后该工作进一步研究了不同热力学性质与结构松弛时间之间的关系. 结果表明, 不同分子体系的构型熵、构型内能和构型焓与结构松弛时间均满足类似于VFT方程的关系式(图6). 因此, 在理解高分子玻璃化的动力学方面, 构型内能和构型焓实际上与构型熵具有等同的重要性. 该研究还通过对不同热力学性质进行线性变换, 进而定义了“约化热力学性质”. 这些约化热力学性质存在着直接等价关系, 从而表明了不同热力学性质之间的深层次关系. 总而言之, 该研究明晰了不同热力学性质之间的关联, 在一定程度上统一了基于不

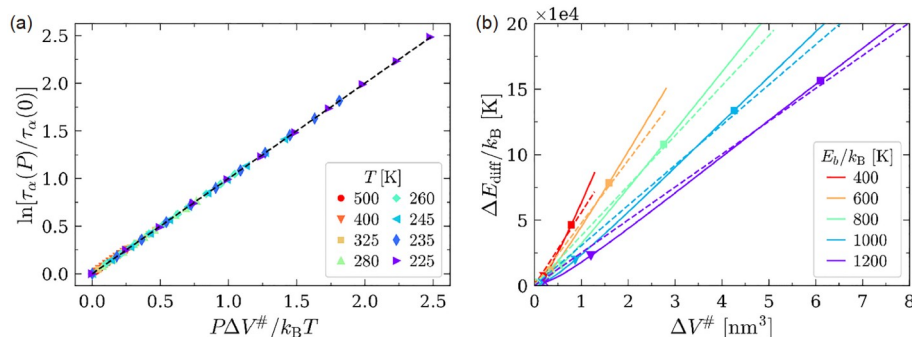


图5 (a) 基于高分子玻璃化熵理论的活化体积计算方法. (b) 不同链刚性高分子体系的活化体积和微分活化自由能之间的关联. 实线表示理论计算结果. 虚线表示两者之间的正比关系. 这些结果由高分子玻璃化熵理论预测得到^[70] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Illustration of the calculation of activation volume $\Delta V^\#$ based on the generalized entropy theory. (b) Differential activation free energy ΔE_{diff} versus $\Delta V^\#$ for variable T in polymer melts having variable chain stiffness. Dashed lines indicate direct proportionalities. These results are predicted from the generalized entropy theory^[70] (color online).

