

Zakaj kavčuki tečejo nenewtonsko?

Why Rubbers Flow in Non-Newtonian Manner?

Z. Šušterič¹, Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Kranj

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Prikazan je poskus izpeljave empirično postavljenega in za kavčukove taline dobro veljavnega potenčnega zakona, ki podaja odvisnost viskoznosti od strižne hitrosti, iz bolj primarnih načel, t.j. dinamike molekulskih vozlov, ki je na osnovi nekaterih predpostavk obravnavana z metodami statistične mehanike. Smiselnost dobljenih rezultatov obenem pojasnjuje vzrok nenewtonskega vedenja kavčukovih talin in podpira vlogo vozlov v reologiji kavčukov.

Ključne besede: kavčuki, molekulski vozli, potenčni zakon, statistična mehanika, viskoznost

An attempt is presented to derive the empirically constructed and for rubber melts well eligible power law, depicting viscosity dependence on shear rate, from more primary principles, i.e. dynamics of molecular entanglements, treated, upon certain assumptions, by the methods of statistical mechanics. The obtained sensible results both clarify the reason for non-Newtonian behaviour of rubber melts and provide support to the role of entanglements in rubber rheology.

Key words: molecular entanglements, power law, rubbers, statistical mechanics, viscosity

1 Uvod

Kavčukove taline so nenewtonske kapljevine, ker je njihova viskoznost odvisna od strižne hitrosti, in sicer z naraščajočo strižno hitrostjo pojema, kar je značilnost t.i. psevdoplastičnih kapljev. Splošno veljavna in fizikalno neoporečna reološka enačba stanja, kot je Newtonov viskoznostni zakon pri newtonskih kapljevinih, kjer je viskoznost neodvisna od strižne hitrosti, za nenewtonske kapljevine ne obstaja, saj fenomenološko ni možno pojasniti odvisnosti viskoznosti od strižne hitrosti, ki je očitno posledica sprememb morfološke strukture.

Vendar se dajo kljub tem objektivnim omejitvam nenewtonski učinki pri kavčukovih (in drugih polimernih) talinah presenetljivo dobro opisati s potenčnim zakonom, ki je nekakšna empirična posplošitev Newtonovega zakona¹. Potenčni zakon predvideva sorazmerje strižne napetosti z neko potenco strižne hitrosti $\sigma = K\dot{\gamma}^n$, kjer je K konstanta in n eksponent potenčnega zakona, $0 < n < 1$. Iz tega sledi za viskoznost: $\eta \equiv \sigma/\dot{\gamma} = K\dot{\gamma}^{n-1}$. Za newtonske kapljevine je $n = 1$. Ker ima pri $\dot{\gamma} = 0$ tako zapisana viskoznost singularnost namesto eksperimentalno ugotovljene končne vrednosti η_0 , imenovane začetna viskoznost, so uvedene modifikacije, med katerimi posebno dobro velja praktično za vse kavčuke in v celotnem območju strižnih hitrosti odvisnost^{2,3}:

$$\eta = \eta_0 / (1 + A\dot{\gamma})^{1-n}, \quad (1)$$

kjer je A konstanta. Odvisnost $\eta(\dot{\gamma})$, podana z enačbo (1), je logaritmčno prikazana na **sliki 1**.

Splošna veljavnost potenčnega zakona za kavčukove taline je precej nepričakovana, saj empirične zakonitosti določene oblike navadno veljajo le za konkretne snovi, za katere so bile postavljene, in še to v omejenih razmerah. Zato se upravičeno postavlja vprašanje, ali je

