

RAZPAD SEKUNDARNE MREŽE IN DISIPACIJA ENERGIJE V POLARNIH POLIMERIH

SECONDARY-NETWORK BREAKDOWN AND ENERGY DISSIPATION IN POLAR POLYMERS

Zoran Šušterič, Ilija Dimitrievski

Sava, d. d., Razvojno-tehnološki inštitut, Škofjeloška 6, 4502 Kranj, Slovenija
zoran.susteric@sava.si

Prejem rokopisa - received: 2002-01-10; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-03-26

V delu je pokazano, da je možno mehanično povzročeni razpad sekundarne mreže, ki v polarnih polimerih nastane zaradi orientacijskih medmolekulskih interakcij, poleg ugotavljanja dinamične prožnosti učinkovito spremljati tudi z energijsko disipacijo. Pri tem je nakazan teoretični model, razvit za opis deformacijske odvisnosti mehaničnih dinamičnih funkcij, ki omogoča določitev značilne energije za mehanično porušitev mreže in s tem kvantitativno reološko karakterizacijo polarnih polimerov. Prikazani so rezultati, dobljeni s polarnimi mešanici NBR/TPU.

Ključne besede: sekundarne interakcije, polarni polimeri, reologija polimerov

This study demonstrates that the mechanically induced decay of a secondary network in polar polymers forming due to orientational intermolecular interactions can, apart from ascertainment of dynamic resilience, also be followed effectively through energy dissipation. A theoretical model for this is outlined which, devised to describe the deformational dependence of mechanical dynamic functions, enables determination of a characteristic energy for the mechanical network breakdown and thus quantitative rheological characterization of polar polymers. The results obtained on polar blends NBR/TPU are presented.

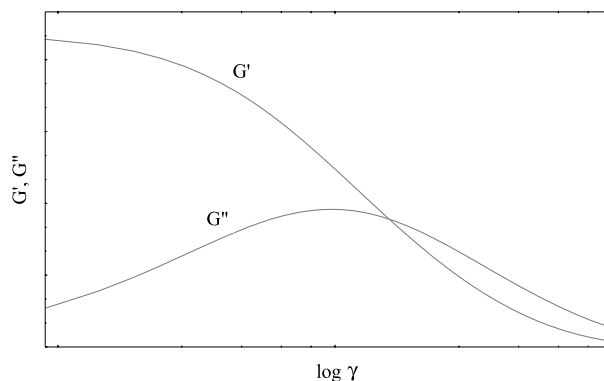
Key words: secondary interactions, polar polymers, polymer rheology

1 UVOD

V polarnih polimerih in njihovih mešanicah med molekulami delujejo orientacijske in disperzijske interakcije^{1,2}, katerih posledica je tvorba medmolekulskih združb, ki so šibke sekundarne multifunkcionalne vezi in tako ustvarjajo sekundarno mrežo. Kljub šibkosti sekundarnih vezi v primerjavi s primarnimi (kovalentnimi, ionskimi) pa njihova množičnost odločilno vpliva na reološke lastnosti polarnih polimerov, kar je bistveno za predelavo teh materialov. To se kaže tako pri prožnostnih modulih, če se ti polimeri obravnavajo kot trdne snovi, kot pri viskoznosti pri njihovem obravnavanju s kapljevinkega vidika. Sekundarna mreža v polarnih polimerih je namreč zaradi šibke vezave močno občutljiva za deformacijske (in temperaturne) spremembe. Z naraščajočo deformacijo začnejo sekundarne vezi in s tem mreža razpadati, kar se izraža v spremembah reoloških lastnosti snovi. Obenem je razpadanje vezi in mreže tudi močan energijsko disipacijski proces. Spremljanje obojega je možno učinkovito izvesti z meritvami deformacijske odvisnosti mehaničnih dinamičnih funkcij. Posebno primerna pri tem je oscilirajoča strižna deformacija, ker sta mehanični dinamični funkciji, dinamični strižni modul G' in strižni modul izgub G'' , ki kot snovni količini nastopata v reoloških enačbah stanja, dobro definirani v širokem deformacijskem območju³. Medtem ko G' , ki je mera za potencialno prožnostno energijo, z naraščajočo deformacijo in posledičnim razpadanjem sekundarne mreže monotono pojema, G''

kot mera za energijsko izgubo najprej narašča, preide maksimum, ko je razpad najmočnejši, in nato pojema, podobno kot G' . Za polarne polimere je odvisnost G' in G'' od amplitude strižne deformacije γ shematično prikazana na **sliki 1**.

