

## 51. Über das Fadenziehvermögen bei Flüssigkeiten als Viskositätsanomalie

von Hs. Nitschmann und J. Schrade.

(22. XI. 47.)

### Einleitung.

Das erstaunliche Phänomen des Fadenziehens bei Flüssigkeiten, wie Speichel, Spinnrüsensekret von Spinnen und Raupen, Pflanzenschleimen, Leimen, Zuckersirupen u. a. m., ist jedem Laien bekannt. Es erübrigt sich auch, näher auf die grosse technische Bedeutung des Fadenziehens einzugehen; es genügt, auf die Kunstfaserindustrie hinzuweisen, die diese Stoffeigenschaft ausnützt.

Der Umfang unseres Wissens über den Vorgang des Fadenziehens entspricht dieser technischen Bedeutung keineswegs. Noch 1932 bezeichnete *Wo. Ostwald* das Phänomen, weil es den Oberflächenkräften ein Schnippchen schlägt, als das Paradoxon der Kapillaritätstheorie<sup>1)</sup>. In dem umfangreichen und ausgezeichneten Werk von *H. Freundlich*: *Kapillarchemie* (1932) ist das Fadenziehen auf einer halben Seite behandelt. Auch in neueren Werken ist nur sehr wenig über die Spinnbarkeit von Flüssigkeiten zu finden<sup>2)</sup>. Natürlich sind bis in die neueste Zeit einzelne Untersuchungen über das Fadenziehen veröffentlicht worden, die interessante Zusammenhänge an den Tag gebracht haben. Es scheint uns aber, dass sie an dem Grundproblem, das wir im folgenden Abschnitt umreissen werden, mehr oder weniger vorbeigegangen sind. Platzmangel verbietet es uns, eine auch nur einigermaßen geschlossene Übersicht über die einschlägigen Publikationen zu geben. Wir wollen nur *H. Erbring* erwähnen, der unser Wissen über das Fadenziehen wohl am stärksten bereichert hat<sup>3)</sup>. Er hat an einer grossen Zahl von flüssigen Systemen Messungen des Fadenziehvermögens gemacht, indem er die maximale Länge des Fadens bestimmte, der entsteht, wenn man eine in die Flüssigkeit eingetauchte Kapillare hochzieht. Hinsichtlich der Ursachen des Phänomens kommt er — aufs kürzeste zusammengefasst — zu folgenden Ergebnissen:

Weder die Viskosität noch die Oberflächenspannung sind für sich oder gemeinsam für das Fadenziehen verantwortlich. Das Fadenziehen kann besonders oft an kolloiden Systemen beobachtet werden, die sich in einem sogenannten „Zustand der Entmischung“ befinden,

<sup>1)</sup> *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **61**, 249 (1932).

<sup>2)</sup> Siehe: *G. W. Scott Blair*, Einführung in die technische Fließkunde (1940); Übersetzung. *W. Philippoff*, Viskosität der Kolloide (1942).

<sup>3)</sup> Koll. Beih. **44**, 171 (1936); Koll. Z. **72**, 129 (1935); **77**, 32 (1936); **77**, 213 (1936); **80**, 20 (1937); **98**, 164 (1942).

wie er beim Übergang vom Sol zum Gel oder zur Koagulation auftritt. Das Vorhandensein langgestreckter Molekeln, Aggregate oder Micellen scheint besonders günstig zu sein. Es wird auch darauf hingewiesen, dass solche Flüssigkeiten meistens die als Strukturviskosität bezeichnete Viskositätsanomalie sowie Fließelastizität zeigen. *Erbring* konnte auch an gezogenen Flüssigkeitsfäden Doppelbrechung feststellen, die er richtig mit einer Orientierung der Teilchen deutete. Die Frage, wie das Phänomen nun eigentlich zustande kommt, wird von *Erbring* nicht beantwortet. *F. H. Müller*<sup>1)</sup> und nach ihm *A. Sippel*<sup>2)</sup> haben sich ausführlich mit den Vorgängen bei technischen Spinnprozessen, wo in Fällbäder gesponnen wird, befasst. Hier sind die Bedingungen aber so kompliziert, dass es nicht verwundert, wenn sich auch aus diesen Arbeiten keine allgemeine Theorie des Fadenziehens ergeben hat.

Die nachfolgend dargelegten Überlegungen und Versuche wurden angeregt, als der eine von uns (*Nitschmann*) während des Krieges zusammen mit *Prof. R. Signer* an der Entwicklung eines Trockenspinnprozesses für Proteinfasern (englische Patente 569 662 und 573 432) arbeitete und sich dabei zwangsläufig mit dem „Paradoxon der Kapillartätstheorie“ befassen musste. Es soll gezeigt werden, dass für das Zustandekommen des Phänomens eine Viskositätsanomalie besonderer Art verantwortlich ist und dass dieselbe nachgewiesen und gemessen werden kann. Das entwickelte Messgerät, die Methodik und die Messungen selbst stellen nur einen allerersten Anfang dar. Wenn wir trotzdem heute schon darüber berichten, so geschieht es vor allem deshalb, weil diese Arbeiten aus äusseren Gründen nicht vor Jahresfrist wieder aufgenommen werden können.

### Qualitative Analyse des Fadenziehens.

Wir gehen von einer Betrachtung der Deformation aus, die ein kreiszylindrischer Körper erleiden kann, wenn er von seinen Enden her einer Zugkraft unterworfen wird. Für den Fall flüssiger Körper nehmen wir dabei noch an, dass die Schwerkraft und die Oberflächenspannung während der Versuchsdauer keinen merklichen Einfluss ausüben. Die möglichen drei Grenzfälle sind in Fig. 1 dargestellt.

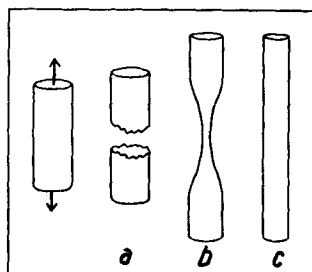


Fig. 1.

Grenzfälle der Deformation bei Zug.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **42**, 123 (1941).

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **50**, 152 (1944).

Fall a): Spröder Körper ohne Plastizität. Nach geringer elastischer Verdehnung tritt bei Überschreiten der Festigkeitsgrenze Bruchriss ein. Das Tempo der Belastung spielt keine Rolle.

Fall b): Plastisch fließbarer Körper. Bei unendlich kurzer Belastung tritt entweder nichts oder Bruchriss ein. Bei nicht zu starker, aber anhaltender Belastung bildet sich irgendwo eine Einschnürung. Sobald das Einschnüren beginnt, steigt an dieser Stelle die Querschnittsbelastung, weshalb bei gleichbleibender Gesamtbelastung das Einschnüren immer rascher fortschreitet, bis an dieser Stelle die Festigkeitsgrenze überschritten wird (Bruchriss) oder der Querschnitt sich auf Null reduziert hat.

Fall c): Sehr beträchtliche Verlängerung unter Erhaltung der gleichmässigen, kreiszylindrischen Form. Dieser Fall ist bei reiner Hochelastizität (Kautschuk) und bei ziehbaren oder fadenziehenden Stoffen verwirklicht. Uns interessieren in erster Linie diese letzteren. Man muss damit rechnen, dass sich zuerst auch hier wie bei b) irgendwo eine Einschnürung zu bilden beginnt. Das Einschnüren geht aber nicht weiter, weil früher oder später irgendein selbsttätiger Mechanismus in Funktion tritt, der bewirkt, dass an den Stellen stärkster Deformation, d. h. an den Einschnürungen, der Fließwiderstand zunimmt. Diese Verfestigung bewirkt einen Schutz der bereits deformierten Stellen; statt ihrer werden jetzt zunächst noch nicht oder weniger stark deformierte Teile ausgezogen. Auf diese Weise werden grössere Abweichungen vom mittleren Querschnitt automatisch ausgeglichen. Das Resultat ist ein gleichmässiges Ausziehen, das so lange andauert, als der geschilderte Mechanismus wirksam bleibt und die effektive Belastung die Reissfestigkeit nicht überschreitet.

