

## Elastizität und Viscosität hochpolymerer Verbindungen

Von Prof. Dr. WERNER KUHN, Inst. f. Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Kiel

Eingeg. 23. Februar 1939

**M**an überzeugt sich leicht, daß es die teilweise sehr merkwürdigen elastischen und viscosen Eigenschaften sind, welche die hochpolymeren Verbindungen vor anderen auszeichnen. Man sieht, daß die Stoffe gerade vermöge ihrer Elastizität oder ihrer Viscosität sowohl in der Physiologie als auch in der Technik für die Hervorbringung bestimmter Effekte geeignet und unersetztlich sind. In Anbetracht dieser Tatsache ist es wichtig, in das Zustandekommen der elastischen und viscosen Eigenschaften einen gewissen Einblick zu bekommen. Es sind in dieser Beziehung in letzter Zeit wieder erhebliche Fortschritte erzielt worden<sup>1</sup>). Es ist der Zweck des vorliegenden Aufsatzes, die hierbei wesentlichen Begriffe und die Hauptergebnisse in möglichst einfacher Weise klarzulegen.

### 1. Elastizitätsmodul bei festen Stoffen.

Den Widerstand, welchen ein fester Stoff, wie Glas, Eisen oder Marmor, einer auf ihn einwirkenden verformenden Kraft entgegensezt, messen wir durch Angabe des Elastizitätsmoduls E. Der Elastizitätsmodul ist die Kraft, welche wir aufwenden müßten, um einen Stab vom Querschnitt 1 cm<sup>2</sup> auf dem Doppelten seiner natürlichen Länge gedeckt zu halten.

Bei den allermeisten Stoffen kommen wir natürlich nicht dazu, einen Stab auf das Doppelte seiner ursprünglichen Länge zu dehnen, weil der Stab meistens schon bei viel kleineren Dehnungsgraden abreißt. Wir definieren dann den Elastizitätsmodul E genauer dadurch, daß wir die Kraft angeben, welche wir aufwenden müssen, um einen Stab vom Querschnitt 1 cm<sup>2</sup> und der ursprünglichen Länge l<sub>0</sub> um den Betrag Δl zu dehnen. Wir setzen dabei

$$\mathfrak{R} = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1)$$

Wir ersehen aus dieser strengerem Definition, daß die anzuwendende Kraft R für Δl = l<sub>0</sub> (d. h. für Dehnung des Stabes auf das Doppelte der ursprünglichen Länge) tatsächlich gleich E sein würde.

Im allg. ist die anzuwendende Kraft R nur im Bereich kleiner Dehnungsgrade  $\frac{\Delta l}{l_0}$  genau durch die Beziehung (1) gegeben. Bei größeren Dehnungsgraden treten Abweichungen auf, indem die Kraft größer oder kleiner wird als die Kraft, die nach der Beziehung (1) und dem bei kleinem Dehnungsgrade ermittelten E-Wert zu erwarten wäre. Man pflegt diese Abweichung dadurch zum Ausdruck zu bringen, daß man die Definition (1) beibehält und daß man sagt, der Elastizitätsmodul E sei nur im Bereich kleiner Dehnungsgrade eine Konstante und er sei bei größeren Dehnungsgraden mehr oder weniger stark vom Dehnungsgrade abhängig. Die im nachstehenden besprochenen Elastizitätsmodule sind zumeist die nach Gl. (1) für den Fall kleiner Dehnungsgrade ermittelten Elastizitätsmodule.

Der Tabelle können wir die Elastizitätsmodule für eine Reihe amorpher und kristallisierte fester Stoffe entnehmen. Die E-Module sind dabei sogleich in cgs-Einheiten, also in dyn/cm<sup>2</sup> angegeben. Die Angabe erfolgt also nicht in kg/cm<sup>2</sup> oder in kg/mm<sup>2</sup>, wie es bei technischen Zusammenstellungen sonst üblich ist<sup>2</sup>.

<sup>1)</sup> W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. B 42, 1 [1939]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 206—210 [1939] (Diskussionsbemerkung).

<sup>2)</sup> Von den Angaben in dyn/cm<sup>2</sup> können wir indessen leicht zu den Angaben in kg/cm<sup>2</sup> kommen, wenn wir die für dyn/cm<sup>2</sup> geltenden Maßzahlen mit 10<sup>-8</sup> multiplizieren, und zu den Angaben in kg/mm<sup>2</sup>, indem wir die für dyn/cm<sup>2</sup> geltenden Maßzahlen mit 10<sup>-8</sup> multiplizieren. Beispiel: Der E-Modul für Glas beträgt etwa 5 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup> oder 5 · 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup> oder 5 · 10<sup>3</sup> = 5000 kg/mm<sup>2</sup>.

Tabelle.

| Substanz    | E <sub>0</sub> -Wert | λ-Wert  |
|-------------|----------------------|---|
| Silber      | t = 20°              | 8 · 10 <sup>11</sup>                          |
| Blei        | t = 20°              | 1,5 · 10 <sup>11</sup>                        |
| Stahl       | t = 20°              | 20 · 10 <sup>11</sup>                         |
| Glas        | t = 20°              | 5 · 10 <sup>11</sup>                          |
| Holzfaser   | t = 20°              | 1,2 · 10 <sup>11</sup>                        |
| Kolophonium | t = 20°              | 0,3 · 10 <sup>11</sup>                        |
| Celluloid   | t = 20°              | 1,0 · 10 <sup>11</sup>                        |
| Cellophan   | t = 20°              | 4,2 · 10 <sup>11</sup>                        |
| Seide       | t = 20°              | 1,0 · 10 <sup>11</sup>                        |
| Kautschuk   | t = —200°            | 1 · 10 <sup>11</sup>                          |
| Kautschuk   | t = 20°              | { 1 · 10 <sup>11</sup><br>2 · 10 <sup>8</sup> |
| Eis         | 0°                   | 0,98 · 10 <sup>11</sup>                       |
| Wasser, fl. | 20°                  | etwa 10 <sup>11</sup>                         |
|             |                      | etwa 2 · 10 <sup>11</sup>                     |

Den Angaben der Tabelle entnehmen wir die merkwürdige Tatsache, daß die E-Module bei verschiedensten wirklich festen Stoffen, also bei Glas, Holz, Eis, Blei, Eisen und sogar bei tiefgekühltem Kautschuk, in der Größenordnung nicht weit auseinander liegen. Bei den uns am meisten interessierenden hochpolymeren organischen Stoffen können wir für den Fall sehr tiefer Temperatur mit einem Normalwert E von ungefähr 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup> (oder 1000 kg/mm<sup>2</sup>) rechnen. Im Bereich tiefer Temperaturen sind also, wie auch sonst genügsam bekannt ist, im elastischen Verhalten fester kristallisierter und amorpher Stoffe sowie im Verhalten hoch- und niedrigmolekularer Stoffe nur geringfügige Unterschiede vorhanden. Die großen Unterschiede zeigen sich erst, wenn wir von den tiefen zu mittleren und hohen Temperaturen übergehen.

Wenn wir das elastische Verhalten auch im Bereich mittlerer und hoher Temperaturen beschreiben wollen, so zeigt es sich, daß wir einerseits eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Temperatur berücksichtigen müssen, darüber hinaus aber noch eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Zeit, welche wir benötigen, um die Dehnung Δl (Gl. 1) hervorzubringen und die Kraft R zu messen.

### 2. Abhängigkeit der Spannung bei konstant gehaltener Dehnung von der Zeit; Grundwert E des Elastizitätsmoduls; Relaxationszeit λ.

Indem wir das Hauptergebnis vorwegnehmen, stellen wir nämlich fest: Wenn wir eine Dehnung Δl praktisch genommen unendlich rasch hervorbringen und wenn wir die Kraft R im Zeitpunkt t nach der sehr schnell hervorgebrachten Dehnung feststellen, so stellt sich der nach Gl. (1) bestimmte Elastizitätsmodul i. allg. dar durch eine Beziehung

$$E = E_{10} e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + E_{20} e^{-\frac{t}{\lambda_2}}. \quad (2)$$

E<sub>10</sub> und E<sub>20</sub> sind Teilelastizitätsmodule (oder besser die Grundwerte der Teilelastizitätsmodule), welche auf bestimmte Zusammenhaltsmechanismen der Substanz zurückgehen; λ<sub>1</sub> und λ<sub>2</sub> sind Relaxationszeiten, welche diesen einzelnen Zusammenhaltsmechanismen zukommen. E<sub>10</sub> und E<sub>20</sub> hängen i. allg. wenig, λ<sub>1</sub> und λ<sub>2</sub> dagegen sehr stark von der Temperatur ab.

Im ganz allgemeinen Falle ist an Stelle der Beziehung (2) eine ausgedehntere Summe:

$$E = E_{10} e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + E_{20} e^{-\frac{t}{\lambda_2}} + E_{30} e^{-\frac{t}{\lambda_3}} + \dots \quad (2a)$$

oder noch besser ein Integral

$$E = \int_0^{\infty} dE_0 e^{-\frac{t}{\lambda}} d\lambda \quad (2b)$$

zu setzen. Für den Großteil der Anwendungen werden wir uns aber mit der abgekürzten Beziehung (2) begnügen können.

Für einen Teil der Betrachtung können wir die Beziehung (2) durch Weglassen des zweiten Summanden rechts sogar noch weiter vereinfachen zu:

$$E = E_{10} e^{-\frac{t}{\lambda_1}} \quad (2c)$$

Die Beziehungen (2) bis (2c) sind nichts anderes als ein Ausdruck für die bekannte Tatsache, daß z. B. in Glas, in welchem wir durch rasche Dehnung eine Spannung erzeugt haben, eine Spannungsausgleich durch Neuordnung der Moleküle erfolgt (falls die Temperatur passend gewählt wird).

Begründung der Beziehung 2c: Für das Zeitgesetz, nach welchem in einem gedehnten und dann bei konstanter Länge gehaltenen Glasstück eine Abnahme der zur Konstanthaltung der Länge notwendigen Kraft  $\mathfrak{R}$  eintritt, können wir nämlich ansetzen

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = -\mathfrak{R} \cdot \frac{1}{\lambda_1} \quad (3)$$

Das heißt: Die pro Zeiteinheit erfolgende Spannungsabnahme ist proportional der jeweils noch vorhandenen Spannung  $\mathfrak{R}$ . Die Proportionalitätskonstante ist dabei mit  $\frac{1}{\lambda_1}$  bezeichnet. Auf Grund der Beziehung (3) erhalten wir dann

$$\frac{d\mathfrak{R}}{\mathfrak{R}} = d \ln \mathfrak{R} = -\frac{1}{\lambda_1} dt$$

oder integriert:

$$\ln \mathfrak{R} = \text{konst.} - \frac{t}{\lambda_1}; \quad \mathfrak{R} = \text{konst.} e^{-\frac{t}{\lambda_1}}$$

Daraus erhalten wir weiter unter Berücksichtigung des Umstandes, daß für  $t = 0$  die Kraft  $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0$  werden muß:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 e^{-\frac{t}{\lambda_1}} \quad (3a)$$

Da die Kraft, welche man aufwenden muß, um den Dehnungsgrad konstant zu halten, nach diesem Zeitgesetz abnimmt, so ist es klar, daß für den Elastizitätsmodul  $E$ , welcher nach Gl. (1) dieser Kraft proportional ist, dasselbe Zeitgesetz, also die Beziehung (2c) gilt.

Man erkennt aus den Beziehungen (2c) und (3a), daß die Größe  $\lambda_1$  gleich ist der Zeit, welche man im Anschluß an eine rasch hervorgebrachte Dehnung warten muß, bis die zum Konstanthalten der Länge des Stückes aufzuwendende Kraft (und damit der Elastizitätsmodul) auf den e-ten Teil des zur Zeit  $t = 0$  vorhandenen Wertes abgesunken ist. Wenn wir nämlich  $t = \lambda_1$  setzen, so wird

$$E = E_{10} e^{-1} = \frac{E_{10}}{e} \quad \text{und} \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 \cdot \frac{1}{e}.$$

Die Größe  $\lambda_1$  ist somit ein Maß für die Geschwindigkeit, mit welcher eine vorhandene Spannung durch Neuordnung der Moleküle sich ausgleicht. Sie wird daher als Abklingungszeit hinsichtlich einer vorhandenen Spannung oder auch als Relaxationszeit bezeichnet.

Machen wir in Beziehung (2c) die Zeit  $t = 0$ , so wird  $E = E_{10} \cdot e^0 = E_{10}$ . Die Größe  $E_{10}$  ist also der Elastizitätsmodul, den wir beobachten, wenn wir die Kraft, welche wir benötigen, um das gedehnte Stück auf konstanter Länge zu halten, unmittelbar (im Zeitpunkt  $t = 0$ ) nach Erzeugung der Dehnung feststellen.

Messen wir die Kraft, welche notwendig ist, um das gedehnte Stück auf konstanter Länge zu halten, nicht im Zeitpunkt  $t = 0$ , sondern später, so ist, wie Gl. (2c) zeigt,  $E$  kleiner als  $E_{10}$ . Aus diesem Grunde haben wir die Größe  $E_{10}$  in Gl. (2c) oder auch in Gl. (2a) als den Grundwert

des zu dem Zusammenhaltsmechanismus gehörigen Teilelastizitätsmoduls bezeichnet<sup>3)</sup>.

Messen wir also die Kraft im Zeitpunkt  $t = 0$  nach sehr rascher Erzeugung einer Dehnung, so stellen wir den Grundwert des Elastizitätsmoduls fest, andernfalls nach Gl. (2c) einen kleineren Elastizitätsmodul oder Teilelastizitätsmodul.

Wie bereits in Gl. (2) bis (2b) angedeutet, müssen wir, insbes. bei den hochmolekularen Verbindungen, das elastische Verhalten in der Weise beschreiben, daß wir mehrere Zusammenhaltsmechanismen annehmen und daß wir jedem Zusammenhaltsmechanismus einen Teilelastizitätsmodul  $E_{10}$ ,  $E_{20}$  sowie eine für den betreffenden Mechanismus gültige Relaxationszeit  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  zuschreiben<sup>4)</sup>. Der tatsächlich zum Zeitpunkt  $t$  nach einer sehr rasch hervorgebrachten Dehnung festgestellte Elastizitätsmodul wird dann durch die Beziehung (2) bzw. (2a) oder (2b) gegeben. Die Größen  $E_{10}$ ,  $E_{20}$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  können sich bei einer und derselben Substanz in ihren Zahlenwerten und in ihrer Temperaturabhängigkeit ganz verschieden verhalten.