S statistično mehaniko verigastih molekul in nekaj dodatnih predpostavk je za analitični opis $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$ izdelan model⁴⁻⁶, ki skupaj z meritvami $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$ omogoča določitev značilne energije za mehanični razpad sekundarne mreže in s tem kvantitativno karakterizacijo polarnih polimerov. Namen tega dela je spremljati razpad sekundarne mreže predvsem z energijsko



Slika 1: Prikaz deformacijske odvisnosti dinamičnega strižnega modula G' in strižnega modula izgub G'' za polarne polimere

Figure 1: Demonstration of deformational dependence of storage shear modulus G' and loss shear modulus G'' for polar polymers

disipacijo, preveriti ujemanje izmerjenih in z modelom izračunanih G' (γ) in G'' (γ) za mešanice butadien-akrilonitrilnega kavčuka (NBR) in termoplastičnega poliuretana (TPU) ter določiti značilne energije za mehanično porušitev mreže.

2 TEORETIČNI DEL

Po teoriji visoke elastičnosti je G' sorazmeren z gostoto medmolekulskih vezi v polimerni mreži⁷ in zato v polarnih polimerih zaradi razpadanja vezi z naraščajočo deformacijo pojema. Ker pri razpadu nastaja tudi disipacija energije, je G'' pri dani deformaciji sorazmeren s spremembo gostote vezi pri tej deformaciji. Naloga je torej ugotoviti, kolikšna je pri dani deformaciji gostota vezi in kolikšna je njena infinitezimalna sprememba.

Osnovna predpostavka pri kvantitativnem opisu mehanične porušitve sekundarne mreže je, da sekundarna vez razpade, ko na njo deluje mrežna veriga (del molekule med topološko sosednima vezema) z določeno kritično silo. Po statistični mehaniki verigastih molekul je za deformacijo mrežne verige, tj. razmaknitev njenih koncev, potrebna sila $f = 3kTr/\langle r^2 \rangle$, kjer je r verižni vektor, tj. vektor razdalje med koncema mrežne verige, $\langle r^2 \rangle$ njegov povprečni kvadrat, T temperatura in k Boltzmannova konstanta⁷. Kritična sila f_c , potrebna za razpad vezi, je potem sorazmerna z določenim kritičnim verižnim vektorjem r_c in podana kot:

$$f_c = 3kTr_c/\langle r^2 \rangle \quad (1)$$

V nedeformirani mreži je porazdelitev verižnih vektorjev Gaussova z naslednjo obliko⁸:

$$w_0(\mathbf{r}) = (3/2\pi\langle r^2 \rangle)^{3/2} \exp(-3r^2/2\langle r^2 \rangle) \quad (2)$$

kjer je $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ v pravokotnem koordinatnem sistemu z enim koncem mrežne verige v izhodišču. Za verižne vektorje, ki se pri deformaciji transformirajo afino, tj. $\mathbf{r} = \{\lambda\}\mathbf{r}_0$, kjer je $\{\lambda\}$ gradientni deformacijski tenzor in \mathbf{r}_0 verižni vektor v nedeformiranem stanju, se porazdelitvena funkcija (2) ustrezno transformira v⁸:

$$w(\mathbf{r}, \lambda) = (\det\{\lambda\})^{-1} w_0(\{\lambda\}^{-1}\mathbf{r}) \quad (3)$$