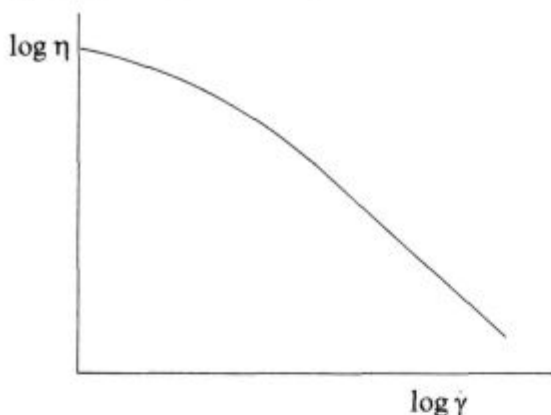
gornja enačba resnično le empirična izpeljava in njena splošna veljavnost pač slučajna, kar bi bilo presenetljivo naključje, ali pa morda obstajajo globlji teoretični razlogi za njen obstoj in veljavnost. Odgovor na to vprašanje je treba poiskati v temeljnih vzrokih za nenewtonsko vedenje kavčukovih talin, t.j. v njihovi molekulski in morfološki zgradbi, ali natančneje, v porazdelitvi mol-skih mas in molekulskih vozlih, ki jih vzajemno tvorijo večje molekule.

Namen tega dela je pokazati vzročno povezavo med strukturnimi značilnostmi in nenewtonskim načinom tečenja kavčukovih talin ter prikazati poskus izpeljave potenčnega zakona oz. enačbe (1) na osnovi dinamike molekulskih vozlov z metodami statistične mehanike². Za to so potrebne nekatere predpostavke, ki so preverjene z ugotavljanjem formalnega ujemanja enačb in kvantitativnega ujemanja z eksperimentalnimi merjenji na vrsti pogosto uporabljanjih kavčukov.

2 Teoretični del

Že dalj časa je poznano, da molekulski vozli v polimerih obstajajo, če je povprečna molska masa večja od neke, za dani polimer značilne kritične molske mase^{4,5}. Pri njej se bistveno spremeni funkcijska odvisnost viskoznosti od molske mase, in sicer preide iz linearne v potenčno odvisnost s potenco okoli 3,4. Vozli delujejo kot nekakšne drseče psevdo vezi, ki ne preprečujejo tečenja, vendar močno povečajo viskoznost. Temu v prid govori tudi od nič različna vrednost dinamičnega modula elastičnosti v frekvenčnem območju platoja⁶. Vozli neprestano nastajajo in izginjajo v nekakšnem dinamičnem ravnovesju, tako da je pri dani strižni hitrosti njihova gostota konstantna, pri njeni spremembi pa se ravnovesje ustali pri novi vrednosti gostote. Povprečne molske mase komercialnih kavčukov so večinoma daleč iznad kritičnih molskih mas, tako da so gostote vozlov v teh kavčukih znatne.

¹ Dr. Zoran ŠUŠTERIČ, dipl.inž.fiz.
Sava, Razvojno-tehnološki inštitut
4000 Kranj, Škofjeloška 6



Slika 1: Odvisnost viskoznosti kavčukovih talin od strižne hitrosti
Figure 1: Dependence of rubber melt viscosity on shear rate

Pri tečenju kavčukovih talin drsijo vozli po molekulah, vendar k viskoznosti, kot meri za upornost proti tečenju, prispevajo le tisti, ki drsijo s trenjem oz. katerih segmenti imajo nižjo kinetično energijo od višine potencialnih ovir, ki jih morajo pri svojem gibanju premagovati. Pri tem potencialne ovire izvirajo iz segmentov molekul, po katerih vozli drsijo. Vozli s takšnimi segmenti delujejo na molekule s potegom, torej s silo, in jih deformirajo, kar se fenomenološko kaže v upor proti zunanji strižni napetosti. Vozli s segmenti višjih kinetičnih energij od potencialne ovire, imenovane tudi *aktivacijska energija za viskozni tok*, če je podana za mol segmentov, ne prispevajo k upor proti tečenju. Z naraščajočo strižno hitrostjo gostota vozlov, ki prispevajo k upor proti tečenju, pojema, kar je razlog za pojemanje viskoznosti, ki je sorazmerna z gostoto takšnih vozlov.

