

**Untersuchungen und Modellierungen  
zur linearen Viskoelastizität von Poly(Styrol-co-Butadien)**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Jens Meier**

aus Hannover

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

8. Februar 2002

## **Abstract**

Die Anwendung von Kautschuk als Werkstoff stellt je nach Verarbeitungsprozess und gewünschten Vulkanisateigenschaften besondere Ansprüche an die viskoelastischen Eigenschaften eines Polymeren. Diese Eigenschaften hängen wesentlich von der Konstitution und der Molekulargewichtsverteilung des Polymeren ab. Ein Verständnis für die Zusammenhänge von Konstitution sowie Molekulargewichtsverteilung und Eigenschaften eines Polymeren ist somit die Grundlage für die Auswahl und Optimierung von Elastormischungen. Die für den technischen Einsatz relevanten Polymere besitzen breite Molekulargewichtsverteilungen, deren viskoelastisches Verhalten sich durch molekulare Modelle bisher nicht treffend beschreiben lässt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Modell zur Beschreibung von Relaxationsprozessen in Polymersystemen mit multimodaler Molekulargewichtsverteilung entwickelt. Basierend auf einem einfachen Röhrenmodell (Doi, Edwards) für monodisperse Systeme wurden zusätzlich Kopplungen von Relaxationen eingeführt, wie sie in Systemen mit polydispenser Molekulargewichtsverteilung auftreten. Durch Übertragung der resultierenden, integral formulierten Modellaussagen in eine Computer-Algebra wurde ein Simulationsverfahren zur Voraussage des linear-viskoelastischen Verhaltens von polydispersen Polymeren entwickelt. Zur Überprüfung der theoretischen Aussagen wurde eine Gruppe von eng verteilten Poly-(Styrol-co-Butadien)-Typen mit deutlichen Abstufungen in Molekulargewicht, Vinyl- und Styrolgehalt dynamisch-mechanisch charakterisiert und die viskoelastischen Spektren hinsichtlich des Einflusses der Polymer-Konstitution analysiert. Durch geeignete Mischungen dieser Polymere wurden bimodale Systeme hergestellt, welche sich zur Überprüfung der Modellaussagen eignen.

Auf der Basis eines einfachen Röhrenmodells können linear-viskoelastische Eigenschaften von Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung erklärt werden. Das hier entwickelte Modell zur Beschreibung von Systemen mit multimodaler Molekulargewichtsverteilung liefert die erwarteten Voraussagen und stellt besonders Effekte klar heraus, bei denen Relaxationskopplungen eine Rolle spielen. Simulationsrechnungen bezüglich uneinheitlicher Molekulargewichte beschreiben treffend die experimentell gefundenen Charakteristika solcher Systeme. Insbesondere kann das Abflachen der Modulkurven im Fließbereich und die Frequenzverschiebung des Kreuzungspunktes von Speicher- und Verlustmodul auf die Polydispersität der Polymersysteme zurückgeführt werden.

## **Schlüsselworte**

Lineare Viskoelastizität, Zeit-Temperatur-Superposition, Entropieelastizität, Relaxation, Röhrenmodell, statistischen Kette, Verhakungen, Molekulargewichtsverteilung, monodispers, bimodal, polydispers

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Grundbegriffe zur linearen Viskoelastizität und deren Zusammenhänge .....	3
2.1.1	Einfache Scherung.....	3
2.1.2	Viskoelastische Charakteristika des Maxwell-Modells .....	5
2.2	Relaxationsprozesse von Polymeren .....	8
2.2.1	Entropieelastizität.....	8
2.2.2	Glasübergang und freies Volumen.....	9
2.2.3	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip .....	11
2.3	Röhrenmodell der Kettendynamik für monodisperse Polymerschmelzen .....	13
2.3.1	Grundlegende Annahmen.....	13
2.3.2	Spannungsrelaxation .....	16
2.3.3	Dynamisches Verhalten.....	20
2.3.4	Fluktuationen der Kettenlänge .....	22
<b>3</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>27</b>
3.1	Polymere.....	27
3.1.1	Lösungs-Poly(Butadien).....	28
3.1.2	Lösungs-Poly(Styrol-co-Butadien) .....	30
3.2	Verfahren.....	34
3.2.1	Mischungserstellung von bimodalen Systemen .....	34
3.2.2	Gel-Permeations-Chromatographie.....	35
3.2.3	DMTA .....	35
<b>4</b>	<b>Modellbildung zur Verfeinerung des Röhrenmodells .....</b>	<b>40</b>
4.1	Röhrenrelaxation .....	40
4.2	Bimodale Molekulargewichtsverteilung .....	41
4.3	Multimodale Systeme.....	44
4.4	Simulationsverfahren.....	46