Pri majhnih deformacijah je člen z determinanto, v gornji enačbi odgovoren za volumske spremembe, zanemarljiv. Za strižno deformacijo, ki je uporabljena v tem delu, so glavne vrednosti tenzorja $\{\lambda\}$, $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = 1$ in $\lambda_3 = 1/\lambda$, kjer je λ deformacijsko razmerje, tj. razmerje med dolžinama deformiranega in nedeformiranega preskušanca, zveza med strižno deformacijo γ in λ pa je podana z enačbo⁹ $\gamma = \lambda - \lambda^{-1}$. Ob upoštevanju te zveze je po izvedeni transformaciji (3) možno za majhne deformacije z zakonitostmi statistične mehanike izračunati delež nerazpadlih vezi $n_{af}(\gamma)$, ki povezujejo mrežne verige z afino transformiranimi verižnimi vektorji:

$$n_{af}(\gamma) \approx n_{af}(0) \exp(-r_c^2 \gamma^2 / 2\langle r^2 \rangle_{af}) \quad (4)$$

ali izraženo s kritično silo f_c iz enačbe (1):

$$n_{af}(\gamma) \approx n_{af}(0) \exp[-(f_c/3kT)^2 \langle r^2 \rangle_{af} \gamma^2 / 2] \quad (5)$$

kjer je $\langle r^2 \rangle_{af}$ povprečni kvadrat afino transformiranih verižnih vektorjev in $n_{af}(0)$ delež nerazpadlih vezi v nedeformiranem preskušancu, ki zaradi termičnega razpada vezi v trenutku nastanka ni enak 1. Z nadaljnjo analizo^{4,6} je možno enačbi (4) in (5) posplošiti na vezi, ki povezujejo mrežne verige z neafino transformiranimi verižnimi vektorji, torej z vektorji s poljubnim $\langle r^2 \rangle$. Za delež nerazpadlih "splošnih" vezi $n_s(\gamma)$ je dobljen naslednji izraz:

$$n_s(\gamma) \approx n_s(0) \exp[-(f_c \langle r^2 \rangle_{af} / 3kT)^2 \gamma^2 / 2 \langle r^2 \rangle] \quad (6)$$

Za določitev celotnega deleža nerazpadlih vezi pri dani deformaciji je treba upoštevati še, da so v sekundarni mreži mrežne verige različnih dolžin. Pri tem je smiselno predpostaviti, da je porazdelitev absolutnih vrednosti ustreznih verižnih vektorjev $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ Gaussova z obliko:

$$w(\langle r^2 \rangle^{1/2}) = (3/2\pi\langle \bar{r}^2 \rangle)^{3/2} \exp(-3\langle r^2 \rangle / 2\langle \bar{r}^2 \rangle) \quad (7)$$

kjer je $\langle \bar{r}^2 \rangle$ celokupno povprečje povprečnih kvadratov verižnih vektorjev v mreži. Celoten delež nerazpadlih vezi pri deformaciji γ , $n(\gamma)$, je podan s kombinacijo enačbe (6) in porazdelitve (7) na naslednji način:

$$n(\gamma) = 4\pi \int_0^\infty w(\langle r^2 \rangle^{1/2}) n_s(\gamma) \langle r^2 \rangle^{1/2} d\langle r^2 \rangle^{1/2} \quad (8)$$

kjer integracija poteka po vsem prostoru, ker ima $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ teoretično lahko katerokoli vrednost. Z rešitvijo integrala (8) izhaja končni rezultat:

$$n(\gamma) = n(0) (1+c\gamma) \exp(-c\gamma) \quad (9)$$

in

$$-dn(\gamma)/d\gamma = n(0)c^2\gamma \exp(-c\gamma) \quad (10)$$

kjer je $c \equiv f_c \langle r^2 \rangle_{af}^{1/2} / 3^{1/2} \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} kT$. V izrazu $f_c \langle r^2 \rangle_{af}^{1/2} / 3^{1/2} \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} kT$ ni težko prepoznati za dano snov značilne energije, na mol vezi poimenovane *značilna energija za mehanično porušitev sekundarne mreže* W_p , in podane kot

$$W_p = N_A f_c \langle r^2 \rangle_{af}^{1/2} / \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} \quad (11)$$

kjer je N_A Avogadrovo število. Za majhne deformacije je ta energija konstantna, količino c iz enačb (9) in (10) pa se lahko zapiše kot $c \equiv W_p / 3^{1/2} RT$, kjer je R plinska konstanta.