### 3. Abhängigkeit des Grundwertes des Elastizitätsmoduls $E_0$ und der Relaxationszeit $\lambda$ von der Temperatur.

Wir haben schon bemerkt, daß die Größen  $E_{10}$  und  $E_{20}$  sich im allg. mit der Temperatur nur wenig ändern. Zum Beweise dafür erwähnen wir, daß der Elastizitätsmodul  $E$  von Glas beim Übergang von  $0^\circ$  zu  $500^\circ$  nur um etwa 2% abnimmt. In diesem Temperaturbereich ist  $\lambda_1$  in Beziehung (2c) praktisch genommen unendlich groß, und da  $e^{-\frac{t}{\lambda_1}} = e^0 = 1$  ist, ist in diesem Bereich  $E = E_{10}$ , und aus der äußerst schwachen Temperaturabhängigkeit von  $E$  folgt damit eine ebenfalls sehr schwache Temperaturabhängigkeit von  $E_{10}$ .

Es ist sachlich naheliegend, bei anderen Substanzen ein ähnliches Verhalten zu erwarten; doch wird man gut daran tun, in der Feststellung, daß die Teilelastizitätsmodule  $E_{10}$ ,  $E_{20}$  usw. von der Temperatur nur sehr wenig abhängig seien, nur eine Regel und kein absolut gültiges Gesetz zu erblicken (vgl. hierzu unten Abschn. 13 u. 14).

Im Gegensatz zu den Größen  $E_{10}$ ,  $E_{20}$  usw. sind, wie wir ebenfalls schon bemerkten, die Relaxationszeiten  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  usw. stark von der Temperatur abhängig, und zwar in dem Sinne, daß die Relaxationszeiten mit steigender Temperatur stark abnehmen. Insbes. bei Glas ist es ja allgemein bekannt, daß die Zeit, welche benötigt wird, damit in einem mit inneren Spannungen behafteten Stück eine Entspannung eintritt, mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

Auf Grund des Gesagten werden wir also die Temperaturabhängigkeit des elastischen Verhaltens in erster Näherung dadurch beschreiben, daß wir die Größen  $E_{10}$  und  $E_{20}$  in Gl. (2) als temperaturunabhängig, die Relaxationszeiten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  dagegen als temperaturabhängig ansehen.

<sup>3)</sup> Wenn bei allen Substanzen immer nur ein Zusammenhaltsmechanismus mit einer Relaxationszeit vorkäme, so wäre der Begriff eines zeitabhängigen Elastizitätsmoduls eine überflüssige Neuschöpfung. Bei Substanzen, bei welchen mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit verschiedenen Relaxationszeiten vorkommen, ist dagegen die Einführung dieser neuen Begriffe eine Notwendigkeit. Bei vielen hochpolymeren Substanzen ist eine Abhängigkeit der zur Dehnung benötigten Kraft von der Zeit bzw. von der Dehnungsgeschwindigkeit unmittelbar experimentell festgestellt, so z. B. bei Kautschuk (vgl. V. Hauck u. W. Neumann, Naturwiss. 26, 365 [1938]).

<sup>4)</sup> Über das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten, erschlossen aus dielektrischen Messungen, vgl. z. B. F. H. Müller, Ergebni. d. exakt. Naturwiss. 17, 234 ff [1938], ebenso Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 212 [1939] (Diskussionsbemerkung); mit der dort geäußerten Vermutung, daß das ganze Spektrum der mechanischen Relaxationszeiten aus dielektrischen Messungen erschlossen werden könne, bin ich allerdings nicht ganz einverstanden. Tatsächlich ist vorauszusehen, daß es Zusammenhaltsmechanismen geben wird, deren Gespanntsein oder Entspannung sich im dielektrischen Verhalten der Substanz kaum auswirkt.

#### 4. Verhalten bei tiefen Temperaturen; die Summe der Grundwerte der Teilelastizitätsmodule ist bei verschiedenen Substanzen größenzahlmäßig dieselbe.

Unter diesem Gesichtspunkt wollen wir nun das elastische Verhalten des Kautschuks einmal bei sehr tiefer, sodann bei mittlerer Temperatur betrachten. Die Größe  $E_{10}$  soll nach der Tabelle einen Zahlenwert von der ungefähren Größe  $E_{10} = 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ , die Größe  $E_{20}$  den Zahlenwert  $E_{20} = 2 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  besitzen.

Bei tiefer Temperatur (z. B.  $-200^\circ$ ) sind nun alle Relaxationszeiten, also sowohl  $\lambda_1$  als auch  $\lambda_2$ , in Gl. (2) praktisch genommen unendlich groß; (wir haben ja gesehen, daß die Relaxationszeiten ganz allgemein mit steigender Temperatur ab- und mit sinkender Temperatur zunehmen). Wenn wir die Werte  $\lambda_1 = \infty$  und  $\lambda_2 = \infty$  in die Beziehung (2) einsetzen, so sehen wir, daß der Faktor  $e^{-\frac{t}{\lambda_1}} = e^{-\frac{t}{\infty}} = e^0 = 1$  und daß ebenso  $e^{-\frac{t}{\lambda_2}} = e^{-\frac{t}{\infty}} = 1$  wird und daß somit  $E = E_{10} + E_{20}$  wird. Wir verstehen also, daß bei tiefer Temperatur der Elastizitätsmodul etwa gleich  $10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  wird und daß er wie bei allen harten Körpern unabhängig von der Zeit  $t$ , also unabhängig davon wird, ob die der Dehnung entsprechende Spannung rasch oder erst geraume Zeit nach Erzeugung des Dehnungsgrades festgestellt wird.

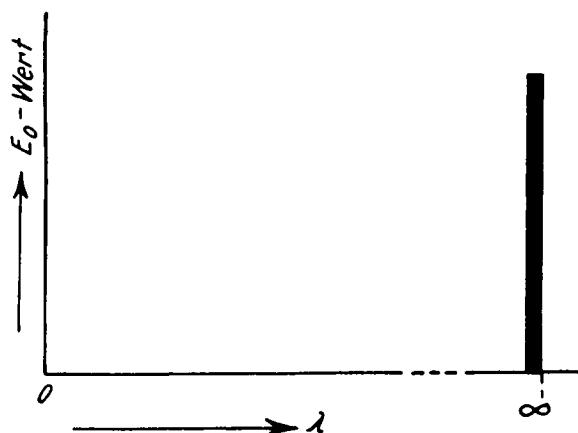


Abb. 1. Verteilung der  $E_0$ - und  $\lambda$ -Werte bei festen Stoffen wie Eisen, Glas, Holz, tiefgekühltem Kautschuk und anderen glasartig harten Substanzen. Für alle vorkommenden Zusammenhaltsmechanismen ist hier  $\lambda = \infty$ .

Der für den eingefrorenen Kautschuk wie auch für andere glasartig harte Substanzen kennzeichnende Sachverhalt ist in Abb. 1 bildlich festgehalten: Für sämtliche Zusammenhaltsmechanismen ist die Relaxationszeit  $\lambda$  unendlich.

Gleichzeitig hiermit wollen wir noch eine Verallgemeinerung festhalten: Wenn im Bereich sehr tiefer Temperaturen die Relaxationszeiten  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  für sämtliche Zusammenhaltsmechanismen sehr groß werden, so folgt nach Beziehung (2a), daß bei tiefer Temperatur allgemein  $E = E_{10} + E_{20} + E_{30} + \dots$  wird. Der bei tiefer Temperatur am fest eingefrorenen System beobachtete Elastizitätsmodul ist also einfach gleich der Summe der Grundwerte der Teilelastizitätsmodule  $E_{10}, E_{20}$  usw. der in der Substanz vorhandenen Zusammenhaltsmechanismen.

Die bereits erwähnte Tatsache, daß der Elastizitätsmodul  $E$  bei praktisch genommen allen Substanzen im Bereich tiefer Temperaturen einen Zahlenwert von der Größe  $E \cong 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  besitzt, zusammen mit der weiteren Tatsache, daß die  $E_{10}, E_{20}$  usw. von der Temperatur nur wenig abhängen, berechtigt uns somit zu dem wichtigen Schluß, daß bei hochpolymeren Substanzen auch bei mittleren und höheren Temperaturen die Summe der in der Beziehung (2) bzw. (2a) vorkommenden Größen  $E_{10} + E_{20} + \dots$  ungefähr gleich

$10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  ist. Die Tatsache, daß viele hochpolymere Verbindungen bei mittleren Temperaturen ein von gewöhnlichen harten Körpern verschiedenes Verhalten zeigen, ist daher auf die in Gl. (2) und (2a) noch vorkommenden Faktoren  $e^{-\frac{t}{\lambda}}$  also letzten Endes auf die Relaxationszeiten zurückzuführen.

#### 5. Verhalten bei mittleren Temperaturen; gleichzeitiges Auftreten größenzahlmäßig stark verschiedener Relaxationszeiten als Kennzeichen der Hochelastizität.

Wir wenden uns damit zum elastischen Verhalten des Kautschuks bei mittleren Temperaturen ( $t = 20^\circ$ ). Wir entnehmen der Tabelle, daß wiederum  $E_{10}$  ungefähr gleich  $10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ,  $E_{20}$  gleich  $2 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  gesetzt werden kann. Wir entnehmen der Tabelle ferner, daß jetzt  $\lambda_1$  etwa gleich  $10^{-5} \text{ s}$ ,  $\lambda_2$  dagegen weiterhin praktisch unendlich groß ist.

Wir wollen jetzt weiter annehmen, daß für die Erzeugung und Messung einer Dehnung eine Zeit von  $0,1 \text{ s}$  beansprucht wird.  $t$  in Gl. (2) wäre dann gleich  $0,1 \text{ s}$  zu setzen. Für den Elastizitätsmodul, den wir unter solchen Umständen feststellen, finden wir jetzt durch Einsetzen der Zahlen in Gl. (2):

$$E = 10^{11} \cdot e^{-\frac{0,1}{10^{-5}}} + 2 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{0,1}{\infty}} = 10^{11} \cdot e^{-10000} + 2 \cdot 10^8 e^0 = \\ 10^{11} \cdot 10^{-4343} + 2 \cdot 10^8 \cong 2 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$$

Wir sehen: Trotzdem sich  $E_{10}$  und  $E_{20}$  beim Übergang von  $-200^\circ$  zu  $+20^\circ$  nicht oder kaum geändert haben, ist der praktisch beobachtete Elastizitätsmodul vom Werte  $10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  auf den etwa hunderttausendsten Teil hiervon, nämlich auf  $2 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  abgefallen.

Der Grund dafür liegt darin, daß  $\lambda_1$  vom Werte  $\infty$  auf den Wert  $10^{-5} \text{ s}$  abgefallen ist. Die Tatsache andererseits, daß der Elastizitätsmodul nicht überhaupt auf praktisch 0 abgesunken ist, also der Umstand, daß wir bei  $20^\circ$  eine weichelastische Substanz und nicht eine Flüssigkeit vor uns haben, beruht darauf, daß  $\lambda_2 = \infty$  geblieben ist.

An Hand von Gl. (2) sehen wir tatsächlich leicht, daß für den Fall, daß auch  $\lambda_2$  etwa gleich  $10^{-5} \text{ s}$  gesetzt würde, ein praktisch meßbarer Elastizitätsmodul nicht auftreten würde (wenn wir wieder für die Erzeugung der Dehnung und die Messung der entstandenen Spannung etwa  $10^{-1} \text{ s}$  benötigen).

Der für den elastischen Kautschuk bei  $20^\circ$  kennzeichnende Sachverhalt ist in Abb. 2 bildlich festgehalten: Wir haben einen sehr großen Teilelastizitätsmodul ( $E_{10} \cong 10^{11}$ ) bei  $\lambda_1 = 10^{-5} \text{ s}$  und gleichzeitig einen sehr kleinen Teilelastizitätsmodul ( $E_{20} = 2 \cdot 10^8$ ) bei  $\lambda_2 = \infty$ .

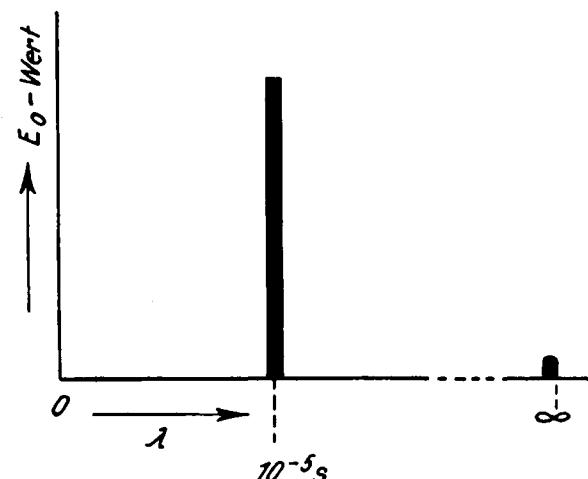


Abb. 2. Verteilung der  $E_0$ - und  $\lambda$ -Werte für Kautschuk bei  $t = 20^\circ$ . Wir haben einen großen  $E_0$ -Wert bei etwa  $\lambda = 10^{-5} \text{ s}$  und einen sehr kleinen  $E_0$ -Wert bei  $\lambda = \infty$ .

Um den Unterschied zwischen hochelastischen und anderen Stoffen ganz klar zu machen, betrachten wir noch den Fall des Wassers. Für flüssiges Wasser bei 20° haben wir in Gl. (2)  $E_{10} \approx 10^{11}$  (ähnlich wie bei Kautschuk) und  $\lambda_1$  ungefähr gleich  $10^{-13}$  s zu setzen, außerdem  $E_{20} = 0$ . Man erkennt sofort: Wenn wir in flüssigem Wasser eine Formänderung herbeiführen und die dabei auftretende Gegenkraft etwa  $1/100$  s nach Erzeugung der Dehnung feststellen, so haben wir einen Elastizitätsmodul

$$E = 10^{11} \cdot e^{-\frac{10^{-13}}{10^{-10}}} = 10^{11} \cdot 10^{-0.4343 \cdot 10^{11}}$$

und das ist praktisch genommen gleich Null. Also: In flüssigem Wasser können wir infolge der Kleinheit der vorkommenden Relaxationszeit  $\lambda$  praktisch genommen keinen Elastizitätsmodul feststellen, falls wir für die Hervorbringung der Dehnung und für die Messung der dabei auftretenden rückziehenden elastischen Kraft Zeiten von der Größenordnung von  $10^{-2}$  s benötigen.

Bildlich ist das für das Verhalten des flüssigen Wassers Wesentliche in Abb. 3 festgehalten: Die sämtlichen Zusammenhaltsmechanismen haben äußerst kurze Relaxationszeiten, nämlich ungefähr  $\lambda = 10^{-13}$  s.