Bei amorphen Festkörpern mit linearen Makromolekeln braucht nach diesem Schutzmechanismus nicht lange gesucht zu werden. Es ist ja zur Genüge bekannt, dass sie beim Ziehen eine zunehmende Verfestigung in der Richtung des Zuges erleiden, die auf der Orientierung der Teilchen beruht. Bei Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als alle Zustände mehr oder weniger kurzlebig sind.

Die Viskosität — denn diese ist es ja, die ansteigen muss — ist deshalb nicht wie bei festen Körpern einfach von der bereits eingetretenen Deformation abhängig, sondern sie ist eine Funktion der Fließgeschwindigkeit und damit der momentanen Querschnittsbelastung (Schub- oder Zugspannung). Diese Betrachtung führt uns also zu folgender Behauptung:

Das Fadenziehen bei flüssigen Systemen beruht auf einer Viskositätsanomalie, die darin besteht, dass die Viskosität mit steigender Zugspannung zunimmt.

Wir sind nun genötigt, kurz das Wichtigste in Erinnerung zu rufen, das über Viskositätsanomalien bis jetzt bekannt ist.

### Die bisher beschriebenen Viskositätsanomalien.

Nach *Newton* ist die Viskosität einer Flüssigkeit definiert als

$$\eta = \frac{\tau}{D}, \text{ dabei bedeutet}$$

$\tau$  die Schubspannung in dyn. cm<sup>-2</sup>.

$D$  das Strömungsgefälle in sek<sup>-1</sup> <sup>1)</sup>.

Die Einheit der Viskosität  $\eta$  ist das Poise.

Bei den meisten Viskosimetern können die ausgeführten Messungen prinzipiell in die absoluten Einheiten umgerechnet werden. Für die Beziehungen von  $\tau$  und von  $D$  zu den Apparate-Konstanten und Messgrößen bei den verschiedenen Methoden der Viskosimetrie sei auf die Zusammenstellung im Buche von *Philippoff*<sup>2)</sup> verwiesen. Für die Strömung im gezogenen Stab sind die entsprechenden Ableitungen von *F. T. Trouton*<sup>3)</sup> gemacht worden. Auf sie kommen wir noch zurück.

Die allgemeinste Darstellung des Fließverhaltens ist die sogenannte Fließkurve, für welche das Strömungsgefälle  $D$  (Ordinate) in Abhängigkeit von der Schub- oder Zugspannung  $\tau$  (Abszisse) aufgetragen wird. Für *Newton'sche*, d. h. normale Flüssigkeiten stellen die Fließkurven bei laminarem Fließen Geraden dar, die durch den Koordinaten-Nullpunkt gehen (Fig. 2).

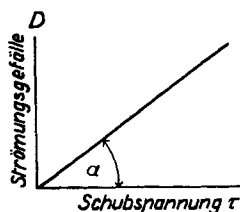


Fig. 2.

Fließkurve bei *Newton'schem* Verhalten.

$\tau/D$  ist konstant und  $\operatorname{tg} \alpha = 1/\eta$ , d. h. die Viskosität ist unabhängig von Schubspannung und Strömungsgefälle.

Von Viskositätsanomalien sprechen wir immer dann, wenn  $\tau/D$  einen Gang zeigt.

Die beiden in der Literatur beschriebenen Viskositätsanomalien sind:

- a) die Strukturviskosität;
- b) die Turbulenz (gewöhnliche und anomale).

<sup>1)</sup> Die *Newton'sche* Definition lautet:  $\tau$  ist die Kraft, die an einer ebenen Fläche von 1 cm<sup>2</sup> angreift, und  $D$  ist der dieser Fläche erteilte Geschwindigkeitsanstieg gegenüber einer parallelen, feststehenden Ebene in der Entfernung 1 cm, wenn sich zwischen diesen beiden Flächen das viskose Medium befindet.

<sup>2)</sup> *W. Philippoff*, Viskosität der Kolloide, 1942, p. 44.

<sup>3)</sup> *Proc. Roy. Soc. London* **77**, 426 (1906).

Die Auswirkung der beiden Anomalien auf die Fliesskurve und auf die Viskositätskurve ist in allgemeiner Darstellung in Fig. 3

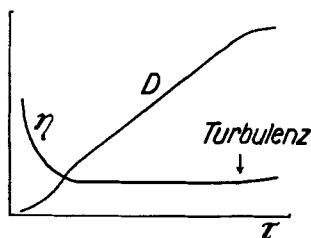


Fig. 3.

Fliess- und Viskositätskurve mit bekannten Anomalien.

wiedergegeben. Im Bereich der Strukturviskosität sinkt die Viskosität mit steigender Schubspannung. Es geschieht also gerade das Entgegengesetzte von dem, was für das Fadenziehen erforderlich ist, so dass diese Viskositätsanomalie nicht die von uns gesuchte sein kann. Die Strukturviskosität, die viele kolloide Systeme und besonders Lösungen makromolekularer Stoffe bei nicht allzu kleinen Konzentrationen zeigen, wird wie folgt gedeutet: In der Ruhe tritt zwischen den Molekeln oder Teilchen, welche die Viskositätsanomalie verursachen, an manchen Berührungsstellen eine lose Bindung ein, die der *Brown'schen* Bewegung standhält (Wasserstoffbindungen, Dipolkräfte, *van der Waals'sche* Kräfte usw.). Diese Überstruktur bedingt bei Beginn des Fließens zunächst eine abnorm hohe Viskosität. Durch die Bewegung der Teilchen gegeneinander, wie sie beim Fließen einsetzt, wird aber diese sehr wenig feste Netzstruktur zerstört und die Beweglichkeit der Teilchen erhöht: die Viskosität sinkt. Je kleiner andererseits das Strömungsgefälle gemacht wird, desto mehr solcher Haftpunkte können sich immer wieder bilden. Die Strukturviskosität ist also nichts anderes als eine Tixotropie, wobei sich die gewöhnliche Tixotropie von dieser hier nur dadurch unterscheidet, dass zur Ausbildung jener viel mehr Zeit benötigt wird. Viele strukturviskose Kolloidsysteme zeigen übrigens bei kräftiger Bewegung einen bleibenden Viskositätsabfall, und die anfängliche Viskosität stellt sich erst nach geraumer Zeit wieder ein. Es existieren somit alle Übergänge zwischen eigentlicher Geltixotropie und Strukturviskosität<sup>1)</sup>.