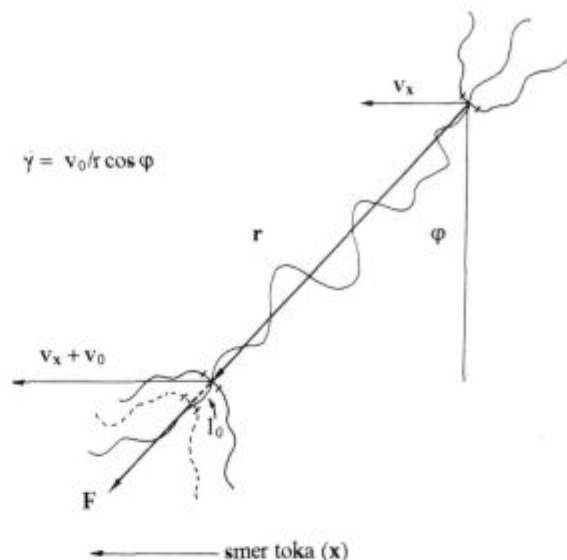
Znano je, da v neobremenjenih amorfnih kavčukih molekule nastopajo v obliki prepletenih gaussovskih klobčičev⁷, pri čemer je možno predpostaviti prosto in naključno gibanje njihovih segmentov z Maxwelllovo hitrostno porazdelitvijo:

$$w(v) = (3/2\pi \langle v^2 \rangle)^{3/2} \exp(-3v^2/2 \langle v^2 \rangle), \quad (2)$$

kjer je $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ kvadrat hitrosti, podan z enakovrednimi komponentami, in $\langle v^2 \rangle$ povprečni kvadrat hitrosti. V strižnem toku, prikazanem s shematično podrobnostjo relevantnih drsečih segmentov dveh topološko sosednjih vozlov na **sliki 2**, se razmere nekoliko spremenijo². Če je strižna hitrost toka $\dot{\gamma}$, se segment enega vozla giblje v smeri toka s hitrostjo $v_0 = \dot{\gamma} r \cos \varphi$ glede na segment drugega, pri čemer je r trenutna razdalja med segmentoma in φ trenutni kot med r in pravokotnico na smer toka (x). Ker je v povprečju $v_0^2 \ll \langle v_x^2 \rangle$ in $v_x = 3^{-1/2}v$, preide hitrostna porazdelitev za segment s hitrostjo $v_x + v_0$ v smeri toka x :

$$w(v, v_0) = (3/2\pi \langle v^2 \rangle)^{3/2} \exp\{-3[(v_x + v_0)^2 + v_y^2 + v_z^2]/2\langle v^2 \rangle\} \approx w(v) \exp(-3^{1/2} v v_0 / \langle v^2 \rangle). \quad (3)$$

Delež vozlovnih segmentov pri strižni hitrosti $\dot{\gamma}$ z nižjo kinetično energijo od kritične, enake višini potencialne ovire, $E_c = m_s v_c^2/2$, kjer je m_s masa segmenta, je enak kar verjetnosti, da ima segment s hitrostno porazde-



Slika 2: Mikroskopska shema sosednjih vozlov v strižnem toku
Figure 2: Microscopic scheme of adjacent entanglements in shear flow

litvijo (3) nižjo hitrost od kritične v_c , $P(v < v_c)$, ki je praktično enaka $P(v \leq v_c)$:

$$\begin{aligned} P(v \leq v_c) &= 4\pi \int_0^{v_c} w(v, v_0) v^2 dv = \\ &\approx P(v \leq v_c)_{v_0=0} \exp(-3^{1/2} v_c v_0 / 2 \langle v^2 \rangle) = \\ &= P(v \leq v_c)_{v_0=0} \exp(-3^{1/2} v_c \dot{\gamma} r \cos \varphi / 2 \langle v^2 \rangle). \end{aligned} \quad (4)$$

Aproksimacija v enačbi (4) je upravičena, ker je eksponent v enačbi (3) v povprečju zelo majhen, na primer pri strižni hitrosti 10^3 s^{-1} , ki je za kavčuke na meji dosegljivosti, je reda velikosti 10^{-6} .