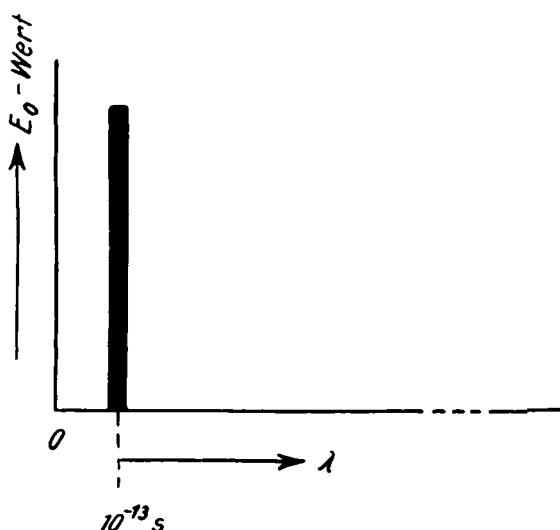


Abb. 3. Verteilung der  $E_0$ - und  $\lambda$ -Werte bei Flüssigkeiten (Beispiel Wasser bei 20°). Wir haben ausschließlich  $E_0$ -Werte, für welche die zugehörigen  $\lambda$ -Werte sehr klein sind, z. B. etwa  $10^{-13}$  s im Falle von Wasser.

Würden wir glasig erstarrtes Glycerin, glasig oder kristallin erstarrtes Wasser usw. bei tiefer Temperatur betrachten, so wären alle Relaxationszeiten praktisch unendlich groß, und das Relaxationszeitspektrum würde ähnlich wie beim glasig erstarrten Kautschuk (Abb. 1) aussehen, sogar mit ähnlichen Absolutwerten des zu beobachtenden Elastizitätsmoduls.

Es ist jetzt sehr leicht, an Hand der Abb. 1, 2 und 3 zu erkennen, in welchen Punkten das elastische Verhalten des Kautschuks mit dem des Glases oder des Wassers übereinstimmt und in welchen Punkten die Unterschiede liegen:

Bei allen Stoffen ist das Relaxationszeitspektrum im Bereich tiefer Temperaturen praktisch genommen identisch; dort ist nämlich für alle Zusammenhaltsmechanismen  $\lambda = \infty$  (Abb. 1). Bei allen Stoffen nehmen ferner die Relaxationszeiten  $\lambda$  mit steigender Temperatur ab. Bei den Substanzen, welche bei mittleren Temperaturen keine Hochelastizität zeigen, z. B. beim Glas, Wasser, Glycerin, Alkohol, erfolgt dabei die Abnahme der den Zusammenhaltsmechanismen zugeordneten Relaxationszeiten in solcher Weise, daß die sämtlichen in der Substanz vorkommenden Relaxationszeiten gräßenordnungsmäßig wenig verschieden sind (Übergang von Abb. 1 zu Abb. 3): Hier besteht das Relaxationszeitspektrum aus einer einzelnen Linie oder

Banden, welche als Ganzes, ohne aufzuspalten, beim Erwärmen der Substanz vom Werte  $\lambda = \infty$  zu kleinen  $\lambda$ -Werten, z. B. zu  $\lambda = 10^{-5}$  oder zu  $\lambda = 10^{-13}$  hinübergewandert.

Bei einer Substanz wie Kautschuk, welche bei passender Temperatur Hochelastizität (d. h. einen viel kleineren Elastizitätsmodul als  $E = 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>) zeigt, erfolgt beim Übergang von sehr tiefen zu höheren Temperaturen die Abnahme der Relaxationszeiten in solcher Weise, daß die den verschiedenen Zusammenhaltsmechanismen zukommenden Relaxationszeiten auch nicht gräßenordnungsmäßig beisammen bleiben. Bei diesen Substanzen findet vielmehr beim Anwärmen eine Aufspaltung in ein eigentliches Relaxationszeitspektrum statt. Für das Verständnis der elastischen Weichheit des Kautschuks war es tatsächlich wesentlich, daß bei einer und derselben Temperatur (20°) der größte Teil der Zusammenhaltsmechanismen eine sehr kleine Relaxationszeit besaß ( $\lambda_1 = 10^{-5}$  s) und daß gleichzeitig ein weiterer Mechanismus mit praktisch unendlich großer Relaxationszeit vorhanden war (Abb. 2)

Es ist nun nicht schwer, auf Grund der bisherigen Beispiele die Richtigkeit einiger allgemeiner Aussagen über das elastische Verhalten und dessen Bedingtheit durch das Relaxationszeitspektrum zu verstehen: Wenn eine Substanz hochelastisch sein soll, das heißt, wenn die zum Dehnen benötigte Kraft wesentlich kleiner als bei Glas oder Eisen oder hartgefrorem Kautschuk sein soll, so muß in der Substanz eine Mehrzahl von Zusammenhaltsmechanismen nebeneinander bestehen und bei der Temperatur, bei welcher die Hochelastizität auftritt, muß die Relaxationszeit hinsichtlich eines großen Teiles der Zusammenhaltsmechanismen sehr klein (z. B.  $< 10^{-5}$  s), hinsichtlich eines anderen Teiles der Zusammenhaltsmechanismen dagegen sehr groß sein.

In Gl. (2) ist nämlich  $E_{10} + E_{20}$  ungefähr gleich  $10^{11}$ . Ist sowohl  $\lambda_1$  als auch  $\lambda_2$  sehr groß, so ist die Substanz glashart; ist sowohl  $\lambda_1$  als auch  $\lambda_2$  sehr klein, so ist die Substanz flüssig. Nur wenn  $E_{10}$  groß und  $\lambda_1$  klein,  $E_{20}$  klein und  $\lambda_2$  groß ist, haben wir Hochelastizität.

Hochelastizität tritt also, wie wir uns noch allgemeiner fassen können, bei den Substanzen auf, bei welchen gleichzeitig nebeneinander Zusammenhaltsmechanismen mit extrem verschiedenen Relaxationszeiten vorkommen.

Wir gehen von der Besprechung dieser Verallgemeinerung nicht zu einem weiteren Gegenstand über, ohne nochmals eindringlich darauf hinzuweisen, daß die Annahme, in der vorgegebenen Substanz sei ein Bindungsmechanismus oder es seien 2 Bindungsmechanismen mit bestimmter

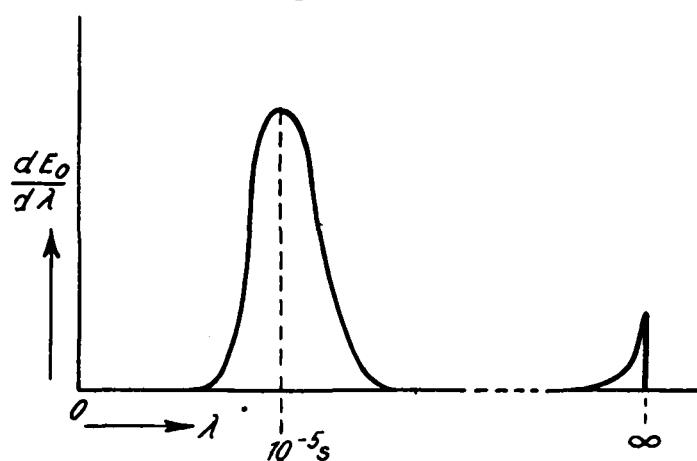


Abb. 4.  $E_0, \lambda$ -Spektrum, entsprechend Kautschuk bei  $t = 20^\circ$ ; die Abbildung gibt denselben Sachverhalt wieder wie Abb. 2. Nur ist zum Ausdruck gebracht, daß die  $E_0$ -Werte nicht diskrete einzelne Werte besitzen, sondern sich über endliche  $\lambda$ -Bereiche verteilen.

Relaxationszeit vorhanden (Gl. 2), unter allen Umständen eine grobe Näherung ist. Wie bereits [Gl. (2a) und (2b)] angedeutet, werden wir es, auch bei einfachen Substanzen wie Wasser oder Propylalkohol, schon stets mit einer Vielheit von Zusammenhaltsmechanismen und einer Vielheit von zugehörigen Relaxationszeiten, also mit einem mehr oder weniger ausgedehnten Relaxationszeit-spektrum zu tun haben. Bei der bildlichen Darstellung würde sich dies dahin auswirken, daß wir z. B. für Kautschuk bei 20° an Stelle der Abb. 2 ein Bild wie Abb. 4 oder ähnlich zu setzen haben. An Stelle der in Abb. 2 gezeichneten Balken werden also glatte, über endliche Bereiche der Größe  $\lambda$  ausgebreitete Kurven zu setzen sein. Nur in dem Falle, daß die zur Erzeugung der Dehnung und zur Messung der Gegenkraft benötigte Zeit  $t$  entweder sehr groß oder sehr klein gegenüber den in der Substanz vorkommenden  $\lambda$ -Werten (Relaxationszeiten) ist, wird die schematische Darstellung nach Abb. 2 und Formel (2) angenähert zulässig sein.

Es sei in diesem Zusammenhange daran erinnert, daß der Elastizitätsmodul, den wir beim Kautschuk beobachten, etwas größer ist, wenn wir die Dehnung und Spannungsmessung rasch (innerhalb einiger Zehntel Sekunden) durchführen, als wenn wir für Erzeugung der Dehnung und Messung der entstehenden Spannung einige Minuten benötigen<sup>6)</sup>. Das zeigt mit Deutlichkeit, daß im Kautschuk neben Zusammenhaltsmechanismen mit  $\lambda = 10^{-8}$  und solchen mit  $\lambda = \infty$  auch noch Zusammenhaltsmechanismen bestehen, deren Relaxationszeit von der Größenordnung einiger Zehntel oder hundertstel Sekunden ist. Die wahrscheinlichste Deutung für das Auftreten dieser mittleren Relaxationszeiten im Kautschuk ist natürlich die, daß es sich bei dieser Substanz um ein Gemisch handelt, und daß einzelne, insbes. kleinere in dem Gemisch vorhandene Moleküle oder Molekülteile, ihre Konstellation, ohne die Umgebung, mit der sie verfilzt sind, mitzunehmen, verhältnismäßig rasch ändern können.

Trotz solcher Nebeneffekte gibt Abb. 2 das Wesentliche wieder. Wir werden noch sehen, daß der ganz ideale Kautschuk ein solcher sein würde, bei welchem nur unendlich große Relaxationszeiten einerseits, möglichst kleine andererseits und keine mittleren Relaxationszeiten vorkommen.

## 6. Modellmäßige Notwendigkeit des Auftretens verschiedener Relaxationszeiten, erläutert am Beispiel einer Substanz mit mittlerem Molekulargewicht.

Wir werden auf den Fall des Kautschuks nochmals zurückkommen und knüpfen zunächst an die bisher getroffene wesentlichste Feststellung an, nämlich an die Feststellung, daß die Hochpolymeren, insbes. die hochelastischen Stoffe, dadurch ausgezeichnet sind, daß nebeneinander mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit voneinander stark verschiedenen Relaxationszeiten vorkommen.

Wir wollen uns an einer Substanz mittleren Molekulargewichts, etwa an einem flüssigen gesättigten Kohlenwasserstoff (Paraffinöl) überlegen, daß bei mechanischer Beanspruchung einer solchen Substanz tatsächlich mehrere Zusammenhaltsmechanismen Widerstand gegen die mechanische Verformung leisten werden und daß die Relaxationszeiten der Spannungsanteile verschieden sein werden.

Wir wollen diese Betrachtung an Hand der Abb. 5 durchführen. Sie stellt die Deformation dar, welche bei der Schubbeanspruchung einer Substanz, insbes. auch bei Aufrechterhaltung einer Strömung in einer Flüssigkeit, auftritt.

Wir betrachten nach Abb. 5 einen Würfel der Kantenlänge 1 cm. Die untere Fläche  $a$  werde festgehalten, die obere Fläche  $b$  dagegen um einen kleinen Betrag  $h$  in der Fließrichtung oder Schubrichtung ( $x$ -Richtung) bewegt. Die Größe der hervorgebrachten Verformung messen wir durch den Schub- oder Gleitwinkel  $\gamma$ . In unserem Falle ist  $\operatorname{tg} \gamma \approx \gamma = h$ .

Wir sehen, daß bei dieser Verformung des Würfels die eine Würfeldiagonale verlängert, die andere verkürzt wird. Dem entspricht, daß die bei rascher Deformation entstehende elastische Beanspruchung genau wie bei der Dehnung oder Verkürzung eines Stabes auf den Elastizitätsmodul der Substanz zurückgeführt werden kann. Die Kraft  $\mathfrak{F}$ , welche man auf die obere Fläche  $b$  des elastischen Körpers anwenden muß, um die Gleitung  $\gamma$  aufrechtzuerhalten, ist gleich

$$\mathfrak{F} \approx 0,38 \cdot E \cdot \gamma \quad (4)$$

Genauer wäre anstatt des Faktors 0,38 die Größe  $\frac{1}{2(1+\mu)}$  zu setzen, wo  $\mu$  die Poissonsche Zahl ist.

An sich könnten wir die vorliegende Diskussion gerade so gut im Falle der gewöhnlichen Dehnung eines Stabes durchführen. Es wurde aber der Fall der Schubdeformation gewählt, weil wir diesen Fall nachher bei der Besprechung der Viscosität ohnehin behandeln müssen.

Wir wollen uns jetzt vorstellen, daß die Gleitung  $\gamma$  in Abb. 5 so rasch erfolge, daß während der für die Erzeugung der Gleitung benötigten Zeit keiner der Zusammenhaltsmechanismen eine merkliche Relaxation erfährt. Um uns hierbei die Art der auftretenden Beanspruchungen klarzumachen, betrachten wir insbes. ein kettenförmiges Kohlenwasserstoffmolekül, welches z. B. vor der Deformation des Würfels die Gestalt der Abb. 6a besitzt, also die Gestalt eines ziemlich unregelmäßig gekrümmten Fadens, dessen größte Ausdehnung zufällig unter 45° gegen die  $x$ -Achse unseres Koordinatensystems geneigt ist.

Wir sehen dann: Bei der raschen Deformation (Abb. 5) wird das Molekül von der Gestalt 6a in die Gestalt 6b

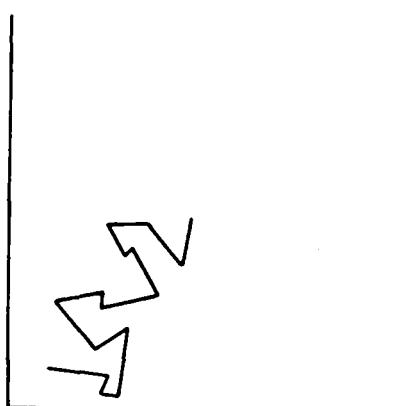


Abb. 6a.

