

凝胶转变以下 Rouse 网络中粘度的解析计算

Bohan Lyu¹ and Jie Lin^{1,2}

¹*Peking-Tsinghua Center for Life Sciences, Peking University, Beijing, China*

²*Center for Quantitative Biology, Peking University, Beijing, China*

(10Dated: 2025 年 6 月 28 日)

本工作建立了广义 Rouse 模型中零剪切粘度与回转半径之间的精确关系，适用于任意网络结构。基于这一基本关系，我们开发了一种随机图方法，通过粗粒化图粘度关系推导出平均场连接系统中的网络粘度的解析表达式。该理论全面描述了亚临界区域，在稀溶液和预凝胶极限下确定了精确的渐近行为。

A. 介绍

Rouse 模型通过珠簧动力学预测稀溶液中未缠结线性聚合物链的粘度 [1]。随后的推广将 Rouse 框架扩展到了聚合物网络，其中珠连接拓扑结构决定了构象统计和黏弹性质 [2, 3]。然而，推导随机交联系统中粘度的严格解析解仍然是一个基本挑战。

回转半径 (R_g) 作为通过散射技术量化链紧凑性的关键实验可观测量 [4]。(R_g^2) 的理论基础已在典型的聚合物构型中建立，包括理想链和规则网络 [5]。也已表明 R_g 通过微观结构-流变学耦合控制稳态剪切黏度 [6]。

这项工作建立了一个全面的广义 Rouse 网络流变理论框架，在此框架中我们发现，对于任意构型的网络，零剪切粘度与网络的平衡回转半径之间存在一个简单的比例关系。我们建立了分析解来量化预凝胶化状态下随机交联网络中的粘度，并通过严格的数学形式揭示了连接模式如何决定宏观流变行为。

B. Rouse 网络

我们考虑一个由 N 个珠子组成的任意配置的连通聚合物网络。在原始的 Rouse 模型中，该网络是一条线性链 [1]。在这里，我们考虑具有任意配置 [3, 7] 的广义 Rouse 网络。珠子 i 在三维空间中的位置 $\mathbf{R}_i$ 遵循过阻尼动力学

$$\zeta \dot{\mathbf{R}}_i = -k L_{ij} \mathbf{R}_j + \boldsymbol{\xi}_i \quad (1)$$

这里， ζ 是摩擦系数， k 是弹簧常数， $\boldsymbol{\xi}_i$ 由于热涨落产生的随机力，满足波动耗散定理，

$$\langle \xi_{i,\alpha}(t) \xi_{j,\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (2)$$

这里 δ_{ij} 和 $\delta_{\alpha\beta}$ 是克罗内克函数，而 $\delta(t - t')$ 是狄拉克 δ 函数。希腊字母表示笛卡尔坐标系中的方向。 L_{ij} 是描述珠子之间连接的 $N \times N$ 图拉普拉斯矩阵，其非零特征值为 $\lambda_p \geq 0$ ，对应的正交特征向量是 $\mathbf{u}_p$ 。

我们将 $N \times 3$ 位置向量 $\mathbf{R}$ 投影到本征模式上，使得 $\mathbf{c}_p = \mathbf{u}_p^T \mathbf{R}$ ，其中 $\mathbf{c}_p$ 是一个 1×3 向量，它满足

$$\zeta \dot{\mathbf{c}}_p = -k \lambda_p \mathbf{c}_p + \mathbf{f}_p, \quad (3)$$

其中 $\mathbf{f}_p = \mathbf{u}_p^T \boldsymbol{\xi}_i$ ，它满足

$$\langle f_{p,\alpha}(t) f_{q,\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (4)$$

C. 应力松弛动力学

我们从微观力与珠子的位置计算宏观应力张量 σ_{xy}

$$\sigma_{xy} = \frac{\sum_i F_{i,x} y_i}{V} = \frac{k}{V} \langle \mathbf{y} | \mathbf{L} | \mathbf{x} \rangle = \frac{k}{V} \sum_p \lambda_p c_{px} c_{py} \quad (5)$$

