

高分子流体剪切带的研究进展与挑战

卢宇源¹, 安立佳²

(1. 清华大学化学工程系, 北京 100084;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子科学与技术全国重点实验室, 长春 130022)

摘要 高分子流体剪切带是强剪切流场下典型的应变局域化现象, 其物理本质与调控机制是高分子流变学领域的核心科学问题. 大尺度分子动力学模拟证实, 剪切带是高分子流体在特定剪切条件下的本征行为, 常伴随稳态剪切应力平台. 最新研究揭示, 剪切带的空间位置由初始缠结网络的结构异质性决定, 平衡态下的局部缠结薄弱区(如, 多重缠结稀疏区)是剪切应变集中的“种子”. 双分散体系研究进一步表明, 链长依赖性迁移与选择性富集形成的“快带软化-慢带硬化”动态耦合机制是剪切带稳定的关键. 本文综合评述了高分子流体剪切带的研究进展, 重点讨论其本征性、形成机理、动态演化及稳定性; 总结了关于剪切带研究的主要争议与挑战; 展望了未来研究方向, 强调通过发展高时空分辨原位表征技术、深化多尺度模拟与理论, 实现剪切带的有效预测与调控, 将为指导高分子材料的精密成型(如, 注塑、挤出过程中的流变均匀性控制以及超薄膜、超细纤维等先进制品的可控制备)提供关键理论支撑, 从而显著提升加工效率与产品性能.

关键词 剪切带; 非线性流变学; 缠结; 应变局域化; 分子动力学

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250354

Progress and Challenges in Shear Banding of Polymer Fluids

LU Yuyuan^{1*}, AN Lijia^{2*}

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Shear banding in polymer fluids represents a paradigmatic example of strain localization under strong nonlinear shear flow, with its physical origin and regulatory mechanisms standing as central scientific questions in polymer rheology. Large-scale molecular dynamics simulations have firmly established shear banding as an intrinsic bulk phenomenon under specific shear conditions, often accompanied by a stress plateau in the steady-state shear stress-shear rate curve. Emerging studies reveal that the spatial localization of shear bands is determined by the initial structural heterogeneity of the entanglement network, where pre-existing "weak spots" in the equilibrium state, such as regions with sparse multiple entanglements, act as nucleation sites for shear strain concentration. Investigations on bidisperse systems further demonstrate that chain-length-dependent migration and selective enrichment drive a "fast-band softening-slow-band hardening" coupling mechanism, which is critical for the long-term stability of shear bands. This review synthesizes recent advances in understanding shear banding, focusing on its intrinsic nature, formation mechanisms, dynamic evolution, and stability, and summarizes the key controversies, challenges, and future research directions in shear band studies. It emphasizes that achieving effective prediction and regulation of

收稿日期: 2025-11-24. 网络首发日期: 2025-12-16.

联系人简介: 卢宇源, 男, 博士, 教授, 主要从事高分子非线性流变学与玻璃化转变方面的研究. E-mail: yylu@mail.tsinghua.edu.cn

安立佳, 男, 博士, 研究员, 中国科学院院士, 主要从事高分子物理方面的研究. E-mail: ljan@ciac.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22341304)和国家重点研发计划项目(批准号: 2023YFA1008800, 2020YFA0713601)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22341304) and the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2023YFA1008800, 2020YFA0713601).

shear bands, through the development of high spatiotemporal resolution *in-situ* characterization techniques and the advancement of multi-scale simulations and theories, will provide critical theoretical support for guiding the precision forming of polymeric materials. This includes controlling rheological uniformity in processes such as injection molding and extrusion, as well as enabling the controlled fabrication of advanced products like ultra-thin films and ultra-fine fibers, thereby significantly enhancing processing efficiency and product performance.

Keywords Shear banding; Nonlinear rheology; Entanglement; Strain localization; Molecular dynamics

高分子材料是我国国民经济的重要基石之一,其年加工量已达亿吨级规模,在航空航天、电子信息、生物医用及日常用品等领域发挥着不可替代的作用^[1-3].流变学作为研究物质在外力作用下形变与流动行为的学科,是理解和调控高分子流体(熔体/浓溶液)加工成型过程及最终产品性能的核心理论基础^[4-6].缠结(Entanglement)是高分子流体的核心特征^[7-10],当分子量超过临界缠结分子量后,分子链间形成的物理缠结网络可显著改变其黏弹性能,如,黏度和松弛时间随分子量急剧增加.如图1所示,高分子流体兼具黏性和弹性,其力学响应呈现出强烈的非线性特征,远超经典弹性固体(由Hooke定律描述)或黏性液体(由Newton定律描述)的范畴^[11].

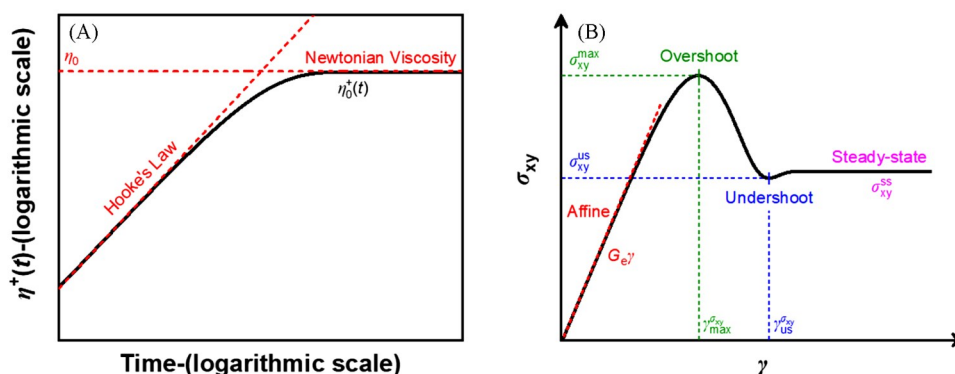


Fig. 1 Comparison of the instantaneous shear viscosity of entangled polymeric fluids at low shear rates with those of ideal elastic solids and ideal viscous liquids(A), and the shear stress(σ_{xy}) of the polymeric fluid as a function of the strain(γ)(B)^[11]

(B) When the shear rate exceeds $1/\tau_R$ (τ_R is the Rouse relaxation time), the σ_{xy} of the polymeric fluid exhibits complex viscoelastic characteristics with increasing strain γ .

在非线性流变行为中,应变局域化现象^[12-15],特别是剪切带(Shear banding)^[16,17],因其对材料性能和流变学测量的重大影响而备受关注.如图2所示,剪切带通常是指在剪切场作用下,流体内部形成的剪切速率显著不同的分层流动区域^[18-20].其重要性体现在两个关键方面:首先,从材

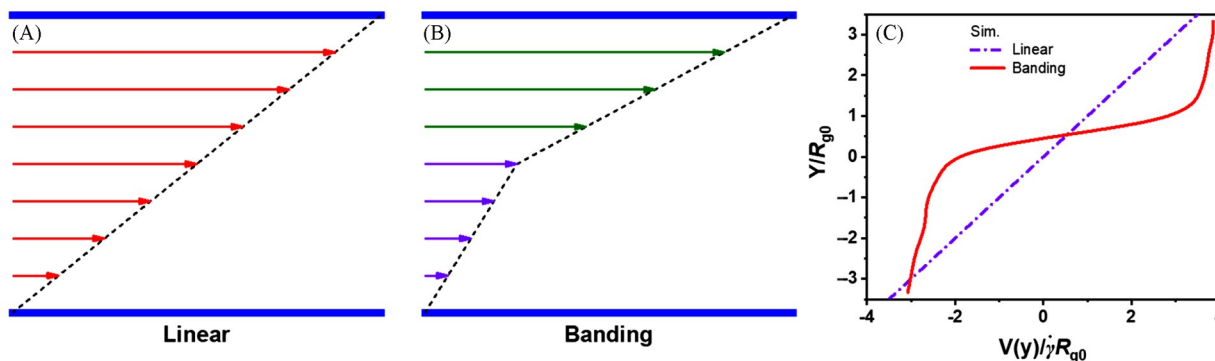


Fig. 2 Schematic illustration of a linear flow field(A), schematic of shear banding(B) and flow field distribution from molecular dynamics simulations under shear(C)^[11]

(A) Where the shear rate is uniform along the gradient direction; (B) the flow field is divided into a fast (green) streamlines and a slow (purple) streamlines layer. R_{g0} : radius of gyration.

料应用角度,剪切带的出现往往预示着材料内部结构的不稳定性,可能导致材料在服役过程中力学性能(如,强度、韧性等)的“坍塌”式下降,严重影响产品的可靠性与使用寿命;其次,从流变学研究角度,若剪切带存在,大量基于均匀流动假设获得的快速大形变条件下的非线性流变学实验数据的有效性将受到质疑,因为这些数据的解读依赖于连续介质的均匀形变与流动前提.因此,剪切带的研究不仅是高分子流变学的核心难题,也对传统连续介质力学的适用性提出了挑战,是当今高分子物理领域的研究焦点与前沿^[21].

对剪切带的探索可追溯至早期的实验观察与理论模型构建.经典的Doi-Edwards管子模型^[22-25]基于分子链的“蛇行”运动,成功解释了缠结高分子流体的诸多线性与非线性流变行为,但其对剪切带这类极端非线性现象的预测能力存在局限性.随着实验技术的进步(如,粒子示踪测速^[26]、单分子荧光^[27]、散射技术^[28]等)和分子动力学模拟方法^[29,30]的发展,研究者围绕剪切带的客观存在性、形成机制(如,是否由边缘效应、二次流或本征不稳定性导致)及结构特征展开了广泛深入的探讨,形成了多种理论及假说,但至今尚存争议^[31-37].美国国家自然科学基金曾资助多个国际知名研究团队对剪切带进行联合研究与独立验证^[38,39],进一步凸显了该问题的重要性.

尽管剪切带已被广泛报道,但其在缠结高分子流体中的普适形成机理、动态演化规律及其与分子链构象(如,缠结、取向等)的内在关联等核心科学问题仍未达成共识.深入理解并最终实现对剪切带的有效调控,不仅具有重要的科学价值,更对指导高分子材料的精密成型与高效加工具有直接的工程意义.如,在注塑、挤出等关键成型过程中,剪切带的出现往往导致材料内部应力分布不均、微观结构缺陷(如,熔接痕、取向差异)的产生,进而劣化最终产品的力学性能与表观质量.在超薄膜流延、超细纤维纺丝等先进制备技术中,对剪切带引发的流场不均匀性的精确控制,更是实现薄膜厚度均一性、纤维直径一致性及优异综合性能的关键.因此,阐明剪切带的本质并发展其调控策略,对于优化加工工艺、提升产品性能、拓展高分子材料应用潜能具有不可替代的理论与实践价值^[40,41].