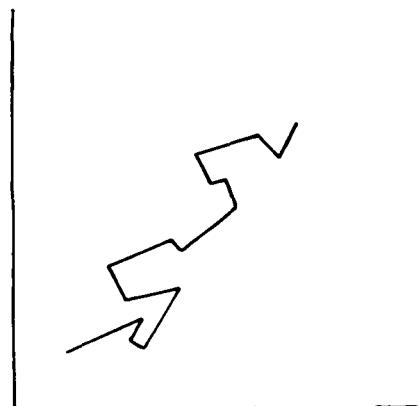


Abb. 6b.

Bei der durch die Verschiebung  $h$  in Abb. 5 angedeuteten Deformation wird ein Molekül, welches die in Abb. 6a angedeutete Orientierung und Konstellation besitzt, in die der Abb. 6b entsprechende Konstellation übergeführt (d. h. in der Längsrichtung zielharmonikaartig auseinandergezogen).

gebracht. Außerdem werden sämtliche Abstände im Molekül, welche in der Richtung liegen, in welcher eine Dehnung erfolgt, etwas vergrößert, die Abstände, welche in der Richtung liegen, in welcher eine Verkürzung erfolgt, verkleinert werden. Eine ähnliche Vergrößerung bzw. Verkleinerung erfahren auch die sämtlichen Abstände zwischen den einzelnen Atomen des hervorgehobenen Moleküls und seinen Nachbarn. Es werden also sowohl die äußere Molekülform als auch die inneren Abstände und die Abstände zu den Nachbarn verändert.

Denken wir uns nun im Anschluß an diese Deformation die Form des aus dem Würfel entstandenen Rhombus (in Abb. 5 gestrichelt) konstant gehalten und fragen wir nach den Vorgängen, welche zu einem Ausgleich der mit der Deformation zunächst entstandenen Spannungen führen. Wir sehen: Der Anteil der mechanischen Beanspruchung,

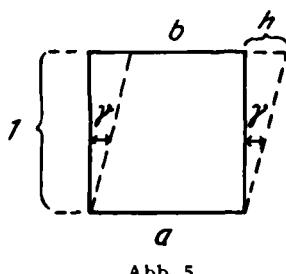


Abb. 5.

<sup>6)</sup> V. Hauck u. W. Neumann, I. c.

welcher daraus entspringt, daß die Abstände benachbarter Atome unseres Fadenmoleküls und die Abstände der einzelnen Atome des Fadenmoleküls gegen die Nachbaratome in der Flüssigkeit verändert worden sind, wird sich sehr rasch ausgleichen. Für diesen Ausgleich sind ja nur außerordentlich kleine Abstandsänderungen und Winkeldeformationen notwendig. (In einer ähnlichen Betrachtung, welche den Kautschuk betrifft, wurden solche Bewegungen als Mikro-Brownsche Bewegungen bezeichnet<sup>6)</sup>). Dagegen sehen wir, daß die Rückkehr der Gestalt 6 b in die Gestalt 6 a durch diese kleinen Verschiebungen noch nicht rückgängig gemacht ist. Die Rückkehr der Gestalt 6 b in die (wahrscheinlichere) Gestalt 6 a wird also eine bedeutend längere Zeit beanspruchen. (Makro-Brownsche Bewegungen<sup>6)</sup>).

Allgemein sehen wir aus dieser Betrachtung, daß schon bei ganz einfachen Substanzen die im Anschluß an eine Deformation auftretenden Spannungen von ganz verschiedenen Anteilen (Zusammenhaltsmechanismen) herrühren und daß für den durch Neuordnung der Atome und Moleküle in der Flüssigkeit bewirkten Spannungsausgleich ganz verschiedene Relaxationszeiten in Frage kommen müssen.

An Hand der besprochenen Abb. 6 sehen wir ferner: Während zum Ausgleich eines Teils der entstandenen Spannung nur sehr kleine Verschiebungen notwendig sind, ist zum Ausgleich eines anderen Teiles der Spannungen eine große Verschiebung der einzelnen Molekülteile notwendig. Während die ganz kleinen Verschiebungen bei hoch- und niedrigmolekularen Stoffen in gleicher Weise vorkommen und dieselbe Rolle spielen, sehen wir weiter, daß der absolute Betrag der größten unter den zum völligen Spannungsausgleich notwendigen Verschiebungen um so größer ist, je größer die Ausdehnung des Moleküls ist, also um so größer, je größer das Molekulargewicht der Substanz ist. Das bedeutet aber, daß gerade bei den hochmolekularen Stoffen eine große Streuung der Relaxationszeiten zu erwarten ist.

Das Vorkommen ganz verschiedener Relaxationszeiten in einer Substanz ist aber nach dem oben Besprochenen durchaus gleichbedeutend mit dem Auftreten von Hochelastizität bei diesen Stoffen. Es ist also kein Zufall, daß die Hochelastizität gerade bei hochmolekularen, nicht oder kaum dagegen bei niedermolekularen Verbindungen angetroffen wird.

## 7. Die Hochelastizität des Kautschuks, modellmäßig gesehen ein Spezialfall; weitere modellmäßig anders begründete Möglichkeiten des Auftretens von Hochelastizität.

Mit Absicht wurde im vorstehenden als Kennzeichen der Hochelastizität das gleichzeitige Vorkommen von mindestens einer sehr kleinen und einer sehr großen Relaxationszeit [ $\lambda_1$  einerseits,  $\lambda_2$  andererseits in Gl. (2)] angegeben, ohne dabei irgendwie festzulegen, welcher Art der Zusammenhaltsmechanismus mit der kleinen bzw. der großen Relaxationszeit sein soll.

Tatsächlich ist es, wie nach dem bisher Gesagten klar sein dürfte, ganz gleichgültig, welches die molekulare-theoretische Deutung des Zusammenhaltsmechanismus mit  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_2$  ist, wenn nur  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  genügend verschieden sind. Sicher werden die Zusammenhaltsmechanismen, welche bei verschiedenen hochelastischen Stoffen die kleinen bzw. großen  $\lambda$ -Werte veranlassen, ganz verschiedener Art sein. Es ist wichtig, auf diesen Punkt hinzuweisen, und zwar aus dem folgenden Grunde:

Es ist im Falle des Kautschuks gelungen, für den mit  $\lambda_2 = \infty$  behafteten Zusammenhaltsmechanismus eine

<sup>6)</sup> W. Kuhn, diese Ztschr. 51, 640 [1938]; Kautschuk 14, 182 [1938].

spezielle Deutung, nämlich die Konstellation der Fadenmoleküle im gedehnten bzw. ungedehnten Zustand zu geben<sup>7)</sup>. Die Tatsache, daß eine solche Deutung dort möglich ist, hat einzelne Autoren<sup>8)</sup> zu der Aussage veranlaßt: „Hochelastizität beruht, wo sie auftritt, stets auf der Konstellationsisomerie von Fadenmolekülen.“ Eine solche Aussage ist gänzlich unberechtigt. Einmal werden wir nicht nur bei Fadenmolekülen, sondern auch bei netzartigen Gebilden Konstellationsisomerie finden<sup>9)</sup> und zweitens wird die Konstellationsisomerie nicht der einzige Zusammenhaltsmechanismus sein, welcher einer großen Relaxationszeit fähig ist. Z. B. wird bei einem Gel von Baumwollgelb oder Eisenhydroxyd der Zusammenhaltsmechanismus, welcher eine praktisch unendlich große Relaxationszeit besitzt, die Adhäsion der einzelnen sich in dem Gel berührenden Stäbchen oder Scheibchen sein, während der mit kleiner Relaxationszeit behaftete Zusammenhaltsmechanismus der Zusammenhalt ist, welcher zwischen den einzelnen Molekülen des Suspensionsmittels (Wasser) wirkt.

Nur beim idealen Kautschuk können wir sagen: Der Teil-elastizitätsmodul  $E_2$  (entsprechend  $\lambda_2 = \infty$ ) entspricht der Tendenz der Fadenmoleküle, aus einer unwahrscheinlichen Konstellation im gedehnten Zustand in die wahrscheinlichste Konstellation (unge dehnter Zustand) zurückzukehren. Ein Ausgleich des entsprechenden Spannungsanteiles würde eine Makro-Brownsche Bewegung (Konstellationsänderung im großen) erfordern, und für diesen Vorgang ist im elastisch festen Kautschuk die Relaxationszeit  $\lambda_3 = \infty$ . Der Teilelastizitätsmodul  $E_1$  (entsprechend  $\lambda_1 = 10^{-6}$  bei  $t = 20^\circ$ ) entspricht den beim Dehnen auftretenden kleinen Abstandsänderungen und den damit verknüpften Energieänderungen. Die diesen Abstandsänderungen entsprechenden Spannungen gleichen sich durch kleine Verschiebungen der einzelnen Molekülteile in der Substanz (Mikro-Brownsche Bewegungen; Mikrorelaxationszeit  $\lambda_1$ ) rasch aus.

Eine Übertragung dieser Deutung für  $E_2$  auf andere hochelastische Substanzen darf, um es nochmals zu sagen, nicht unbesehen vorgenommen werden. In vielen Fällen (Beispiel Baumwollgelbsol) ist die Übertragung sicher unzulässig.

## 8. Probleme der Viscosität; kurze Vorwegnahme der Ergebnisse.

Durch die vorstehenden Betrachtungen haben wir insgesamt gesehen, daß das elastische Verhalten einer Substanz durch  $E_{10}$ ,  $\lambda_1$ ,  $E_{20}$  und  $\lambda_2$  (Gl. 2), allgemeiner durch das  $E_0$ ,  $\lambda$ -Spektrum der Substanz zum größten Teil wiedergegeben wird.

Für das weitere mechanische Verhalten sind natürlich noch die Zerreißgrenzen der einzelnen Zusammenhaltsmechanismen maßgebend. Wir wollen auf diesen Punkt hier nicht eingehen, wollen aber zeigen, daß dieselben Teilelastizitätsmodule und die Relaxationszeiten, welche das elastische Verhalten beherrschen, auch die Fließerscheinungen, also die Zähigkeit der Substanzen, erschöpfend kennzeichnen.

Wir werden nämlich sehen, daß die Viscosität  $\eta$  mit den Teilelastizitätsmodulen  $E_{10}$  und  $E_{20}$  sowie den Relaxationszeiten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  von Gl. (2) zusammenhängt durch die Beziehung

$$\eta = 0,38 (E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2) \quad (5)$$

bzw. nach Gl. (2a) durch die Beziehung

$$\eta = 0,38 (E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2 + E_{30} \lambda_3 + \dots) \quad (5a)$$

<sup>7)</sup> K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. Acta 18, 570 [1935]; W. Kuhn, Kolloid-Z. 76, 258 [1936], diese Ztschr. 49, 858 [1936], 51, 640 [1938].

<sup>8)</sup> Vgl. z. B. K. H. Meyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 211 [1939].

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu W. Kuhn, I. c. sowie R. Houwink, Z. physik. Chem. Abt. A 188, 209 [1938]; Elastizität, Plastizität und Struktur d. Materie, Dresden 1938, insbes. S. 65 ff.

oder noch besser

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^x \frac{dE}{d\lambda} \lambda d\lambda \quad (5b)$$

In dem einfachsten Falle, daß das Verhalten der Substanz mit hinreichender Genauigkeit durch einen einzigen Zusammenhaltsmechanismus und entsprechend nur eine einzige Relaxationszeit  $\lambda_1$  beschrieben werden kann, vereinfachen sich diese Beziehungen natürlich auf die Beziehung

$$\eta = \frac{1}{(1+\mu)} \cdot E_{10} \lambda_1 \quad (5c)$$

Für diesen einfachsten Fall ist die Betrachtung, also die Begründung der Beziehung (5c), bereits vor vielen Jahren von *Maxwell*<sup>10)</sup> durchgeführt worden.

Wir werden das Wesentliche an dieser *Maxwellschen* Betrachtung im folgenden wiedergeben, jedoch mit dem Hinweis, daß das Verhalten der hochmolekularen Substanzen nach dem Vorangehenden nicht durch die Beziehung (5c), also nicht unter Zugrundelegung eines einzigen Zusammenhaltsmechanismus und einer einzigen Relaxationszeit beschrieben werden kann. Die *Maxwellsche* Betrachtung muß also noch erweitert werden auf den Fall, daß eine Mehrheit von Teilelastizitätsmodulen und Relaxationszeiten nebeneinander vorkommt.

### 9. Definition der Viscosität.

Um die Viscosität mit dem Elastizitätsmodul und der Relaxationszeit in Beziehung zu bringen, geben wir zunächst an Hand der Abb. 5 die übliche Definition der Viscosität  $\eta$ . Sie lautet etwa folgendermaßen: Wenn man in einer Flüssigkeit ein Strömungsgefälle aufrechterhält, etwa dadurch, daß man die Grundfläche a in Abb. 5 in Ruhe hält, eine zweite Fläche b, welche sich in 1 cm Abstand von der Fläche a befindet, dagegen mit einer Geschwindigkeit  $q$  in der Fließrichtung bewegt, so ist die Kraft, welche man auf 1 cm<sup>2</sup> der Fläche b aufwenden muß, um die Strömungsgeschwindigkeit  $q$  aufrechtzuerhalten, gleich

$$\mathfrak{A} = \eta \cdot q \quad (6)$$

Anstatt dessen können wir auch sagen: Die mechanische Energie, welche pro s und pro cm<sup>3</sup> der Substanz aufgewendet werden muß, um das Strömungsgefälle  $q$  aufrechtzuerhalten, ist gleich der Kraft  $\mathfrak{A}$  mal der Geschwindigkeit  $q$ , also gleich

$$\frac{dA}{dt} = \eta \cdot q^2 \quad (7)$$

Diese Energiemenge muß also wegen der inneren Reibung, welche die Flüssigkeit dem Strömungsvorgange entgegengesetzt, pro Zeit-einheit und pro cm<sup>3</sup> in Wärme verwandelt werden, wenn das Strömungsgefälle  $q$  aufrechterhalten werden soll.

Die Definitionen Gl. (6) und (7) sind miteinander gleichwertig, und wir werden im folgenden bald die eine, bald die andere verwenden.

### 10. Zusammenhang zwischen Viscosität, Elastizität und Relaxation.

#### a) Qualitative Betrachtung.

Nach dieser Vorbemerkung über die Definition wollen wir uns jetzt überlegen, daß die Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme, welche beim Fließen einer Substanz eintritt, tatsächlich mit dem Elastizitätsmodul und der Relaxationszeit zusammenhängt.

Zu diesem Zwecke stellen wir uns zunächst vor, daß der in Abb. 5 zugrunde gelegte Versuchskörper ein Glaswürfel sei. Wir betrachten ihn bei einer solchen Temperatur, daß sich elastische Spannungen, welche in dem Würfel etwa erzeugt werden, langsam, aber doch mit endlicher Geschwindigkeit, ausgleichen können (endlicher Wert der Relaxationszeit  $\lambda_1$ ). Hierauf sehen wir qualitativ:

Wenn man die Fläche a in Abb. 5 in Ruhe hält, dagegen die Fläche b sehr rasch um den Betrag  $h$  in der Fließ-

richtung bewegt und sie dann zunächst ruhig hält, so leistet man bei der raschen Bewegung mechanische Arbeit, indem man den Würfel gegen den Widerstand der elastischen Kräfte, welche sich in der kurzen Zeit nicht durch Relaxation ausgleichen können, zu einem Rhombus deformiert.