Viskozni tok je posledica skupnega dela množice vozlov oz. njihovih segmentov, ki s potegom delujejo na neko molekulo. Če v dolžinski enoti obstaja ξ vozlov s takšnim segmentom, bo verjetnost, da ima ξ segmentov $v \leq v_c$, dana kot:

$$P_\xi(v \leq v_c) = P^\xi(v \leq v_c)_{v_0=0} \exp(-3^{1/2} \xi v_c \dot{\gamma} r \cos \varphi / 2 \langle v^2 \rangle). \quad (5)$$

Pri delovanju s potegom na molekulo vozli opravijo delo, ki je v povprečju enako višini potencialne ovire E_c . Za deformacijo molekule oz. dela molekule med dvema sosednjima vozlova je po teoriji elastičnosti verigastih molekul potrebna sila $F = 3kT/r \langle r^2 \rangle$, kjer sta r in $\langle r^2 \rangle$ vektor in povprečni kvadrat razdalje med vozlova, k Boltzmannova konstanta in T absolutna temperatura. Ker ustrezni segment danega vozla izvaja poteg z drsenjem, je smiselno predpostaviti, da sila deluje na dolžini približno enega molekulskega segmenta l_0 , preden segment prestopi celotno potencialno oviro. Opravljeno delo je potem:

$$\int_r^{r+l_0} F dr = (3kT/\langle r^2 \rangle) \int_r^{r+l_0} r dr = 3kT l_0 / \langle r^2 \rangle = E_c, \quad (6)$$

saj je $l_0 \ll r$. Od tod sledi $r = E_c \langle r^2 \rangle / 3kT l_0$.

Strižna hitrost v enačbi (5) je podana za določeno razdaljo med sosednjima vozlova r . Ker razdalje med sosednjimi vozli niso enake, postane $\dot{\gamma}$ povprečna strižna hitrost, če se v enačbo (5) namesto $\dot{\gamma}$ vnese izraz $\dot{\gamma} \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle$, saj sta r in $\langle r^2 \rangle$ med seboj sorazmerna, $\langle r^2 \rangle$ pa je celokupno povprečje povprečnih kvadratov razdalj med sosednjimi vozli. Z upoštevanjem tega ter sorazmernosti $\langle r^2 \rangle$ z maso molekule med vozlova m_v , $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle m_v / \langle \bar{m}_v \rangle$, in zveze $m_s^{1/2} / l_0 = \langle \bar{m}_v \rangle^{1/2} / \langle r^2 \rangle^{1/2}$, ki izhajata iz statistike naključnega (gaussovskega) molekulskega klobčiča z velikim številom segmentov, nato pa še zveze $v_c = (2E_c/m_s)^{1/2}$ in znanega rezultata statistične mehanike $m_s \langle v^2 \rangle = 3kT$, dobi enačba (5), izražena z molskimi vrednostmi, obliko:

$$P_{\xi}(v \leq v_c) = P^{\xi}(v \leq v_c)_{\xi=0} \exp[-6^{1/2} \xi \langle r^2 \rangle^{1/2} E_{Mc}^{3/2} M_v^{-2} \dot{\gamma} / 9\pi \langle \bar{M}_v \rangle^{3/2} (RT)^2], \quad (7)$$

kjer je M_v molska masa dela molekule med vozlova, E_{Mc} molska kritična energija ali aktivacijska energija za viskozni tok in R plinska konstanta, pri čemer je $\cos \phi$ smiselno zamenjan z njegovo povprečno vrednostjo v območju od $-\pi/2$ do $\pi/2$, $\langle \cos \phi \rangle = 2/\pi$.

Enačba (7) je zapisana za primer enakomerne mreže vozlov z enako molsko maso M_v vseh delov molekul med sosednjimi vozli. Vendar, kot rečeno, molske mase delov molekul med vozli niso enake, temveč so podane z neko porazdelitvijo. Čeprav oblika porazdelitve ni natančno poznana, je glede na množico vozlov v kavčukovih talinah možno sklepati, da je ozka in zvezna. Predpostavljena porazdelitev, ki daje tudi smiselni končni rezultat, je naslednja^{2,3}:

$$w(M_v) = CM_v^{2a-1} \exp[-aM_v^2 / \langle \bar{M}_v \rangle^2], \quad a > 0, \quad (8)$$