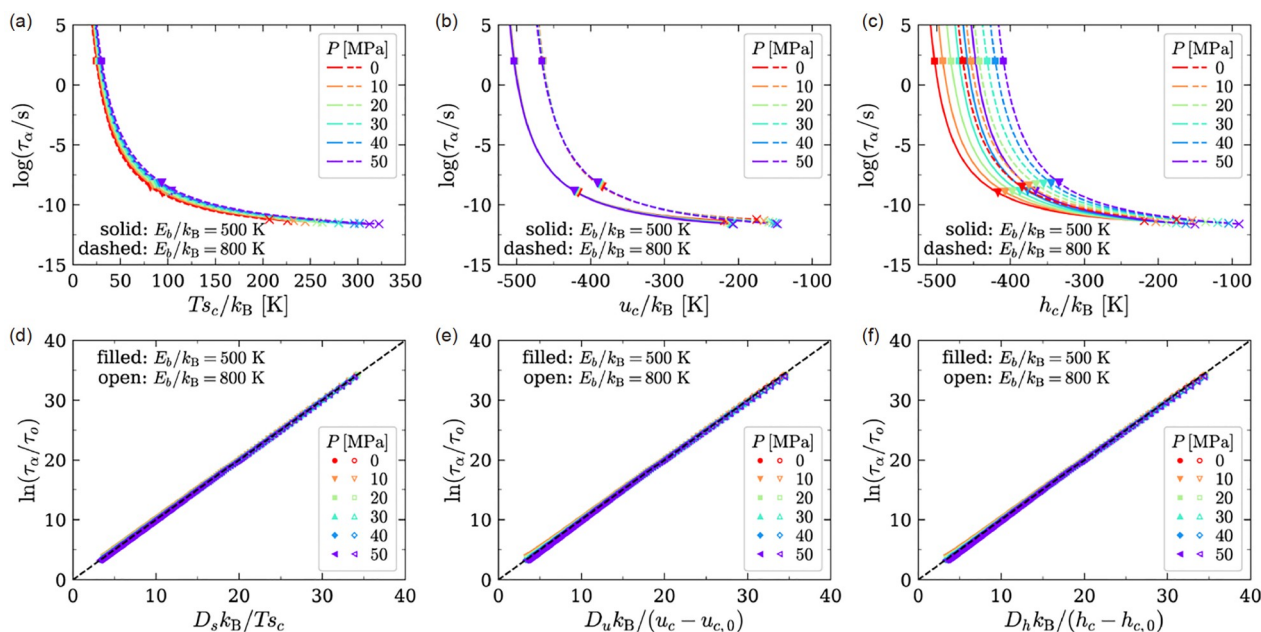


图 6 高分子玻璃化熵理论预测的热力学-动力学关系^[72]. (a~c) 分别对应 $\log \tau_\alpha$ 与 T_s/k_B , u_c/k_B , 和 h_c/k_B 之间的关系. (d~f) 表示符合基于类VFT方程的描述(网络版彩图)

Figure 6 Thermodynamic-dynamic interrelations predicted from the generalized entropy theory [72]. Panels (a–c) show $\log \tau_\alpha$ vs. T_s/k_B , u_c/k_B , and h_c/k_B , respectively. Panels (d–f) show the corresponding VFT-like equations (color online).

同热力学性质的理论模型. 与此同时, 该研究再次表明熵理论是研究高分子玻璃化的有效方法.

4 总结与展望

基于构型熵的玻璃化理论已经经历了近一个世纪的发展, 并且在近年来受到持续关注. 在这一时期, 传统的经验关系式逐渐被更定量的理论所取代, 从而使凝聚态物质动力学和热力学性质的理论描述变得更为准确. 作为这一趋势下的最新成果, 高分子玻璃化熵理论在多个玻璃化关键问题的研究中均表现出了潜力. 以此为背景, 本文首先介绍了玻璃化经典熵理论的发展历程以及高分子玻璃化熵理论的基本框架. 之后, 从分子细节影响高分子玻璃化的物理机制、热力学标度与活化体积的理论描述和高分子过冷液体的热力学-动力学关系三个方面阐述了本课题组近年来基于高分子玻璃化熵理论取得的研究进展, 重点强调了该理论在理解高分子玻璃化关键问题中的价值和优势. 尽管高分子玻璃化熵理论在描述上述问题上展现出了价值, 该理论仍然存在一定的改进空间. 因此, 本文接下来探讨高分子玻璃化熵理论进一步发展面临的问题

与挑战, 并且对玻璃化理论研究的未来发展方向进行展望.

首先, 在玻璃化熵理论中, 除了构型熵之外, 高温活化自由能对于提升该理论的定量预测能力也是一个至关重要的物理量. 然而, 正如前文所述, 在处理热力学-动力学关系时, 高分子玻璃化熵理论并不能直接计算高温活化自由能, 这也是所有基于热激活概念的玻璃化理论模型都存在的局限. 遗憾的是, 目前对活化自由能参数的理论理解, 特别是对活化熵以及熵-焓补偿效应的理解, 仍然十分有限. 因此, 未来的工作需要发展在Arrhenius区间活化自由能的理论计算方法. 在高温条件下, 动力学异质性并不明显, 且松弛时间相对较短, 这对计算机模拟来说是一个利好消息. 已有模拟结果表明, 分子拓扑结构可以极大地影响高分子玻璃化材料的动力学特性^[73,74]. 因此, 针对分子拓扑结构如何影响高温活化能参数和动力学的计算和实验研究将有助于发展高温活化自由能的理论计算方法. 除此之外, 高分子纳米复合物、高分子薄膜、高分子-添加剂复合物和高分子共混物都将为研究活化自由能参数及其对玻璃化流体动力学的影响提供广阔的分子参数空间. 有理由相信, 这类研究将为提升玻璃化熵理

论的定量预测能力提供坚实的基础。

其次, 高分子玻璃化熵理论对降温过程中体系结构的变化并没有相应描述。材料科学的常规观点认为结构决定性能, 然而大量研究表明玻璃体系中表征结构的常规物理量在降温过程中的变化微弱。近年来, 随着以数据驱动的信息科学的迅速发展, 利用机器学习方法研究玻璃化问题成为一个重要方向^[75]。基于数据驱动的研究工作在阐明简单粒子模型体系的玻璃化问题上已经取得了重要进展。例如, Liu等^[76~78]采用机器学习方法通过区分体系中粒子是否容易发生重排而引出软度(softness)的概念, 揭示了体系中深层次微观结构信息与动力学之间的关联。Filion等^[79]采用键取向序参量(bond-order parameter)来表征粒子周围的局域结构信息, 并且结合机器学习方法, 明晰了玻璃体系中结构与动力学之间的关系。因此, 未来需要进一步应用机器学习方法来研究更复杂的高分子体系, 进而建立定量准确的结构-动力学关系, 从而进一步完善高分子玻璃化熵理论。需要强调的是, 玻璃化熵理论认为构型熵决定了玻璃材料的动力学性质。在微观尺度上, 该理论认为玻璃化流体中存在协同重组区, 其尺寸反比于构型熵。然而, 目前协同重组区的微观结构