Wenn man die Fläche b, wie ausgeführt, im Anschluß an die rasch ausgeführte Verschiebung  $h$  in Ruhe hält, so sehen wir aber ferner, daß die durch die Deformation entstandenen Spannungen abklingen werden, u. zw. nach einem Zeitgesetz, welches wir durch die Beziehungen (3) und (3a) beschrieben haben. Die Spannungen werden also nach einer Zeit  $\lambda_1$  um den Faktor  $\frac{1}{e}$  gegenüber dem ursprünglichen Betrag abgesunken sein, nach einer Zeit  $2 \cdot \lambda_1$  um den Faktor  $\frac{1}{e^2}$  usw. Diese Spannungen werden also schließlich ganz verschwinden.

Sind die Spannungen verschwunden, so kann man die Verschiebung der Fläche b in der Fließrichtung und unter Arbeitsleistung wiederholen, ebenso das Abklingenlassen der dabei entstehenden Spannungen.

Wir sehen, daß wir in solcher Weise (durch Herbeiführung kleiner Verschiebungen und Abklingenlassen der Spannungen) eine beliebig große Verformung des Glaswürfels herbeiführen können, ohne daß zum Schluß merkbare Spannungen zurückbleiben. Die jeweils zur Hervorbringung der Verformung geleistete mechanische Arbeit wird bei diesem Vorgang allerdings nicht in Form von mechanischer Energie zurückgewonnen; diese Energie wird in Wärme verwandelt, und wir sehen sogleich den Zusammenhang:

Durch abwechselndes Hervorbringen von Verschiebungen und Abklingenlassen der Spannungen haben wir einen Fließvorgang veranlaßt. Die dabei auftretende Reibungswärme, d. h. die dabei in Wärme verwandelte mechanische Energie, ist die Energie, welche wir aufwenden, um die elastischen Verformungen, ohne welche eine endliche Fließgeschwindigkeit nicht denkbar ist, hervorzubringen.

#### b) Quantitativer Zusammenhang.

Die vorstehende Überlegung ist insofern von Bedeutung, als sie mit Deutlichkeit den qualitativen Zusammenhang zwischen Viscosität, Elastizität und Relaxation zeigt. Für die Aufstellung eines quantitativen Zusammenhangs eignet sie sich aber deswegen nicht, weil wir vorerst ein ruckweises Fließen betrachtet haben. In der Tat haben wir kleine Bewegungen rasch erzeugt und die entstehenden Spannungen abklingen lassen, bevor durch eine neue Bewegung neue Spannungen hervorgebracht wurden.

Beim tatsächlichen kontinuierlichen Fließen einer Flüssigkeit sind die beiden Vorgänge: Abklingen der Spannungen durch Relaxation und Entstehen neuer Spannungen durch Weiterverformung des Versuchskörpers zeitlich nicht voneinander getrennt. Die beiden Vorgänge überlagern sich dann gegenseitig.

Für den besonderen Fall des Vorliegens eines Zusammenhaltsmechanismus mit einer Relaxationszeit geben wir jetzt die *Maxwellsche* Betrachtung, welche uns zu der Beziehung (5c) führen wird.

Zu diesem Zwecke denken wir uns, daß eine Fließgeschwindigkeit (Strömungsgefälle)  $q = \frac{dy}{dt}$  während genügend langer Zeit aufrechterhalten worden sei; es wird sich dabei ein stationärer Zustand eingestellt haben. Insbes. wird jetzt in unserer Substanz dauernd eine gewisse Spannung vorhanden sein, denn durch die stetige Verformung entstehen ja stets neue Spannungen, bevor die alten durch Relaxation ganz verschwunden sind. Auf jedes Quadratzentimeter der bewegten Fläche b in Abb. 5

<sup>10)</sup> J. Cl. Maxwell, Philos. Mag. J. Sci. [IV] 85, 134 [1867].

muß also im stationären Zustand eine zeitlich konstante Kraft  $\mathfrak{F}$  wirken.

In einem Zeitelement  $dt$  würde nun diese Kraft  $\mathfrak{F}$  eine Abnahme durch Relaxation und eine Zunahme durch weitere Verformung der Substanz erfahren. Die Abnahme wäre nach Gl. (3) gleich

$$d\mathfrak{F}^- = -\frac{1}{\lambda_1} \mathfrak{F} dt \quad (8a)$$

die Zunahme wäre nach Gl. (4) gleich

$$d\mathfrak{F}^+ = \frac{1}{2(1+\mu)} E_{10} \cdot d\gamma = \frac{1}{2(1+\mu)} E_{10} \cdot q \cdot dt \quad (8b)$$

Die Summe von (8a) und (8b) soll nun gleich 0 sein (stationärer Zustand); es muß also sein

$$\left( -\frac{\mathfrak{F}}{\lambda_1} + \frac{1}{2(1+\mu)} E_{10} \cdot q \right) \cdot dt = 0$$

oder

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{2(1+\mu)} \cdot E_{10} \cdot \lambda_1 \cdot q \quad (9)$$

Die Beziehung (9) gibt also die Kraft an, welche im stationären Zustand auf 1 cm<sup>2</sup> der bewegten Fläche in der Fließrichtung wirken muß, wenn die bewegte Fläche einen Abstand von 1 cm von der ruhenden Fläche hat und mit der Geschwindigkeit  $q$  in der Fließrichtung bewegt wird.

Nach der Definition der Viscosität  $\eta$  [Gl. (6)] ist aber diese Kraft gleich  $\eta \cdot q$ . Die Gleichsetzung der Beziehungen (6) und (9) gibt dann sofort die *Maxwellsche Beziehung* (5c):

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} E_{10} \cdot \lambda_1, \text{ ungefähr gleich } 0,38 E_{10} \lambda_1 \quad (5c)$$

Wie schon mehrmals betont wurde, darf diese Beziehung auf hochpolymere Substanzen nicht angewendet werden, weil es für diese kennzeichnend ist, daß nicht nur ein Zusammenhaltsmechanismus vorliegt, sondern ihrer mehrere mit verschiedenen Relaxationszeiten. Die Erweiterung der *Maxwellschen Betrachtung* auf diesen Fall wurde kürzlich durchgeführt (l. c.). Sie liefert das Ergebnis, welches in den Beziehungen (5), (5a) und (5b) ausgedrückt ist.

Es wird nun die Aufgabe des Folgenden sein, die Anwendung und die Bedeutung dieser Beziehungen unter Beziehung einzelner Beispiele deutlich zu machen.

## 11. Beispiele für Substanzen, deren elastisches und viscoses Verhalten näherungsweise durch einen Zusammenhaltsmechanismus beschrieben werden kann.

### Einfrierviscosität der Gläser.

Wir haben gesehen, daß bei allen Substanzen, deren Teilchen nicht einfach Kugeln sind, grundsätzlich eine Mehrzahl von Zusammenhaltsmechanismen anzunehmen ist. Bei vielen, insbes. bei niedrigmolekularen Substanzen, zeigt sich aber, daß die vorkommenden  $\lambda$ -Werte oft ziemlich eng beieinander liegen. In solchen Fällen kann man für die erste grobe Betrachtung so tun, als ob nur ein einziger Zusammenhaltsmechanismus mit einem  $\lambda$ -Wert vorhanden wäre.

Unter diesem Gesichtspunkt wollen wir zunächst den  $\lambda$ -Wert von Wasser abschätzen. Für Eis ist  $E_{10} = 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>. Für flüssiges Wasser können wir den  $E_{10}$ -Wert nur schätzen. Er dürfte aber nur wenig kleiner als  $10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> sein. Wir wollen daher für die rohe Abschätzung auch für flüssiges Wasser  $E_{10} = 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> setzen. Die Viscosität von Wasser bei  $t = 20^\circ$  ist gleich  $10^{-2}$  Poisen. Die Beziehung (5c) liefert dann sogleich

$$0,01 = 0,38 \cdot 10^{11} \cdot \lambda_1, \text{ und daraus wird}$$

$$\lambda_1 = \frac{10^{-2}}{0,38} \cdot 10^{-11} = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

Diese Zeit ist, wie man sich leicht überlegt, etwa so groß wie die Zeitspanne zwischen 2 aufeinanderfolgenden Stößen, welche das Wassermolekül in der Flüssigkeit erfährt.

Selbstverständlich ist vorstehendes keine Präzisionsbestimmung, und es soll betont werden, daß auch in Wasser in Wirklichkeit nicht ein  $E_{10}$ - und  $\lambda_1$ -Wert, sondern ihrer mehrere anzunehmen sind.

Als zweites Beispiel für Substanzen, deren Verhalten in erster Näherung unter Zugrundelegung eines Zusammenhaltsmechanismus mit einer Relaxationszeit beschrieben werden kann, wollen wir das Glas betrachten; insbes. wollen wir die empirische Regel betrachten, wonach am Transformationspunkt verschiedenster Gläser die Viscosität etwa gleich  $10^{13}$  Poisen ist<sup>11)</sup>.

Der Transformationspunkt ist die Temperatur, oberhalb welcher die im Glas vorhandenen Spannungen sich einigermaßen rasch ausgleichen und unterhalb welcher sie sich nur langsam oder gar nicht mehr ausgleichen. Auf Grund alles Vorangehenden können wir also sagen, daß am Transformationspunkt die mittlere Relaxationszeit der Zusammenhaltsmechanismen von der Größenordnung 100 s ist. Die Größe  $E_{10}$  bei Gläsern ist ungefähr gleich  $5 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>. Einsetzen dieses Zahlenwertes  $E_{10}$  und

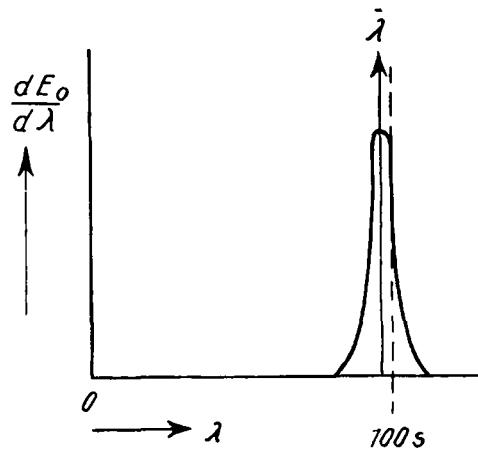


Abb. 7a.

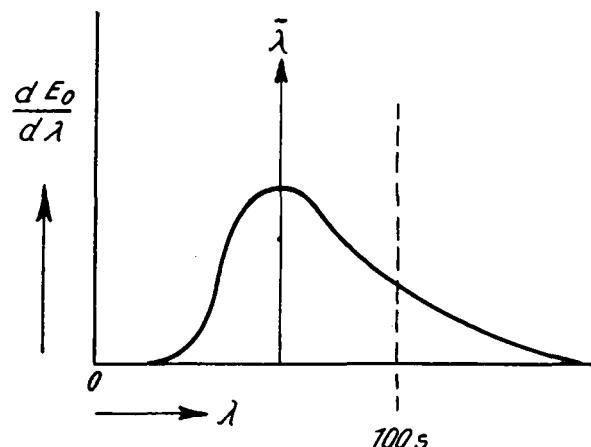


Abb. 7b.

Wert von mittlerer Relaxationszeit  $\bar{\lambda}$  (durch senkrechten Pfeil angedeutet) am Einfrierpunkt. a) Falls alle Relaxationszeiten nahe beisammen liegen; b) falls das Relaxationszeitspektrum weit ausgedehnt ist.

Als Einfrierpunkt ist der Punkt angenommen, bei welchem etwa 90% der vorhandenen Zusammenhaltsmechanismen (bzw. 90% der Grundwerte der entsprechenden Teilelastizitätsmodule) Relaxationszeiten von 100 s oder weniger besitzen. Im Falle Abb. 7b hat dann  $\bar{\lambda}$  (und damit auch die Viscosität) einen kleineren Wert als im Falle Abb. 7a. In Abb. 7a ist nämlich  $\bar{\lambda}$  nahezu gleich 100 s, im Falle Abb. 7b dagegen wesentlich kleiner.

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. R. Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden 1938, S. 50; E. Jenckel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 202 [1939].

des für den Transformationspunkt ungefähr gültigen Zahlenwertes von  $\lambda_1$  in die Beziehung (5c) ergibt dann sofort als Zahlenwert für die Viscosität in der Nähe des Transformationspunktes  $\eta = 0,38 \cdot 5 \cdot 10^{11} \cdot 10^2 = 2 \cdot 10^{13}$  Poisen, also den tatsächlich empirisch am Transformationspunkt gefundenen Viscositätswert.

Die Regel, wonach alle Gläser in der Nähe des Transformationspunktes eine Viscosität von ungefähr  $10^{13}$  Poisen haben, wäre hiernach eine Folge davon, daß  $E_{10}$  für alle Gläser ungefähr gleich  $5 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> beträgt und daß der Transformationspunkt oder der Punkt beginnenden Fließens durch  $\lambda_1$  ungefähr gleich 100 s gekennzeichnet ist.

Gehen wir zu anderen Stoffen als Glas über, so zeigt es sich, daß auch bei diesen Stoffen die Viscosität am Transformationspunkt (Punkt, wo Spannungen anfangen, sich auszugleichen) meist von der Größenordnung  $10^{12}$ — $10^{13}$  Poisen ist; die Übereinstimmung mit den Gläsern ist dabei nicht allzu genau, und es hat den Anschein, daß die Viscosität am Erweichungspunkt oft, insbes. bei hochpolymeren organischen Verbindungen, nach kleineren Zahlenwerten hin verschoben ist (*E. Jenckel*, 1. c.). Die Unterschiede mögen z. T. davon herrühren, daß  $E_{10}$  bei organischen Stoffen meistens nur  $10^{11}$  anstatt  $5 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> ist, und dann außerdem davon, daß wir gerade bei den organischen Hochpolymeren mit einem weit ausgedehnten  $\lambda$ -Spektrum zu rechnen haben.