其中 $F_{i,x}$ 是施加在珠子 i 上的总力的 x 分量, c_{px} 、 c_{py} 是 x 和 y 的分量 c_p 。注意对 p 的求和不包括零特征值。给定沿 x 方向在 $t = 0$ 处的阶跃应变 γ , 我们有

$$y_i(t = 0^+) = y_i(t = 0^-), \quad (6)$$

$$x_i(t = 0^+) = x_i(t = 0^-) + \gamma y_i(t = 0^-), \quad (7)$$

这意味着

$$c_{py}(t = 0^+) = c_{py}(t = 0^-), \quad (8)$$

$$c_{px}(t = 0^+) = c_{px}(t = 0^-) + \gamma c_{py}(t = 0^-) \quad (9)$$

时间零时 c_{px} 和 c_{py} 之间的相关性可以从能量均分定理得出:

$$\langle c_{px}(0^+) c_{py}(0^+) \rangle = \gamma \langle c_{py}^2 \rangle_{\text{eq}} = \gamma \frac{k_B T}{k \lambda_p} \quad (10)$$

相关函数的时间演化由 (3) 给出:

$$\frac{d}{dt} \langle c_{px} c_{py} \rangle = \langle \dot{c}_{px} c_{py} \rangle + \langle c_{px} \dot{c}_{py} \rangle \quad (11)$$

$$= -\frac{2k\lambda_p}{\zeta} \langle c_{px} c_{py} \rangle \quad (12)$$

在初始条件 (10) 下求解, 我们得到

$$\langle c_{px}(t) c_{py}(t) \rangle = \frac{\gamma k_B T}{k \lambda_p} e^{-t/\tau_p}, \quad (13)$$

其中 $\tau_p = \frac{\zeta}{2k\lambda_p}$ 。将代入 (5) 得到应力松弛, 我们得到

$$\langle \sigma_{xy}(t) \rangle = \frac{\gamma k_B T}{V} \sum_p e^{-t/\tau_p}. \quad (14)$$

零剪切粘度 η 是应力松弛的时间积分:

$$\eta = \frac{1}{\gamma} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(t) \rangle dt = \frac{\zeta k_B T}{2kV} \sum_p \frac{1}{\lambda_p} \quad (15)$$

我们将无量纲参数 $\tilde{\eta}$ 定义为:

$$\tilde{\eta} = \frac{2kV}{\zeta k_B T} \eta = \sum_{\lambda \neq 0} \lambda^{-1} \quad (16)$$

在随后的分析中, 将交替使用**粘度**和无量纲参数 $\tilde{\eta}$ 。

D. 陀螺半径与粘度之间的关系

对于一般的聚合物网络，回转半径可以计算为 [8]

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2. \quad (17)$$

我们写 $x_i - x_j = (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j)^T \sum_p (\mathbf{c}_{px} \mathbf{u}_p)$ ，其中 $\mathbf{e}_i$ 是一个 $N \times 1$ 向量，其 i 元素等于一，其他所有元素都等于零。由于对应零特征值的特征向量代表刚体平移模式，其特征向量分量全部相同，我们有 $(\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j)^T \mathbf{u}_p = 0$ 对于 $\lambda_p = 0$ ；因此，求和仅包括非零特征值。我们得到

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} \langle (x_i - x_j)^2 \rangle &= \sum_{i,j} \langle (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j)^T \sum_p (\mathbf{c}_{px} \mathbf{u}_p) \sum_q (\mathbf{c}_{qx} \mathbf{u}_q)^T (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j) \rangle \\ &= \langle \sum_{p,q} c_{px} c_{qx} \sum_{i,j} (u_{pi} - u_{pj})(u_{qi} - u_{qj}) \rangle \\ &= \sum_p \langle c_{px}^2 \rangle \sum_{i,j} (u_{pi}^2 + u_{pj}^2 - 2u_{pi}u_{pj}) \\ &= \sum_p \frac{2k_B T}{k\lambda_p} [N \sum_i u_{pi}^2 - (\sum_i u_{pi})^2] \\ &= \sum_p \frac{2Nk_B T}{k\lambda_p}. \end{aligned} \quad (18)$$