本文综合评述了高分子流体剪切带的研究进展,深入剖析了当前面临的挑战与争议.具体内容包括:(1)缠结高分子流体非线性流变行为的基础理论与模型;(2)剪切带现象、形成机理及其存在的争议;(3)剪切带的计算机模拟与缠结分析方法;(4)剪切带的结构起源、本征体相行为及动态演化机制(包括对双分散体系等复杂体系的关注).最后,总结剪切带研究的争议和挑战,并对未来研究方向进行了展望,以期为推动该领域的基础理论发展与工业应用提供参考.

1 缠结高分子流体的基础模型与理论

缠结是高分子流体区别于小分子流体和稀溶液的核心微观特征,对其宏观流变行为(如,高黏度、显著的黏弹性响应)会产生决定性影响.为了揭示缠结高分子流体独特的动力学松弛机制,研究者发展了一系列理论模型.本节将概述缠结高分子流体动力学行为的基础模型,重点阐述经典的Doi-Edwards模型^[7,22-25]及其后续修正^[42-48],为理解剪切带现象的争议提供理论框架.

1.1 Doi-Edwards管子模型

de Gennes^[49]首先提出了缠结高分子链运动的“蠕动”(Reptation)概念,即,一条测试链的运动被周围缠结链限制在一个虚拟的“管道”(Tube)内,只能沿管道轴向进行类蛇行的扩散运动以实现松弛.Doi和Edwards^[22-25]于20世纪70年代末发展并完善了这一概念,建立了Doi-Edwards管子模型(简称DE模型).其核心假设包括:(1)平均场假定:测试链在由其它链构成的平均场中独立运动;(2)原始路径假定:测试链的构象由其在管道内的“原始路径”(Primitive path, PP)描述,即管道的轴线;(3)蠕动假定:原始链沿其自身轮廓进行Rouse动力学的随机行走.

DE模型成功预测了缠结高分子流体的诸多线性黏弹行为^[7],如,平台模量的存在及零切黏度(η_0)与分子量(M)的三次方标度关系($\eta_0 \propto M^3$).在非线形剪切流动方面,DE模型预言了应力过冲^[50,51]和剪切变稀现象^[52],并理论上预测了剪切带的存在^[53,54].DE模型认为,剪切带源于其导出的本构方程在特定剪切速率范围内会出现稳态剪切应力-剪切速率关系的非单调行为(即,稳态剪切应力在达到极大值

后随剪切速率增加而下降), 这种本构关系不稳定性(Constitutive instabilities)暗示了均匀剪切流动可能失稳^[42], 进而形成剪切速率在空间上分层的剪切带结构. 然而, DE模型存在显著的局限性, 即, 其预测的稳态剪切应力在高剪切速率下出现非物理的极大值, 且过度预测了剪切变稀程度(与实验不符)^[47]; 在拉伸流动中也无法预测实验观察到的拉伸增稠现象^[55].

1.2 Doi-Edwards管子模型的修正与拓展

为了克服DE模型的局限性, 研究者引入了链拉伸^[42]、原始路径涨落(Contour length fluctuations, CLF)^[56]、约束释放(Constraint release, CR)^[57]等物理效应, 发展出一系列的改进模型.

Marrucci和Grizzuti^[42]首先引入了“链拉伸”效应, 即, 允许原始链的轮廓长度偏离平衡值, 进而建立了DEMG(Doi-Edwards-Marrucci-Grizzuti)模型, 成功预测了快速剪切下的应力过冲现象. 但DEMG模型仍未能消除稳态剪切应力的非物理极大值, 因此, 仍可预言剪切带的存在. 关键的突破来自于“对流约束释放”(Convective constraint release, CCR)效应的引入. Marrucci^[58]指出, 在强剪切流场下, 缠结约束的解除速率受流场对流作用主导, 而非仅由热运动(蠕虫)决定. 此时, 体系的有效松弛时间(τ)可表示为: $1/\tau \approx 1/\tau_0 + \beta\dot{\gamma}$ (其中, τ_0 为蠕虫解缠结时间, β 为常数, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率). 将CCR效应修正的松弛时间引入, 成功消除了DE模型预测的稳态剪切应力的非物理极大值, 使得稳态剪切应力-剪切速率曲线单调上升. 这样, 从理论上“消除”了基于稳态剪切应力非物理极大值和非单调本构关系预言的剪切带.

在此基础上, Mead, Larson和Doi^[43]整合了链拉伸、CLF、CR及CCR等效应, 发展了MLD(Mead-Larson-Doi)模型; Likhtman和McLeish^[44]进一步系统考虑了CLF、CR及沿管道的纵向Rouse松弛, 建立了更完善的线性理论; Graham等^[45]将这些效应综合, 提出了GLaMM(Graham-Likhtman and McLeish-Milner)理论, 并简化为广泛应用的Rolie-Poly方程^[46]. 这些改进模型均能更好地描述实验观察到的非线性流变行为, 且通常预测单调的稳态剪切应力-剪切速率关系, 不再支持基于DE模型原始假设的剪切带预言, 主要原因是当时缺乏有力的实验证据证实剪切带的存在.

2 剪切带现象、机理及存在的争议

剪切带是复杂流体在强非线性剪切条件下可能出现的一种典型应变局域化现象, 其特征为材料内部沿速度梯度方向形成剪切速率显著不同的共存区域, 导致宏观均匀流动失稳^[16, 17, 19, 20]. 对于高分子流体, 剪切带的重要性在于: 若其存在, 则材料力学性能可能因应变局域化而“坍塌”; 且基于均匀流场假设的快速大形变条件下的流变学数据也将存疑. 在蠕虫状胶束、胶体等^[59, 60]体系中, 剪切带现象因伴随剪切应力-剪切速率曲线的平台区(或应力下降段)及“杠杆规则(Lever rule)”而得到广泛认可. 然而, 在缠结高分子流体中, 剪切带的存在性、形成机制及本征性仍存在巨大争议.

2.1 剪切带的理论预言与早期实验困境

如前所述, DE模型预言了剪切带的存在, 但其物理基础(稳态剪切应力的非物理极大值)与后续实验观测及引入CCR效应等改进模型^[43, 45-48]的理论预测相悖. 早期, 大多数针对缠结高分子流体的宏观流变测量, 均未能稳定观察到支持剪切带存在的稳态剪切应力-剪切速率曲线平台区或非单调行为, 实验结果通常表现为单调的剪切变稀. 这使得基于DE模型的剪切带预言在很长一段时间内未得到实验证实, 这促使研究者对DE模型进行修正以消除非物理的稳态剪切应力极大值, 从而“理论上排除”了剪切带存在的可能性^[43, 45-48].

2.2 剪切带存在的实验证据与形成机理

然而, Callaghan等^[61]首先在聚丙烯酰胺水溶液中通过实验发现了剪切带现象. 随后, Wang等^[12, 62]利用粒子示踪测速(Particle tracking velocimetry, PTV)等可视化技术, 在多种缠结高分子浓溶液中清晰地观察到了剪切带结构, 确立了剪切带现象在缠结高分子浓溶液中的存在, 其核心发现是: 当施加的剪切速率超过某一临界值后, 流体沿速度梯度方向分裂为“快剪切带”(高剪切速率区)和“慢剪切带”(低剪切速率区), 且两带可稳定共存. 基于这些实验, Wang等^[63]提出了“弹性屈服”(Elastic yielding)或“内聚破坏”(Cohesive failure)机制, 认为当剪切应力超过缠结网络的“弹性屈服阈值”时, 局部区域的缠

结网络发生协同破坏与重构,导致分子链解缠结和取向,形成低黏度的快剪切带,而未屈服区域(慢剪切带)保持高缠结密度和高黏度,从而形成两相共存的剪切带.这些可视化实验直接证明了剪切带结构的存在,挑战了仅基于宏观流变曲线单调性即否定剪切带存在的观点.

2.3 对剪切带客观存在性的质疑与争议焦点

尽管上述实验提供了剪切带存在的证据,但该现象的本征性(即,是否为缠结高分子流体固有的、不依赖于边界条件或实验扰动的行为)仍受到强烈质疑.

(1) 几何与边界条件的影响: Li等^[38,39]对比不同流变仪几何构型(如,平板与锥板)的实验发现,某些体系中观察到的剪切带可能与特定几何下的壁滑(Wall slip)、边缘效应或样品制备因素相关,在优化条件下可被抑制或消除.

(2) 二次流的干扰: Hemingway等^[64]利用有限元模拟研究聚环氧乙烷浓溶液在锥板流变仪中的流动,发现表观的“速度分层”可能源于流体弹性引起的径向二次流(Secondary flow),而非严格意义上沿速度梯度方向的平面剪切带.

(3) 实验的可重复性与普适性: 一些研究者认为,剪切带的实验结果往往难以在不同实验室、不同体系或不同仪器上稳定复现,暗示剪切带可能并非是普遍存在的本征行为^[65-67].

2.4 剪切带分子机制

目前,国际上关于剪切带分子机制的看法主要有3种.虽然迄今尚未达成共识,但是这些看法有一个共同点,即,剪切带由动力学控制,与初始结构无关.

(1) 本构关系不稳定性驱动: 基于DE模型^[53,54]的原始思想,高分子链的过度取向会导致特定的本构关系(表现为应力-剪切速率曲线的非单调性),进而引发均匀流动失稳,最终形成剪切带.然而,值得注意的是,后续的改进模型(如,CCR理论与Rolie-Poly模型),通过先验性地引入约束释放效应,消除了应力-剪切速率曲线的非单调行为,从而预测剪切带不会形成.这一预测与近期的实验结果及计算机模拟观察并不相符,其核心原因在于:管子模型所采用的单链平均场近似以及后续的修正并非基于分子水平的第一性原理.

(2) 弹性屈服/网络破坏机制: Wang等^[63,68]提出,缠结网络在高剪切应力下的局部随机屈服或内聚破坏,导致黏度的局域降低和剪切应变的局域化,进而形成剪切带.

(3) 动力学不稳定性/涨落放大机制: Olmsted^[16], Olmsted和Fielding等^[34]及Fielding^[69]认为,在强剪切下,分子链取向、缠结密度的涨落可能被非线性放大,触发高分子流体内在的流动不稳定性,导致剪切带形成,是一种远离平衡态的非线性动力学现象.

综上,缠结高分子流体剪切带研究的核心争议在于:剪切带是否为高分子流体的本征行为.支持剪切带存在的观点主要基于直接的流场可视化证据,并提出了如弹性屈服/内聚破坏、动力学不稳定性/涨落放大等机制;而质疑者则强调实验条件(如,流变仪几何构型和边界等)的影响及二次流的干扰,认为现有证据不足以证明其本征性.这一争议的根源在于高分子流体非线性行为的极端复杂性以及实验观测手段的局限性.