和相关性质还有待进一步研究。我们预计机器学习方法在这方面将发挥出巨大价值。

最后, 作为高分子玻璃化熵理论的核心物理量, 构型熵虽然可以通过统计力学理论计算, 但是从计算机模拟和实验测量的角度看, 其准确计算仍是一个难题。在计算机模拟中, 简单体系构型熵的计算一般分别通过热力学积分和晶格动力学得出总熵与振动熵, 两者相减即为构型熵^[23,80]。然而, 对于粗粒化高分子体系而言, 由于链式结构的存在, 热力学积分过程会出现化学键过长从而使该方法失效。虽然已有工作表明采用特殊的参考势能可以避免上述问题^[81], 但是目前计算机模拟用于计算高分子玻璃体系构型熵的工作还极其有限。在实验测量方面, 简单体系的构型熵一般通过测量其液态与晶态熵的差值获得^[82]。然而, 个别高分子难以结晶, 且熵的计算需要测量材料在宽温域的热容。虽然在高分子体系中也可以将晶态与玻璃态熵的差值近似为构型熵, 但是在实验中难免需要通过外推来获得晶态和玻璃态的熵, 为构型熵的估算带来了很大不确定性。总之, 未来工作需要发展更为有效且准确的模拟和实验方法来获得构型熵这一关键热力学性质。

参考文献

- 1 Wuttig M, Yamada N. *Nat Mater*, 2007, 6: 824–832
- 2 Shirota Y. *J Mater Chem*, 2005, 15: 75–93
- 3 Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, Rogan Y, Jansen JC, Bernardo P, Bazzarelli F, McKeown NB. *Science*, 2013, 339: 303–307
- 4 Jimenez-Solomon MF, Song Q, Jelfs KE, Munoz-Ibanez M, Livingston AG. *Nat Mater*, 2016, 15: 760–767
- 5 Yin H, Yang B, Chua YZ, Szymoniak P, Carta M, Malpass-Evans R, McKeown NB, Harrison WJ, Budd PM, Schick C, Böhning M, Schönhals A. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 1022–1028
- 6 Hu WB. *Introduction to Polymer Physics*. Beijing: Science Press, 2011 (in Chinese) [胡文兵, 高分子物理导论. 北京: 科学出版社, 2011]
- 7 Haward RN. *The Physics of Glassy Polymers*. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2012
- 8 Ediger MD, Angell CA, Nagel SR. *J Phys Chem*, 1996, 100: 13200–13212
- 9 Debenedetti PG, Stillinger FH. *Nature*, 2001, 410: 259–267
- 10 Berthier L, Biroli G. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 587–645
- 11 Ediger MD, Harrowell P. *J Chem Phys*, 2012, 137: 080901
- 12 Biroli G, Garrahan JP. *J Chem Phys*, 2013, 138: 12A301
- 13 Stillinger FH, Debenedetti PG. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2013, 4: 263–285
- 14 Angell CA. *J Non-Crystal Solids*, 1991, 131-133: 13–31
- 15 Angell CA. *Science*, 1995, 267: 1924–1935
- 16 Vogel H. *Phys Z*, 1921, 22: 645–646
- 17 Fulcher GS. *J Am Ceram Soc*, 1925, 8: 339–355
- 18 Tammann G, Hesse W. *Z Anorg Allg Chem*, 1926, 156: 245–257