这里，我们使用了 $\sum_i u_{pi}^2 = 1$ 的正交归一化条件。因为 L_{ij} 矩阵的零空间由一个所有元素等于一的 $N \times 1$ 向量张成，我们也得到 $\sum_i u_{pi} = 0$ 。由于三个方向等价，我们立即得到

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{3k_B T}{Nk} \sum_p \frac{1}{\lambda_p} \quad (19)$$

结合 (15) 和 (19)，我们得到一个关键结果：

$$\eta = \frac{N\zeta}{6V} \langle R_g^2 \rangle \quad (20)$$

对于树状 Rouse 网络，我们应用克雷默定理来确定均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ [8]。定义 π_e 为移除键 e 后形成的组件大小的乘积，回转半径遵循如下关系：

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2}{N^2} \sum_e \pi_e \quad (21)$$

将 (21) 代入粘度关系 (20)，并注意到三维中谐振子的均分定理 ($\frac{1}{2}kb^2 = \frac{3}{2}k_B T$) 意味着 $b^2 = 3k_B T/k$ ，我们得到：

$$\eta = \frac{\zeta k_B T}{2kVN} \sum_e \pi_e \quad (22)$$

将 (22) 代入 (16) 得到树状网络的归一化粘度：

$$\tilde{\eta} = \frac{1}{N} \sum_e \pi_e \quad (23)$$

对于具有多个相连树状组件的系统，粘度由下式给出：

$$\tilde{\eta} = \sum_{\alpha} \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{e \in G_{\alpha}} \pi_e^{(G_{\alpha})} \quad (24)$$

其中， α 索引相连组件， N_{α} 是组件 α 的大小，而 $\pi_e^{(G_{\alpha})}$ 是在该组件内计算得出的。

E. 从其粗粒化表示计算网络的黏度

我们考虑一个由 N_p 条聚合物链组成的连通类树状网络，每条链含有 N_m 个珠子。该网络的拓扑结构由一个粗粒化树图 G 定义，其中每个节点代表一条聚合物链，边表示链之间的交联。对于 G 中的每条边，通过从相连的聚合物链中随机选择一个珠子形成交联。

总粘度 $\tilde{\eta}$ 可从键表示（方程 23）得出：

$$N_p N_m \tilde{\eta} = \sum_e \pi_e = \sum_{e_c} \pi_{e_c} + \sum_{e_b} \pi_{e_b} \quad (25)$$

其中 e_c 是聚合物之间的交联，而 e_b 表示每个聚合物链内的主链键。这些贡献将在以下小节中分别计算。

交联贡献

每个交叉链接对应于粗粒化图 G 中的一条边 e'_c 。贡献是：

$$\pi_{e_c} = N_m^2 \pi_{e'_c}^G \quad (26)$$

对所有交叉链接求和得到：

$$\sum_{e_c} \pi_{e_c} = \sum_{e'_c} N_m^2 \pi_{e'_c}^G = N_m^2 (N_p \tilde{\eta}_G) \quad (27)$$

其中 $\tilde{\eta}_G$ 是根据方程 (23) 的 G 的黏度。

2. 主链键贡献

为了系统地考虑穿越主链键的路径，我们建立了三个记号的关键元素：首先，索引 s 遍历所有聚合物链 ($s = 1, 2, \dots, N_p$)，而 $\bar{s}$ 表示不包含在链 s 中的所有珠子的补集；其次，指示函数 (ij, e_b) 等于 1，如果节点 i 和 j 之间的路径穿越键 e_b （否则为 0）；第三，节点对被分类成三类：在同一个聚合物 s 内的对 $(i, j) \in s \times s$ ，一个节点在 s 内而另一个在外的对 $(i, j) \in s \times \bar{s}$ ，以及两个节点都在 s 之外但路径穿越链 s 内的键的对 $(i, j) \in \bar{s} \times \bar{s}$ 。