Ker je dinamični strižni modul $G'(0)$ sorazmeren z $n(\gamma)$, strižni modul izgub $G''(\gamma)$ pa z $-dn(\gamma)/d\gamma$, iz enačb (9) in (10) izhaja za deformacijsko odvisnost obeh modulov:

$$G'(\gamma) = G'(0)(1+W_p\gamma/3^{1/2}RT) \exp(-W_p\gamma/3^{1/2}RT) \quad (12)$$

$$G''(\gamma) = G''_{max}(W_p\gamma/3^{1/2}RT) \exp(1-W_p\gamma/3^{1/2}RT) \quad (13)$$

kjer je $G'(0)$ začetni dinamični strižni modu, tj. pri $\gamma = 0$, in G''_{max} strižni modul izgub pri deformaciji maksi-

muma $\gamma_{\max} = c^{-1}$. Funkcijski obliki $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$, podani z (12) in (13), ustrezata funkcijam, predstavljenim na **sliki 1**.

Pri večjih deformacijah postane W_p odvisna od deformacije, ker postaja $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ v enačbi (11) zaradi razpadanja sekundarne mreže vse večji. S podrobno analizo^{4,6} je izpeljana naslednja funkcijska odvisnost $W_p(\gamma)$:

$$W_p(\gamma) = W_p(\infty) + \{1/[W_p(0) - W_p(\infty)] + \gamma/3^{1/2}RT\}^{-1} \quad (14)$$

pri čemer se da konstanti $W_p(0)$ in $W_p(\infty)$ enostavno dobiti z merjenimi vrednostmi $G'(\gamma)$ ali $G''(\gamma)$ pri zelo majhnih in zelo velikih deformacijah ter uporabo enačb (12) ali (13). Dobljene vrednosti $W_p(0)$ so v območju energij orientacijskih interakcij, tj. nekako 5-25 kJ/mol.

Temperaturna odvisnost $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$ je bila obravnavana drugje⁴⁻⁶ in ne izhaja iz tega modela. Navesti velja le, da oba modula z naraščajočo temperaturo pojema zaradi pojemanja gostote sekundarnih vezi v mreži.

Iz pričujočega modela pa izhaja, da je vrednost strižne deformacije γ_{\max} , pri kateri $G''(\gamma)$ danega polimera doseže maksimum, odvisna od temperature, za mešanice NBR/TPU, v katerih TPU deluje ojačevalno, pa pri dani temperaturi tudi od njegovega volumskega deleža ϕ . Funkcijska odvisnost kaže, da deformacija γ_{\max} z naraščajočo temperaturo in naraščajočo vsebnostjo TPU v mešanici pojema na naslednji način⁶:

$$\gamma_{\max}(T) \approx C \exp(C_1/T) \quad (15)$$

in

$$\gamma_{\max}(\phi) \approx \gamma_{\max}(0) \exp(-C_2\phi) \quad (16)$$

kjer so C , C_1 in C_2 konstante. Fizikalno teh odvisnosti ni težko pojasniti. Enačba (15) je Arrheniusove vrste (konstanto C_1 je možno nadomestiti z izrazom E/R , kjer je E aktivacijska energija), ker je toplotni razpad sekundarne mreže termično aktivacijski proces⁴⁻⁶. Povišana temperatura tako pospeši razpad mreže in G''

doseže maksimum (ko je razpad mreže najmočnejši) pri nižji deformaciji. Po drugi strani pa ima mešanica z večjo vsebnostjo TPU gostejšo sekundarno mrežo s krajšimi razdaljami med topološko sosednimi vezmi. Zaradi tega je kritična sila za razpad sekundarnih vezi f_c dosežena pri nižji deformaciji.