3 剪切带的计算机模拟与缠结分析方法

计算机模拟技术作为连接微观分子运动与宏观高分子流体响应的桥梁,为深入理解高分子流体剪切带这一复杂应变局域化现象的内在机制提供了分子层面的独特视角^[12,30,33].缠结作为高分子流体独特力学行为的核心物理本质^[1-3],其在剪切流场下的动态演化、空间分布异质性及其与剪切带形成的关联,是当前研究的关键科学问题.精确表征缠结拓扑结构及其演化规律,对于揭示剪切带的拓扑起源至关重要.本节将回顾用于研究剪切带现象的主要计算机模拟方法及其局限性,并重点阐述缠结拓扑分析方法的进展,特别是本团队发展的Frenet标架原始路径分析方法^[70].

3.1 唯象缠结模型与剪切带模拟

早期对剪切带形成机理的理论探索和计算机模拟多基于唯象的缠结模型.为了克服DE模型^[7]在

描述强非线性流动时的不足, Schieber等^[71-74]提出了滑移链模型(Slip-link model), 通过引入“滑移环”(Slip-links)模拟链间缠结约束, 其形成与断裂遵循一定的热力学和动力学规则. 在此基础上, Likhtman^[75]进一步发展了滑移弹簧模型(Slip-spring model), 通过“滑移弹簧”将链段连接到动态变化的锚定点以模拟缠结约束的释放与重建. 进一步, 多链滑移弹簧模型^[76-78](Multichain slip-spring model)通过链间弹簧的连接自然引入了多链缠结效应, 能够在一定程度上再现剪切变稀等非线性行为, 并能定性描述剪切带的形成.

然而, 滑移模型本质上是唯象模型, 存在一定的人为性, 其在剪切带机理研究中存在固有的局限性. (1) 参数化缺陷: 模型中的弹簧刚度、滑移扩散系数等关键参数往往需要通过实验数据拟合得到, 缺乏直接的分子层面的物理依据, 这使得模型预测能力受限且难以揭示实验现象的根本原因; (2) 拓扑简化: 这类唯象模型无法真实描述高分子链间复杂的拓扑缠结(如, 多重互穿、链环等), 通常将缠结简化为点约束或弹簧, 忽略了真实缠结的拓扑复杂性; (3) 时空信息缺失: 这类唯象模型难以追踪单个缠结的形成、消失和滑移的动态过程及其在空间上的分布演化, 而这些微观动态信息对于理解剪切带这类高度依赖于空间分布和动态演化的应变局域化问题至关重要. 因此, 尽管滑移模型能够定性描述高分子流体的流变学特征, 但其固有的简化使得其难以深入揭示剪切带与初始缠结异质性、缠结类型及动态演化之间的内在关联, 亟需更精细的分子模拟手段和缠结拓扑分析方法.

3.2 原始路径分析方法

针对剪切带的计算机模拟研究, 分子动力学(Molecular dynamics, MD)方法是目前最主要的手段. 尽管全原子分子动力学(All-atom MD, AA-MD)模拟能提供最真实的分子相互作用细节和化学结构信息, 但其巨大的计算量限制了其模拟时长和体系尺寸, 难以达到剪切带形成所需的时间尺度以及足以观察到剪切带的空间尺度. 因此, 粗粒化模型(Coarse-grained models, CG Models)[如, 珠-簧模型(Bead-spring model)、经典的Kremer-Grest模型^[79]], 因其在保留链拓扑缠结本质的同时, 大幅降低了计算复杂度, 成为研究剪切带这类大尺度、长时间动力学问题的主流模拟方法(该方法虽损失了原子间相互作用的部分细节, 但在熔体条件下, 此类细节的影响在定性层面上可忽略不计). 以Kremer-Grest模型为代表的粗粒化模型已成功再现了高分子流体的线性黏弹性^[80,81]、非线性剪切变稀行为^[82-84], 并在特定条件下观察到了剪切带结构的形成^[29], 为研究剪切带的微观机制提供了有价值的模拟体系.

为了从分子动力学模拟轨迹中量化提取缠结信息, 研究者发展了多种原始路径分析(Primitive path analysis, PPA)方法. PPA的核心思想是将模拟得到的真实高分子链构象通过某种优化或平均化过程“收缩”为光滑的“原始路径”(Primitive paths, PPs), PPs上的局部高曲率点或链间交叉点即对应着缠结的位置.

3.2.1 能量最小化方法 Everaers等^[85,86]提出的经典PPA方法是通过将链构象松弛至某种参考能量函数的最小态来获得PPs. 具体而言, 该方法固定链的两端点, 关闭链内排除体积作用, 仅保留链间排除体积相互作用以维持体系的拓扑完整性, 然后通过能量最小化过程(如, 采用极低有效温度下的Langevin动力学)消除链的无规热运动和局部弯曲, 从而得到反映链间拓扑约束本质的PPs. 基于此, 可以计算体系的平均缠结密度(Z , 每条链上的平均缠结数目). Hsu等^[87,88]进一步发展了该方法, 定义了“弯折数”(Kink number, Z_k)来表征链段的局部缠结程度, 即, PPs上曲率超过某一预设阈值的链段数量, 为缠结的空间分布分析提供了可能. 该方法物理图像清晰, 但因其过于简化, 导致高分子链的部分重要拓扑信息有所缺失.

3.2.2 几何最小化方法 与能量最小化方法不同, 几何最小化方法直接从链的几何构象出发优化PPs, 在保持链端点固定和链间不交叉的前提下寻求与真实链路径偏差最小的“最短路径”. Kröger等^[89-91]提出的Z1/Z1+算法是其中的典型代表. 该算法通过约束最速下降法, 将真实链路径优化为满足拓扑约束的最短几何路径(即PPs), 并通过识别PPs上的“弯折”(Kink)来统计缠结数目. Z1+算法能够提供单链的缠结数(Z_k)及其在链上的大致位置信息, 是目前应用最为广泛的缠结分析工具之一. Theodorou等^[92,93]提出的CReTA(Contour reduction and topological analysis)算法则通过迭代缩短链轮廓长度并记录

链间交叉点来构建PPs和识别缠结。这类几何方法已被成功用于关联缠结分布与流场方向^[30]、结晶取向^[94]等过程。然而,受方法本身固有局限性,其在统计时会将部分假缠结(如,小曲率缠结)纳入,从而对定量分析结果的准确性造成影响。

3.2.3 平均路径方法 平均路径方法是一种基于单链平均场思想的理论方法,它通过对大量平衡态链构象的涨落进行统计平均,获得连续的PPs描述。Ben-Naim等^[95]最早提出了平均路径的概念,但其发展初期受制于计算机算力。Likhtman和Ponmurugan^[96]对该方法进行了完善,Cao等^[97]也基于类似思想发展了相关理论。Cao等^[97]和Likhtman等^[96]的研究表明,平均路径及链间离散接触点(Contacts)具有超长的寿命,其松弛时间可与链的解缠结时间(τ_d)相媲美。这一重要发现暗示,平衡态下高分子流体中可能存在着具有长寿命的缠结异质性(Entanglement heterogeneity),这种初始的结构不均一性可能在剪切变形发生之前就已存在,并对后续的剪切响应(包括剪切带的萌生和发展)产生深远影响。

然而,现有PPA方法在精确表征缠结拓扑结构,特别是针对剪切带形成这一复杂过程时,仍存在显著的局限性:(1) 聚焦单链缠结状态,多链拓扑关联不足:虽然Z1+算法^[89-91]在理论上能够处理多链互缠信息,但在当前的标准实现中,往往仅输出单链的缠结数目及其沿链分布,难以全面捕捉多链间复杂的拓扑关联网络;CReTA算法^[92,93]则因分析复杂度而在一定程度上忽略了多重缠结的精细结构。(2) 难以精确分类缠结类型:现有PPA方法无法有效区分简单缠结、多重缠结、末端缠结、链环等不同拓扑结构,这些不同类型的缠结在剪切流场下可能表现出截然不同的动力学行为和对宏观剪切的响应。(3) 对弱缠结或瞬态缠结敏感:PPA结果对所采用的曲率阈值或优化参数较为敏感,可能将一些寿命较短、对宏观力学性能贡献不大的“伪缠结”(Pseudo-entanglements)或瞬时接触点误判为真实缠结,导致对真实有效缠结网络的误读。上述局限性导致人们对“缠结类型多样性”及其“多链拓扑关联”的认知仍显不足,而这些正是理解剪切带等应变局域化现象微观起源的关键。

3.3 新型缠结拓扑分析方法——Frenet标架原始路径分析

为了精确表征剪切带形成过程中缠结拓扑结构的动态演化及其与局域剪切变形的内在关联,本团队^[70]发展了融合能量最小化与微分几何分析的新型缠结拓扑分析方法——Frenet标架原始路径分析(Frenet trihedron-based primitive path analysis, FT-PPA)方法。该方法通过Frenet标架对原始路径的局域几何特征进行精细刻画,实现了对缠结类型的系统分类和单个缠结动态演化的追踪,为从拓扑角度揭示剪切带的形成机制提供了强有力的工具。

3.3.1 FT-PPA方法的原理与步骤 FT-PPA方法主要包含两个关键步骤:PPs的构建与基于Frenet标架的几何特征分析。(1) 原始路径的构建:首先,通过大规模分子动力学模拟(如,采用Kremer-Grest粗粒化模型^[79]或更精细的粗粒化模型^[98])获得高分子流体在平衡态或不同剪切条件下的链构象;随后,采用类似Everaers等^[85,86]的能量最小化方法获得平滑PPs。(2) 基于Frenet标架^[99]的PPs几何特征分析:Frenet标架(Frenet trihedron)是描述空间曲线局部几何性质的有力数学工具,由3个正交的单位向量构成,即,切向量(Tangent vector, T)、法向量(Normal vector, N)和副法向量(Binormal vector, B);通过计算PPs曲线上各点的Frenet标架,可得到曲率(Curvature)和挠率(Torsion)等几何量,进而精确定位PPs上因链间缠结而产生的“弯折点”(Kink points)。具体而言,曲率的局部极大值点对应着链段因受到邻近链段的拓扑约束而发生的显著弯曲,即弯折点,位置相近且曲率方向相反的一对弯折点构成一个基本的拓扑缠结单元。

3.3.2 基于FT-PPA的缠结拓扑分类体系 基于上述Frenet标架对PPs几何特征的精细分析,本团队^[70]对高分子流体中的缠结拓扑结构进行了系统的分类与量化。根据两条链间的缠结数量(λ)、弯折点在PPs上的位置以及缠结单元的几何形态(图3),可将缠结划分为以下几类:(1) 末端缠结(End-entanglement, EnE):若构成某一缠结的弯折点中心单体的序号距离链末端小于或等于 N_e (N_e 约等于缠结分子量 M_e 对应的链段包含的单体数 N_e),则将其定义为末端缠结;该类缠结由于靠近链末端,其约束强度通常较弱,解缠结动力学也往往快于链中部的缠结。(2) 简单缠结(Simple entanglements, SiEs):两链之间仅形成 $\lambda=1$ 个非末端缠结,代表了最基本、最普遍的链间拓扑约束单元。(3) 多重缠结(Multiple