Die Turbulenz ist dadurch gekennzeichnet, dass bei hoher Fließgeschwindigkeit das laminare Fließen meist ziemlich plötzlich

<sup>1)</sup> Nach A. Peterlin, [Z. Physik, III, 232 (1938), Koll. Z. 86, 230 (1939)] ist die Viskosität bei anisodiametrischen Teilchen ausserdem vom Orientierungsgrad abhängig. Dieser Effekt, der sich analog wie die Strukturviskosität auswirken soll, müsste bei sehr grosser Verdünnung, wobei ein gegenseitiges Berühren der Teilchen praktisch nicht mehr in Frage kommt, allein übrig bleiben. Diese Bedingung trifft für fadenziehende Lösungen nie zu; sie zeigen stets ausgeprägte „Struktur“.

in ein solches unter Wirbelbildung übergeht. Von da an steigt die Fliessgeschwindigkeit nicht mehr proportional der Schubspannung an; die Viskosität nimmt scheinbar zu. Es bedarf keiner besonderen Begründung, um einzusehen, dass die Turbulenz beim Fadenziehen nicht mit im Spiele sein kann. Immerhin muss noch auf folgendes aufmerksam gemacht werden. Turbulenz tritt ein, wenn die *Reynold'sche* Zahl ( $R$ ) einen ganz bestimmten kritischen Wert erreicht, der vom Viskosimeter abhängt. Für das Strömen in Kapillaren ist die *Reynold'sche* Zahl wie folgt definiert:

$$R = v \cdot r \cdot \frac{s}{\eta}, \text{ wobei } v = \text{lineare Geschwindigkeit} \\ r = \text{Radius} \\ s = \text{Dichte} \\ \eta = \text{Viskosität}$$

Daraus ergibt sich also, dass in ein und demselben Viskosimeter der Turbulenzbeginn um so höhere Geschwindigkeiten erfordert, je grösser die Viskosität ist. Die durch Turbulenz bedingte Abbiegung der Fliesskurve sollte somit bei Lösungen später, d. h. bei höheren Schubspannungen eintreten als beim reinen Lösungsmittel. Nun sind aber Fälle beschrieben, wo gerade das Gegenteil der Fall ist. Die Abbiegung beginnt schon bei viel kleineren *Reynold'schen* Zahlen als beim Lösungsmittel. *E. Hatschek*<sup>1)</sup> hat 1926 als erster bei Ammoniumoleatsolen dieses Phänomen in der Kapillare aufgefunden. Einige weitere Systeme wurden später beschrieben<sup>2)</sup>. Sie alle enthielten längliche Teilchen. Man könnte sich deshalb fragen, ob hier nicht vielleicht die von uns gesuchte Viskositätsanomalie schon nachgewiesen wurde. Nach *Wo. Ostwald*, der sich mit einigen seiner Schüler auch theoretisch mit dem Phänomen abgegeben hat<sup>3)</sup>, kommt dies aber nicht in Frage. Nach ihm handelt es sich auch hier um eine wirkliche Turbulenz, nur spricht er wegen ihres zu frühen Eintretens von „anomalier Turbulenz“<sup>4)</sup>. Besonders kolloide Lösungen mit nicht-kugeligen Teilchen sollen zu vorzeitig turbulentem Strömen neigen. Die Teilchen sollen als „Wirbelkeime“ wirken und so Anlass zu energieverbrauchenden Querbewegungen geben. Dass der Viskositätsanstieg das Ergebnis eines Orientierungseffektes sein könnte, wurde von *Ostwald* ausdrücklich abgelehnt<sup>5)</sup>. Seit *Ostwald* hat man von der

<sup>1)</sup> *E. Hatschek* und *R. S. Jane*, Koll. Z. **38**, 33 (1926).

<sup>2)</sup> *Wo. Ostwald* und *R. Auerbach*, Koll. Z. **38**, 261 (1926); *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **68**, 211 (1934); *A. Rabinerson* und *G. Fuchs*, Koll. Z. **65**, 307 (1933); *A. Rabinerson*, Koll. Z. **66**, 303 (1934).

<sup>3)</sup> Siehe bes. Koll. Z. **43**, 190 (1927) und **68**, 211 (1934); ferner *M. Rainer*, Koll. Z. **39**, 314 (1925); *H. Umstätter*, Koll. Z. **75**, 135 (1936).

<sup>4)</sup> Manche Autoren nach *Ostwald*, so *Scott Blair* und *Philippoff*, nennen den Effekt „Strukturturbulenz“.

<sup>5)</sup> *C. Andrade* und *J. W. Lewis*, Koll. Z. **38**, 260 (1926), haben die Bewegungen von Aluminiumpulverteilchen in strömender Ammoniummoleatlösung beobachtet. Sie benützten dazu einen *Couette*-Apparat aus Glas. Sie konnten dabei feststellen, dass bei der vorzeitigen Abbiegung der Fliesskurve (Viskositätsanstieg) das laminare Strömen tatsächlich aufhört und die Teilchen in eine taumelnde Bewegung gerieten.

merkwürdigen anomalen Turbulenz nicht mehr viel gelesen. Dass mindestens die Beobachtungen richtig sind, davon haben wir uns selber an einem schon von *Ostwald* untersuchten System überzeugt. In einem Kapillarviskosimeter für variable Drucke fanden wir den Turbulenzbeginn bei folgenden *Reynold'schen* Zahlen:

	R
für Wasser . . . . .	540
für 1% Gelatine in Wasser . . . . .	220
für Glycerin/Wasser gleicher Viskosität . . . . .	540
für 1% Gelatine in Wasser, fermentativ leicht abgebaut	330

Wir verlassen diesen interessanten Effekt mit der nochmaligen Feststellung, dass er mit der von uns gesuchten Viskositätsanomalie nichts zu tun hat, trotzdem das Vorzeichen bei beiden gleich ist. Unsere nachfolgenden Messungen werden das vollends beweisen.

Als nächstes stellt sich nun die Frage, weshalb die geforderte Anomalie bisher nicht gefunden oder mindestens nicht näher untersucht und beschrieben worden ist, trotzdem schon so ausserordentlich viel und an den verschiedensten Systemen viskosimetriert wurde. Diese Frage war sehr wichtig, denn die Antwort enthält zugleich den Hinweis auf die Messanordnung, die den gesuchten Effekt zutage bringen müsste.

Vergleich der Bewegungsvorgänge beim Fliessen.

- a) längs Wänden,
- b) im frei gezogenen Faden.

a) Bei den üblichen Viskosimetern fliesst die Flüssigkeit zwischen Wänden (Kapillare) oder ein Körper bewegt sich in der Flüssigkeit (*Couette*, Kugelfall usw.). Immer erleidet also die Flüssigkeit eine Scherung längs einer festen Oberfläche. Die Teilchen der Flüssigkeit führen deshalb auch immer analoge Bewegungen aus. Diese Bewegung besteht bekanntlich in einer Rotation. Kugeln rotieren bei konstantem Strömungsgefälle mit gleichförmiger Geschwindigkeit, während langgestreckte Teilchen, die uns besonders interessieren, mit periodisch wechselnder Geschwindigkeit rotieren. Die Rotationsgeschwindigkeit ist am grössten, wenn sie mit ihrer langen Achse zur Strömungsrichtung quer stehen und am langsamsten, wenn sie längs stehen (Fig. 4).<sup>1)</sup>



Fig. 4.

Bewegung eines länglichen Teilchens im *Couette*-Apparat.

<sup>1)</sup> Gilt exakt nur unter bestimmten Bedingungen. Für quantitative Beziehungen siehe die reiche Literatur über Strömungsdoppelbrechung.