主链键贡献然后自然分解为：

$$\sum_{e_b} \pi_{e_b} = \sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in s \times s \\ e_b \in s}} (ij, e_b) + \sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in s \times \bar{s} \\ e_b \in s}} (ij, e_b) + \sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in \bar{s} \times \bar{s} \\ e_b \in s}} (ij, e_b) \quad (28)$$

这三个组件将在下面分别进行计算。

$s \times s$ 组件

这项贡献表示单个聚合物链内的所有路径。对于任何链 s ，成对的总和 (i, j) 和穿越主链键的路径 e_b 等价于：

$$\sum_{\substack{(i,j) \in s \times s \\ e_b \in s}} (ij, e_b) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j |i - j| = N_m \tilde{\eta}_p \quad (29)$$

其中

$$\tilde{\eta}_p = \frac{1}{N_m} \sum_{i < j} |i - j| = \frac{N_m^2 - 1}{6} \quad (30)$$

是定义在 (??) 中具有 N_m 个珠子的孤立线性链的粘度。

将所有 N_p 链相加得到：

$$\sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in s \times s \\ e_b \in s}} (ij, e_b) = N_p N_m \tilde{\eta}_p \quad (31)$$

此外，我们将线性链中平均路径长度 $\bar{d}$ 定义为任意两个珠子（包括相同珠子对）之间的平均距离：

$$\bar{d} = \frac{1}{N_m^2} \sum_i \sum_j |i - j| \quad (32)$$

其与粘度的关系由以下公式给出：

$$\bar{d} = \frac{2\tilde{\eta}_p}{N_m} \quad (33)$$

2.2. $s \times \bar{s}$ 组件

该组件量化聚合物链 s 中的节点与其它聚合物链 ($\bar{s}$) 中的节点之间的路径。在 s 中有 N_m 个可能的节点，在其它聚合物链中则有 $(N_p - 1)N_m$ 个节点，从而产生 $N_m^2(N_p - 1)$ 对这样的节点对。每个穿过 s 的路径都有一个平均路径长度 $\bar{d}$ 。将成对的数量乘以这个平均路径并代入方程 (33) 得到每条链的贡献：

$$\sum_{\substack{(i,j) \in s \times \bar{s} \\ e_b \in s}} (ij, e_b) = N_m^2(N_p - 1)\bar{d} = 2\tilde{\eta}_p N_m(N_p - 1) \quad (34)$$

对所有 N_p 链进行求和得到总贡献：

$$\sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in s \times \bar{s} \\ e_b \in s}} (ij, e_b) = 2\tilde{\eta}_p N_m N_p (N_p - 1) \quad (35)$$

2.3. $\bar{s} \times \bar{s}$ 组件

该组件负责不同分支之间通过聚合物 s 中的 e_b 键的路径。这些路径穿过平均 $\bar{d}$ 个键，位于 s 内。

为了计算这个组件，我们定义一个分支尺寸函数 $[s, l]$ 如下：对于通过交联连接的相邻聚合物 s 和 l ，当移除交联时， $[s, l]$ 是包含 s 的分支中的聚合物链的数量；否则为 $[s, l] = 0$ 。

根据定义，分支大小函数满足：

$$\begin{aligned} [s, l] + [l, s] &= N_p \quad (s \neq l) \\ \sum_l [l, s] &= N_p - 1 \end{aligned} \quad (36)$$

对于每个相邻的聚合物 $l_1 \neq l_2$ 连接到 s ，路径对的数量 (i, j) 由它们各自的分支大小决定。分支 l_1 中有 $N_m[l_1, s]$ 个节点，分支 l_2 中有 $N_m[l_2, s]$ 个节点，从而产生 $(N_m[l_1, s])(N_m[l_2, s])$ 个可能的节点对。使用 $\bar{d}$ 作为 (33) 在 s 内遍历的化学键平均数量，我们得到：

$$\begin{aligned} \sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in \bar{s} \times \bar{s} \\ e_b \in s}} (ij, e_b) &= \bar{d} \sum_s \sum_{l_1 < l_2} (N_m[l_1, s])(N_m[l_2, s]) \\ &= 2\tilde{\eta}_p N_m \sum_s \sum_{l_1 < l_2} [l_1, s][l_2, s] \end{aligned} \quad (37)$$