Pokazano je bilo, da se $G'(\gamma)$, podan z enačbo (12), dobro ujema z eksperimentom v celotnem deformacijskem območju⁴⁻⁶. Za $G''(\gamma)$ pa je pričakovati dobro ujemanje le pri višjih deformacijah, kjer kot glavni energijsko-disipacijski mehanizem prevladuje razpad sekundarne mreže. Pri nižjih deformacijah, kjer je razpad mreže manj izrazit, prevladuje drugi pomemben energijsko-disipacijski mehanizem, namreč notranje trenje, ki pa ga s tem modelom ni možno zajeti.

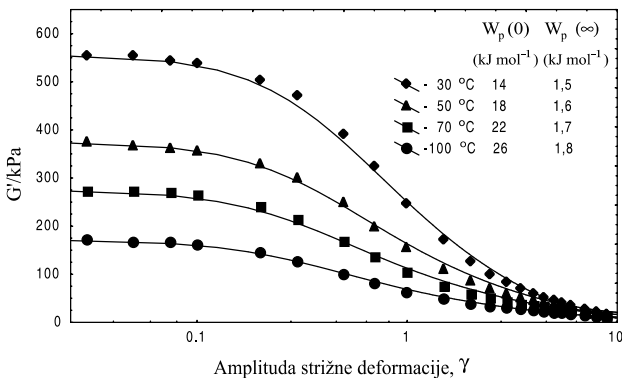
3 EKSPERIMENTALNI DEL

Z Brabenderjevim gnetilnikom so bile izdelane mešanice NBR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU. Kot komponenti sta bila izbrana kavčuk NBR (Krynac, Polysar, 27 mas. % akrilonitrila) in termoplast TPU (Elastolan C 90 A, Bayer) z ustreznima masnima povprečjima molske mase 373000 g mol⁻¹ in 170000 g mol⁻¹. Z napravo Rubber Process Analyser - RPA 2000 (Alpha Technologies) sta bila pri različnih temperaturah izmerjena G' in G'' teh mešanic v odvisnosti od amplitude strižne deformacije. Merjenja so bila izvedena pri frekvenci 0,3 Hz, ki je dovolj nizka za nemoteno molekulske konformacijske spremembe. Za vsako mešanico sta bili določeni karakteristični energiji za mehanično porušitev sekundarne mreže $W_p(0)$ in $W_p(\infty)$. Z enačbami (12)-(14) sta bila nato izračunana $G'(\gamma)$ and $G''(\gamma)$ in primerjana z izmerjenima.

Pričujoč model razpada sekundarne mreže je bil preverjen tudi z deformacijskim pomikom G''_{\max} proti nižjim deformacijam z naraščajočo temperaturo in vsebnostjo TPU v mešanicah NBR/TPU. Preverjena je bila linearnost zvez $\ln \gamma_{\max}(T) \propto 1/T$ in $\ln \gamma_{\max}(\phi) \propto \phi$, kot jih napovedujeta enačbi (15) in (16).

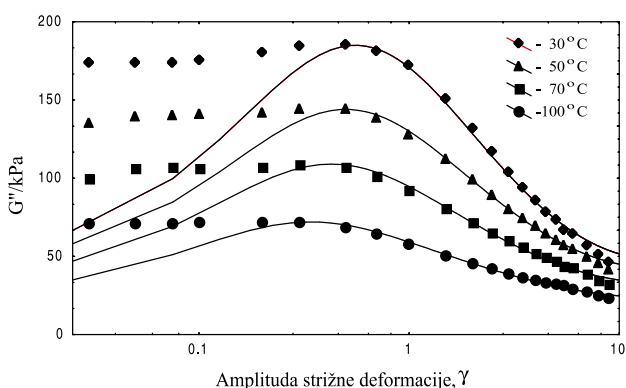
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Sliki 2 in 3 prikazujeta deformacijsko odvisnost dinamičnega strižnega modula in strižnega modula izgub pri različnih temperaturah za mešanico NBR/TPU s 50 phr (mas. delov na 100 mas. delov kavčuka) TPU, pri čemer so točke izmerjene vrednosti, krivulje pa z enačbama (12) in (13) izračunane $G'(\gamma)$ in $G''(\gamma)$. Za $G'(\gamma)$ je takoj razvidno dobro ujemanje z eksperimentom v celotnem deformacijskem območju. Za $G''(\gamma)$ pa ujemanja z eksperimentom pri nizkih deformacijah, kjer kot energijsko-disipacijski mehanizem prevladuje notranje trenje, ni. Pri višjih deformacijah se zaradi usmerjanja molekul notranje trenje zmanjša, pglavlni mehanizem energijske disipacije pa postane razpadanje