Betrachtet man sehr viele Teilchen, die alle gleichzeitig diese Bewegung ausführen, so ergibt sich, dass die Häufigkeitsverteilung ein Maximum für diejenige Richtung hat, wo die Rotationsgeschwindigkeit am kleinsten ist. Die Flüssigkeit ist anisotrop geworden. Meistens wird sie dadurch doppelbrechend (Strömungsdoppelbrechung). Für uns ist wichtig, dass die Orientierung der länglichen Teilchen in der Strömungsrichtung nur ein statistischer Effekt ist und dass das einzelne Teilchen niemals in eine Gleichgewichtslage kommt, sondern in ständiger Rotation begriffen ist.

b) Ganz anders sind die Verhältnisse, wenn ein flüssiger oder plastischer Faden ausgezogen wird. Es ist keine Wand da und deshalb auch kein eigentliches Strömungsgefälle, keine Scherung<sup>1)</sup>. Auf ein längliches Teilchen wirkt nur so lange ein Drehmoment, bis es sich längs der Zugrichtung, d. h. parallel der Fadenachse, eingestellt hat. Dann hat es seine stabile Gleichgewichtslage gefunden, aus der es höchstens noch durch *Brown'sche* Bewegung herausgedrängt wird. Zu weiterem Rotieren wie bei a) besteht kein Anlass. Beim weiteren Ausziehen des Flüssigkeitsfadens müssen die Teilchen nur noch aneinander abgleiten.

Man sieht also, dass die Bewegung der Teilchen beim Fliesen längs Wänden und im gezogenen Faden oder Stab grundsätzlich verschieden ist, und es braucht deshalb auch nicht zu verwundern, dass die Viskositäten oder zumindest die Viskositätsanomalien bei den beiden Vorgängen nicht die gleichen sind. Im Faden ist das Ansteigen des Fließwiderstandes mit zunehmender Orientierung bei langen Teilchen ohne weiteres verständlich. Eine schematische Veranschaulichung ist in Fig. 5 versucht worden. In Ruhe, d. h. bei völliger Unordnung, sind die Berührungsstellen zwischen den Teilchen vorwiegend nur punktförmig (a), d. h. nur einzelne Gruppen bedingen gegenseitiges Haften auf Grund von Nebenvalenzkräften.

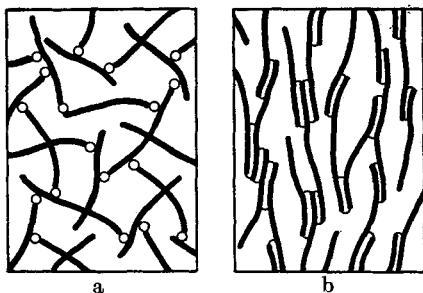


Fig. 5.

Zwischenmolekulare Kräfte bei länglichen Teilchen: a) unorientiert; b) orientiert.

<sup>1)</sup> *Trouton* hat verschieden gefärbte Wachsstäbe zusammengeschmolzen. Er erhielt so ebene, zur Stablänge senkrechte Grenzflächen, deren Verhalten beim Ziehen er beobachtete. Ergebnis: Die Grenzflächen bleiben eben; kein Strömungsprofil wie in der Kapillare!



Die Festigkeit der Struktur ist deshalb äusserst gering. Sind die Teilchen aber einmal mehr oder weniger gut parallel orientiert (b), so erstreckt sich ein allfälliges Berühren gleich über einen längeren Bereich. Statt einzelner Haftpunkte bilden sich ganze Zeilen von Haftpunkten, wodurch der Zusammenhalt zwischen den Teilchen natürlich ein viel stärkerer wird: das Abgleiten wird erschwert. Haben wir es nicht mit fast starren Teilchen (wie im Schema angenommen), sondern mit sehr beweglichen Fadenmolekeln zu tun, die beim Ausziehen des Fadens gestreckt werden können, so kommen noch elastische Rückstellkräfte dazu, die ebenfalls im Sinne einer Viskositätserhöhung wirken.

Die eben skizzierte „Orientierungsviskosität“, die natürlich richtungsgebunden ist (Anisotropie), kann sich offenbar in der Kapillare und in den anderen gebräuchlichen Viskosimetern überhaupt nicht ausbilden, weil die Teilchen hier eben in ständiger Umwälzung begriffen sind. Je grösser die Fliessgeschwindigkeit, desto rascher auch die Umwälzung. Deshalb wird, wenn einmal das Gebiet der Strukturviskosität durchschritten ist, bei weiterer Steigerung der Fliessgeschwindigkeit die Viskosität konstant bleiben.

Unsere Betrachtungen enthalten eigentlich nichts Neues, aber sie führen zu einer wichtigen Konsequenz: Die gesuchte Viskositätsanomalie kann in der Kapillare, im *Couette*-Apparat und den meisten anderen Viskosimetern gar nicht in Erscheinung treten; um sie nachzuweisen und zu messen, muss man das Fliessen direkt am gezogenen Faden studieren<sup>1)</sup>.

### Viskositätsmessungen an Fäden aus festen, makromolekularen Stoffen.

An formhaltigen Stoffen ist der Fliessvorgang beim Ziehen natürlich viel leichter zu studieren als an flüssigen Stoffen. Ersteres ist deshalb auch schon oft geschehen. Die für die Auswertung solcher Messungen erforderlichen Formeln sind schon 1906 von *Trouton*<sup>2)</sup> abgeleitet worden. Danach gilt für den gezogenen Stab:

$$\begin{array}{ll} \text{Zugspannung}^3) & \tau = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{L}{q} \\ \text{Fliessgeschwindigkeit} & D = \frac{\sqrt{3}}{l} \cdot \frac{dl}{dt} \end{array}$$

<sup>1)</sup> Es ist zu erwarten, dass die Anomalie auch bei Viskositätsmessungen aus der Torsionsgeschwindigkeit eines Stabes zu finden ist. *Trouton* und *Andrews* (*Philosophical Magazine* **7**, 347 (1904)), welche diese Methode beschrieben haben, fanden bei den von ihnen untersuchten Stoffen (Pech, erhitztes Glas u. a.) tatsächlich, dass die Viskosität anfänglich deutlich ansteigt und erst nach Erreichung eines bestimmten Torsionswinkels einen konstanten Endwert erreicht.

<sup>2)</sup> *F. T. Trouton*, *Proc. Roy. Soc. London* **77**, 426 (1906). Siehe auch *E. Jenckel*, *Z. El. Ch.* **43**, 796 (1937) sowie *W. Philippoff*, *Viskosität der Kolloide*, 1942, p. 88.

<sup>3)</sup> Entspricht der Schubspannung in der Definition von *Newton*.

wobei  $L$  = Zugkraft in dyn  
 $q$  = Querschnitt in  $\text{cm}^2$   
 $l$  = Länge in cm  
 $\frac{dl}{dt}$  = Dehnungsgeschwindigkeit

Daraus folgt:

$$\eta = \frac{L}{q} \cdot \frac{1}{dl} dt \cdot \frac{1}{3}$$

Den Faktor  $1/3$  hat *Trouton* empirisch gefunden, indem er die Viskosität von teerhaltigem Pech sowohl nach der Methode des gezogenen Stabes als auch in einer Kapillare bestimmte.