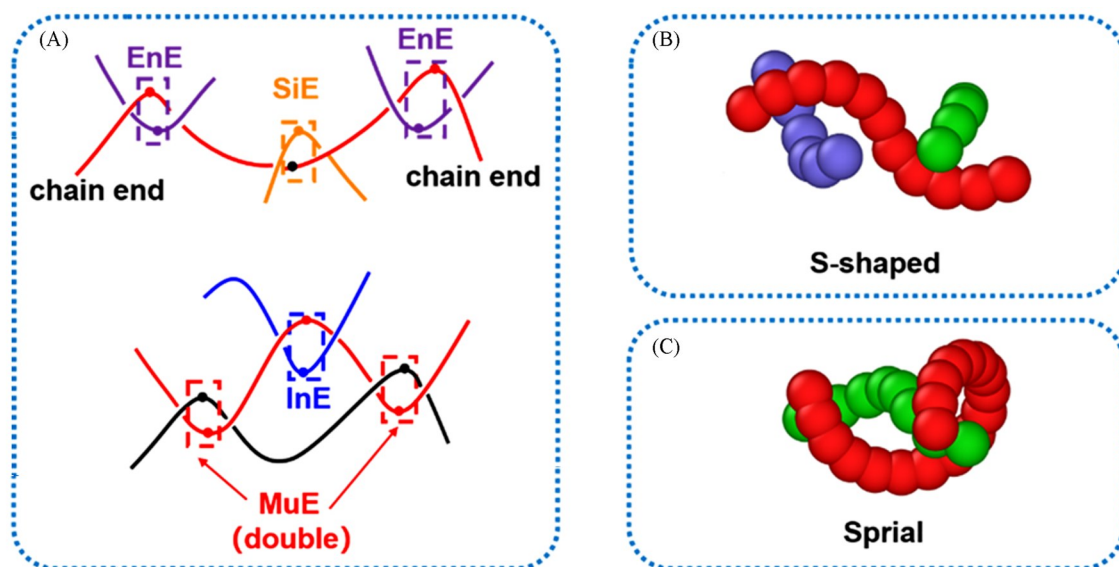


Fig. 3 Schematic representation of distinct entanglement types identified *via* the FT-PPA method: End entanglements(EnE, purple), simple entanglements(SiE, yellow), intervening entanglements(InE, blue), and multiple(double) entanglements(MuE, red)(A), typical chain conformations illustrating "S-shaped kinks"(B) and "spirial kinks" observed in the simulations(C)^[70]

(A) The red line denotes the primitive path (PP) of the target chain, with other colored lines representing PPs of surrounding chains that entangle with it. (B) S-shaped kinks arise when a target chain forms entanglements with two opposing chains, leading to a local reversal in PP curvature, resulting in a near-zero average curvature over that segment. Spirial kinks occur when two PPs intertwine through more than one complete revolution, adopting an approximately spirial configuration along their lengths.

Copyright 2024, American Chemical Society.

entanglements, MuEs): 当两链之间存在 $\lambda \geq 2$ 个非末端缠结时, 称其为多重缠结(如, 双重缠结、三重缠结等), 也可形象地称为孪生缠结. 多重缠结是链间强拓扑约束的直接体现, 其解缠结过程可能涉及更复杂的协同运动, 可能显著增加剪切变形过程中的链滑移阻力, 进而对材料的屈服行为和剪切带界面的稳定性产生重要影响. (4) 介入缠结(Intervening entanglements, InEs): 若一条标记链在两个已识别的多重缠结之间的区域, 与第三条链形成非末端缠结, 则该缠结被定义为介入缠结, 其特殊之处在于其动力学行为可能会与其邻近的多重缠结产生强烈的协同运动或相互影响. 此外, FT-PPA 方法通过细致分析切向量的旋转方向或副法向量的连续变化, 还能有效识别和处理一些特殊的复杂缠结结构, 如, S形弯折(S-shaped kinks)和螺旋弯折(Spiral kinks).

3.3.3 FT-PPA 方法的初步应用与意义 FT-PPA 方法通过对缠结类型的精细划分和动态追踪, 有望克服传统 PPA 方法的不足, 深入揭示不同缠结拓扑结构在剪切带形成过程中的演变规律. 如, 快剪切带区域是否末端缠结较多而优先解缠? 慢剪切带中是否富集了更多的多重缠结, 从而阻碍了局部剪切变形的进一步发展? 剪切带界面处的缠结拓扑结构有何特殊性? 这些关键科学问题的解答, 将推动人们对高分子流体剪切带拓扑起源的理解.

4 剪切带的结构确定性与本征体相行为

剪切带作为缠结高分子流体在强剪切条件下的典型非线性响应, 其核心特征(如, 稳态剪切应力平台的存在性、空间位置的确定性及其内在驱动机制等)的分子机理是该领域长期以来研究的焦点与争议所在. 计算机模拟, 特别是分子动力学模拟, 凭借其对微观结构的直接观测能力和对模拟条件的精确控制(如, 采用周期性边界条件可有效消除实验中常见的壁滑效应、边缘效应、二次流干扰和装置几何构型等非理想因素), 为揭示剪切带的本征物理图像提供了理想的研究平台. 本节将重点讨论最新

模拟工作中关于稳态剪切应力平台现象的发现、剪切带空间位置的決定因素，并深入探讨初始缠结网络结构异质性在其中扮演的关键角色，以期阐明剪切带的结构确定性。

4.1 稳态剪切应力平台的存在性及与剪切带的关联

在缠结高分子流体剪切带的研究中，一个核心且长期存在的问题是：是否存在与剪切带稳定共存的宏观稳态剪切应力平台？理论研究方面，传统的Doi-Edwards管子模型^[7,25]曾预测稳态剪切应力-剪切速率曲线的非单调性(存在应力极大值)，而引入了CCR效应^[58]的改进模型(如Rolie-Poly模型^[46])则倾向于预测该曲线的单调行为。实验研究方面，尽管已有观察到剪切带的报道^[12,27,100]，但至今尚未有明确且公认的实验证据表明，存在与剪切带稳定共存的宏观稳态剪切应力平台。这一实验上的缺失，常被用作质疑剪切带是否为高分子流体本征体相行为的重要论据之一。

4.1.1 大尺度分子动力学模拟中的稳态剪切应力平台现象 本团队^[30]采用Kremer-Grest粗粒化模型，系统考察了宽范围Weissenberg数下($Wi=1.60\sim 3190$)，缠结高分子流体的稳态剪切应力(σ_{xy}^{steady})与外加剪切速率($\dot{\gamma}$)的关系。模拟结果(图4)显示，在 $Wi=7.98\sim 319$ 区间内，稳态剪切应力呈现出近乎完美的平台特征(数据误差约为3%)。进一步分析表明，这一稳态剪切应力平台的形成与剪切带的演化过程密切相关，即，在剪切带发展初期，体系可能经历类“阻塞流”(Plug flow)、“类回弹运动”(Recoil-like motion)及多剪切带结构等瞬态过程，随后逐渐合并并稳定为两个主剪切带结构。

为了验证该应力平台的稳定性及其与剪切带结构的内在联系，本团队还设计了“变剪切速率”的模拟实验^[30]，即，在应力平台区内，将体系从一个剪切速率(如 $Wi_1=31.9$)切换至另一个剪切速率(如 $Wi_2=128$)。结果发现，尽管在切换过程中瞬态剪切应力会出现显著波动，但最终达到的稳态剪切应力仍会回归至原平台值。这一结果有力地证明，稳态剪切应力平台并非短暂的瞬态现象，而是剪切带稳定存在的宏观标志，从而为证实剪切带是缠结高分子流体在特定剪切条件下的本征体相行为提供了关键证据。

4.1.2 与理论预测及实验观察的对比与讨论 为了验证稳态剪切应力平台的普适性，本团队将模拟结果^[30]与GLaMM理论计算结果^[45]及Wang等^[18]的实验数据进行对比。GLaMM理论^[45]作为一种考虑了链长涨落(CLF)、约束释放(CR)和对流约束释放(CCR)等效应的单链平均场管子模型，由于其未包含剪切带导致的应变局域化及释放机制，因此其预测的稳态剪切应力值显著高于相同缠结度下模拟观察到的平台应力值(图4)。值得注意的是，目前，实验中从未明确观察到与剪切带伴随的应力平台。然而，在采用周期性边界条件的分子动力学模拟中，通过系统地消除边缘效应、装置几何构型、二次流或壁滑等^[65,66,101]非理想因素干扰，本团队直接证实了稳态剪切应力平台是缠结高分子流体在特定剪切条件下与剪切带稳定共存的本征体相行为。

4.2 剪切带空间位置的结构决定性

剪切带的空间位置是由体系在剪切过程中随机产生的动力学涨落所决定，还是由施加剪切前体系固有的初始微观结构异质性所预先决定？这一问题的解答对于深入理解剪切带的形成机制至关重要。

4.2.1 剪切带位置的“记忆效应” 为了探究剪切带位置的決定因素，本团队设计了如下大尺度(6倍和

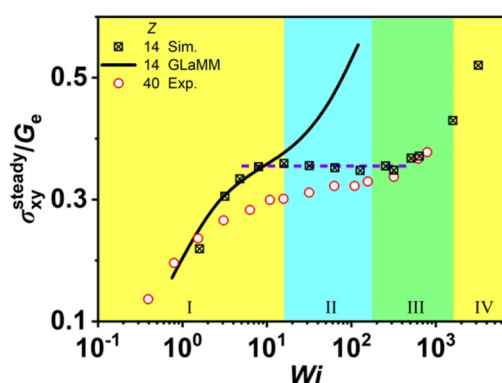


Fig. 4 Normalized steady-state shear stress σ_{xy}^{steady}/G_e (the plateau modulus) as a function of the Weissenberg number(Wi)^[30]

The black line and red points correspond to the GLaMM theory^[44] and experimental results^[17], respectively. Based on the measurements, the shear rate can be divided into four regimes: regime I (yellow) without shear banding (velocity field remains linear); regime II (cyan) with steady shear banding; regime III (green) with transient shear banding; regime IV (yellow) without shear banding. Extremely weak shear bands exist at the shear rates $Wi=16.0$ and $Wi=1595$ corresponding to the boundaries of regimes I/II and III/IV.

Copyright 2021, American Chemical Society.