<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>48</b>
5.1	Viskoelastische Eigenschaften von BR- und SBR-Systemen .....	48
5.1.1	Zeit-Temperatur-Superposition und Relevanz der WLF-Gleichung .....	48
5.1.2	Monodispersitäts-Voraussetzung des Röhrenmodells .....	49
5.1.3	Einfluß des Molekulargewichts auf das viskoelastische Spektrum .....	53
5.1.4	Bimodale Molekulargewichtsverteilungen .....	59
5.1.5	Polydisperse Systeme .....	64
5.1.6	Effekte der konstituierenden Gruppen auf das viskoelastische Spektrum .....	66
5.2	Simulationen zur linearen Viskoelastizität .....	80
5.2.1	Anpassung zu monodispersen System mit dem Doi-Edwards-Modell .....	80
5.2.2	Fluktuationen der Kettenlänge .....	81
5.2.3	Röhrenrelaxation in bimodalen Systemen .....	83
5.2.4	Auswirkung der Molekulargewichtsverteilung in multimodalen Systemen .....	86
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>104</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Unter den viskoelastischen Stoffen nehmen Kautschuke eine Sonderstellung ein, da sie aufgrund ihrer makromolekularen, oft hochlinearen Konformation entropieelastisches Verhalten zeigen, welches die hohe reversible Deformierbarkeit von Vulkanisaten ermöglicht. Der technische Einsatz von Kautschuken ist in der heutigen Industrie von anhaltend großer Bedeutung. Die Erfüllung eines gegebenen Anforderungsprofils erfordert von geeigneten Polymeren zumeist besondere viskoelastische Eigenschaften, welche im Wesentlichen durch die chemische Konstitution und die Molekulargewichtsverteilung bedingt sind. Bei der Verarbeitung sowohl von Reinschmelzen als auch von füllstoffverstärkten Mischungen treten jedoch oft Probleme, wie Spritzquellung, Wandhaftung und Slip-Stick auf, deren Ursachen qualitativ ebenfalls den konstitutionsabhängigen viskoelastischen Eigenschaften der Kautschuke zugeschrieben werden [1,2,3]. Die Klärung der grundlegenden Prozesse dieser Phänomene ist von großem wirtschaftlichen Interesse, da sie in vielen Bereichen der kautschukverarbeitenden Industrie auftreten.

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Kettenaufbaus polymerer Schmelzen auf deren dynamisch-mechanische Eigenschaften analysiert. Dabei werden neben molekular-rheologischen Untersuchungen an ungefüllten Polymersystemen auch Modellentwicklungen durchgeführt, deren Voraussagen auf Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert werden. Diese Untersuchungen erfolgen überwiegend an Polymeren vom Typ Poly(Styrol-co-Butadien) - kurz: SBR, welche etwa 40 % des weltweiten Kautschukbedarfs deckt und vor allem in der Reifenindustrie eingesetzt wird [4]. SBR-Typen zeigen ein breites Eigenschaftsspektrum, dessen rheologische Grundparameter das mittlere Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung, sowie die Polymer-Konstitution – hier die Anteile an Styrol, 1,2-Butadien (Vinyl-Gruppe) und 1,4-Butadien - sind. Für die experimentellen Untersuchungen standen neben handelsüblichen Kautschuken lineare Modellpolymere vom Typ SBR zur Verfügung, welche sich systematisch in der Molekulargewichtsverteilung, sowie in der Konstitution unterscheiden. Die viskoelastischen Eigenschaften werden im linearen Bereich mit dynamisch-mechanisch-thermischer Analyse (DMTA) charakterisiert. Zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen wird Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) eingesetzt.