Diese Beziehung ist verschiedentlich zur Viskositätsmessung an plastischen Systemen verwendet worden, so von *Trouton* selbst an Pechen und Wachsen, von *Lillie*<sup>1)</sup> an erweichtem Glas und von *Jenckel*<sup>2)</sup> an Polystyrolfäden. Bei diesen Arbeiten ist für uns besonders interessant, dass diese Autoren erwähnen, die untersuchten Substanzen seien bei konstanter Belastung zuerst schnell, dann aber allmählich langsamer geflossen. Diese Erscheinung bedeutete aber für sie nur eine Störung bei ihren Messungen, der sie möglichst aus dem Wege gingen, indem sie stets warteten, bis die Viskosität einigermaßen konstant geworden war. *Philippoff* schreibt darüber in seinem Buche<sup>3)</sup>: „Die genaue Theorie dieser Erscheinung ist noch nicht gegeben, doch muss hervorgehoben werden, dass sie die Ursache von Fehlern in der Viskositätsmessung sein kann, da die im ersten Augenblick gemessene Viskosität um das 10-fache kleiner sein kann, als die im stationären Zustand.“ Uns erstaunt weniger die Viskositätsanomalie, bei der es sich natürlich um die von uns gesuchte handelt, als vielmehr die Tatsache, dass überhaupt ein einigermaßen konstanter Viskositätswert gefunden werden konnte. Offenbar ist es dazu nötig, so weit vorzudehnen, bis die Strukturorientierung ihren maximalen Wert erreicht hat. Diese Annahme wird gestützt durch die Bemerkung *Jenckels*, dass die Viskositätszunahme nicht von der Zeit, sondern von der erreichten Deformation abhängt.

Will man die durch das Ziehen bewirkte Verfestigung besonders drastisch zur Anschauung bringen, so muss man nur den Probestab oder Faden mit einer konstant bleibenden Last ziehen. Wenn sie richtig gewählt ist, so kann das anfangs rasche Fließen nach einiger Zeit praktisch vollständig zum Stillstand kommen. Trotzdem also die Querschnittsbelastung und damit  $\tau$  durch das Dünnwerden des Fadens immer grösser geworden ist, ist die Fließgeschwindigkeit auf einen ganz kleinen Wert abgesunken.

<sup>1)</sup> *H. R. Lillie*, J. Am. ceram. Soc. **14**, 502 (1931); **15**, 418 (1932).

<sup>2)</sup> *E. Jenckel*, Z. physikal. Ch. **182**, Abt. A, 361 (1938); Z. El. Ch. **43**, 796 (1937).

<sup>3)</sup> l. c., p. 412.

Wir haben selber solche Versuche messend durchgeführt. Es sollen nur die Resultate für einen einzigen Stoff wiedergegeben werden, weil wir nur am Beispiel zeigen möchten, was bei der korrekten Auswertung von Zugdehnungsdiagrammen herauskommt. Das untersuchte Material waren formaldehyd- und chromgehärtete Caseinfäden. Ein Faden bestand aus 34 Einzelfibrillen und hatte einen Gesamtquerschnitt von  $0,02 \text{ mm}^2$ . Die Messungen wurden so ausgeführt, dass die lufttrockenen Fäden einer konstantgehaltenen Belastung unterworfen wurden. Alle 10 Sekunden wurde die Länge abgelesen. Zur Ausführung diente eine einfache Apparatur, die in unserem Institut zur Bestimmung von Reissfestigkeiten konstruiert worden ist<sup>1)</sup>.

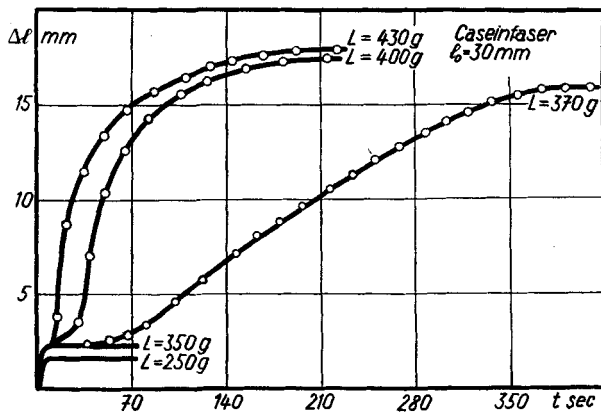


Fig. 6.

Dehnung lufttrockener Caseinfaser bei verschiedener, konstant bleibender Last.

Fig. 6 zeigt zunächst die Längenzunahme  $\Delta l$  der Caseinfaser mit der Zeit  $t$  bei verschiedenen Lasten  $L$ . Es ist zu beachten, dass in die erste Beobachtungsperiode von 10 Sekunden natürlich auch die rein elastische Deformation eingeht. Bis 350 g Belastung bleibt es bei dieser; bei höheren Lasten schliesst sich das Fließen an, das nach einiger Zeit praktisch wieder zum Stillstand kommt. Die endgültige Verlängerung ist um so grösser, je grösser die Last gewählt wurde. Wird diese aber über 430 g hinaus gesteigert, so endet der Versuch mit dem Reißen des Fadens.

Für die Umrechnung der Daten in Viskositäten wurden immer die Grössen zweier benachbarter Messpunkte (zwischen 10 Sekunden) zugrunde gelegt. Die Querschnitte wurden aus dem Ausgangsquerschnitt und den Längen berechnet, unter der Annahme, dass das Faservolumen konstant bleibt. Es wurde in die Formel von *Trouton* stets der mittlere Querschnitt und die mittlere Länge zwischen den

<sup>1)</sup> Eine Beschreibung findet sich in der Dissertation von *H. Bieri*, Bern (1947).

zwei Messpunkten eingesetzt<sup>1)</sup>. Die so errechneten Viskositäten  $\eta$  (log der absoluten Einheiten) sind in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Querschnittsbelastung  $g/mm^2$  aufgetragen, die ein Mass für die Zugspannung darstellt. Die Figur enthält die Messpunkte von verschiedenen Versuchsreihen und gibt ein Bild von der ziemlich guten Gleichmässigkeit der Faser. Zunächst fällt auf, dass der Kurvenverlauf von der Gesamtbelastung abhängig ist. Dies illustriert die allgemeine Regel, dass die Fließkurven fester Systeme sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängen. Besonders bemerkenswert ist, dass die Viskosität mit steigender Schubspannung zunächst abfällt und erst nach Passieren eines Minimums den erwarteten starken Anstieg zeigt. Das heisst, auch beim Fließen im gezogenen Faden kann Strukturviskosität auftreten, ähnlich wie in den Viskosimetern mit Scherung längs Wänden. Diese Feststellung ist wichtig; wir werden sie beim flüssigen Faden wieder machen.

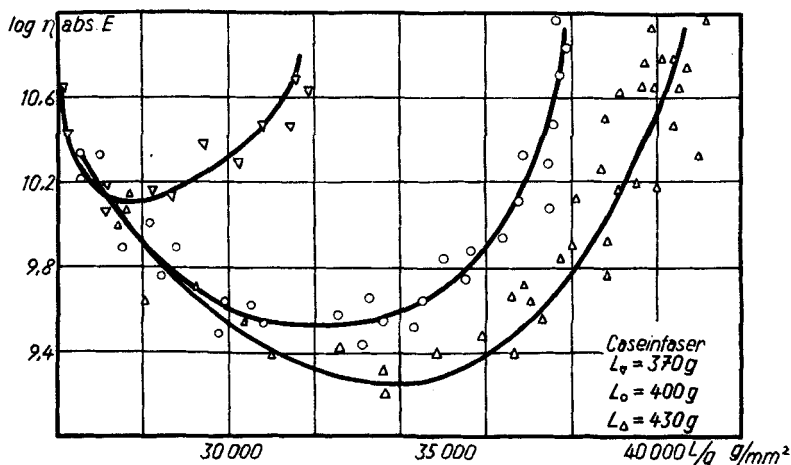


Fig. 7.

Die Viskosität von Caseinfaser als Funktion der Querschnittsbelastung.

Die Tatsache, dass die Viskosität bei Verringerung der Querschnittsbelastung unter  $250\,000\,g/mm^2$  gegen unmessbar hohe Werte ansteigt, bedeutet natürlich nichts anderes, als dass der Stoff, wie es von einem Festkörper verlangt wird, praktisch eine Fließgrenze besitzt.