12倍分子链的均方根回转半径)MD模拟方案^[30],即,对同一初始平衡微观构象(即具有特定缠结网络结构的平衡态体系),施加不同的剪切速率,并追踪快剪切带中最大局域剪切速率的位置(Y_{\max}). 结果发现,在较高Wi数下(如, $Wi=319$ 与 $Wi=128$),两次不同剪切速率下得到的 Y_{\max} 位置呈现出强烈的相关性,几乎完全落在对角线上(图5). 这一强相关性有力地说明,剪切带产生与发展的位置强烈依赖于体系的初始微观结构,即,体系仿佛“记住”了其初始状态下易于发生剪切应变局域化的“薄弱点”. 这种“记忆效应”清晰地表明,施加剪切前体系中存在的长寿命结构异质性是决定剪切带空间位置的关键因素.

4.2.2 缠结网络的局域薄弱区域 为了揭示这种初始结构异质性的物理本质,本团队首先利用经典的Z1/Z1+算法^[89,91,102]分析了梯度方向上的缠结密度分布(以 Z_k 表征,即链均缠结数). 如图6所示,在 $Wi=319$ 下,快剪切带的中心区域精确对应于 Z_k 的最小值区域,且该位置在剪切过程中(不同应变下)保持稳定. 同时,第一法向应力差(N_1)在快剪切带中心达到最大值,这与该区域缠结密度最低、链段更易拉伸取向的物理图像一致. 这一结果表明,缠结网络中缠结密度较低的局部薄弱区域,由于其抵抗剪切变形的能力较弱,倾向于优先发生剪切应变集中,从而成为快剪切带的起始位置. 值得注意的是,在剪切起始阶段($\gamma < 5$),传统的PPA缠结分析方法(如Z1/Z1+算法^[88,90,101]),往往难以识别出未来将形成剪切带位置的区域. 这一现象表明,传统缠结分析方法的空间或时间分辨率尚不足以捕捉到这些细微的初始异质性;缠结本身可能具有复杂的类型划分,不同类型的缠结可能表现出不同

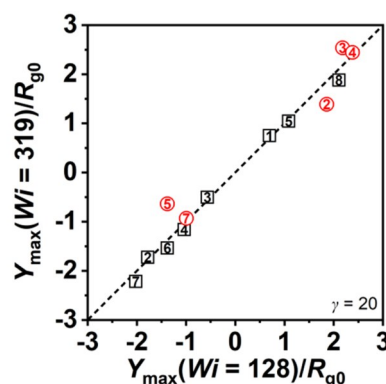


Fig. 5 Correlation of the positions of maximum local shear rate (Y_{\max}) at strain $\gamma=20$ for the identical initial microstate configurations under different shear rates $Wi=128$ and $Wi=319$ ^[30]

The numbers in the symbols denote sample IDs (for ease of discussion, we have assigned unique identifiers to different parallel samples, with each sample having its own distinct number), where each sample corresponds to a different initial equilibrium microstate configurations. For the same sample, the abscissa represents the position of maximum local shear rate at $Wi=128$, and the ordinate represents the corresponding position at $Wi=319$. Black and red symbols indicate the positions of maximum shear rate in the fast band and the secondary fast band, respectively. Not all samples exhibit double-layer shear bands, hence fewer red symbols.

Copyright 2021, American Chemical Society.

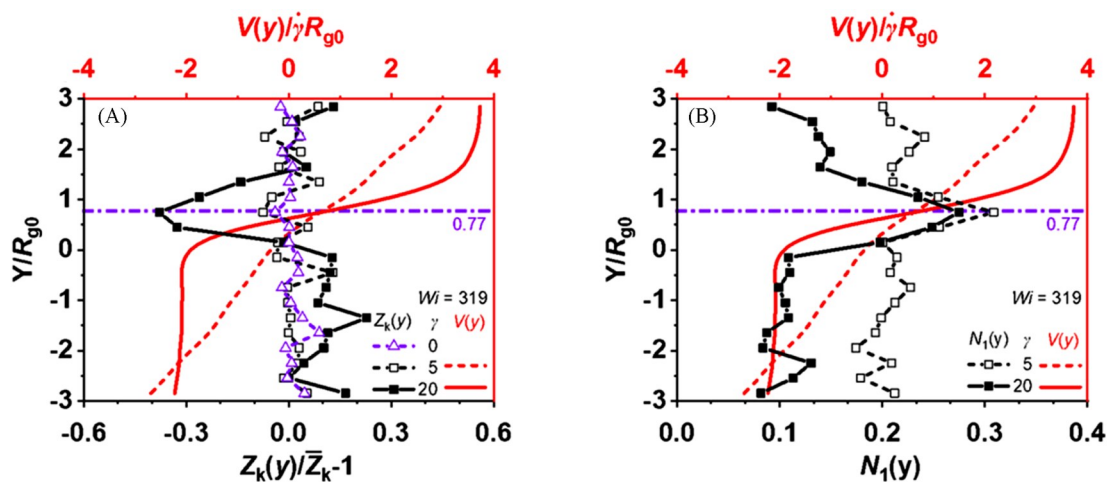


Fig. 6 Comparison of the average number of entanglements per chain $Z_k(y)$ distribution (A) and the first normal stress $N_1(y)$ distribution with the velocity $V(y)$ distribution at $Wi=319$ (B)^[30]

The purple line indicates the position of the minimum Z_k or maximum N_1 .

Copyright 2021, American Chemical Society.

的力学响应行为。因此，不能简单地通过体系平均缠结点数或局部缠结密度来全面衡量体系的结构稳定性。

为了克服传统缠结分析方法的局限性，本团队结合自主发展的FT-PPA方法^[70]，进一步揭示了这些初始薄弱区域与特定缠结类型空间分布的内在关联。研究发现，在平衡态下，多重缠结(MuEs)和介入缠结(InEs)的空间分布存在明显的局部最小值区域，而这些最小值区域与后续剪切过程中快剪切带的中心位置高度吻合(图7)。通常，MuEs和InEs的存在意味着更强的链间拓扑约束，因此，MuEs和InEs分布的稀疏区，其链间拓扑约束相对较弱，自然成为抵抗剪切变形的潜在“弱点”。这一发现直接证实了施加剪切前缠结网络的拓扑异质性(特别是特定类型缠结的空间分布)是剪切带位置的决定性因素，为剪切带形成的“结构决定论”提供了坚实的微观结构证据。

FT-PPA方法^[70]进一步揭示，MuEs与InEs在平衡态即已存在，并且其数量随链长的增加而增多，表明长链分子更易形成复杂的多重拓扑约束。特别重要的是，这些复杂缠结类型在空间上的分布并非均匀，而是会形成局部的富集区或稀疏区。这些MuEs和InEs的稀疏区可被视为剪切带的“种子”，即，平衡态下MuEs和InEs分布的局部最小值区域，其链段运动所受的拓扑约束最弱。当受到外加剪切时，这些区域因难以承受高弹性应力而优先发生剪切应变集中，从而成为快剪切带的起点。这一结果将剪切带的起源直接追溯到了初始缠结网络中预先存在的拓扑“缺陷”或薄弱环节。

4.3 剪切带演化的非平衡性——杠杆规则的失效

传统剪切带理论，特别是基于热力学一级相变类比的理论，通常认为在稳态剪切应力平台区内，剪切带的演化应遵循“杠杆规则”^[59,60]。其核心思想是，快剪切带和慢剪切带的局域剪切速率 $\dot{\gamma}_f$ 和 $\dot{\gamma}_s$ 为固定值，不随外加平均剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化而变化；整体平均剪切速率 $\dot{\gamma}$ 通过调整快、慢剪切带的体积分数(x_f 和 x_s)来实现，即， $\dot{\gamma}_f x_f + \dot{\gamma}_s x_s = \dot{\gamma}$ 。这一杠杆规则在某些软物质体系(如，蠕虫状胶束溶液^[59,60])的剪切带研究中得到了较好的实验验证。

4.3.1 分子动力学模拟中杠杆规则的验证 本团队^[30]对缠结高分子流体的分子动力学模拟研究结果显示，其剪切带行为显著违背上述杠杆规则。当外加剪切速率从 $Wi=31.9$ 增加至 $Wi=128$ (均处于稳态剪切应力平台区内)时，慢剪切带的局域剪切速率 $\dot{\gamma}_s$ 基本保持不变；而快剪切带的局域剪切速率 $\dot{\gamma}_f$ 并非如杠杆规则所预测的那样固定不变，而是随外加剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增加近似线性增长；相应地，快剪切带的体积分数 x_f 变化幅度远小于杠杆规则的预期(图8)。这一发现清晰地表明，缠结高分子流体的剪切带行为不遵循传统的、源于热力学一级相变的杠杆规则。其核心物理本质可阐释如下，高分子流体在剪切作用下形成的剪切带，是一种远离热力学平衡态的动态耗散结构，其稳定性依赖于持续的剪切能量输入以维持非平衡态；这与热力学平衡条件下通过分子间相互作用自发形成、并可在平衡相图中定位的“相分离”产物，在形成机制与热力学本质上存在根本差异。

4.3.2 剪切带的非平衡动力学本质 缠结高分子流体中剪切带杠杆规则的失效，深刻反映了高分子流体独特的非平衡动力学本质。与液-气相变中分子间作用力决定液相和气相密度不同，剪切带中快/慢剪切带局域剪切速率 $\dot{\gamma}_f$ 和 $\dot{\gamma}_s$ 是由链段在剪切场中的动态松弛过程(如，链拉伸、取向与解缠结之间的

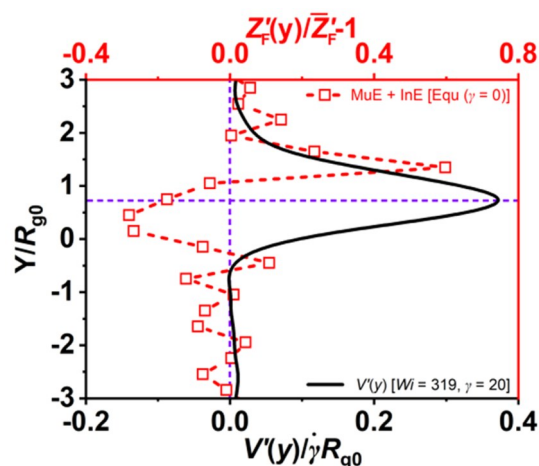


Fig. 7 Shear rate $V'(y)$ distribution along the gradient direction(left panel, black line) under the conditions of $Wi=319$ and strain $\gamma=20$ and the distribution of MuEs and InEs [$Z'_f(y)$] for the same sample at equilibrium($\gamma=0$, right panel, red line)^[70]

Copyright 2024, American Chemical Society.