Zur Modellierung der rheologischen Eigenschaften gibt es zunächst einfache phänomenologische Ansätze, zum Beispiel eine Superposition von Cole-Cole-Prozessen [5],

welche viskoelastisches Verhalten qualitativ beschreiben können. Für die Formulierung von kausalen Zusammenhängen von Polymerkonstitution und rheologischen Eigenschaften sind jedoch auf molekularen Begriffen fundierte physikalische Beschreibungen angemessen. Ein derart motivierter und besonders erfolgreicher Ansatz ist das Röhrenmodell in der Formulierung von Doi und Edwards [6-10], welches das Relaxationsverhalten langer Ketten im viskoelastischen Frequenzbereich des kautschukelastischen Plateaus (rubbery plateau) und des Fließens (terminal zone) beschreibt. Jedoch erlauben sowohl dieses Modell, als auch darauf basierende Erweiterungen [11,12,13] noch keine vollständige quantitative Beschreibung der Konstitutions-Eigenschafts-Beziehungen von Kautschuken. Besonders für Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung, zu denen auch der Großteil technisch eingesetzter Kautschuke zählt, gibt es bisher nur halbempirische Ansätze, jedoch noch kein molekularstatistisches Modell, welches dynamisch-mechanische Eigenschaften im Fließbereich voraussagen vermag [14,15].

Daher soll in der vorliegenden Arbeit eine theoretische Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren mit breiten Molekulargewichtsverteilungen entwickelt werden. Dazu wird eine integrale Formulierung der molekulargewichtsabhängigen Relaxationen entwickelt und das resultierende Gleichungssystem numerisch gelöst. Die Aussagekraft dieses Modells im Vergleich zu früheren Beschreibungen aus der Literatur wird bei der Deutung von Polymereigenschaften demonstriert. Mit Hilfe einer Computeralgebra [16] werden Modellierungen viskoelastischer Spektren möglich und somit Voraussagen zum Einfluss von Molekulargewichtsverteilung und Konstitution auf das linear-viskoelastische Verhalten von Polymersystemen.

Das zentrale Anliegen dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung linear-viskoelastischen Verhaltens von polydispersen Polymerschmelzen, welches auf den chemischen Polymerparametern, Molekulargewichtsverteilung und Konstitution, beruhend deren experimentell gefundene Auswirkungen auf die Rheologie am Beispiel von SBR verständlich und somit voraussagbar macht.

## 2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das linear-viskoelastische Verhalten von Kautschuken des Typs Poly(Styrol-co-Butadien) - kurz SBR - systematisch untersucht und im Rahmen eines hier entwickelten Röhrenmodells für multimodale Systeme diskutiert. Für die Untersuchungen standen sowohl einige im Handel erhältliche, als auch eine größere Anzahl gezielt polymerisierter Systeme zur Verfügung, so dass das gesamte Probenfeld Abstufungen hinsichtlich gewichtsgemitteltem Molekulargewicht, Polydispersität und Konstitution – Vinyl- und Styrolgehalt – aufweist.

Zur gezielten Betrachtung der rheologischen Wechselwirkungen unterschiedlich langer Ketten wurden bimodale Systeme aus Kautschuken gleicher Konstitution, jedoch verschiedenen Molekulargewichts, im Innenmischer erstellt.

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen erfolgten an entgasten, kompaktierten Proben. Die Molekulargewichtsverteilungen der Kautschuke wurden mit Gel-Permeations-Chromatographie charakterisiert.

Aus den experimentell gefundenen frequenzabhängigen Moduli zu jeweils mehreren Temperaturen wurden mittels Frequenzverschiebung Masterkurven erzeugt. Die dabei gefundenen Frequenzverschiebungsfaktoren weisen durchweg sehr gute Korrelationen mit dem von Williams, Landel und Ferry gefundenen Verhalten auf.

Im Vergleich der dynamisch-mechanischen Modulkurven zu Systemen mit Abstufungen im Molekulargewicht oder in der Konstitution (Gehalt an Vinyl, cis-1,4-Butadien, Styrol) wurden signifikante Unterschiede gefunden. Bereits auf Basis eines einfachen Röhrenmodells konnten wesentliche linear-viskoelastische Eigenschaften der Kautschuke verstanden werden, sofern deren Molekulargewichtsverteilung hinreichend eng ist.

Höhere Molekulargewichte - mit entsprechend längeren Hauptrelaxationszeiten - verschieben den Fließübergang zu tieferen Frequenzen, wodurch das gummielastische Plateau verbreitert wird. Dieses Verhalten steht im Falle der Polybutadiene aufgrund deren enger Molekulargewichtsverteilung in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Doi-Fluktuationsmodell.