- 19 Simon F. *Z Anorg Allg Chem*, 1931, 203: 219–227
- 20 Kauzmann W. *Chem Rev*, 1948, 43: 219–256
- 21 Douglas JF, Ishinabe T. *Phys Rev E*, 1995, 51: 1791–1817
- 22 Douglas J, Guttman CM, Mah A, Ishinabe T. *Phys Rev E*, 1997, 55: 738–749
- 23 Berthier L, Ozawa M, Scalliet C. *J Chem Phys*, 2019, 150: 160902
- 24 Gibbs JH, Di Marzio EA. *J Chem Phys*, 1958, 28: 373–383
- 25 Adam G, Gibbs JH. *J Chem Phys*, 1965, 43: 139–146
- 26 Dudowicz J, Freed KF, Douglas JF. *Adv Chem Phys*, 2008, 137: 125–222
- 27 Xu WS, Douglas JF, Sun ZY. *Macromolecules*, 2021, 54: 3001–3033
- 28 Flory PJ. *Proc R Soc Lon Ser-A*, 1956, 234: 60–73
- 29 Di Marzio EA, Yang AJM. *J Res Natl Inst Stand Technol*, 1997, 102: 135–157
- 30 Zhang G, Stillinger FH, Torquato S. *Sci Rep*, 2016, 6: 36963
- 31 Xu WS, Douglas JF, Freed KF. *Macromolecules*, 2017, 50: 2585–2598
- 32 Bestul AB, Chang SS. *J Chem Phys*, 1964, 40: 3731–3733
- 33 Freed KF. *J Chem Phys*, 2014, 141: 141102
- 34 Xu WS, Douglas JF, Freed KF. *Macromolecules*, 2016, 49: 8355–8370
- 35 Xu WS, Douglas JF, Freed KF. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 1375–1380
- 36 White RP, Lipson JEG. *Macromolecules*, 2016, 49: 3987–4007
- 37 Mirigian S, Schweizer KS. *Macromolecules*, 2015, 48: 1901–1913
- 38 Xie SJ, Schweizer KS. *Macromolecules*, 2016, 49: 9655–9664
- 39 Götze W. *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory*. Oxford: OUP Oxford, 2009
- 40 Xu WS, Sun ZY. *Chin J Polym Sci*, 2023, doi: 10.1007/s10118-023-2951-1
- 41 Freed KF, Dudowicz J. *Adv Polym Sci*, 2005, 183: 63–126
- 42 Xu WS, Freed KF. *J Chem Phys*, 2014, 141: 044909
- 43 Freed KF. *J Chem Phys*, 2003, 119: 5730–5739
- 44 Dudowicz J, Douglas JF, Freed KF. *J Chem Phys*, 2014, 141: 234903
- 45 Xu WS, Douglas JF, Xu X. *Macromolecules*, 2020, 53: 4796–4809
- 46 Xu WS, Freed KF. *Macromolecules*, 2014, 47: 6990–6997
- 47 Xu WS, Douglas JF, Xu X. *Macromolecules*, 2020, 53: 9678–9697
- 48 Xu WS, Douglas JF, Freed KF. *J Chem Phys*, 2016, 145: 234509
- 49 Xu WS, Douglas JF, Freed KF. *Macromolecules*, 2016, 49: 8341–8354
- 50 Xu WS, Freed KF. *Macromolecules*, 2015, 48: 2333–2343
- 51 Xu X, Xu WS. *Macromolecules*, 2022, 55: 3221–3235
- 52 Xu X, Douglas JF, Xu WS. *Macromolecules*, 2021, 54: 6327–6341
- 53 López-Barrón CR, Brant P, Eberle APR, Crowther DJ. *J Rheology*, 2015, 59: 865–883
- 54 López-Barrón CR, Tsou AH, Hagadorn JR, Throckmorton JA. *Macromolecules*, 2018, 51: 6958–6966
- 55 López-Barrón CR, Hagadorn JR. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2019, 57: 1293–1299
- 56 López-Barrón CR, Hagadorn JR, Mattler SJ, Throckmorton JA. *Macromolecules*, 2020, 53: 3778–3788
- 57 Gerstl C, Schneider GJ, Fuxman A, Zamponi M, Frick B, Seydel T, Koza M, Genix AC, Allgaier J, Richter D, Colmenero J, Arbe A. *Macromolecules*, 2012, 45: 4394–4405
- 58 Bichler KJ, Jakobi B, Sakai VG, Klapproth A, Mole RA, Schneider GJ. *Macromolecules*, 2020, 53: 9553–9562
- 59 Roland CM, Hensel-Bielowka S, Paluch M, Casalini R. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 1405–1478
- 60 Roland CM. *Macromolecules*, 2010, 43: 7875–7890
- 61 Floudas G, Paluch M, Grzybowski A, Ngai K. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2010
- 62 Grzybowski A, Paluch M. Universality of Density Scaling. In: Kremer F, Loidl A, Eds. *The Scaling of Relaxation Processes*. Cham: Springer