我们使用分支大小属性和粘度定义来计算双重求和：

$$\begin{aligned}
\sum_s \sum_{l_1 < l_2} [l_1, s][l_2, s] &= \sum_s \frac{1}{2} \sum_{l_1} \sum_{l_2 \neq l_1} [l_1, s][l_2, s] \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{l_1} [l_1, s] \left(\sum_{l_2 \neq l_1} [l_2, s] \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{l_1} [l_1, s] \left(\sum_{l_2} [l_2, s] - [l_1, s] \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{l_1} [l_1, s] ((N_p - 1) - (N_p - [s, l_1])) \quad (\text{using (36)}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{l_1} [l_1, s] ([s, l_1] - 1) \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{l_1} [l_1, s][s, l_1] - \frac{1}{2} \sum_s (N_p - 1) \\
&= \frac{1}{2} \sum_s \sum_{l_1} [l_1, s][s, l_1] - \frac{N_p(N_p - 1)}{2} \\
&= \tilde{\eta}_G N_p - \frac{N_p(N_p - 1)}{2}
\end{aligned} \tag{38}$$

在最后一步，我们使用了粗粒化图 G 的粘度公式 (23)。将 (38) 代入 (37) 得到最终形式：

$$\sum_s \sum_{\substack{(i,j) \in \bar{s} \times \bar{s} \\ e_b \in s}} (ij, e_b) = \tilde{\eta}_p N_p N_m (2\tilde{\eta}_G - (N_p - 1)) \tag{39}$$

将 (27), (31), (35), (39) 和 (30) 代入 (25) 中，我们最终得到了从其粗粒化图粘度得出的树状网络的粘度：

$$\begin{aligned}
\tilde{\eta} &= N_p \tilde{\eta}_p + (2\tilde{\eta}_p + N_m) \tilde{\eta}_G \\
&= \frac{N_p(N_m^2 - 1)}{6} + \frac{N_m^2 + 3N_m - 1}{3} \tilde{\eta}_G
\end{aligned} \tag{40}$$

粘度增量 $\Delta\tilde{\eta} = \tilde{\eta} - N_p \tilde{\eta}_p$ 表征了交联超出孤立链时带来的额外粘度。此增量遵循线性关系：

$$\Delta\tilde{\eta} = \frac{N_m^2 + 3N_m - 1}{3} \tilde{\eta}_G \tag{41}$$

由于粘度的可加性，方程 (41) 也适用于具有多个组分的树状网络，其中 $\tilde{\eta}_G$ 表示整个粗粒化网络图拉普拉斯矩阵的粘度，这是所有连通组件贡献之和。

F. 次临界区间随机图的黏度

对于一个具有 $N_p \rightarrow \infty$ 个节点和平均度数为 $c < 1$ 的随机图 $G(N_p, c)$ ，该图完全由树状连通分量组成。我们基于以下基础推导出分支大小分布和粘度：[9]。

考虑图中的分支选择过程：随机选择一条边，切断它，并随机选择两个结果分支中的一个。我们将 $P(n)$ 定义为分支大小（节点数量）的概率分布，相应的生成函数为 $G(x) = \sum_{n=1}^{\infty} P(n)x^n$ 。

对于分支选择所选的根节点，剩余度（剩余连接数）表现出如下分布：

$$\begin{aligned}
 P(\text{residual degree} = k) &= \frac{P(\text{degree} = k+1)(k+1)}{\sum_{k'} P(\text{degree} = k'+1)(k'+1)} \\
 &= \frac{[e^{-c}c^{k+1}/(k+1)!](k+1)}{c} \\
 &= \frac{e^{-c}c^k}{k!}
 \end{aligned} \tag{42}$$