Slika 2: Deformacijska odvisnost dinamičnega strižnega modula G' za mešanico NBR/TPU z vsebnostjo 50 phr TPU pri različnih temperaturah

Figure 2: Deformational dependence of storage shear modulus G' for the NBR/TPU blend of 50 phr TPU content at various temperatures

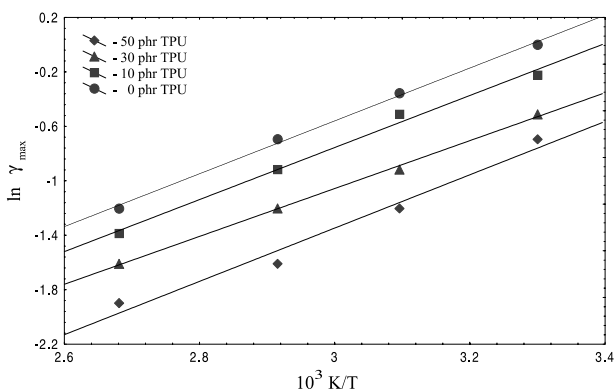


Slika 3: Deformacijska odvisnost strižnega modula izgub G'' za mešanico NBR/TPU z vsebnostjo 50 phr TPU pri različnih temperaturah
Figure 3: Deformational dependence of loss shear modulus G'' for the NBR/TPU blend of 50 phr TPU content at various temperatures

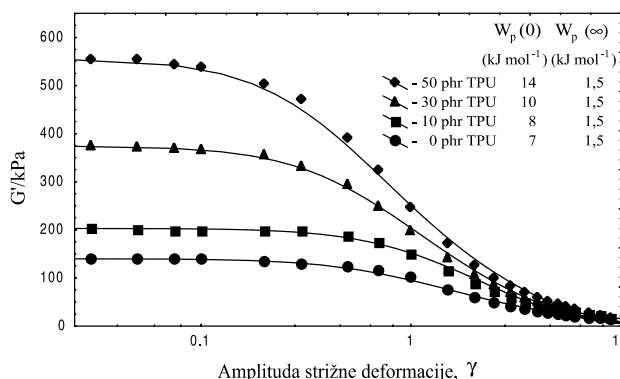
sekundarne mreže. Posledica tega je dobro ujemanje modela z eksperimentom, kar potrjuje obstoj sekundarne mreže v teh polarnih polimernih mešanica, kakor tudi zanesljivost predloženega modela za njeno mehanično porušitev. Dodatna potrditev je tudi v dejstvu, da model napoveduje vse manjši vpliv temperature pri visokih deformacijah (tudi v primeru G'), kar je logična posledica porušitve mreže.

Na **sliki 2** sta podani tudi energiji $W_p(0)$ in $W_p(\infty)$ za vse temperature. Kot je razvidno, z naraščajočo temperaturo energija $W_p(0)$ narašča. Razlog je v tem, da kritična sila za porušitev sekundarne vezi f_c , podana z enačbo (1), v enačbi (11) s temperaturo narašča hitreje, kot narašča povprečje $\langle \bar{r}^2 \rangle$. Po drugi strani je energija $W_p(\infty)$ od temperature skoraj neodvisna, kar je razumljivo, saj je pri zelo velikih deformacijah sekundarna mreža skoraj v celoti porušena.