kjer je a parameter porazdelitve in $C \equiv 2a^a/\Gamma(a) \langle \bar{M}_v \rangle^{2a}$ normalizacijska konstanta, pri čemer je Γ gama funkcija. S to porazdelitvijo in verjetnostjo (7) je sedaj možno izračunati delež vozlov, ki prispevajo k uporabi proti tečenju, kot funkcijo strižne hitrosti, oz. razmerje teh vozlov pri strižnih hitrostih $\dot{\gamma}$ in $\dot{\gamma} = 0$. To razmerje je dano kot:

$$P^{\xi}(v \leq v_c)_{\xi=0} \int_0^{\infty} P_{\xi}(v \leq v_c) w(M_v) dM_v = 1/(1+B\dot{\gamma})^a, \quad (9)$$

kjer je

$$B \equiv 6^{1/2} \Gamma^2(a) \xi \langle r^2 \rangle^{1/2} E_{Mc}^{3/2} \langle \bar{M}_v \rangle^{1/2} / 9\pi \Gamma^2(a+1/2) (RT)^2. \quad (10)$$

Ker je viskoznost sorazmerna z deležem relevantnih vozlov, je razmerje (9) enako razmerju viskoznosti pri strižni hitrosti $\dot{\gamma}$ in začetne viskoznosti ($\dot{\gamma} = 0$) η/η_0 :

$$\eta/\eta_0 = 1/(1+B\dot{\gamma})^a. \quad (11)$$

Enačba (11) ima enako obliko kot (1), vendar za njuno identičnost morata veljati identiteti $a \equiv 1-n$ in $B \equiv A$. Če velja identiteta $a \equiv 1-n$, potem empirično postavljen eksponent potenčnega zakona n dejansko izvira iz porazdelitve vozlov, katere parameter a je podrejen enaki omejitvi kot n , $0 < a < 1$. Zanimiv je mejni primer, ko gre $a \rightarrow 0$ ($n \rightarrow 1$) in po enačbi (11) $\eta/\eta_0 \rightarrow 1$, s

posledičnim newtonskim tokom. S pojemanjem parametra a , namreč, postaja porazdelitev (8) vse bolj gosta in ozka, $\langle \bar{M}_v \rangle$ pa se približuje vrednosti 0. Pri zelo visoki gostoti vozlov postane dinamično ravnovesje med izginjanjem in nastajanjem vozlov neodvisno od strižne hitrosti. To se v resnici zgodi, če povprečna molska masa taline preseže nekako 10-kratno vrednost kritične molske mase za nastanek vozlov, kar je tudi eksperimentalno potrjeno⁸.

Drugi mejni primer je, ko povprečna molska masa taline ne presega kritične molske mase za nastanek vozlov in le-ti ne obstajajo. Ker je tedaj $\xi = 0$, sledi $B = 0$ ter $\eta/\eta_0 = 1$ in tečenje je newtonsko, v skladu z realnostjo.

Enačba (11) se torej kvalitativno ujema z (1), formalno in v mejnih primerih. Vendar, da bi bilo ujemanje splošno, to je, da bi enačba veljala tudi kvantitativno v celotnem območju strižnih hitrosti, mora količina B , ki predstavlja snovno značilnost, imeti fizikalno smiselno vsebino in biti numerično enaka konstanti A iz enačbe (1). Smiselnost količine B je možno preveriti z analizo količin, ki jih B vsebuje, njeno numerično ujemanje z A pa računsko z izmerjenimi vrednostmi teh količin.

Veljavnost identitete $B \equiv A$ predvideva neodvisnost količine B in s tem neodvisnost izraza $E_{Mc}^{3/2} \langle \bar{M}_v \rangle^{1/2}$ od strižne hitrosti. Toda, ker gostota vozlov z naraščajočo strižno hitrostjo pojema, vrednost $\langle \bar{M}_v \rangle^{1/2}$ narašča. To pomeni, da mora vrednost E_{Mc} z naraščajočo strižno hitrostjo pojemati, kar je v skladu z Eyringovo teorijo segmentnih skokov, ki predvideva odvisnost višine potencialne ovire ali aktivacijske energije za viskozni tok od strižne napetosti⁸. Po tej teoriji naj bi se pri neki strižni napetosti potencialna ovira za prehode segmentov v smeri delovanja napetosti znižala za neko vrednost, v nasprotni smeri pa zvišala za enako vrednost. Posledica je večje število prehodov segmentov v smeri delovanja napetosti, kar povzroča tok v tej smeri.