由于随机选取的节点的节点度分布 $P(\text{degree} = k)$ 为泊松分布，其均值为 c 。

因此，生成函数满足编码树状结构的自洽方程：

$$\begin{aligned}
 G(x) &= x \sum_{k=0}^{\infty} P(\text{residual degree} = k)[G(x)]^k \\
 &= xe^{c(G(x)-1)}
 \end{aligned} \tag{43}$$

此方程表达了分支的概率结构：因子 x 表示该分支的根节点， $P(k)$ 是该根节点的泊松残余度分布，而 $[G(x)]^k$ 代表了连接到根节点的 k 个独立子树。这种递归形式出现是因为任何一个分支都可以被视为一个根节点连接到了随机数量的概率相同分支，每个分支都由同一个生成函数 $G(x)$ 来描述。

应用拉格朗日反演定理求解 $x = Ge^{c(1-G)}$ ，我们得到：

$$[x^n]G(x) = \frac{1}{n}[G^{-1}](Ge^{c(1-G)})^{-n} \tag{44}$$

其中 $[x^n]$ 和 $[G^{-1}]$ 表示级数展开中 x^n 项和 G^{-1} 项的系数提取算子。

注意到定义中的 $[x^n]G(x) = P(n)$ ，方程 (44) 给出了分支大小分布：

$$P(n) = \frac{e^{-nc}(nc)^{n-1}}{n!} \tag{45}$$

随机图的黏度可以通过公式 (24) 计算：

$$\tilde{\eta}_G = \frac{N_p c}{2} \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} P(n_1)P(n_2) \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \tag{46}$$

其中我们利用了总共有 $\frac{1}{2}N_p c$ 条边的事实。

将 (45) 代入 (46)，我们得到随机图的粘度：

$$\tilde{\eta}_G = N_p \sum_{n_1, n_2=1}^{\infty} \frac{e^{-c(n_1+n_2)}c^{n_1+n_2-1}n_1^{n_1}n_2^{n_2}}{2(n_1+n_2)n_1!n_2!} \tag{47}$$

如果我们定义一个缩放函数 $f(c)$ 为：

$$f(c) := \sum_{n_1, n_2=1}^{\infty} \frac{e^{-c(n_1+n_2)}c^{n_1+n_2-1}n_1^{n_1}n_2^{n_2}}{2(n_1+n_2)n_1!n_2!} \tag{48}$$

那么我们有：

$$\tilde{\eta}_G = N_p f(c) \tag{49}$$

G. 随机连接聚合物链的平均场粘度

基于网络黏度的结构关系（方程 40）和随机图黏度（方程 49），我们得到了凝胶转变以下均场交联 Rouse 网络的黏度：

$$\begin{aligned}\tilde{\eta} &= N_p \tilde{\eta}_p + \frac{N_m^2 + 3N_m - 1}{3} N_p f(c) \\ &= \frac{N_p(N_m^2 - 1)}{6} + \frac{N_p(N_m^2 + 3N_m - 1)}{6} \sum_{n_1, n_2=1}^{\infty} \frac{e^{-c(n_1+n_2)} c^{n_1+n_2-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2}}{(n_1 + n_2) n_1! n_2!}\end{aligned}\quad (50)$$

交联引起的粘度增量为：

$$\Delta\tilde{\eta} = \frac{N_m^2 + 3N_m - 1}{3} N_p f(c) \quad (51)$$

H. $f(c)$ 的渐近行为

为了计算大小为 N 的簇在 (48) 中的粘度贡献，我们定义：

$$f_N(c) = \sum_{\substack{n_1+n_2=N \\ n_1, n_2 \geq 1}} \frac{e^{-cN} c^{N-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2}}{2N n_1! n_2!}. \quad (52)$$