Na **sliki 3** je dobro viden pomik G''_{max} proti nižjim deformacijam z rastočo temperaturo. Odvisnost tega pomika od temperature opisuje enačba (15), na **sliki 4** pa je prikazana v logaritemski obliki za mešanice NBR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU. Kot je videti, je



Slika 4: Pomik amplitude strižne deformacije γ_{max} za mešanice NBR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU v odvisnosti od temperature
Figure 4: Shift of shear deformation amplitude γ_{max} for NBR/TPU blends of various TPU contents as a function of temperature



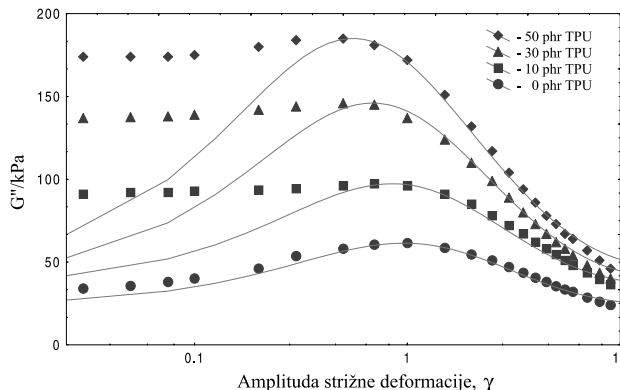
Slika 5: Deformacijska odvisnost dinamičnega strižnega modula G' za mešanice NBR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU pri 30 °C
Figure 5: Deformational dependence of storage shear modulus G' for NBR/TPU blends of various TPU contents at 30 °C

zveza $\ln \gamma_{max}(T) \propto 1/T$ v vseh primerih linearna z visoko korelacijo, kar potrjuje veljavnost enačbe (15). Ker se nakloni le malo razlikujejo, pomeni, da je deformacijski pomik G''_{max} skoraj neodvisen od vsebnosti TPU.

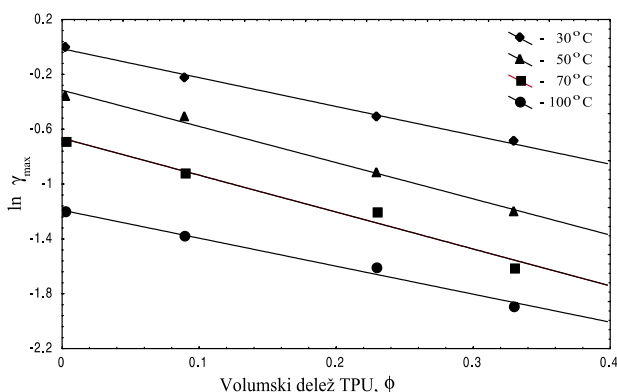
Podobno kot **sliki 2** in **3** tudi **sliki 5** in **6** prikazujeta deformacijsko odvisnost G' in G'' , tokrat za mešanice NBR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU pri temperaturi 30 °C. Tudi tukaj je vidno dobro ujemanje modela z eksperimentom v primeru $G'(\gamma)$ pri vseh deformacijah in neujemanje $G''(\gamma)$ pri nižjih deformacijah, kjer prevladuje notranje trenje. Pri višjih deformacijah, kjer prevladuje razpad sekundarne mreže, pa je ujemanje zopet dobro.

Ker TPU v mešanica z NBR deluje ojačevalno, G' in G'' z vsebnostjo TPU naraščata, funkcijska odvisnost pa je bila obravnavana drugje⁶. Pri tem pa model pravilno napoveduje vse manjši vpliv vsebnosti TPU v mešanica pri visokih deformacijah (tudi v primeru G'), pri katerih sekundarna mreža še komaj obstaja.

Energija $W_p(0)$, podana na **sliki 5**, z vsebnostjo TPU v mešanica narašča, nedvomno zaradi močnejše



Slika 6: Deformacijska odvisnost strižnega modula izgub G'' za mešanice NBR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU pri 30 °C
Figure 6: Deformational dependence of loss shear modulus G'' for NBR/TPU blends of various TPU contents at 30 °C



Slika 7: Pomik amplitude strižne deformacije γ_{\max} za mešanice NBR/TPU v odvisnosti od volumskega deleža TPU ϕ pri različnih temperaturah

Figure 7: Shift of shear deformation amplitude γ_{\max} for NBR/TPU blends as a function of the volume fraction of TPU ϕ at various temperatures

interakcije električnih dipolov v samem TPU, medtem ko $W_p(\infty)$ logično ostaja konstantna.