V prid smiselnosti vsebine B govori tudi analiza posameznih vsebovanih količin. S pojemanjem E_{Mc} in/ali naraščanjem temperature število vozlovnih segmentov z $v \leq v_c$ naglo pojema. Ker se začetna viskoznost η_0 ravna po Arrheniusovem zakonu $\eta_0 \propto \exp(E_{Mc}/RT)$, vrednost η/η_0 glede na enačbo (11) in obliko B s pojemanjem E_{Mc} in/ali naraščanjem temperature narašča in v hipotetičnem primeru, ko gre $E_{Mc} \rightarrow 0$ in/ali $T \rightarrow \infty$, gre $\eta/\eta_0 \rightarrow 1$, kar je logičen rezultat.

Prav tako je logičen vpliv $\langle \bar{M}_v \rangle$. Z naraščajočo gostoto vozlov se $\langle \bar{M}_v \rangle$ manjša. V mejnem primeru, ko gre $\langle \bar{M}_v \rangle \rightarrow 0$, gre $\eta/\eta_0 \rightarrow 1$, kar je v skladu z realnostjo, t.j. newtonskim tečenjem talin z zelo velikimi molekulami in obravnavo mejnega primera ($a \rightarrow 0$).

Ker je vse količine, zajete v B , možno določiti z merjenjem s tem, da je glede na definicijo količine ξ produkt $\xi \langle r^2 \rangle^{1/2}$ enak kar dolžinski enoti, se da identiteto $B \equiv A$ numerično preveriti neposredno. Možna pa je tudi obratna pot, ki je iz eksperimentalnih razlogov v tem delu prikladnejša. Po tej poti sta veljavnosti identitet $a \equiv 1-n$

in $B \equiv A$ predpostavljani, iz eksperimentalno določenih količin n , A in $\langle M_v \rangle$ pa je izračunana vrednost E_{Mc} , ki mora za potrditev smiselnosti modela biti enaka aktivacijski energiji za viskozni tok, dobljeni s termično aktivacijsko teorijo.

3 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del, ki je namenjen za preverjanje modela, sestavlja merjenje viskoznosti kavčukovih talin kot funkcije strižne hitrosti za določitev količin n in A iz enačbe (1) ter merjenje dinamičnega strižnega modula kavčukov G' , v frekvenčnem območju platoja za določitev količine $\langle M_v \rangle$ z znano zvezo $G' = \rho RT / \langle M_v \rangle$, kjer je ρ gostota⁶. Merjenje viskoznosti je izvedeno s kapilarnim viskozimetrom (Göttfert), merjenje dinamičnega modula pa z instrumentom za določanje dinamičnih funkcij Rubber Process Analyser 2000 (Monsanto). Vse meritve so izvedene pri 100°C na naslednjih kavčukih: naravnem kavčuku (NR) z masnim povprečjem molskih mas $M_w = 2150000$ g/mol, določenim z gelsko prepustnostno kromatografijo (LC Hewlett-Packard 1090)⁹, stiren-butadienskem kavčuku (SBR) s 23,5% stirena in $M_w = 513000$ g/mol, butadienskem kavčuku (BR) z $M_w = 670000$ g/mol, butadien-akrilonitrilnem kavčuku (NBR) s 34% ACN in $M_w = 310000$ g/mol, kloroprenskem kavčuku (CR) z $M_w = 500000$ g/mol in butilnem kavčuku (IIR) z $M_w = 500000$ g/mol. Gostote posameznih kavčukov so bile izmerjene piknometrično.

4 Rezultati in razprava

Rezultati so podani v tabeli 1.