Bei den SBR-Systemen zeigt die potenzielle Abhängigkeit der Hauptrelaxationszeit vom Molekulargewicht eine Abweichung vom Modellvoraussagewert. Auch die Modulsteigungen



im Fließbereich und die Frequenzlage des Kreuzungspunktes der Modulkurven stimmen bei diesen Systemen nicht mehr mit dem Modellverhalten überein. Dieses Verhalten konnte auf die Polydispersität der Polymere zurückgeführt werden.

Polymersysteme mit bimodalen Molekulargewichtsverteilungen zeigen im Vergleich zu den jeweiligen eng verteilten Ausgangspolymeren ein linear-viskoelastisches Verhalten, welches im Bereich des Fließübergangs die Beiträge der beteiligten Molekulargewichtsfractionen erkennen lässt. Die quantitative Betrachtung auf der Basis von Modellierungen verdeutlicht den überproportional starken Einfluß der jeweils kürzeren Ketten.

Höhere Anteile von Monomereinheiten mit Seitengruppen führen zu niedrigeren Plateaumodulwerten und längeren Kriechrelaxationszeiten. Dabei ist der massenbezogene Einfluß des Styrolgehalts höher als derjenige des Vinyls. Die kautschukelastischen Plateaumoduli der charakterisierten Proben weisen keine systematische Abhängigkeit vom kubischen Kehrwert der Packungslänge auf. Der Plateaumodul ist umgekehrt proportional zum Quadrat des Kettenquerschnitts.

Simulationsrechnungen zu bimodalen Systemen zeigen, dass hier die Berücksichtigung von zusätzlichen Relaxationsprozessen nötig ist. Bei entsprechender Modellerweiterung wird das experimentell gefundene frequenzabhängige Verhalten gut getroffen.

Ausgehend von einem Röhrenmodell (Doi-Fluktuationsmodell) wurde eine Formulierung für das linear-viskoelastische Spektrum von multimodalen Systemen entwickelt, welches die binären Kopplungen der Relaxationsprozesse aller Molekulargewichtsfractionen beschreibt. Auf Basis dieses Modells wurden Simulationsrechnungen zu verschiedenen Molekulargewichtsverteilungen durchgeführt. Dabei treten die im Experiment beobachteten Effekte deutlich zutage: Die Verschiebung des Kreuzungspunktes und die Abflachung der Modulkurven im Fließbereich werden als Auswirkung hochmolekularer Anteile der Molekulargewichtsverteilung verständlich. Größere niedermolekulare Anteile führen aufgrund ihrer kurzen Hauptrelaxationszeiten zu schwächer ausgebildetem kautschukelastischen Plateau.

Somit konnte eine molekular begründete Modellbeschreibung für das linear-viskoelastische Verhalten von praxisgerechten Polymerschmelzen mit breiter Molekulargewichtsverteilung gefunden werden, welche vom Fließbereich bis in das kautschukelastische Plateau hinein gültig ist.

### 3 Literaturverzeichnis

1. Y. H. Lin, *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **23** (1987), 163-187
2. S. Q. Wang, *Adv. Polym. Sci.* **138** (1999) S. 227
3. R. R. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager, C. F. Curtiss, "Dynamics of Polymer Liquids", Wiley (1977)
4. R. H. Schuster, *Lesung „Kautschuke“*, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover (1998)
5. K. S. Cole, S. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) S. 341
6. M. Doi, S. F. Edwards., *J. Chem. Soc., Faraday Trans II* **74** (1978) S. 1789
7. M. Doi, S. F. Edwards., *J. Chem. Soc., Faraday Trans II* **74** (1978) S. 1802
8. M. Doi, S. F. Edwards., *J. Chem. Soc., Faraday Trans II* **74** (1978) S. 1818
9. M. Doi, S. F. Edwards., *J. Chem. Soc., Faraday Trans II* **75** (1979) S. 38
10. S. F. Edwards, Th. A. Vilgis, *Rep. Prog. Phys.* **51** (1988) S. 243
11. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **19** (1981) S. 265
12. M. Rubinstein, R. H. Colby, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) S. 5291
13. Y. H. Lin, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **23** (1987) S. 168
14. P. Cassagnau, J. P. Montfort, G. Marin, P. Monge, *Rheol. Acta* **32** (1993) S. 156
15. D. Maier, A. Eckstein, Cr. Friedrich, J. Honerkamp, *J. Rheol.* **42-5** (1998) S. 1153
16. Maple 7, *Computer Algebra*, Waterloo Maple Inc., Kanada (2001)
17. H.G. Elias, „Polymere - Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen“, Hüthig, Heidelberg (1996)
18. U. W. Gedde, „Polymer Physics“, Chapman & Hall, London (1995)
19. F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", J. Wiley, New York (1962)
20. R. S. Lakes, *Viscoelastic Solids*, CRC Press (1998)
21. J. D. Ferry, „Viscoelastic Properties of Polymers“, 2<sup>nd</sup> ed., J. Wiley, New York (1970)

22. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) S. 3701
23. P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. **55** (1971) S. 572
24. P. G. de Gennes, J. Phys. Lett. **35 L** (1974) S. 133
25. D. Thirumalai, Theor. Chem. Acc **103** (2000) S. 292
26. A. Zirkel, V. Urban, D. Richter, L. J. Fetters, J. S. Huang, R. Kampmann, N. Hadjichristidis, Macromolecules **25** (1992) S. 6148
27. A. T. Boothroyd, A. R. Rennie, G. D. Wignall, J. Chem. Phys. **99** (1993) S. 9135
28. G. C. Berry, T. G. Fox, Adv. Polym. Sci. **5** (1968) S. 261
29. D. S. Pearson, W. E. Rochefort, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **20** (1982) S. 83
30. M. Morton, „Anionic Polymerization: Principles and Practice“, Academic Press, New York (1983)
31. M. Doi, J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **23** (1987), S. 151
32. R. H. Colby, L. J. Fetters, W. W. Graessley, Macromolecules **20** (1987) S. 2226
33. J. M. G. Cowie, „Chemie und Physik der synthetischen Polymere“, Vieweg, Braunschweig (1997)
34. D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. van Meerwall, C. F. Schilling, Macromolecules **20** (1987) S. 1133
35. E. L. Thomas (volume editor), M. Doi, “Materials Science and Technology” Band 12, VCH, Weinheim, (1993) S. 389
36. M. Doi, S.F. Edwards, „The Theory of Polymer Dynamics“, Oxford Science Publications (1986)
37. M. Doi, J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **23** (1987), S. 151
38. I. M. Ward, D. W. Hadley, „An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers“, John Wiley & Sons (1995)
39. G. Schramm, „Einführung in die Rheologie und Rheometrie“, Haake, Karlsruhe (1995)
40. Ch. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, "Physik", Springer-Verlag, Berlin (1989)
41. B. Rabinowitsch, Z. Phys. Chem. **145A** (1929) S. 1

42. D. S. Pearson, *Rubber Chem. Technol.* **60** (1987) S. 439
43. Sh. M. Aharoni, "Correlations between Chain Parameters and the Plateau Modulus of Polymers", *Macromolecules* **19** (1986), S. 426
44. M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **19** (1981) S. 265
45. R. W. Cahen, P. Haasen, E. J. Kramer (volume editors), L. J. Fetters, E. L. Thomas, "Materials Science and Technology" Band 12, VCH, Weinheim, (1993) S. 1
46. R. R. Rahalkar, *Rheol. Acta* **28** (1989) S. 166
47. R. R. Rahalkar, *Rheol. Acta* **29** (1990) S. 88
48. U. Eisele, „Introduction to Polymer Physics“, Springer Verlag, Berlin (1990)
49. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22** (1951) S. 1471
50. Y. H. Lin, *J. Rheol.* **28** (1984) S. 1
51. F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) S. 1959
52. C. F. Curtiss, R. R. Bird, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) S. 2016
53. B. Bernstein, E. A. Kearsley, L. J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.* **7** (1963) S. 391
54. M. Klüppel, WBS Kautschuktechnologie - Vorlesung „Viskoelastizität“, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (1997)
55. P. E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.* **21** (1953) S. 1272
56. L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel; *Macromolecules* **27** (1994) S. 4639
57. M. Pütz, K. Kremer, G. S. Grest, *Europhys. Lett.* **49** (2000) S. 735
58. A. Wischniewski, D. Richter, *Europhys. Lett.* **52** (2000) S. 719
59. R. R. Rahalkar, *Polymer* **31**, June (1990)
60. G. Glöckner, „Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie“, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1982)
61. U. Sgodzaj, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe (2001)
62. M. D. Foster, C. Greenberg, T. M. Teale, C. M. Turner, E. Cloutet, S. Corona-Galvan, R. P. Quirk, P. Butler, C. Majkrzak, "Effective Chi and Surface Segregation in Blends