Na **sliki 7** je logaritmično prikazana odvisnost γ_{\max} od volumskega deleža TPU v mešanicah ϕ , napovedana z enačbo (16), pri različnih temperaturah. Kot je videti, je zveza $\ln \gamma_{\max}(\phi) \propto \phi$ linearna, zopet z visoko korelacijo v vseh primerih. Tudi tukaj so razlike v naklonih sorazmerno majhne, kar pomeni, da je deformacijski pomik G''_{\max} le malo odvisen od temperature.

5 SKLEP

V delu je prikazano, kako je možno z določanjem makroskopskih reoloških lastnosti polarnih polimerov, v tem primeru z merjenjem mehaničnih dinamičnih funkcij v odvisnosti od deformacije, in ustreznim modelom spremljati dogajanje v snovi na mikroskopski ravni, tj. razpadu sekundarne mreže. Rezultati potrjujejo, da so napovedi modela, ki je postavljen na osnovi statistične mehanike verigastih molekul in nekaj dodatnih predpostavk in katerega končni rezultat je funkcijska odvisnost dinamičnega strižnega modula in strižnega

modula izgub od amplitude deformacije, pravilne. Pri tem je pokazano, da je poleg spremljanja dinamične prožnosti mogoče mehanično porušitev sekundarne mreže posredno opazovati tudi z energijsko disipacijo, tj. z merjenjem strižnega modula izgub. Že v prejšnjih delih je bilo prikazano, kako se z modelom izpeljana funkcijska oblika dinamičnega strižnega modula odlično ujema z eksperimentom v celotnem deformacijskem območju. V primeru strižnega modula izgub pa je ujemanje z eksperimentom dobro pri višjih deformacijah, kjer kot energijsko-disipacijski mehanizem prevladuje razpad sekundarne mreže. Pri nizkih deformacijah je razpad mreže šibek, prevladuje pa notranje trenje, ki ga ta model ne zajema. Določitev značilnih energij za mehanično porušitev mreže, ki jo daje model skupaj z meritvami, je pomembno orodje za kvantitativno reološko karakterizacijo polarnih polimerov. Dobljene vrednosti teh energij so reda velikosti energij sekundarnih interakcij.

Vse to govori v prid trditvam o obstoju sekundarnih struktur v polarnih polimerih in verodostojnosti modela samega. Čeprav so v tem delu prikazani rezultati za polarne mešanice NBR/TPU, je model dovolj splošen, da se lahko uporablja tudi za reološko karakterizacijo drugih snovi s sekundarno medmolekulsko vezavo.

6 LITERATURA

- ¹ D. Frenkel, *Soft and fragile matter*, M. E. Cates and M. R. Evans Eds., SUSSP Publications and Institute of Physics Publishing, Edinburg, London 2000, 113
- ² P. C. Painter and M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, Technomic Publ. Co., Lancaster 1997, 212
- ³ G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, *Rheology of Polymers*, Mir, Moscow 1980, Chap. 1
- ⁴ Z. Šušterič, I. Dimitrievski, T. Marinović, *Acta Chim. Slov.*, 46 (1999), 69
- ⁵ I. Dimitrievski, Z. Šušterič, *Kovine zlitine tehnologije*, 33 (1999), 351
- ⁶ Z. Šušterič, I. Dimitrievski, *Int. J. Polym. Mat.* (2001) in print
- ⁷ I. M. Ward and D. W. Hadley, *An Introduction to the mechanical properties of solid polymers*, Wiley, New York 1993, Chap. 3
- ⁸ P. J. Flory, *Proc. R. Soc. Lond.*, A.351 (1976), 351
- ⁹ L. R. G. Treloar, *Rubber Chem. Technol.*, 47 (1974), 625