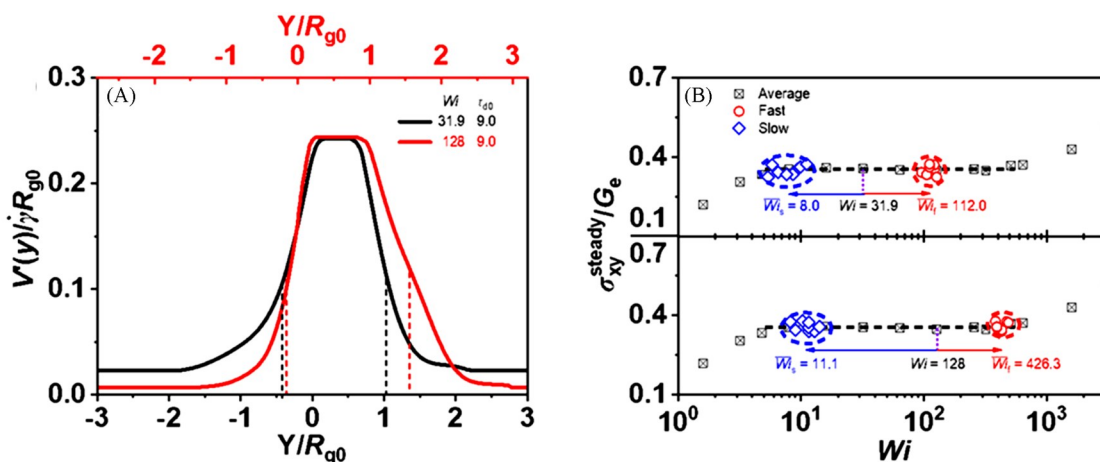


Fig. 8 Normalized local shear rate for a sample at $Wi=31.9$ and $Wi=128$ (A), local shear rates Wi_{fs} in the fast/slow shear bands for different samples at $Wi=31.9$ and $Wi=128$ ($Wi_{fs} \equiv \tau_d \dot{\gamma}_{fs}$)(B)^[30]

(A) The corresponding dashed line represents the interface between the fast and slow shear bands. The nearly identical curve heights under different shear rates indicate that the local shear rate in the fast band is proportional to the applied shear rate. (B) Due to sample-to-sample variations, data points from different samples do not perfectly overlap.

Copyright 2021, American Chemical Society.

竞争)所决定,局域剪切速率的数值会随外加剪切速率和剪切历史动态调整.这进一步证实了高分子流体中剪切带与传统软物质中剪切带(如,蠕虫状胶束体系,其行为更接近热力学相变)在形成机制上存在本质差异.

综上,通过分子动力学模拟结合新型缠结分析方法(FT-PPA),本团队得以在分子尺度上直接观测和分析剪切带的形成过程.这些研究揭示了稳态剪切应力平台是缠结高分子流体在特定剪切条件下(剪切带稳定存在时)的本征体相行为;证实了初始缠结网络的结构异质性(特别是MuEs和InEs等复杂缠结类型的空间分布)对剪切带位置具有决定性作用,即,剪切带位置具有结构确定性;明确了高分子流体剪切带因具有非平衡动力学本质而不遵循传统的杠杆规则.这些重要发现为建立基于初始拓扑异质性和非平衡动力学的剪切带形成理论框架奠定了坚实的基础,并有助于调和长期以来模拟与实验观察之间的一些矛盾.

5 双分散缠结高分子流体中剪切带的结构起源与动态演化机制

单分散缠结高分子流体的研究为剪切带的结构决定性提供了重要的理论依据和逻辑推理,但由于其初始缠结网络的异质性相对较弱且难以精确调控,直接的实验验证面临挑战^[30,70].此外,实际应用的高分子材料大多为多分散体系,其分子量分布对缠结网络的结构与动态结构异质性影响更为复杂和显著^[1,2,7].为了在实验和模拟中更易验证剪切带的结构决定性机理,并揭示更具普适性的剪切带形成规律,本团队以双分散缠结高分子流体(如,由链长为 $N=200$ 和 $N=400$ 的组分按等摩尔比构成,记为N200/N400)为模型体系,系统研究了剪切带的结构起源、动态演化过程及其稳定性维持机制^[41].选择双分散体系的主要优势在于:(1)利用长链和短链在松弛时间、缠结能力及运动性上的固有差异,可以主动调控和增强初始缠结网络的结构异质性,使其更易于进行实验和模拟观察与研究;(2)通过引入两种明确链长的组分,可以更清晰地追踪不同链长组分在剪切带形成与演化过程中的动态行为(如,取向、解缠结、迁移等)及其对剪切带稳定性的差异化贡献;(3)双分散体系作为单分散向复杂多分散体系过渡的理想模型,其研究结果有助于理解更复杂的多分散高分子材料体系中剪切带的行为.

5.1 双分散体系剪切带的稳态行为与位置可预测性

本团队的模拟结果显示^[41],双分散流体的稳态剪切应力-剪切速率($\sigma_{xy}^{\text{steady}}-\dot{\gamma}$)曲线在宽达一个数量

级的剪切速率窗口内呈现显著的应力平台特征,且剪切带现象在该平台区内清晰可见,即,速度分布沿速度梯度方向出现明显的不连续跳跃,形成高剪切速率带(快带)与低剪切速率带(慢带)的共存[图9(A)].与相同链均缠结度的单分散体系相比(其中,双分散体系的链均缠结度指数学平均),双分散体系的稳态剪切应力平台区更宽,且剪切带出现的临界剪切速率更低.这主要归因于短链的引入增加了初始网络的拓扑缺陷,降低了剪切带形成的能量壁垒,使得剪切应变局域化更易发生.进一步,通过对8个独立初始微观构象样本的统计分析发现,尽管不同样本之间的初始缠结网络结构异质性存在差异,但通过逐一对比同一初始微观构象在不同剪切速率下的剪切带位置[图9(B)],发现其空间位置具有显著的“记忆效应”.同时,剪切带优先在初始缠结网络中缠结强度较弱,即:短链相对富集的薄弱区域形成.这为剪切带位置的可重现性和可预测性提供了严格的定量证据,进一步有力支持了“剪切带的结构决定性”机理.

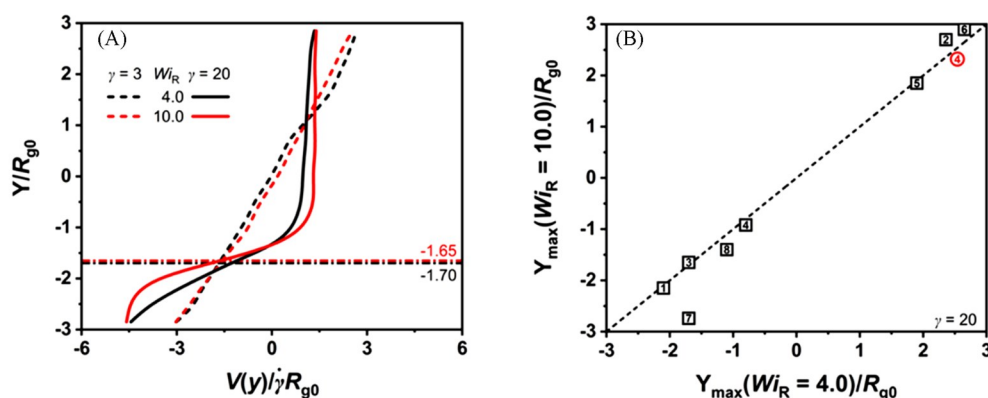


Fig. 9 Velocity distribution curves of a bidisperse mixture(N200/N400) at shear rates $W_{iR}=4.0$ (black) and $W_{iR}=10.0$ (red) for strains $\gamma=3$ (dashed lines) and $\gamma=20$ (solid lines)(A), sample-to-sample correlation function of Y_{\max} between $W_{iR}=4.0$ and $W_{iR}=10.0$ at strain $\gamma=20$ for 8 independent samples(B)^[41]

(A) The dash-dotted line indicates the position of the center of the fast shear band. The velocity profile remains approximately linear before the stress overshoot(dashed lines), indicating uniform flow. After the stress overshoot, distinct shear bands form(solid lines). (B)The numbers in the symbols denote sample IDs(for ease of discussion, we have assigned unique identifiers to different parallel samples, with each sample having its own distinct number). For the same sample, the abscissa is Y_{\max} at $W_{iR}=4.0$, and the ordinate is the corresponding position at $W_{iR}=10.0$. Black and red symbols represent the positions of maximum shear rate in the fastest and secondary fast bands, respectively. Only one sample exhibits double-layer shear bands, hence only one red symbol.

Copyright 2025, Springer Nature.

5.2 剪切带形成的动态演化路径与链长依赖性迁移行为

为了深入揭示剪切带的形成机理和动态演化规律,本团队通过追踪从剪切启动到稳态全过程的微观结构与动力学演化,发现其动态路径可概括为以下3个典型阶段.

(1) 初始阶段(孕育期):在施加剪切作用初期,由于短链具有更高的运动性和更短的缠结寿命,它们首先在初始缠结网络中本已存在的薄弱区域(通常为短链相对富集区)发生局部解缠结和取向,这一阶段是剪切带形成“种子”的阶段.

(2) 发展阶段(成核与生长期):随着剪切的持续,短链聚集区的缠结网络因链段快速解缠结和滑移而发生显著的局域应变软化(Strain softening),导致剪切应变逐渐向这些区域集中(成核),形成类带状的剪切应变局域化形貌(生长).在这个阶段,长链由于其较长的松弛时间和较强的缠结约束,开始感受到局域应力集中,并尝试通过链段回缩运动调整其构象以适应应变或应力变化.

(3) 稳态阶段(成熟与稳定期):如图10所示^[41],在剪切持续作用下,高分子流体会形成稳定的剪切带结构(成熟).其核心机制在于链长依赖性的动态迁移与缠结网络性质的耦合反馈,即,长链因其与周围链(尤其是其它长链)的强缠结约束,倾向于滞留在剪切速率较低的区域(慢带);长链在慢带中的富集,通过增强局部缠结密度和弹性模量,维持并增强了该区域的网络稳定性和抵抗变形的能力,

导致慢带表观黏度升高,表现出“网络硬化”特性.短链具有较短的松弛时间,在高剪切速率区域(快带)中更易快速取向并积累较大的弹性应力;同时,由于流体的不可压缩性,慢带内的短链倾向于通过蠕动向快带迁移,进一步导致快带中短链的比例增加,表观黏度降低,表现出“网络软化”特性.该过程伴随快带中的部分长链被“排挤”或因自身弹性回缩而迁移至慢带,进一步促进了快带与慢带之间的链长分离.这种长链的迁出和短链的迁入填补了快带的“空位”,驱动了链组分的重新分布,形成并稳定了快带(短链富集、低缠结密度、低黏度)和慢带(长链富集、高缠结密度、高黏度)的共存结构(稳定).值得强调的是,这种链长的空间分布差异并非静态,而是通过快带与慢带间链的持续动态交换得以维持.