Wahrscheinlich ist der Grund dafür, daß die Einfrierviscosität bei organischen Hochpolymeren kleiner als bei Gläsern ist, z. T. in folgender Weise auf Grund der größeren Ausgedehntheit des  $\lambda$ -Spektrums zu deuten: Bei Stoffen mit ausgedehntem  $\lambda$ -Spektrum werden wir voraussichtlich dann von einem merklichen Ausgleich der Spannungen sprechen, wenn sagen wir 90% der vorhandenen Bindungsmechanismen Relaxationszeiten erhalten haben, die kleiner als 100 s sind. Bei einem Stoff mit wenig ausgedehntem  $\lambda$ -Spektrum bedeutet das (Abb. 7a), daß auch der Mittelwert  $\bar{\lambda}$  der Relaxationszeiten am Einfrierpunkt nahezu gleich dem Stichwert 100 s ist; bei einem Stoff mit sehr ausgedehntem  $\lambda$ -Spektrum (Abb. 7b) bedeutet es dagegen, daß  $\bar{\lambda}$  am Einfrierpunkt einem wesentlich kleineren Zahlenwert als 100 s entspricht. Da nun  $\eta_{\text{Einfrier}}$  ungefähr gleich  $0,38 \cdot E_{10} \cdot \bar{\lambda}$  ist, so verstehen wir sogleich, daß bei homologen Hochpolymeren die Einfrierviscosität bei den höher Polymeren, bei welchen das  $\lambda$ -Spektrum ausgedehnter sein wird, bei kleineren Zahlenwerten liegt als bei den niedrigen Homologen, bei welchen die vorhandenen Relaxationszeiten enger beisammen liegen.

## 12. Substanzen, deren elastisches und viscoses Verhalten näherungsweise durch zwei $\lambda$ -Werte beschrieben wird. Beide $\lambda$ -Werte seien endlich.

Bei Substanzen, deren elastisches und viscoses Verhalten durch zwei Teilelastizitätsmodule und  $\lambda$ -Werte beschrieben werden kann, wollen wir den Fall, daß beide  $\lambda$ -Werte endlich sind, trennen von dem anderen Fall, daß einer der  $\lambda$ -Werte praktisch genommen unendlich groß ist.

Wir beginnen mit dem Fall, daß beide  $\lambda$ -Werte endlich sind.

Wir erhalten einen guten Einblick in die Verschiedenheit der praktisch zu beobachtenden Eigenschaften, welche schon in diesem noch einfachen Fall möglich werden, indem wir sogleich ein Zahlenbeispiel betrachten. Es handle sich um zwei Substanzen, die wir einander gegenüberstellen und die wir mit 1. und 2. bezeichnen wollen. Für beide Substanzen seien die Grundelastizitätsmodule dieselben, nämlich:  $E_{10} = 10^{11}$ ,  $E_{20} = 10^5$  dyn/cm<sup>2</sup>. Dagegen seien die Relaxationszeiten teilweise verschieden, nämlich bei Substanz 1:  $\lambda_1 = 10^{-8}$ ,  $\lambda_2 = 1$  s; bei Substanz 2 dagegen:  $\lambda_1 = 10^{-4}$ ,  $\lambda_2 = 1$  s. Die mit den Ziffern 1 und 2

bezeichneten Substanzen stimmen also überein hinsichtlich  $E_{10}$ ,  $E_{20}$  und  $\lambda_2$ ; sie unterscheiden sich ausschließlich in der Relaxationszeit  $\lambda_1$ .

Wir wollen nun feststellen, wie die beiden Substanzen sich hinsichtlich Elastizität und Viscosität verhalten.

Für die Elastizität haben wir nach Gl. (2) für die erste Substanz und für den Fall, daß wir zur Herstellung und Messung der elastischen Kraft  $10^{-2}$  s nötig haben:

$$1. E = 10^{11} \cdot e^{-\frac{10^{-4}}{10^{-8}}} + 10^5 e^{-\frac{10^{-4}}{1}} = 10^{11} \cdot e^{-1000000} + 10^5 \cdot e^{-100} \approx 10^5 \text{ dyn/cm}^2$$

und für die zweite Substanz in ähnlicher Weise:

$$2. E = 10^{11} \cdot e^{-\frac{10^{-4}}{10^{-4}}} + 10^5 \cdot e^{-\frac{10^{-4}}{1}} = 10^{11} \cdot e^{-100} + 10^5 \cdot e^{-100} \approx 10^5 \text{ dyn/cm}^2$$

Die beiden Substanzen zeigen also bei rascher Dehnung hinsichtlich der dann auftretenden elastischen Effekte keinen Unterschied. Beide Substanzen verhalten sich, wenn Beanspruchungszeiten von der Größenordnung  $10^{-2}$  s in Frage kommen, kautschukähnlich und zeigen dabei denselben praktischen (d. h. auf  $t = 10^{-2}$  bezüglichen) Elastizitätsmodul. Das röhrt daher, daß sowohl bei der Substanz 1 als auch bei der Substanz 2 die Relaxationszeit  $\lambda_1$  so klein ist, daß  $E_{10}$  bzw. die ihm entsprechenden Zusammenhaltsmechanismen sich bei dieser Bestimmung des Elastizitätsmoduls praktisch nicht bemerkbar machen.

Wenn wir die als Beispiel betrachteten Substanzen anstatt einer kurz dauernden Belastung einer lange dauernden stetigen Belastung unterwerfen, so verhalten sie sich beide nicht mehr kautschukähnlich; vielmehr beobachten wir dann ein Fließen. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn die Fließdauer groß gegenüber der größten der vorkommenden Relaxationszeiten, also in beiden Beispielen groß gegenüber 1 s geworden ist. In diesem stationären Zustand beobachten wir nach Gl. (5) folgende Viscositäten:

An Substanz 1:

$$\eta = 0,38 [10^{11} \cdot 10^{-8} + 10^5 \cdot 1] = 0,38 [10^3 + 10^5] \approx 0,38 \cdot 10^5$$

An Substanz 2:

$$\eta = 0,38 [10^{11} \cdot 10^{-4} + 10^5 \cdot 1] = 0,38 [10^7 + 10^5] \approx 0,38 \cdot 10^7$$

Wir sehen, daß die beiden Substanzen, welche sich in der Elastizität (bei Beanspruchungsduern von  $10^{-2}$  s) überhaupt nicht meßbar unterscheiden, sich in der Viscosität um das Hundertfache voneinander unterscheiden. Außerdem sieht man, wenn man das Zustandekommen der Zahlenwerte in den beiden Beispielen genauer verfolgt: In Beispiel 1 ist die Viscosität praktisch genommen gleich  $0,38 \cdot E_{20} \cdot \lambda_2$ , im Beispiel 2 dagegen praktisch genommen gleich  $E_{10} \cdot \lambda_1$ . Die Elastizität (für  $t = 10^{-2}$  s) war dagegen in beiden Fällen praktisch genommen gleich  $E_{20} e^{-\frac{t}{\lambda_2}}$ , war also nur durch  $E_{20}$  und  $\lambda_2$  bestimmt.

Wir ziehen daraus die folgenden allgemeinen Schlüsse:

- Bei praktisch gleichem elastischen Verhalten und dem gleichen Absolutwerte der vorkommenden  $E_{10}$ - und  $E_{20}$ -Werte können sich die Substanzen hinsichtlich der Viscosität sehr stark voneinander unterscheiden.
- Während man sagen darf, daß das elastische Verhalten praktisch genommen durch die  $E_{20}$ - und  $\lambda_2$ -Werte bestimmt wird (durch die Teilelastizitätsmodule, welche mit großen Relaxationszeiten behaftet sind), kann man etwas Ähnliches für die Viscosität nicht behaupten. Es ist möglich, daß die Viscosität im wesentlichen bestimmt ist durch die Teilelastizitätsmodule, welche zu großen  $\lambda$ -Werten gehören (Substanz 2); es ist aber ebenso möglich, daß sie durch die Teilelastizitätsmodule, welche zu kleinen  $\lambda$ -Werten gehören, praktisch erschöpfend bestimmt wird (Substanz 1). Der Unterschied röhrt davon her, daß  $E_{10}$ ,  $\lambda_1$ ,  $E_{20}$  und  $\lambda_2$  zwar nach Gl. (2) und (5) sowohl die Elastizität als auch die Viscosität völlig bestimmen, daß aber die Art und Weise, wie die Teilelastizitätsmodule und Relaxationszeiten in die Formeln eingehen, bei Gl. (2) und (5) ganz verschieden ist.

Wir halten als wesentliches Ergebnis fest: Während für die Elastizität unter praktischen Bedingungen nur die Zusammenhaltsmechanismen, welche große Relaxationszeiten besitzen, wichtig sind, sind für die Viscosität die Zusammenhaltsmechanismen, welche große, und die, welche kleine Relaxationszeiten besitzen, grundsätzlich gleich wichtig. Nur in besonderen Fällen kann es dazu kommen, daß die Viscosität entweder durch die Mechanismen mit großer oder durch die Mechanismen mit kleiner Relaxationszeit beherrscht wird.

Es geht nach dem Gesagten nicht an, bei hochmolekularen Stoffen  $\lambda_1$  und  $E_{20}$  (die große Relaxationszeit  $\lambda_2$  und den zugehörigen Grundelastizitätsmodul  $E_{20}$ ) zu bestimmen und daraus nach der Gleichung  $\eta = 0.38 \cdot E_{20} \cdot \lambda_2$  die Viscosität der Substanz auszurechnen zu wollen. Ein solcher Ansatz ist in der Literatur mehrmals versucht worden, hat aber naturgemäß zu schlechter Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Viscosität geführt. Den Grund für die schlechte Übereinstimmung erblicken wir in der Vernachlässigung von  $E_{10} \lambda_1$ .

### 13. Substanzen mit zwei $\lambda$ -Werten; einer der vorkommenden $\lambda$ -Werte sei unendlich groß. Viscosität bei kleiner Deformation; Fließgrenze.

Wir schließen damit die Besprechung des Falles zweier endlicher Relaxationszeiten ab und wenden uns jetzt dem Falle zu, daß wiederum zwei Relaxationszeiten da sind, daß aber eine davon unendlich groß wird.

Dieser Fall ist ja nach der Tabelle z. B. bei Kautschuk bei  $20^\circ$  verwirklicht.

Wir haben schon oben (Abschnitt 5) gesehen, wie hier der Zusammenhaltsmechanismus 1 infolge der Kleinheit der Relaxationszeit  $\lambda_1$  (gleich  $10^{-5}$  s) praktisch genommen für die Elastizität unwirksam wird und daß darum der Elastizitätsmodul praktisch genommen gleich  $E_{20}$  wird.

Da damit das elastische Verhalten bereits erledigt ist, fragen wir jetzt weiter nach der Viscosität des Kautschuks.

Da die Zähigkeit  $\eta$  nach Formel (5) gleich sein muß:  $\eta = 0.38 \cdot (E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2)$ , so sehen wir sogleich, daß wegen  $\lambda_2 = \infty$  auch  $\eta$  unendlich groß werden muß, daß also beim elastischen Kautschuk von einer eigentlichen endlichen Viscosität nicht die Rede sein kann.

Ganz allgemein sehen wir [nach Gl. (5a)], daß die Viscosität stets dann unendlich groß wird, wenn einer der vorkommenden  $\lambda$ -Werte unendlich groß wird.

Wir können uns leicht davon überzeugen, daß wir dem elastischen Kautschuk tatsächlich und sinngemäß eine unendlich große Viscosität zuschreiben müssen: Wenn wir nämlich ein Stück Kautschuk mit einer kleinen Kraft  $\mathfrak{F}$  mechanisch beladen, so dehnt es sich um einen bestimmten endlichen Betrag aus, und die Form des Stückes bleibt nachher unverändert, trotz weiter andauernder Belastung. Der bei Belastung sich einstellende stationäre Zustand entspricht also der Fließgeschwindigkeit  $q$  gleich Null oder [nach Definition Gl. (6)] einer Viscosität  $\eta = \frac{\mathfrak{F}}{q} = \frac{\mathfrak{F}}{0} = \infty$ . Im strengen Sinne der Definition ist also tatsächlich die Viscosität des Kautschuks unendlich groß.

Trotzdem können wir in etwas geändertem Sinne auch beim Kautschuk von einer endlichen Viscosität sprechen, sogar in zweierlei Hinsicht:

1. Wir können bekanntlich den Kautschuk unter Arbeitsleistung um einen bestimmten Betrag dehnen, und wir können die zum Dehnen aufgewandte mechanische Energie bei der nachherigen Zusammenziehung des Stückes wieder in Form von mechanischer Energie erhalten. Vollständig gelingt dies letztere jedoch nur dann, wenn wir die Dehnung und die Zusammenziehung unendlich langsam erfolgen lassen. Andernfalls wird ein Teil der aufgewandten mechanischen Energie in Wärme verwandelt.

Die Verwandlung eines Teiles der aufgewandten mechanischen Energie in Wärme können wir aber einer

im Kautschuk außer der Elastizität vorhandenen Viscosität zuschreiben. Die Größe dieser Viscosität erhalten wir, wenn wir in Gl. (5) den Summanden  $E_{20} \lambda_2$  weglassen, wenn wir also setzen

$$\eta = 0.38 \cdot E_{10} \lambda_1 \quad (10)$$

Für die Erzeugung der Viscosität kommen ja tatsächlich nach den gegebenen Betrachtungen nur diejenigen Zusammenhaltsmechanismen in Frage, deren Betätigung eine Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme herbeiführt. Das sind beim Kautschuk diejenigen Zusammenhaltsmechanismen, welche zu der kurzen Relaxationszeit  $\lambda_1$  und dem entsprechenden Teilmodul  $E_{10}$  Anlaß geben. (Der Zusammenhaltsmechanismus, welcher zu der unendlich großen Relaxationszeit  $\lambda_2$  und zu  $E_{20}$  Anlaß gibt, würde ja tatsächlich eine Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme nicht veranlassen.)

Diese Viscosität des Kautschuks, welche sich in einer Dämpfung der elastischen Schwingungen in einem System, in welchem Kautschuk gewissermaßen als elastische Feder verwendet wird, kundtut, ist von van der Wyk bei  $t = 20^\circ$  zu ungefähr  $\eta = 10^6$  bestimmt worden<sup>12)</sup>. Einsetzen dieses Zahlenwertes sowie des Wertes  $E_{10} \approx 10^{11}$  in die Beziehung (10) ergibt den in der Tabelle eingesetzten Zahlenwert von etwa  $\lambda_1 \approx 10^{-5}$  s.

2. Anstatt in der eben beschriebenen Weise kann es beim Kautschuk oder noch besser bei gerade erstarrten Gelatine- oder Baumwollgelbgelen noch in einer anderen Weise zu einer Viscosität kommen, nämlich dadurch, daß wir echtes Fließen durch Anwendung großer Kräfte erzwingen. Die Kraft, welche wir pro Quadratzentimeter der beanspruchten Substanz mindestens aufwenden müssen, um ein wirkliches Fließen zu erzwingen, nennen wir die Fließgrenze. Wir verstehen, daß insbes. bei den hochmolekularen Stoffen und bei den Gelen diese Fließgrenze gleichbedeutend sein wird mit der Zerreißgrenze des Zusammenhaltsanteiles, welcher von den mit unendlich großer Relaxationszeit ausgestatteten Mechanismen herrührt.