Tabela 1: Eksperimentalno določene količine A , n , G' , in ρ ter izračunane vrednosti $\langle M_v \rangle$ in E_{Mc} za kavčuke BR, NR, SBR, CR, NBR in IIR

Table 1: Experimentally determined quantities A , n , G' and ρ with calculated values of $\langle M_v \rangle$ and E_{Mc} for rubbers BR, NR, SBR, CR, NBR and IIR

Kavčuk	A/s	n	G'/MPa	ρ/kgm^{-3}	$\langle M_v \rangle/gmol^{-1}$	$E_{Mc}/kJ mol^{-1}$
BR	0,34	0,20	0,15	920	19500	29
NR	0,64	0,13	0,21	910	13400	55
SBR	0,63	0,12	0,22	870	12200	56
CR	0,80	0,14	0,25	930	11500	66
NBR	1,47	0,30	0,26	955	11400	83
IIR	1,26	0,11	0,23	860	11600	91

Kot je bilo pričakovati, se dobljene vrednosti za posamezne kavčuke razmeroma dobro kvantitativno ujemajo z ustreznimi aktivacijskimi energijami za viskozni tok, dobljenimi z merjenjem temperaturne odvisnosti začetne viskoznosti in uporabo termično aktivacijske teorije viskoznosti⁸.

Aktivacijska energija za viskozni tok je v splošnem odvisna od gibkosti kavčukovih molekul, medmolekulskih interakcij in narave stranskih skupin. Glede teh značilnosti so vrednosti E_{Mc} iz **tabele 1** tudi smiselne in v pričakovanih razmerjih. Uporabljen BR, na primer, ima najbolj gibke molekule, je brez stranskih skupin in pretežno v cis-konfiguraciji, ki doprinaša zniževanju aktivacijske energije za viskozni tok. Zato je E_{Mc} tega kavčuka najnižja od vseh, določenih v tem delu. Molekule NR in kopolimera SBR imajo stranske skupine, butadienska komponenta slednjega pa je pretežno v trans-konfiguraciji. Rezultat tega je skoraj dvakrat višja vrednost E_{Mc} teh dveh kavčukov glede na BR, in to kljub temu, da je uporabljen NR v celoti cis-poliizopren. CR in NBR sta polarna kavčuka. Dipolni momenti ojačujejo medmolekulske interakcije, kar se posledično izraža v ustrezno višjih vrednostih E_{Mc} . Po pričakovanju ima najvišjo vrednost E_{Mc} IIR, saj ta kavčuk vsebuje dodana sredstva za preprečitev nizkotemperaturnega tečenja.

5 Sklep

Rezultati dela kažejo na to, da je ob uporabljenih predpostavkah in z metodami statistične mehanike možno "empirični" potenčni zakon izpeljati iz bolj primarnih načel in tako pojasniti njegovo dobro in splošno veljavnost pri kavčukovih talinah. S tem je dan tudi odgovor na vprašanje, zakaj kavčuki tečejo nenenewtonsko. Razlog so očitno molekularni vzroki, njihova dinamika in porazdelitev, ki neposredno izhaja iz porazdelitve molskih mas in povprečij. Kvalitativno ujemanje modela z opažanji in smiselni kvantitativni rezultati, ki so v skladu tako s pričakovanji glede strukturnih karakteristik kavčukov kot s termično aktivacijsko teorijo viskoznosti, govore v prid poskusno in intuitivno postavljenim predpostavkam, obenem pa tudi samemu konceptu molekulskih vozlov.

6 Literatura

- 1 R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager: Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York, 1987, Chap. 4
- 2 Z. Šušterič: To Shear Rate Dependence of Rubber Melt Viscosity By Statistical Mechanics, *Polimeri*, 15, 1994, 52-55
- 3 Z. Šušterič: Derivation of the Power Law for Elastomeric Melts by Statistical Mechanics, *4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials*, EPF, Baden-Baden, 1992
- 4 W. W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, *Adv. Polym. Sci.*, 16, 1974, 1-179
- 5 M. Doi and S. F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1988, Chap. 5
- 6 J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980, Chap. 10
- 7 P. J. Flory: Statistical Thermodynamics of Random Networks, *Proc. R. Soc. Lond.*, A, 351, 1979, 351-380
- 8 G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin: Rheology of Polymers, Mir, Moscow, 1980, Chap. 2
- 9 N. Trček: *Interna poročila*, Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Kranj, 1994, 1995