- of Topologically Distinct Polymers“, Sixth European Symposium on Polymer Blends, Max Planck-Institut für Polymerforschung Mainz (1999)
63. J. T. Gotro, W. W. Graessley, *Macromolecules* **17** (1984) S. 2767
  64. S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, *Macromolecules* **3** (1970) S. 109
  65. Y. Tanaka, M. Sato, J. Adachi, *Rubber Chem. Technol.* **59** (1985) S. 16
  66. G. Marwede, J. Witte, G. Sylvester, *Eur. Rubber J.* **167** (1984) S. 31
  67. K. H. Nordsiek, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **25** (1972) S. 87
  68. IISRP, *Worldwide Rubber Statistics* (1992)
  69. S. F. Edwards, T. A. Vilgis, *Rep. Prog. Phys.* **51** (1988) S. 243
  70. M. Doi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18** (1980) S. 1891
  71. C. C. Hua, J. D. Schieber, N. C. Andrews, *Rheol. Acta* **36** (1997) S. 544
  72. G. Marucci, *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **21** (1986) S. 329
  73. „Bayer Manual for the Rubber Industry“; Bayer AG Leverkusen (1993)
  74. „Synthesekautschuke und Kautschukchemikalien, Produktübersicht“, Bayer AG, Leverkusen (1997)
  75. E. Giebeler, *Datenblätter zu den L-BR- und L-SBR-Modellpolymeren*, Bayer AG, Dormagen (1998)
  76. Software „BBS-Win“, Bayer AG, Leverkusen (1998),
  77. Software „RDA“, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover (1997)
  78. J. E. Roovers, *Polym. J.* **18** (1986) S. 153
  79. M. Rubinstein, E. Helfand, D. S. Pearson, *Macromolecules* **20** (1987) S. 822
  80. M. S. Struglinski, W. W. Graessley, *Macromolecules* **18** (1985) S. 2630
  81. N. J. Mills, A. Nevin, *J. Polym. Sci., Part A-2* **9** (1971) S. 267
  82. Y. H. Lin, *Macromolecules* **22** (1989) S. 3080
  83. Y. H. Lin, *Macromolecules* **17** (1984) S. 2846
  84. T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi, *Macromolecules* **3** (1970) S. 116

- 
85. Y. H. Lin, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **23** (1987) S. 168
  86. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York (1969)
  87. W. W. Graessley, *J. Polym. Sci. Phys.* **18** (1980) S. 27
  88. S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **92** (1967) S. 9
  89. P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* **35** (1974) S. 133
  90. R. P. Wool, *Macromolecules* **26** (1993) S. 1564
  91. Y. H. Zang, P. J. Carreau, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) S. 1965
  92. K. Iwata, S. F. Edwards, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) S. 4567
  93. Sh. M. Aharoni, *Macromolecules* **16-11** (1983) S. 1722
  94. T. A. Witten, S. T. Milner, Z. G. Wang, „Multiphase Macromolecular Systems“, B. M. Culbertson (Hrsg.), Plenum, New York (1989)
  95. M. Marucci, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **23** (1985) S. 159
  96. J. L. Viovy, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* **46** (1985) S. 847
  97. J. des Cloizeaux, *Europhys. Lett.* **5** (1988) S. 437
  98. J. des Cloizeaux, *Macromolecules* **23** (1990) S. 3992
  99. J. des Cloizeaux, *Macromolecules* **23** (1990) S. 4678
  100. W. Pechhold, S. Blasenbrey, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **5** (1972) S. 195-201
  101. R. C. Ball, T. C. B. McLeish, *Macromolecules* **22** (1989) S. 1911
  102. Y. H. Lin, *J. Rheol.* **29-6** (1985) S. 605
  103. H. G. Elias, "Makromoleküle", 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2001) S. 257
  104. A. V. Chapman, M. Porter, "Natural Rubber Science and Technology", Ed. A. D. Roberts, Oxford Science Publ. (1988) S. 511
  105. A. Y. Coran, "Vulcanisation", Eds. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, Academic Press, San Diego (1994), S. 339
  106. S. S. Choi, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **39** (2001) S. 439
  107. Th. A. Vilgis, G. Heinrich, *Phys. Rev. E* **49-3** (1994) S 2167