在弱交联极限 ($c \ll 1$) 下，标度函数 $f(c)$ 主要由最小聚集体尺寸 ($N = 2$ 与 $n_1 = n_2 = 1$) 决定：

$$f(c) \approx f_2(c) = \frac{e^{-2c} c}{4} \approx \frac{c}{4} \quad (53)$$

这种线性依赖关系 $f(c) \sim c$ 反映了在稀交联区域由于交联导致的黏度增强。

应用斯特林近似 $n^n/n! \sim e^n/\sqrt{2\pi n}$ 到 (52) 得到：

$$\begin{aligned}f_N(c) &\approx \frac{e^{-cN} c^{N-1}}{2N} \sum_{n_1=1}^{N-1} \frac{e^N}{2\pi \sqrt{n_1 n_2}} \\ &= \frac{e^{(1-c)N} c^{N-1}}{4\pi N} \sum_{n_1=1}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{n_1(N-n_1)}} \\ &\approx \frac{e^{(1-c)N} c^{N-1}}{4\pi N} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{x(1-x)}} \\ &= \frac{e^{(1-c+\ln c)N}}{4cN}\end{aligned}\quad (54)$$

接近胶凝点 ($c = 1 - \epsilon$ 与 $0 < \epsilon \ll 1$)，扩展 $1 - c + \ln c \approx -\epsilon^2/2$ 给出：

$$f_N(c) \approx \frac{e^{-\epsilon^2 N/2}}{4N} \quad (55)$$

这描述了与 N 成反比关系，并在特征聚集体大小 $N^* \sim \epsilon^{-2}$ 处具有指数截止。

使用泰勒展开 $\sum_{N=1}^{\infty} \frac{x^N}{N} = -\ln(1-x)$ 并结合 $x = e^{-\epsilon^2/2}$, 注意到求和从 $N = 2$ 开始, 总粘度的量级为:

$$\begin{aligned}
 f(c) &= \sum_{N=2}^{\infty} f_N(c) \\
 &\approx \sum_{N=2}^{\infty} \frac{e^{-\epsilon^2 N/2}}{4N} \\
 &\approx -\frac{1}{4} \ln \left(1 - e^{-\epsilon^2/2} \right) - \frac{e^{-\epsilon^2/2}}{4} \\
 &\sim -\frac{1}{2} \ln \epsilon \quad \text{as } \epsilon \rightarrow 0^+
 \end{aligned} \tag{56}$$

一。总结

我们建立了任意高斯网络中零剪切粘度 η 和平衡均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 之间的普遍关系: $\eta = \frac{N\zeta}{6V} \langle R_g^2 \rangle$, 这使得可以直接从静态构象统计预测粘度。基于这一基本对应关系, 我们推导出凝胶转变以下随机交联聚合物网络中粘度的精确解析表达式。该理论揭示了粘度增量 $\Delta\tilde{\eta}$ 与粗粒化图粘度之间的线性比例关系, 表示为 $\Delta\tilde{\eta} = \frac{N_m^2 + 3N_m - 1}{3} N_p f(c)$, 其中 N_m 是链的大小, N_p 是聚合物的数量, $c < 1$ 是平均交联度, 而 $f(c)$ 则是从随机图理论中推导出的一个分析缩放函数。这为凝胶化前的流变学提供了完整的平均场解。

-
- [1] Jr. Rouse, Prince E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7):1272–1280, 07 1953.
 - [2] Yuliang Yang. Graph theory of viscoelastic and configurational properties of gaussian chains. *Macromolecular Theory and Simulations*, 7(5):521–549, 1998.
 - [3] Samuel R. Cohen, Priya R. Banerjee, and Rohit V. Pappu. Direct computations of viscoelastic moduli of biomolecular condensates. *J. Chem. Phys.*, 161(9):095103, 2024.
 - [4] Julia S. Higgins and Henri C. Benoit. *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
 - [5] Paul J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Wiley, New York, 1969.
 - [6] Takashi Uneyama. Radius of Gyration in Shear Gradient Direction Governs Steady Shear Viscosity of Rouse-Type Model. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 53(1):11–19, 2025.
 - [7] Yuliang Yang. Graph theory of viscoelastic and configurational properties of Gaussian chains. *Macromol. Theory Simul.*, 7(5):521–549, 1998.
 - [8] Michael Rubinstein and Ralph H Colby. *Polymer physics*. Oxford university press, 2003.
 - [9] Béla Bollobás. *Random graphs*. Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2nd ed edition, 2001.