Die Deutung dafür, dass das Viskositätsminimum um so tiefer liegt, je grösser die Gesamtlast gewählt wurde, ist wohl folgende: Grössere Last bedeutet grössere Deformationsgeschwindigkeit; die verfestigend wirkende Teilchenorientierung braucht aber Zeit. Bei rascher Deformation werden mehr Strukturelemente zerrissen, statt

<sup>1)</sup> Auf diese Weise hat auch Jenckel gerechnet.

nur gedreht und verschoben; deshalb kann die Viskosität stärker absinken, als wenn das Fließen sehr langsam vor sich geht.

Die Strukturviskosität äussert sich bei manchen Stoffen übrigens so deutlich, dass man sie direkt beobachten kann, wie der nachfolgende Versuch zeigt. Von einer 57 mm breiten Bandfolie aus Teflon (Polytetrafluoräthylen), welche uns freundlicherweise von der Firma *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, USA., zu Verfügung gestellt worden war, schnitten wir quer ca. 4 mm breite Streifchen ab. Beim langsamen Ausziehen derselben von blosser Hand macht man folgende Beobachtung: An der schwächsten Stelle fängt der Streifen an sich einzuschnüren. Der Strukturviskositätsabfall bedingt, dass die Einschnürung sich rasch sehr stark vertieft. Wenn die Bandbreite auf ca.  $\frac{2}{5}$  reduziert ist, wird diese Stelle nicht mehr weiter deformiert, sondern jetzt verlängert sich die eingeschnürte Partie, indem beidseitig die schmalen Fliesszonen gegen die Enden wandern (Fig. 8).

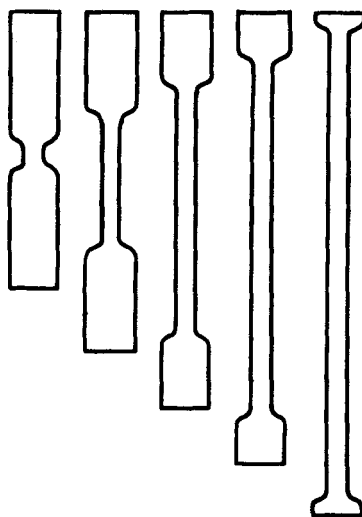


Fig. 8.

Verhalten von Teflon-Folie beim Ziehen.

Fliesskurven können hier kaum aufgenommen werden, weil sich das Probestück so uneinheitlich benimmt. Aus dem beschriebenen Verhalten ist aber zu entnehmen, dass Viskositätsabfall und Wiederanstieg sich noch viel rascher und steiler folgen als beim Casein<sup>1)</sup>.

In Fig. 9 haben wir für unsere Caseinfasern noch  $dl/l$  gegen die Querschnittsbelastung aufgetragen.  $dl$  bedeutet die Längenzunahme zwischen zwei Ablesungen (10 Sekunden) und  $l$  die mittlere Länge

<sup>1)</sup> Die gleichen Beobachtungen, wie wir an Teflon, hat kürzlich *J. Miklowitz*, *J. Coll. Science* **2**, 193 (1947), an Nylonfolien gemacht, allerdings ohne ihnen unsere Interpretation zu geben.

zwischen den beiden Ablesungen. Die Ordinate zeigt somit die Fließgeschwindigkeit und die Abszisse die Zugspannung an. Wir haben also regelrechte Fließkurven vor uns, die die extremen Viskositätsanomalien ausserordentlich krass zeigen (vgl. mit Fig. 3). Das Viskositätsminimum liegt dort, wo die Tangente an die Fließkurve durch

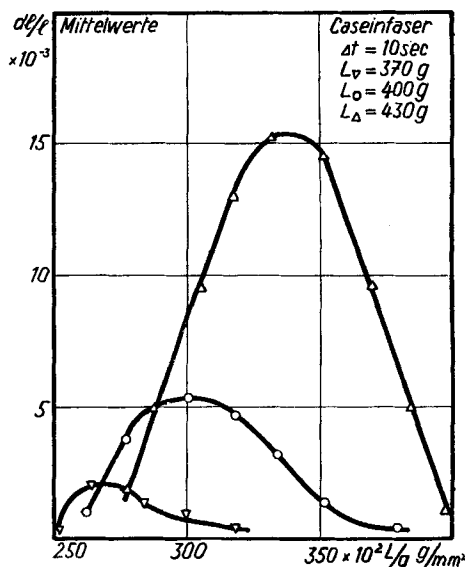


Fig. 9.

Fließkurven der gezogenen Caseinfaser.

den Koordinaten-Nullpunkt geht, wobei zu beachten ist, dass der Abszissenmaßstab nicht mit Null anfängt. Es mag noch bemerkt werden, dass sich solche Fließkurven formhaltiger Stoffe nicht nur durch ihre abenteuerliche Form, sondern auch noch in folgendem Punkte grundlegend von solchen bei Flüssigkeiten unterscheiden: Man kann sie nicht rückwärts durchschreiten. Wenn nach der Verfestigung die Schubspannung wieder vermindert wird, so sinkt die Fließgeschwindigkeit unter Schliessung einer grossen Hysteresis-Schleife vollends auf Null. Man kann sagen, dass diese Hysteresis bei Fließkurven um so geringer sein wird, je „flüssiger“ der untersuchte Stoff ist.

Prinzipiell analog wie Casein oder Teflon verhalten sich alle ziehbaren Festkörper, vor allem amorphe makromolekulare Stoffe. Wir selber haben insbesondere noch Messungen an lufttrockenen, anisotropen Cellulosefäden<sup>1)</sup> gemacht. Die Viskositätsanstiege waren hier noch viel steiler als beim Casein. Das ist verständlich, wenn man

<sup>1)</sup> Hergestellt aus technischer Viskose nach Angaben von P. H. Hermans, Koll. Z. 83, 71 (1938).

bedenkt, dass technische Viskose Cellulosemolekeln mit durchschnittlich 300—500 Glukoseeinheiten enthält, die Teilchen des Caseins aber nur Achsenverhältnisse von 1:10 bis 1:20 aufweisen<sup>1</sup>). Der Kurventeil der Strukturviskosität konnte nicht richtig aufgenommen werden, weil die Fliessgrenze ziemlich scharf ist und nach ihrer Überschreitung gleich Verfestigung eintritt.

Die in der Literatur in grosser Zahl zu findenden Zug/Dehnungskurven von Metallen, Kunststoffen, Fasern usw. können nur dann in Viskositätskurven umgerechnet werden, wenn genaue Angaben über die Dehnungsgeschwindigkeit vorliegen, was meistens nicht der Fall ist.

### Viskositätsmessungen an flüssigen Fäden.

Gedanklich bereitet der Übergang vom Fliessen eines gezogenen plastischen Stabes zu demjenigen eines Flüssigkeitsfadens keine Schwierigkeiten. Dieser Übergang ist ja in Wirklichkeit auch kontinuierlich; eine scharfe Grenze zwischen plastisch und flüssig besteht nicht. Um so grösser sind die experimentellen Schwierigkeiten, die sich einer exakten Viskositätsmessung an flüssigen Fäden entgegenstellen.