Gewisse Komplikationen sind allerdings in solchem Falle vorauszusehen: Wenn wir einen Bindungsmechanismus bis zur Zerreißgrenze oder nahe daran beanspruchen, so wird die Größe des effektiven für den betreffenden Zusammenhaltsmechanismus einzusetzenden Elastizitätsmoduls  $E_{20}$ ,  $E_{30}$  usw. [in Gl. (2a)] vom Dehnungsgrade abhängig.

Betrachten wir daher das Fließen in dem Fall, daß die Zerreißgrenze der mit  $\lambda = \infty$  behafteten Bindungsmechanismen überschritten ist. Die Bindungsmechanismen, für welche  $\lambda$  nicht wirklich unendlich, sondern nur sehr groß war, werden dann, je nachdem die Fließgeschwindigkeit groß oder klein ist, auf mehr oder weniger große Dehnungsgrade und damit mehr oder weniger nahe an die eigene Zerreißgrenze herangebracht, unter Umständen bei sehr raschem Fließen gänzlich zerrissen. In Gl. (5b) für die Viscosität sind in solchem Falle Teilelastizitätsmodule, welche von der Fließgeschwindigkeit abhängen, einzusetzen. Bei steigender Fließgeschwindigkeit werden die einzelnen Teilelastizitätsmodule in der Regel zunächst zu-, dann aber bis auf 0 abnehmen. Nur für die mit ganz kurzen Relaxationszeiten behafteten Zusammenhaltsmechanismen wird der Grundelastizitätsmodul eine von der Fließgeschwindigkeit unabhängige Konstante sein (weil für diese Zusammenhaltsmechanismen die relative Dehnung  $\frac{\Delta l}{l_0}$ , welche beim Fließen überhaupt erreicht wird, unter allen Umständen klein ist).

Es ist eine bekannte Tatsache, daß wir bei vielen hochpolymeren Verbindungen wirklich eine Fließgrenze und eine von der Fließgeschwindigkeit abhängige Viscosität

<sup>12)</sup> Van der Wyk, Transactions Rubber Technology Conference, London 1938.

beobachten. Wie angedeutet, möchte ich diese Effekte auf die mit  $\lambda = \infty$  bzw. auf die mit recht großen  $\lambda$ -Werten ausgestatteten Zusammenhaltsmechanismen zurückführen.

#### 14. Bemerkungen über die Viscosität von Lösungen hochpolymerer Stoffe

##### ( $q^2$ -Effekt in verdünnter, $E_0, \lambda$ -Effekte in konzentrierter Lösung)

Für das Verständnis der Viscosität von Lösungen hochpolymerer Stoffe sind zwei Fälle streng voneinander zu trennen: Der Fall sehr verdünnter und der Fall konzentrierter Lösungen.

a) Im Falle sehr verdünnter Lösungen kommen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen des gelösten oder suspendierten Stoffes nicht in Frage. In solchem Falle hat die Erhöhung der Viscosität durch die Gegenwart des gelösten Stoffes mit einer Beeinflussung des Relaxationspektrums nichts zu tun. Die Erhöhung der Viscosität durch den suspendierten Stoff kommt hier vielmehr in folgender Weise zustande:

Die beim Strömungsgefälle  $q$  pro Kubikzentimeter der Flüssigkeit durch Reibung in Wärme verwandelte mechanische Energie ist nach Gl. (7) gleich  $\frac{dA}{dt} = \eta \cdot q^2$ .  $q$  ist dabei, wie gesagt, das Strömungsgefälle = Geschwindigkeitsunterschied zweier Flüssigkeitsschichten, geteilt durch den Abstand. Suspendieren wir nun einen groben Klumpen in einer Lösung, so hat das, da die Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers ruht, zur Folge, daß das tatsächliche Strömungsgefälle der Flüssigkeit in der Nähe des festen Körpers besonders groß wird, da die strömende Flüssigkeit gewissermaßen ausweichen muß. Der Mittelwert des tatsächlichen  $q^2$  ist infolgedessen in Anwesenheit der suspendierten Stoffe größer, als wenn (bei gleicher Gesamtströmung) die suspendierten Körper nicht vorhanden wären. Infolgedessen bewirkt der Fremdkörper bei gegebener Gesamtströmung eine Vergrößerung der [nach Gl. (7)] pro Volumeneinheit der Flüssigkeit in Wärme verwandelten Energie, also eine Vergrößerung der inneren Reibung. Wir wollen diesen Effekt den  $q^2$ -Effekt nennen. In verdünnten Lösungen ist also die Beeinflussung der Viscosität durch gelöste hochmolekulare Stoffe kein Effekt, welcher mit den Relaxationszeiten und Bindungsmechanismen zu tun hätte, sondern ein  $q^2$ -Effekt.

In vielen Fällen wird sogar ein Teil der Effekte, welche wir bei höheren Konzentrationen beobachten, ebenfalls noch mit dem  $q^2$ -Effekt zusammenhängen: Erinnert sei insbes. an die Strukturviscosität, welche wir bei verdünnten Baumwollgelb-, Eisenhydroxyd- und Benzopurpurinsolen beobachten. Vor einigen Jahren wurde gezeigt<sup>13)</sup>, daß die bei diesen Solen beobachtete Strukturviscosität (Abhängigkeit der beobachteten Viscosität von der Strömungsgeschwindigkeit) folgendermaßen gedeutet werden kann: Die suspendierten nadelförmigen Teilchen z. B. von Baumwollgelb oder Benzopurpurin lagern sich in Lösung zu losen längeren Fäden oder Netzen zusammen. Diese Aggregate werden durch die in der Flüssigkeit auftretenden Strömungen zerrissen, und zwar um so mehr, je größer das Strömungsgefälle ist. Dementsprechend gibt es zu jedem Strömungsgefälle  $q$  eine bestimmte Länge  $s_{max}$ , bis zu welcher die durch Assoziation entstehenden größeren Stäbchen bestehen bleiben und oberhalb welcher sie zerrissen werden, also zu jedem  $q$  eine maximal mögliche Stäbchenlänge  $s_{max}$ . Nun ist der durch ein einzelnes Stäbchen hervorgerufene  $q^2$ -Effekt proportional  $s^3$ , und man überlegt sich leicht, daß auf diesem Wege eine Abhängigkeit der Viscosität der Lösung vom Strömungsgefälle  $q$  zustande gebracht wird<sup>14)</sup>. Das geschieht, um es zu wiederholen, in der Weise, daß die Stäbchenlänge  $s$  vom Strömungsgefälle  $q$  abhängt und daß

<sup>13)</sup> W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A **161**, 1, insbes. S. 27 u. 30 [1932]; Kolloid-Z. **52**, 269, insbes. S. 283 [1933].

<sup>14)</sup> Eine hinsichtlich dieser Aussage von C. F. Goodeve (Trans. Faraday Soc. **35**, 343 [1939], insbes. S. 349) vorgebrachte Kritik ist mir nicht verständlich. Tatsächlich sind die Aussagen, welche ich über die Abhängigkeit des Viscositätsbeitrags von Länge und Dicke stäbchenförmiger Teilchen gemacht habe, in späteren Arbeiten von R. Eisenschitz (Z. physik. Chem. Abt. A **168**, 133 [1933]), sowie von E. Guth u. H. Mark, welche das Problem für den Fall von Ellipsoiden durchgerechnet haben, bestätigt worden.

der  $q^2$ -Effekt für ein Stäbchen von der Länge  $2s$  größer ist als für 2 Stäbchen von der Länge  $s$ . In diesem Falle haben wir also eine Beeinflussung der Viscosität durch die Strömungsgeschwindigkeit, welche nicht auf eine Veränderung der  $E_0$ - und  $\lambda$ -Werte zurückgeht, sondern auf eine Beeinflussung der Teilchengröße oder der Teilchenform, welche sich ihrerseits als Veränderung des  $q^2$ -Effektes auswirkt.

b) Bei weiterer Konzentrationssteigerung werden sich aber sicher bei diesen wie bei anderen Substanzen zwischen den Molekülen oder Teilchen des gelösten Stoffes weitere Assoziate bilden. Die Beeinflussung der Viscosität besteht in solchem Falle sicher u. a. darin, daß neue Teil-elastizitätsmodule und neue Relaxationszeiten in der Flüssigkeit auftreten.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Viscosität solcher Lösungen wird zu einem großen Teil dadurch mit bedingt sein, daß die Art und Menge der Assoziationsprodukte sich mit der Temperatur ändert. In solchem Falle sind im  $E-\lambda$ -Spektrum neben bloßen Verschiebungen der  $\lambda$ -Werte auch strukturelle Veränderungen (Verschwinden einzelner  $E_0-\lambda$ -Werte und Auftreten neuer an anderer Stelle) zu erwarten. In solchem Falle, also dann, wenn bei Temperatur- oder Konzentrationsänderung chemische Änderungen in den Lösungen stattfinden, ist die Regel, wonach nur die  $\lambda$ -Werte, nicht aber die  $E_0$ -Werte von der Temperatur abhängen, gar nicht anzuwenden; nur die Regel, wonach die Summe der  $E_0$ -Werte näherungsweise gleich  $10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> sein wird, wird hier noch einigermaßen erhalten bleiben.

Im übrigen wird auf die konzentrierten Lösungen eine Feststellung anzuwenden sein, welche wir schon am Ende des vorstehenden Abschnittes (14) gemacht haben:

Es handelt sich um die Feststellung, daß insbes. diejenigen Zusammenhaltsmechanismen, welche mit großen  $\lambda$ -Werten ausgestattet sind, je nach der Größe der erzwungenen Strömungsgeschwindigkeit bis nahe an ihre Zerreißgrenze beansprucht werden und daß die Größe der  $E_0$ -Werte, welche diesen Zusammenhaltsmechanismen entsprechen, in solchem Falle von der Fließgeschwindigkeit abhängt. Es ist klar, daß dies zu einer besonders gearteten Abhängigkeit der beobachteten Viscosität von der Strömungsgeschwindigkeit führen wird. Es ist ebenfalls klar, daß diese Art von Strukturviscosität von der oben bei den verdünnten Benzopurpurinsolen besprochenen verschieden ist: Dort wirkte sich die Veränderung der Teilchengröße als Veränderung des  $q^2$ -Effektes aus, während jetzt bei den konzentrierten Lösungen die Abhängigkeit des  $E_0-\lambda$ -Spektrums von der Fließgeschwindigkeit im Vordergrunde steht.

Im ganzen sieht man, daß bei den konzentrierten Lösungen sehr viele Effekte einander überlagern werden und daß die Verhältnisse dadurch unübersichtlich werden. Trotzdem werden die angedeuteten Betrachtungen auch für diese komplizierten Fälle die notwendigen Gesichtspunkte liefern.

#### 15. Beispiel für eine Substanz, deren elastisches und viscose Verhalten näherungsweise durch drei Zusammenhaltsmechanismen beschrieben wird. Teilweise und vollständige Thermorückfederung.

Zum Schlusse behandeln wir noch das elastische und viscose Verhalten einer Substanz, welche durch drei  $E_0-\lambda$ -Wertepaare beschrieben wird.

Es sei etwa

$$\begin{aligned} E_{10} &= 10^{11}; \quad E_{20} = 10^5; \quad E_{30} = 10^6 \text{ dyn/cm}^2 \\ \lambda_1 &= 10^{-8}; \quad \lambda_2 = 1; \quad \lambda_3 = 100 \text{ s} \end{aligned}$$

Durch Anwendung der Gl. (2b) finden wir für den Elastizitätsmodul unter Voraussetzung, daß wir für die Erzeugung der Dehnung und Messung der entstehenden Spannung etwa  $10^{-2}$  s brauchen,

$$E = 10^{11} e^{-\frac{10^{-2}}{10^{-8}}} + 10^6 e^{-\frac{10^{-2}}{1}} + 10^5 e^{-\frac{10^{-2}}{100}} \approx 10^6 \cdot e^{-\frac{1}{100}} + 10^5 \cdot e^{-\frac{1}{10000}} \approx 2 \cdot 10^6$$

und unter der Voraussetzung, daß wir die Spannung etwa 10 s nach rascher Erzeugung der Dehnung messen,

$$E = 10^{11} \cdot e^{-\frac{10}{10^{-8}}} + 10^6 \cdot e^{-\frac{10}{1}} + 10^6 \cdot e^{-\frac{10}{100}} \cong 10^6$$

und schließlich unter der Voraussetzung, daß wir die Spannung 10<sup>4</sup> s (etwa 3 h) nach Erzeugung der Dehnung messen:

$$E = 10^{11} \cdot e^{-\frac{10^4}{10^{-8}}} + 10^6 \cdot e^{-\frac{10^4}{1}} + 10^6 \cdot e^{-\frac{10^4}{100}} \cong 10^5 \cdot e^{-100} = 10^5 \cdot 10^{-43,43}$$

also praktisch genommen gleich Null.

Hier sehen wir wieder besonders deutlich, wie die Angabe eines Elastizitätsmoduls bei derartigen Substanzen nur dann einen Sinn hat, wenn wir gleichzeitig angeben, zu welchem Zeitpunkt nach Erzeugung einer Verformung die rücktreibenden elastischen Kräfte festgestellt werden. Tatsächlich durchläuft der Wert des praktisch beobachteten Elastizitätsmoduls in unserem Beispiel alle Zahlenwerte zwischen 0 und  $2 \cdot 10^5$  dyn/cm<sup>2</sup>.

Gegenüber kurz dauernden Verformungen ist unser Körper vollkommen reversibel elastisch; gegenüber lang andauernden Verformungen ist er eine Flüssigkeit, denn die rücktreibende Kraft am Ende einer einige Stunden dauernden Verformung ist gleich 0.

Gegenüber dauernd wirkenden Kräften ist unser Versuchskörper eine Flüssigkeit. Seine Viscosität ist dann gleich

$$\eta = 0,38 [10^{11} \cdot 10^{-8} + 10^6 \cdot 1 + 10^6 \cdot 10^2] \\ \text{ungefähr gleich } 0,38 \cdot 10^7 \text{ Poisen.}$$

Neben der kurz dauernden elastischen Verformung und dem kontinuierlichen Fließen wollen wir an unserem Beispiel als besonders kennzeichnend noch das Verhalten betrachten, welches wir beobachten, wenn wir die Substanz zunächst stetig dehnen, dann aber plötzlich die das Fließen veranlassende Kraft entfernen.