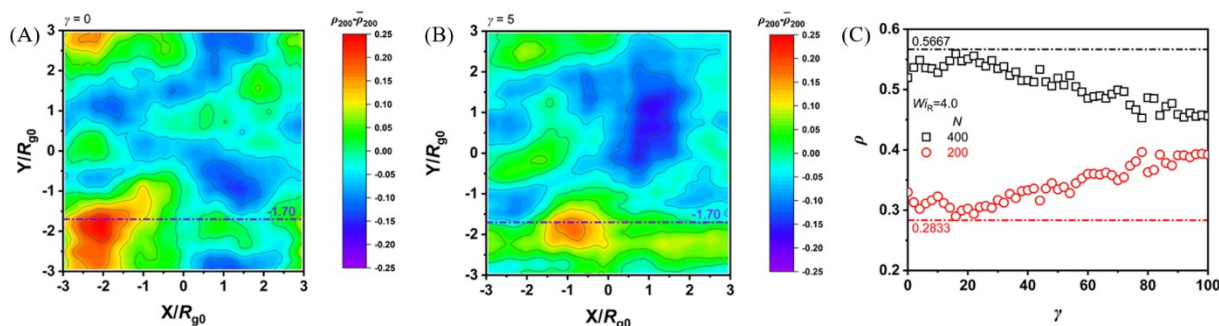


Fig. 10 Two-dimensional distribution of the number density of short-chain monomers in the vorticity plane at strains $\gamma=0$ (A) and $\gamma=5$ (B), with a slice thickness equal to the root-mean-square radius of gyration (R_{g0}), variation of monomer number density ρ of short chains $N=200$ and long chains $N=400$ at the center of the fast shear band with strain γ under $W_{LR}=4.0$ (C)^[41]

(C) The dash-dotted lines represent the average monomer number densities of short chains $N=200$ (circles), and long chains $N=400$ (squares) in the sample N200/N400. Note that since the number of short and long chains is equal, the average monomer number density of long chains is twice that of short chains.

Copyright 2025, Springer Nature.

因此,快带(短链富集)因其缠结强度低、网络“软化”,则能够允许并承载更高的剪切速率;慢带(长链富集)因其缠结强度高、网络“硬化”,则更能抵抗剪切变形,维持较低的剪切速率.这种动态的链迁移和组成分化过程,将缠结的空间分布与剪切带的局域化系统地联系起来.快/慢带间网络性质的这种差异通过动态链交换形成了一种正反馈循环,即,快带的软化促进更多应变集中,吸引更多短链迁入;慢带的硬化则增强其承载应力或应变的能力,稳定其低剪切速率状态.这种正反馈机制进一步稳定了剪切带结构,揭示了剪切带能够长时间维持的核心微观动力学基础,为将剪切带形成归因于“结构决定性”机理提供了强有力的支持.

5.3 与单分散体系的对比及剪切带机理的普适性

与单分散高分子流体剪切带研究对比,双分散体系的剪切带展现出若干独有特征,这些特征深化了人们对剪切带本质的理解.(1)更宽的稳态剪切应力平台区和更低的临界剪切速率:如前所述,这主要归因于短链引入的初始缠结网络缺陷和异质性,降低了剪切带形成的能量壁垒,使得剪切应变局域化更易发生且在更宽的剪切速率范围内得以维持.(2)显著的剪切带界面处链长分离现象:在双分散体系中,长链倾向于富集在慢带而短链倾向于富集在快带,导致高/低剪切速率带之间形成更明确的组成差异.这种差异通过“慢带网络强化-快带网络软化”的耦合反馈机制,有效稳定了剪切带结构,延长了剪切带的寿命.(3)剪切带位置对初始结构异质性的更强依赖性与更明确标记:短链的引入和聚集使得初始缠结网络中的薄弱区域(短链富集区)更加明确和易于识别,从而使得剪切带的起源和位置对初始结构异质性的依赖性更为显著,这为验证“结构决定性”机理提供了更直接的证据.

上述发现表明,通过链长分布调控初始缠结网络的异质性程度和动态演化过程中的组分迁移行为,对剪切带的形成、演化路径和稳定性产生至关重要的影响.双分散体系的研究结果不仅验证了在单分散体系中观察到的剪切带的“结构决定性”核心机理的普适性,更揭示了链长差异如何主动调控缠

结网络的薄弱点, 以及不同链长组分如何通过其动态相互作用和空间再分布共同维持剪切带的稳定. 这为理解复杂高分子流体的应变局域化现象提供了新的视角, 也为通过调控分子量分布来优化高分子材料加工性能、抑制或利用剪切带现象提供了重要的理论依据. 基于目前对双分散体系剪切带行为的理解, 为进一步探索更复杂的工业多分散高分子材料体系(如, 聚烯烃、工程塑料)应变局域化行为奠定了基础. 目前, 多分散体系的相关研究尚处于起步阶段, 其剪切带形成机制与调控策略有待系统深入的研究. 未来可通过调控工业高分子材料的分子量分布(如, 调整重均分子量、分散度、引入特定比例的高分子量组分或低分子量组分), 探讨对剪切带的有效抑制(以改善加工稳定性)或选择性利用(如, 特定结构的制备), 这将显著增强本研究领域的工程指导意义. 然而, 这一领域的系统性研究目前仍较为匮乏, 亟待更多努力以填补空白.

6 总结与展望

高分子流体剪切带作为非线性流变行为的典型代表, 其复杂的物理本质及材料加工中的潜在影响, 长期吸引着学术界与工业界的广泛关注. 经过数十年的探索, 特别是近年来计算机模拟技术的飞速发展及先进实验表征手段的应用, 人们对剪切带的认识已取得实质性进展. 分子动力学模拟有效消除早期实验中壁滑、边缘效应等非理想因素干扰后, 明确证实了在特定剪切条件下(对应稳态剪切应力平台区)缠结高分子流体中剪切带的客观存在性, 并揭示了该稳态剪切应力平台是其本征体相行为的有力证据. 最新分子动力学模拟结合精细拓扑缠结识别与分析方法(如, FT-PPA), 强有力地支持了“结构决定性”机理, 发现剪切带的空间位置强烈依赖于体系初始微观结构异质性, 平衡态缠结网络中的短寿命结构缺陷构成剪切变形“薄弱点”, 在剪切持续作用下率先发生局域解缠结和应变软化, 导致应变集中并发展为剪切带. 对剪切带动态演化路径的追踪表明, 其通常经历初始(局部薄弱区识别与孕育)、发展(应变集中与类带状形貌形成)和稳态(剪切带成熟与稳定)三阶段. 在双分散体系中, 短链向高剪切速率带(快带)迁移富集导致快带软化, 长链滞留低剪切速率带(慢带)增强慢带硬化, 这种“快带软化-慢带硬化”动态耦合反馈是剪切带稳定存在的核心因素. 此外, 高分子流体剪切带不遵循传统软物质基于热力学一级相变类比的“杠杆规则”, 其快、慢带局部剪切速率随外加剪切速率动态调整, 揭示其独特的非平衡动力学本质, 其行为由链段动态松弛(拉伸、取向与解缠结的竞争)决定.

尽管取得了上述进展, 但剪切带研究仍面临诸多挑战与争议. 在实验验证方面, 如何在实验室条件下稳定、清晰观察到与分子动力学模拟结果对应的本征稳态剪切应力平台是最大挑战之一, 因此发展能有效消除非理想因素干扰并具备高空间分辨率的原位表征技术至关重要; 在初始结构异质性的精确表征与量化方面, 虽“结构决定性”机理获模拟支持, 但实验上如何精确表征和量化剪切前初始缠结网络异质性(尤其是特定类型缠结分布), 并建立其与剪切带位置间的直接定量关联, 仍缺乏有效手段; 在缠结动态表征方面, FT-PPA 等新型方法虽推动对剪切带拓扑起源的理解, 但主要依赖离位模拟数据分析, 发展能在线追踪剪切过程中缠结动态演化的原位表征方法, 无论实验还是模拟均面临巨大挑战; 此外, 剪切带与不稳定流动(如, 熔体破裂)、壁滑等其它应变局域化现象间的内在联系、转化条件及竞争机制尚不明确, 亟待系统性研究; 现有理论模型也难以全面描述剪切带的形成、演化及稳定性, 发展整合分子链动态行为、缠结网络拓扑演化、结构异质性及宏观流变响应的多尺度理论模型是未来重要的方向.

针对上述争议与挑战, 未来研究可重点关注: (1) 发展基于机器学习的缠结网络异质性预测模型, 利用大数据挖掘剪切带形成的关键微观结构特征与宏观流变响应间的复杂关联, 以实现快速预测与调控, 其科学挑战在于构建包含多尺度信息的高质量数据集及确保模型在不同高分子体系中的普适性与物理解释性; (2) 设计原位流变-散射联用实验装置(如, 同步辐射 X 射线/中子散射与高分辨率流变仪联用), 致力于在剪切带形成与演化动态过程中, 实时、高空间分辨地表征其微观结构(如, 链取向、密度涨落)与宏观力学性能的关联, 技术挑战主要在于实现强剪切场下的精确对准、信号采集与数据分析及抑制实验环境干扰; (3) 构建考虑多物理场耦合、多组分的剪切带多尺度模拟框架,

目标是从分子运动、网络演化到宏观剪切带模式形成进行跨尺度理论描述,特别是针对工业多分散体系,科学难点在于多尺度模型间的有效耦合、复杂流场与分子动力学的精确关联及计算效率的提升;(4) 开发新型荧光标记或示踪技术以可视化剪切带内分子运动,期望直接观察剪切带区域内链段取向、滑移及扩散行为,揭示其动态演化机制,技术挑战包括发展对剪切敏感且不干扰体系本征行为的特异性标记方法及实现高时空分辨率的成像与追踪。

总之,高分子流体剪切带现象的研究已取得从现象观察到机理探索的重要突破,特别是“结构决定性”机理的提出和验证,极大深化了对其物理本质的理解。然而,要实现从理论认知到实验验证再到材料应用的跨越,仍需科研工作者持续不懈的努力。通过实验、模拟与理论的紧密结合,有望在未来数年内,在剪切带的精确调控、预测及其在材料科学与工程中的应用方面取得更大进展。

感谢WANG Zhen-gang教授(California Institute of Technology)和SHI An-chang教授(McMaster University)在理论框架构建过程中的深入讨论;感谢团队成员阮永金、王振华、马立成和卢露为等在成稿过程中针对文献检索、数据核验及可视化制图等方面的辛苦付出。