Als Flüssigkeiten wollen wir hier nur Massen gelten lassen, deren Form der Schwerkraft merklich unterworfen ist, die z. B. beim Umkehren des Gefässes in kurzer Zeit ausfliessen. Die Schwerkraft greift natürlich auch in den Deformationsvorgang des Fadenziehens ein. Sie wird von der gleichen Grössenordnung oder grösser werden, wie die variierbaren Zugkräfte, die für die Deformation anzuwenden und zu messen sind. Dazu kommen noch Wirkungen der Oberflächenspannung. Schliesslich ist der Flüssigkeitsfaden nicht nur makroskopisch betrachtet ein kurzlebiges Gebilde, sondern dasselbe gilt für die innere Struktur; die orientierenden Kräfte stehen in ständiger Konkurrenz mit der *Brown'schen* Bewegung. All diese Umstände führten uns zur Überzeugung, dass es noch am leichtesten sein werde, an einem kontinuierlich sich erneuernden Flüssigkeitsfaden zu messen.

### Das Messgerät.

Nach verschiedenen Projekten und Versuchen konstruierten wir uns schliesslich ein Gerät, dessen wesentlichste Teile in Fig. 10 schematisch dargestellt sind. Das Kernstück ist eine kleine Spinnapparatur, die als Waage ausgebildet ist und durch ihren Ausschlag die vom abgezogenen Faden ausgeübte Zugkraft anzeigt.

Das Vorratsgefäss V aus Messing, das die Form einer kleinen Tonne besitzt, hat einen Inhalt von 120 cm<sup>3</sup>. Der eine Endflansch ist mit Gewinde und Dichtung versehen. Dies erlaubt ein sauberes Einfüllen, Entleeren und Reinigen. Oben ist ein Stutzen angelötet, und daran mündet, mit Hilfe eines Gummischlauches gedichtet, ein kleiner Glashahn H<sub>1</sub>. Hier wird aus einer Bombe über ein Hg-Manometer ein indifferentes Gas (Luft) unter bekanntem Druck eingeführt, H<sub>1</sub> geschlossen und die Gaszuleitung oberhalb des Hahnes entfernt. Versuche, einen noch so feinen Gummischlauch während der ganzen Messung am Stutzen zu befestigen, misslangen, da die Steifheit aller Schläuche die

<sup>1</sup>) Hs. Nitschmann und H. Guggisberg, Helv. 24, 574 (1941).

Empfindlichkeit der Waage, als welche das Gerät zu funktionieren hatte, zu sehr herabsetzte. Die Befürchtung, dass das ausgeflossene Substanzvolumen den Gasdruck im Gefäß zu stark herabsetzen könnte, wurde durch folgende Rechnung beseitigt:

in V eingefüllte Substanzmenge: ca.  $60 \text{ cm}^3$   
 restliches Gasvolumen somit: ca.  $60 \text{ cm}^3$ .

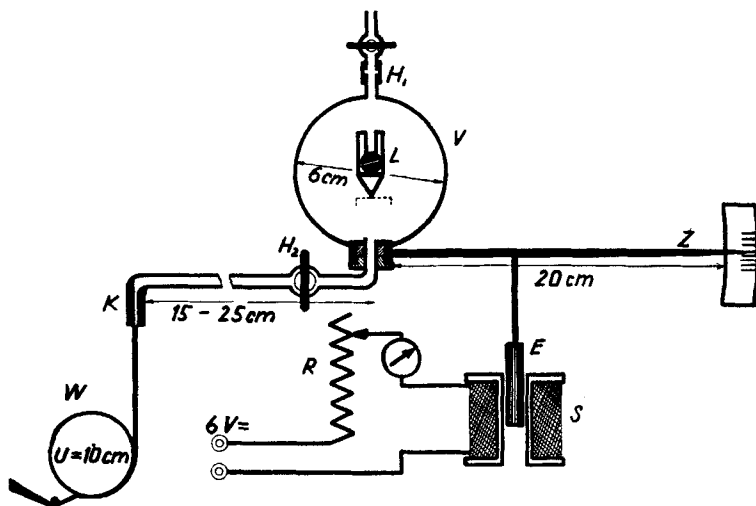


Fig. 10.

Schema der Spinnwaage.

Jeder Versuch dauerte etwa 1 Minute (nach dieser Zeit war es möglich, den Gasdruck genau wieder herzustellen). Während dieser Zeit floss ein Volumen von  $1-2 \text{ cm}^3$  Substanz aus. Der Druck veränderte sich also um kaum  $2-3\%$ .

Unten an V ist ein Stutzen angelötet, in den, mit Gummi gedichtet, ein Glasrohr mündet. Dieses führt über den Hahn mit weiter Bohrung  $H_2$  zur Kapillare K. Die Veränderung der Länge dieses Rohres erlaubt, die Empfindlichkeit der Apparatur zu variieren. Senkrecht unter K befindet sich die Walze W, so dass der aus K austretende Faden sich als Tangente an W legt. Ein kleiner Schaber kratzt das von der Walze mitgenommene Material wieder ab.

Am Zeiger Z ist schwenkbar der Eisenkern E angehängt. Der Widerstand R erlaubt die Stromstärke im Solenoid S so zu variieren, dass Z immer in der Nullage zu halten ist, unabhängig von der Belastung in K. An den beiden Stirnflächen des liegenden, tonnenförmigen Vorratsgefäßes V befindet sich verschiebbar fixiert je eine kurze Stahlschneide L. Die Stahlschneiden ruhen auf zwei flach geschliffenen Lagern, die das ganze Gerät tragen. Die Schneiden sind die Drehpunkte der Waage. Die Möglichkeit ihrer Verschiebung in vertikaler Richtung erwies sich als sehr wichtig, da je nach der Menge und der Dichte der in V befindlichen Substanzen der Schwerpunkt der „Waage“ sich sehr stark verlagern kann. Die verschiebbaren Schneiden erlauben aber, den Drehpunkt so lange zu verändern, bis die grösste Empfindlichkeit erreicht ist. Bei maximaler Empfindlichkeit konnten  $50 \text{ mg}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 5 \text{ mg}$  gemessen werden.

Eine hier nicht näher zu beschreibende Antriebsvorrichtung, welche die Walze W in Bewegung setzte, gestattete, die Abziehggeschwindigkeit bei grosser Konstanz stufenlos in weiten Grenzen zu variieren.

#### Verlauf der Messungen.

Zu Beginn des Versuches liessen wir die Abziehwalze mit einer Umfangsgeschwindigkeit laufen, die gerade gleich der Fallgeschwindigkeit des Flüssigkeitsfadens am Berüh-



rungspunkte war. Somit wirkte auf den Faden ausser der Gravitation keine Zugkraft (Messpunkt 1). Dann wurde stufenweise die Drehgeschwindigkeit der Walze gesteigert<sup>1)</sup>, während der Druck im Gefäss konstant gehalten wurde, so dass auch die Ausflussgeschwindigkeit der Lösung annähernd konstant blieb. Die erhöhte Abzugsgeschwindigkeit bewirkte eine Verdehnung des Flüssigkeitsfadens, und zugleich wurde durch den ausgeübten Zug die Waage aus dem Gleichgewicht gebracht. Damit die Länge des frei hängenden Fadens unverändert blieb, wurde mit dem Widerstand R die Stromstärke im Solenoid S so reguliert, dass der Eisenkern E die Spinnwaage wieder in die alte Lage brachte. Durch Anhängen von bekannten Gewichten an K und Kompensation mittelst R war dieser Widerstand zuvor direkt auf Gewichte geeicht worden. Somit konnte nach der Ausbalancierung der Waage an R abgelesen werden, welche Kraft (in Gramm) auf die Kapillare wirkte.