- International Publishing, 2018, 77–119
- 63 Xu WS, Freed KF. *J Chem Phys*, 2013, 138: 234501
- 64 Douglas JF, Xu WS. *Macromolecules*, 2021, 54: 3247–3269
- 65 Murnaghan FD. *Am J Math*, 1937, 59: 235–260
- 66 Murnaghan FD. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1944, 30: 244–247
- 67 Hong L, Gujrati PD, Novikov VN, Sokolov AP. *J Chem Phys*, 2009, 131: 194511
- 68 Hong L, Novikov VN, Sokolov AP. *J Non-Crystal Solids*, 2011, 357: 351–356
- 69 Hong L, Novikov VN, Sokolov AP. *Phys Rev E*, 2011, 83: 061508
- 70 Xu WS, Douglas JF, Xia W, Xu X. *Macromolecules*, 2020, 53: 7239–7252
- 71 Xu WS, Douglas JF, Xia W, Xu X. *Macromolecules*, 2020, 53: 6828–6841
- 72 Xu X, Douglas JF, Xu WS. *Macromolecules*, 2022, 55: 8699–8722
- 73 Vargas-Lara F, Pazmiño Betancourt BA, Douglas JF. *J Chem Phys*, 2018, 149: 161101
- 74 Fan J, Emamy H, Chremos A, Douglas JF, Starr FW. *J Chem Phys*, 2020, 152: 054904
- 75 Yang Z, Nie W, Liu L, Xu X, Xia W, Xu W. *Acta Polym Sin*, 2023, 54: 1–19 (in Chinese) [杨镇岳, 聂文建, 刘伦洋, 徐晓雷, 夏文杰, 徐文生. 高分子学报, 2023, 54: 1–19]
- 76 Cubuk ED, Schoenholz SS, Rieser JM, Malone BD, Rottler J, Durian DJ, Kaxiras E, Liu AJ. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 108001
- 77 Cubuk ED, Ivancic RJS, Schoenholz SS, Strickland DJ, Basu A, Davidson ZS, Fontaine J, Hor JL, Huang YR, Jiang Y, Keim NC, Koshigan KD, Lefever JA, Liu T, Ma XG, Magagnosc DJ, Morrow E, Ortiz CP, Rieser JM, Shavit A, Still T, Xu Y, Zhang Y, Nordstrom KN, Arratia PE, Carpick RW, Durian DJ, Fakhraai Z, Jerolmack DJ, Lee D, Li J, Riggleman R, Turner KT, Yodh AG, Gianola DS, Liu AJ. *Science*, 2017, 358: 1033–1037
- 78 Zhang G, Ridout SA, Liu AJ. *Phys Rev X*, 2021, 11: 041019
- 79 Boattini E, Dijkstra M, Filion L. *J Chem Phys*, 2019, 151: 154901
- 80 Das P, Sastry S. *J Non-Cryst Solids: X*, 2022, 14: 100098
- 81 Starr FW, Douglas JF, Sastry S. *J Chem Phys*, 2013, 138: 12A541
- 82 Tatsumi S, Aso S, Yamamuro O. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 045701

Advances in the generalized entropy theory of polymer glass formation

Qi-Lu Yuan^{1,2}, Zhenyue Yang¹, Wen-Sheng Xu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding author (email: wsxu@ciac.ac.cn)

Abstract: The theoretical description of glass formation remains an important fundamental problem in condensed matter physics. Polymers have been a prototypical model to study glass formation, and their unique molecular characteristics provide a set of powerful constraints on the development of generally valid and broadly applicable approaches to glass formation. Configurational entropy has been a key quantity in the development of theoretical approaches to glass formation. The configurational entropy-based models can be traced back to the experimental observations of correlations between the fluid entropy and liquid dynamics nearly a century ago, and the development of these approaches has entered a new phase in recent years, especially in the study of polymer glass formation. The present review begins with a brief summary of classical entropy theories, followed by an introduction to the generalized entropy theory (GET) of polymer glass formation. Recent advances are then described in our studies of polymer glass formation based on the GET, with a particular focus on the physical mechanism of the dependence of polymer glass formation on molecular factors, the theoretical description of activation volume and thermodynamic scaling, and the thermodynamic-dynamic interrelations of glass-forming polymer fluids. The emphasis is placed on the power and unique capacity of the GET in investigating the key problems related to glass formation. Finally, the challenges and opportunities are discussed regarding the further development of the GET, along with remarks on several key topics in the theoretical study of glass formation.

Keywords: glass formation, polymers, configurational entropy, dynamics

doi: [10.1360/SSC-2022-0247](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0247)