Um der Vorstellung einen klaren Anhaltspunkt zu geben, wollen wir annehmen, ein Stab von beliebiger Länge werde während 1000 s stetig ausgezogen, u. zw. mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s (Kurventeil I in Abb. 8). Nach dieser Zeit ist schon der stationäre Zustand erreicht, d. h. die Substanz verhält sich der auf sie wirkenden Kraft gegenüber genau wie eine Flüssigkeit von der Viscosität  $\eta = 0,38 \cdot 10^7$  Poisen. In diesem Zeitpunkt, also 1000 s nach Beginn des Versuches, werde nun die das Fließen veranlassende Kraft plötzlich entfernt (Zeitpunkt t' in Abb. 8). Es wird daraufhin eine teilweise Zusammenziehung des Stabes erfolgen, denn im Zeitpunkt der Ent-

fernung der äußeren Kraft sind in dem Versuchskörper ungefähr die folgenden, eine Verkürzung anstrebenden Kräfte vorhanden:

Vom Mechanismus 1 die Kraft, welche der in den letzten 10<sup>-8</sup> s erzeugten Verformung entspricht; alle am Mechanismus 1 in früheren Zeitpunkten erzeugten Spannungen sind nämlich schon abgeklungen, da die Relaxationszeit für die dem Mechanismus 1 entsprechenden Spannungen 10<sup>-8</sup> s beträgt. Der Mechanismus 1 würde also, für sich genommen, eine Verkürzung des Stabes um nur 10<sup>-8</sup> mm veranlassen; das ist ein Betrag, der unmeßbar klein ist.

Vom Mechanismus 2, dessen Relaxationszeit gleich 1 s ist, sind die in der letzten Sekunde des Dehnungsvorgangs hervorgebrachten Spannungen im Zeitpunkt des Loslassens unseres Stabes noch vorhanden, während alle früher erzeugten Spannungen abgeklungen sind. Der Mechanismus 2 würde also, für sich genommen, eine Zusammenziehung des Stabes um 1 mm veranlassen.

Vom Mechanismus 3 dagegen sind alle Spannungen, welche in den letzten 100 s des Dehnungsvorgangs erzeugt worden sind, noch vorhanden. Der Mechanismus 3 würde also, für sich genommen, eine Zusammenziehung des Stabes um 100 mm veranlassen.

Was nun tatsächlich geschieht, ist offenbar folgendes: Der Stab zieht sich zusammen, u. zw. auf dem ersten Millimeter des bei der Zusammenziehung zurückzulegenden Weges unter gleichsinniger (zusammenziehender) Tendenz der Mechanismen 2 und 3, nachher unter zusammenziehender Wirkung des Mechanismus 3 und entgegen dem Widerstande des Mechanismus 2. Da E<sub>20</sub> dem Betrage nach gleich E<sub>30</sub> war und da der Mechanismus 3 eine Zusammenziehung um 100 mm, der Mechanismus 2 nur eine Zusammenziehung um 1 mm veranlassen würde, halten sich die von diesen beiden Mechanismen ausgehenden Kräfte offenbar das Gleichgewicht, wenn die Gesamtzusammenziehung  $1 + \frac{99}{2} = 50,5$  mm beträgt. Wir erhalten also sofort eine Zusammenziehung um 50,5 mm (Kurventeil II der Abb. 8).

In diesem Punkt ist der Mechanismus 3 noch auf Dehnung, der Mechanismus 2 dagegen auf Kompression beansprucht. Die vom Mechanismus 2 herrührende, die weitere Kontraktion des Stabes verhindernde Kraft klingt nun aber innerhalb 1 s auf den e-ten Teil ab, während die vom Mechanismus 3 ausgehende Zusammenziehungstendenz erst nach 100 s auf den e-ten Teil absinken würde. Infolgedessen beobachten wir anschließend an die rasche Zusammenziehung (Kurventeil II der Abb. 8) eine langsame Zusammenziehung unter Wirkung des Mechanismus 3 entgegen der Wirkung des Mechanismus 2, welcher von diesem Zeitpunkte an die Rolle eines viscosen Widerstandes übernimmt (Kurventeil III der Abb. 8).

Der Zusammenziehungsvorgang ist beendet, wenn die Kontraktion nicht ganz 100 mm beträgt. (Es sind nicht ganz 100 mm, weil der Mechanismus 3 während des Zusammenziehungsvorganges selbst auch einen Teil der anfangs in diesem Mechanismus vorhandenen Zusammenziehungstendenz durch Relaxation verliert.)

Der Mechanismus 1 spielt während des ganzen Zusammenziehungsvorganges praktisch genommen nur die Rolle eines viscosen Widerstandes.

An diesem Beispiel sehen wir mit besonderer Deutlichkeit, daß Viscosität und Elastizität im Grunde genommen dasselbe ist. In dem gesamten betrachteten Vorgange spielten in Kurventeil I die sämtlichen Mechanismen die Rolle eines viscosen Widerstandes; im obersten Teil von Kurventeil II spielten Mechanismus 2 und 3 die Rolle von elastischen Federn. Im untern Teil der Kurve II spielt der Mechanismus 2 die Rolle einer Feder, welche

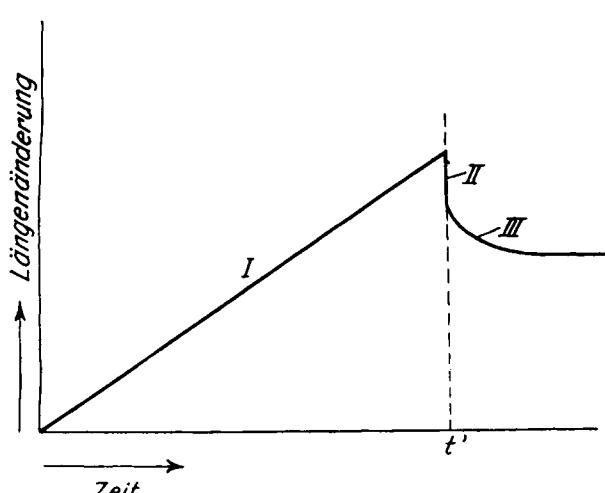


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf der Längenänderung eines Stabes mit teilweiser elastischer Rückfederung. Während der Zeit 0 bis t' (Kurventeil I) wird durch Anwendung passender äußerer Kräfte mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Im Zeitpunkte t' wird die äußere Kraft entfernt. Es tritt dann (Kurventeil II) eine teilweise sofortige und anschließend daran (Kurventeil III) eine langsame weitere Rückfederung ein.

durch Verkürzung gespannt wird, während Mechanismus 3 die Rolle einer durch Zug gespannten, sich verkürzenden Feder spielt; in Kurventeil III spielt der Mechanismus 2 die Rolle eines viscosen Widerstandes, während Mechanismus 3 weiterhin die Rolle einer sich zusammenziehenden durch Dehnung gespannten Feder spielt.

Im Verlauf desselben Vorganges übernimmt also insbes. der Mechanismus 2 nacheinander die Rolle einer elastisch gespannten Feder und die eines viscosen Widerstandes. Wir sehen, daß beides im Grunde genommen eines und dasselbe ist. Ob ein bestimmter Zusammenhaltsmechanismus sich als Viscosität oder als Elastizität äußert, hängt vollständig von den Versuchsbedingungen, insbes. vom Verhältnis der Versuchszeit zur Relaxationszeit des betreffenden Mechanismus ab.

Würden wir zu den drei in dem Beispiel betrachteten Zusammenhaltsmechanismen noch einen vierten mit z. B.  $E_{40} = 10 \text{ dyn/cm}^2$  und  $\lambda_4 = \infty$  hinzufügen, so würden wir sehen, daß der Zusammenziehungsvorgang ähnlich verlaufen würde, mit dem Unterschied jedoch, daß eine Zusammenziehung des Stabes auf die ursprüngliche Länge erfolgen würde und im letzten Teil des Zusammenziehungsvorganges, der hier sehr lange dauern würde, würden sowohl der Mechanismus 1 als auch die Mechanismen 2 und 3 die Rolle von viscosen Widerständen übernehmen.

Es ist bekannt, daß es viele hochpolymere Verbindungen gibt, welche im Anschluß an eine künstlich hervorgebrachte Verformung langsam oder rasch und teilweise oder vollständig in ihre ursprüngliche Gestalt zurückkehren und es ist klar, daß jedes solche Verhalten durch das Spektrum der Grundelastizitätsmodule und der Relaxationszeiten der in der Substanz vorhandenen Zusammenhaltsmechanismen gedeutet werden kann und offenbar auch gedeutet werden muß. Die Zuerkennung einer Vielheit von Zusammenhaltsmechanismen mit z. T. weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten dürfte einen wesentlichen Fortschritt in der Beschreibung der Eigenschaften hochpolymerer Stoffe bedeuten.

Zum Schluß sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Konstellationsisomerie von Fadenmolekülen ein Zusammenhaltsmechanismus ist, welcher in hochpolymeren Substanzen nachgewiesenermaßen eine sehr große Relaxationszeit haben kann bei Temperaturen, bei welchen die übrigen Zusammenhaltsmechanismen derselben Substanzen bereits sehr kleine Relaxationszeiten besitzen,

daß aber die Konstellationsisomerie nicht der einzige derartig ausgezeichnete Mechanismus ist oder zu sein braucht.

### Zusammenfassung.

Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften und der Viscosität hochpolymerer Stoffe ist es notwendig, zu berücksichtigen, daß in diesen Substanzen stets mehrere voneinander verschiedene Zusammenhaltsmechanismen nebeneinander vorhanden sind. Jeder einzelne, z. B. der mit Index 1 näher gekennzeichnete Zusammenhaltsmechanismus, ist zu kennzeichnen erstens durch einen Grundelastizitätsmodul  $E_{10}$  und zweitens durch eine Relaxationszeit  $\lambda_1$ .

Es ist dann der Elastizitätsmodul, welchen wir finden, wenn wir die zur Erzeugung einer Dehnung notwendige Kraft im Zeitpunkt  $t$  nach sehr schneller Erzeugung einer Dehnung feststellen, gleich

$$E = E_{10} e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + E_{20} e^{-\frac{t}{\lambda_2}} + E_{30} e^{-\frac{t}{\lambda_3}} + \dots$$

bzw. gleich einem entsprechenden Integral. Diese Gleichung gilt auch, wenn einzelne der vorkommenden  $\lambda$ -Werte unendlich groß werden.

Die Viscosität  $\eta$  ist durch die Grundelastizitätsmodule und die Relaxationszeiten ebenfalls vollständig bestimmt. Es gilt nämlich

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} [E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2 + E_{30} \lambda_3 + \dots].$$

Die Summe  $E_{10} + E_{20} + E_{30} + \dots$  hat für die meisten Substanzen den ungefähren Wert  $10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ .

Die Größen  $E_{10}$ ,  $E_{20}$  usw. sind von der Temperatur wenig, die Größen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  usw. dagegen sehr stark abhängig.

An Hand von Beispielen wird gezeigt, wie die elastischen und viscosen Eigenschaften niedrig- und hochmolekularer Stoffe und deren Lösungen auf Grund der  $E_{10}$ - und  $\lambda_1$ -Werte bestimmt sind.

Dabei ergibt sich, daß insbes. die hochmolekularen Stoffe sich dadurch auszeichnen, daß bei ihnen Bindungsmechanismen mit weit verschiedenen Relaxationszeiten nebeneinander vorkommen, während die Relaxationszeiten bei den niedrigmolekularen Stoffen sämtlich verhältnismäßig nahe beisammen liegen.

Die Einfrierviscosität der Gläser sowie die bei vielen Hochpolymeren beobachtete Fließgrenze gehören mit zu den Eigenschaften, welche mit Hilfe der angedeuteten Gesichtspunkte begriffen werden können. [A. 21.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chem. Abteilung der T. H. Karlsruhe.

Colloquium vom 16. Januar 1939.

R. Criegee, Karlsruhe: „Über Wasserstoffbrücken.“

Die Frage, ob der Wasserstoff koordinativ zweiwertig auftreten kann, wurde erst in der jüngsten Zeit aufgeklärt. Es bestehen grundsätzlich dreierlei Möglichkeiten: Für die H-Brücken: Verknüpfung gleicher Moleküle (Assoziation), Verknüpfung verschiedener Moleküle (Molekülverbindungen) und Verknüpfung zweier Stellen desselben Moleküls, Scherenbindung (chelation). Ein Beispiel für letztere sind die ortho-substituierten Phenole, die sich in ihren Eigenschaften von den meta- und para-substituierten dadurch unterscheiden, daß sie z. B. schwerer löslich in Wasser und nicht assoziiert (leichter flüchtig) sind. Die Methoden zum Nachweis sind Molegewichtsbestimmungen, Siedepunkt, Schmelzpunkt und Löslichkeit einerseits, weitere Methoden zur Auffindung sind DK-Messungen und vor allem Raman- und Infrarotspektren. Die OH-Banden besitzen eine Grundschwingung bei  $2,7 \mu$  und einen Oberton bei  $1,33 \mu$ , während bei der H-Bindung letzterer verschwindet; der Grundton wird stark nach den längeren Wellen verschoben. Ebenso wird die C-O-Bande verschoben. Ein weiteres Erkennungsmerkmal dieser Bindung liefert die

Röntgenstrukturbestimmung, wobei sich ergibt, daß der Abstand O-H-O kleiner als der normale (etwa  $2,6 \text{ \AA}$ ) ist. Desgleichen findet man auch aus der Elektronendichte-Verteilung nach Grimm<sup>1)</sup> und Mitarbeitern solche H-Bindungen (Urotropin). Das reguläre Viereck in Phthalocyaninen ist durch die H-Bindung zu einem Rechteck verzerrt. Die Bindungsfestigkeit ergibt sich aus der Dissoziationswärme der Ameisensäure-Dimeren zu etwa 7000 cal pro H-Atom, aus der OH-Bandenverschiebung z. B. in o-Chlorphenol zu 1400 cal. Die Stärke der H-Brücken nimmt in der Reihenfolge CH, NH, OH, FH bzw. BrH, CIH, FH zu. Je beweglicher der Wasserstoff, desto stärker die Bindung. Sie entsteht nur dann, wenn die durch die H-Brücken gebildeten Ringe spannungsfrei und eben sind. Man erkennt sie auch zum Teil an dem Fehlen von Isomerie, da in der Bindung  $-\text{H}\cdots$  kein Unterschied zwischen den zwei Seiten besteht. Ein weiteres Merkmal ist die Festlegung von Doppelbindungen im Benzolkern sowie die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit (sterische Hinderung von OH). Manchmal ist auch die Farbe bzw. die Dissoziationskonstante ein Kriterium. Die Deutung erfolgt durch die Annahme einer teilweisen Dipolassoziation für die schwachen H-Brücken, hingegen sind die starken H-Brücken durch die Einführung des Begriffs der Mesomerie (1-Elektronenbindung) erklärt worden.

<sup>1)</sup> Vgl. Brill, diese Ztschr. 51, 277 [1938].