参 考 文 献

- [1] Rubinstein M., Colby R. H., *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003
- [2] Dealy J. M., Larson R. G., *Structure and Rheology of Molten Polymers: from Structure to flow Behavior and Back Again*, Hanser Publishers, Munich, 2006
- [3] Wang S. Q., *Nonlinear Polymer Rheology: Macroscopic Phenomenology and Molecular Foundation*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2018
- [4] Malkin A. Y., *Rheology Fundamental*, ChemTec Publishing, Toronto, 1994
- [5] Macosko C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York, 1994
- [6] Morrison F. A., *Understanding Rheology*, Oxford University Press, New York, 2001
- [7] Doi M., Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1986
- [8] Lu Y., An L., Wang J., *Acta Polym. Sin.*, 2016, 47, 688—697
- [9] Ruan Y., Wang Z., Lu Y., An L., *Acta Polym. Sin.*, 2017, 5, 727—743
- [10] Ruan Y., Lu Y., An L., *Acta Polym. Sin.*, 2018, 12, 1493—1506
- [11] Ma L. C., *Mechanistic Investigation of Nonlinear Rheological Behavior in Entangled Polymer Fluids During Start-up Shear via Molecular Dynamics Simulation*, University of Science and Technology of China, Hefei, 2025(马立成. 启动剪切下缠结高分子流体非线性流变行为的分子动力学模拟与分子机理研究, 合肥: 中国科学技术大学, 2025)
- [12] Tapadia P., Wang S. Q., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 016001
- [13] Wang S. Q., Ravindranath S., Boukany P., Olechnowicz M., Quirk R. P., Halasa A., Mays J., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 187801
- [14] de Gennes P. G., *European Phys. J. E*, 2007, 23, 3
- [15] Hatzikiriakos S. G., *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37, 624—643
- [16] Olmsted P. D., *Rheologica Acta*, 2008, 47, 283—300
- [17] Wang S. Q., Ravindranath S., Boukany P. E., *Macromolecules*, 2011, 44, 183—190
- [18] Ravindranath S., Wang S. Q., *J. Rheology*, 2008, 52, 957—980
- [19] Divoux T., Fardin M. A., Manneville S., Lerouge S., *Shear Banding of Complex Fluids*, in *Annual Review of Fluid Mechanics*, Davis S. H., Moin P., Eds., Annual Reviews, Palo Alto, 2016, 48, 81—103
- [20] Fielding S. M., *Soft Matter*, 2007, 3, 1262—1279
- [21] Wang S. Q., *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, 220, 1800327
- [22] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2: Mole. Chem. Phys.*, 1978, 74, 1789—1801
- [23] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2: Mole. Chem. Phys.*, 1978, 74, 1802—1817
- [24] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2: Mole. Chem. Phys.*, 1978, 74, 1818—1832
- [25] Doi M., Edwards S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2: Mole. Chem. Phys.*, 1979, 75, 38—54
- [26] Wang S. Q., *Macromol. Mater. Eng.*, 2007, 292, 15—22
- [27] Burroughs M. C., Zhang Y., Shetty A. M., Bates C. M., Leal L. G., Helgeson M. E., *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 126, 207801
- [28] Wang Z., Lam C. N., Chen W. R., Wang W., Liu J., Liu Y., Porcar L., Stanley C. B., Zhao Z., Hong K., Wang Y., *Phys. Rev. X*, 2017, 7, 031003
- [29] Cao J., Likhhtman A. E., *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108, 028302
- [30] Ruan Y., Lu Y., An L., Wang Z. G., *ACS Macro Lett.*, 2021, 10, 1517—1523
- [31] Fielding S. M., Olmsted P. D., *Phys. Rev. E*, 2003, 68, 036313
- [32] Fielding S. M., *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 134501

- [33] Adams J. M., Olmsted P. D., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, 067801
- [34] Adams J. M., Fielding S. M., Olmsted P. D., *J. Rheol.*, **2011**, *55*, 1007—1032
- [35] Cromer M., Villet M. C., Fredrickson G. H., Leal L. G., *Phys. Fluids*, **2013**, *25*, 051703
- [36] Cromer M., Fredrickson G. H., Leal L. G., *Phys. Fluids*, **2014**, *26*, 063101
- [37] Peterson J. D., Cromer M., Fredrickson G. H., Leal L. G., *J. Rheol.*, **2016**, *60*, 927—951
- [38] Li Y., Hu M., McKenna G. B., Dimitriou C. J., McKinley G. H., Mick R. M., Venerus D. C., Archer L. A., *J. Rheol.*, **2013**, *57*, 1411—1428
- [39] Li Y., Hu M., McKenna G. B., Dimitriou C. J., McKinley G. H., Mick R. M., Venerus D. C., Archer L. A., *J. Rheol.*, **2014**, *58*, 1071—1082
- [40] Ma L. C., Ruan Y. J., Wang Z. H., Lu Y. Y., An L. J., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, *42*, 1811—1823
- [41] Ma L. C., Ruan Y. J., Lu Y. Y., An L. J., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, *43*, 2150—2159
- [42] Marrucci G., Grizzuti N., *J. Rheol.*, **1983**, *27*, 433—450
- [43] Mead D. W., Larson R. G., Doi M., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7895—7914
- [44] Likhtman A. E., McLeish T. C. B., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6332—6343
- [45] Graham R. S., Likhtman A. E., McLeish T. C. B., Milner S. T., *J. Rheol.*, **2003**, *47*, 1171—1200
- [46] Likhtman A. E., Graham R. S., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **2003**, *114*, 1—12
- [47] Xie S. J., Schweizer K. S., *Macromolecules*, **2018**, *51*, 4185—4200
- [48] Schweizer K. S., Xie S. J., *ACS Macro Lett.*, **2018**, *7*, 218—222
- [49] de Gennes P. G., *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, 572—579
- [50] Osaki K., Inoue T., Isomura T., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2000**, *38*, 1917—1925
- [51] Osaki K., Inoue T., Uematsu T., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2000**, *38*, 3271—3276
- [52] Pearson D. S., Kiss A. D., Fetters L. J., Doi M., *J. Rheol.*, **1989**, *33*, 517—535
- [53] McLeish T. C. B., Ball R. C., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1986**, *24*, 1735—1745
- [54] McLeish T. C. B., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1987**, *25*, 2253—2264
- [55] Ianniruberto G., Marrucci G., Masubuchi Y., *Macromolecules*, **2020**, *53*, 5023—5033
- [56] Doi M., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1983**, *21*, 667—684
- [57] Viovy J. L., Rubinstein M., Colby R. H., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 3587—3596
- [58] Marrucci G., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **1996**, *62*, 279—289
- [59] Spenley N. A., Cates M. E., McLeish T. C. B., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, 939—942
- [60] Britton M. M., Callaghan P. T., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*, 4930—4933
- [61] Callaghan P. T., Gil A. M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4116—4124
- [62] Boukany P. E., Wang S. Q., *Soft Matter*, **2009**, *5*, 780—789
- [63] Wang S. Q., Ravindranath S., Wang Y., Boukany P., *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 064903
- [64] Hemingway E. J., Fielding S. M., *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, *120*, 138002
- [65] Hu Y. T., Wilen L., Philips A., Lips A., *J. Rheol.*, **2007**, *51*, 275—295
- [66] Hu Y. T., *J. Rheol.*, **2010**, *54*, 1307—1323
- [67] Hayes K. A., Buckley M. R., Cohen I., Archer L. A., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*, 218301
- [68] Wang S. Q., Wang Y., Cheng S., Li X., Zhu X., Sun H., *Macromolecules*, **2013**, *46*, 3147—3159
- [69] Fielding S. M., *J. Rheol.*, **2016**, *60*, 821—834
- [70] Ruan Y., Lu Y., An L., Wang Z. G., *Macromolecules*, **2024**, *57*, 2792—2800
- [71] Schieber J. D., Neergaard J., Gupta S., *J. Rheol.*, **2003**, *47*, 213—233
- [72] Schieber J. D., *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 5162—5166
- [73] Schieber J. D., Andreev M., *Annu. Rev. Chem. Biomol. Engineer.*, **2014**, *5*, 367—381
- [74] Steenbakkens R. J. A., Tzoumanekas C., Li Y., Liu W. K., Kröger M., Schieber J. D., *New J. Phys.*, **2014**, *16*, 015027
- [75] Likhtman A. E., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6128—6139
- [76] Masubuchi Y., Takimoto J. I., Koyama K., Ianniruberto G., Marrucci G., Greco F., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 4387—4394
- [77] Chappa V. C., Morse D. C., Zippelius A., Müller M., *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *109*, 148302
- [78] Uneyama T., Masubuchi Y., *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 154902
- [79] Kremer K., Grest G. S., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 5057—5086
- [80] Lee W. B., Kremer K., *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6270—6276
- [81] Ramírez J., Sukumaran S. K., Vorselaars B., Likhtman A. E., *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 154103
- [82] Kröger M., Hess S., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 1128—1131
- [83] Xu X., Chen J., An L., *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*, 174902
- [84] Cao J., Likhtman A. E., *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*, 1376—1381
- [85] Everaers R., Sukumaran S. K., Grest G. S., Svaneborg C., Sivasubramanian A., Kremer K., *Science*, **2004**, *303*, 823—826
- [86] Sukumaran S. K., Grest G. S., Kremer K., Everaers R., *J. Polymer Science Part B: Polym. Phys.*, **2005**, *43*, 917—933

- [87] Hsu H. P., Kremer K., *ACS Macro Lett.*, **2018**, *7*, 107—111
- [88] Hsu H. P., Kremer K., *Macromolecules*, **2019**, *52*, 6756—6772
- [89] Kröger M., *Comput. Phys. Commun.*, **2005**, *168*, 209—232
- [90] Shanbhag S., Kröger M., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2897—2903
- [91] Kröger M., Dietz J. D., Hoy R. S., Luap C., *Comput. Phys. Commun.*, **2023**, *283*, 108567
- [92] Tzoumanekas C., Theodorou D. N., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4592—4604
- [93] Anogiannakis S. D., Tzoumanekas C., Theodorou D. N., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9475—9492
- [94] Sliozberg Y. R., Yeh I. C., Kröger M., Masser K. A., Lenhart J. L., Andzelm J. W., *Macromolecules*, **2018**, *51*, 9635—9648
- [95] Ben-Naim E., Grest G. S., Witten T. A., Baljon A. R. C., *Phys. Rev. E*, **1996**, *53*, 1816—1822
- [96] Likhtman A. E., Ponmurugan M., *Macromolecules*, **2014**, *47*, 1470—1481
- [97] Cao J., Qin J., Milner S. T., *Macromolecules*, **2015**, *48*, 99—110
- [98] Baig C., Mavrantzas V. G., Kröger M., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6886—6902
- [99] Hass J., Heil C., Weir M., *Thomas' Calculus, 14th Ed.*, Pearson, Boston, **2017**
- [100] Shin S., Kou Y., Dorfman K. D., Cheng X., *Macromolecules*, **2021**, *54*, 4186—4197
- [101] Olmsted P. D., Radulescu O., Lu C. Y. D., *J. Rheol.*, **2000**, *44*, 257—275
- [102] Foteinopoulou K., Karayiannis N. C., Mavrantzas V. G., Kröger M., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4207—4216

(Ed.: Y, K, S)