Sobald der Faden durch die Abziehwalze gedehnt wurde, nahm natürlich das Gewicht des an der Kapillare hängenden Teiles ab, was bei der Berechnung der auf die Spinnwaage wirkenden Kraft zu berücksichtigen war.

### Die untersuchten Lösungen.

Die noch mangelhafte Empfindlichkeit unserer Apparatur erlaubte nur Messungen an sehr gut fadenziehenden und hochviskosen Flüssigkeiten (100–500 Poise, in der Kapillare gemessen). Bei den uns ursprünglich besonders interessierenden Proteidlösungen zeigte sich als erschwerender Umstand die ausserordentlich grosse Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Um hier gut reproduzierbare Messungen auszuführen, müsste ein temperaturkonstanter Luftraum um die Apparatur geschaffen werden. Wir begnügen uns deshalb, vorläufig nur über die Messergebnisse an zwei Systemen zu berichten, die in ihrem Aufbau ganz verschieden sind, aber beide nur einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Viskosität zeigen.

Es handelt sich um:

a) Nitrocelluloselösung: 50 g Nitrocellulose (technisch, mittelviskos) wurden mit 150 cm<sup>3</sup> Diacetonalkohol ( $[(CH_3)_2COHCH_2COCH_3]$ ) übergossen und drei Stunden kräftig gerührt. Zur Erreichung völliger Homogenität, was sehr wichtig ist, wurde die Masse noch durch ein Jenaer G 1-Glasfilter gedrückt. Luftbläschen wurden durch mehrstündiges Stehenlassen bei Unterdruck entfernt. Es wurde absichtlich ein höhersiedendes Lösungsmittel gewählt, damit beim Fadenziehen kein merklicher Einfluss durch Verdunsten zu befürchten war. Spez. Gewicht der Lösung = 1,15.

b) Chloriertes Diphenyl, hochvakuumdestilliert, mit 54% Cl, das lösungsmittelfrei eine klare, hochviskose Flüssigkeit darstellt<sup>2)</sup>. Spez. Gewicht = 1,513 (bei 18°).

### Auswertung der Messungen.

Zur Berechnung der Viskositätswerte wurde wieder die *Trouton'sche* Formel benutzt. Das Einsetzen der einzelnen Faktoren wirft verschiedene Probleme auf. Die ausführliche Tabelle 1 zeigt, wie wir dabei vorgegangen sind. Zum Verständnis sind noch einige Erläuterungen nötig.

$l_n$ , die pro Sekunde aufgewickelte Fadenlänge, ergab sich aus der Drehzahl und dem Umfang der Abziehwalze. Für  $l_0$  setzten wir die Länge des Fadens, der pro Sekunde aus der Kapillare ausgepresst wurde, unter der Annahme, dass auf ihn keine Zugkraft (auch keine Gravitation) einwirkt. Wenn F das pro Sekunde beim betreffenden Druck geförderte Gewicht, d die Dichte der Flüssigkeit und  $q_0$  der Kapillarquerschnitt ist, dann gilt ja:

$$l_0 = \frac{F}{d \cdot q_0}$$

<sup>1)</sup> Die Steigerung der Abzugsgeschwindigkeit ist begrenzt. Die obere Grenze wird durch das Reißen des Fadens gesetzt oder dadurch, dass der Faden im oberen Teil periodisch dicker und wieder dünner wird.

<sup>2)</sup> Produkt der *Bofors*, Schweden, das uns von der Firma durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. H. Mosimann zur Verfügung gestellt wurde.

Die Verlängerung  $\Delta l$  wurde für jeden einzelnen Messpunkt auf die Ausgangslänge  $l_0$  bezogen.

Die für die Verdehnung wirksame Last  $L$  setzt sich aus drei Grössen zusammen, nämlich:

1. Aus dem am Solenoidwiderstand  $R$  abgelesenen Gewicht  $Z$ .

2. Aus der durch die Verdehnung entstandenen Verminderung  $\Delta M$  des Gewichtes des freihängenden Fadens (diese Gewichtsverminderung wird ja durch Zug von der Abziehwalze her kompensiert!).

3. Aus dem halben Gewicht  $M$  des freihängenden Fadens (als Annäherung, weil beim Austritt aus der Kapillare das Fadengewicht voll wirkt, unten an der Walze aber überhaupt nicht mehr).

Bei der Berechnung des Gewichtes des freihängenden Fadens haben wir uns vorläufig mit einer Annäherung begnügt. Seine Länge konnte direkt gemessen werden; sie betrug bei den verschiedenen Versuchsreihen zwischen 40 und 50 mm. Der Faden hat aber nicht die Form eines regelmässigen Kegelstumpfes, sondern er verjüngt sich im oberen Teil sehr stark, weiter unten jedoch fast gar nicht mehr.

Fig. 11 gibt ein Bild von der wirklichen Form. Es ist getreu nach einer vergrösserten Photographie gezeichnet, nur wurde der Breitenmasstab ( $\rightarrow$ ) zehnmal grösser gewählt als der Längemasstab ( $\uparrow$ ), damit die Form deutlicher sichtbar wird. Die gestrichelten Konturen geben den Körper an, welcher der Gewichtsberechnung zugrunde gelegt wurde ( $\frac{3}{5}$  der Höhe von unten als Kreiszylinder mit dem Endquerschnitt  $q_n$ ,  $\frac{2}{5}$  als Kegelstumpf mit den Grundflächen  $q_n$  und  $q_0$ ).

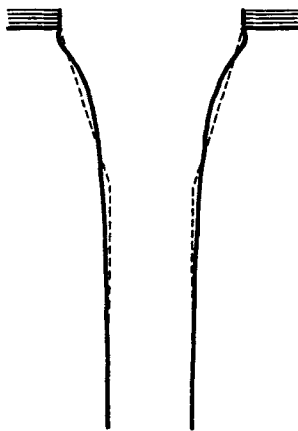


Fig. 11.

Form eines gezogenen Flüssigkeitsfadens (Masstäbe siehe Text).

In Anlehnung an *Jenckel* (loc. cit.) wurde in die Viskositätsformel für  $l$  die mittlere Länge und für  $q$  der mittlere Querschnitt (zwischen Kapillardurchmesser und Endquerschnitt des Fadens) eingesetzt.

$\Delta t$  betrug immer 1 Sekunde. Der Zahlenfaktor in der Viskositätsformel enthält die Umrechnung von dyn in mg.

Die statistische Fehlerbreite für  $\eta$  wurde wie folgt abgeschätzt:

$\Delta l$  war durch die Abzugsgeschwindigkeit gegeben; Fehler  $\pm 2\%$ .

Für  $l$  war neben  $\Delta l$  noch  $l_0$  und damit der Druck im Vorratsgefäss verantwortlich; Fehler  $\pm 3\%$ .

Für  $L$  als Summe von drei Werten wurde der Fehler mit  $\pm 11\%$  abgeschätzt.

Beim Querschnitt  $q$  ist noch mit  $\pm 3\%$  zu rechnen.

Daraus ergibt sich der zufällige Fehler für die Viskosität  $\eta$  als  $\pm 12\%$ .

Während in der Tabelle 1 (Nitrocellulose) nur die Werte für eine Messreihe eingesetzt sind, wurden in der Fig. 12 für beide Systeme zwei Messreihen eingezeichnet. Man sieht, dass die Streuung eher kleiner als die berechnete Fehlerbreite ist. Auf die Möglichkeit von systematischen Fehlern kommen wir noch zu sprechen.

### Diskussion der Ergebnisse.

Tabelle 1.

Grösse	Mass	Messpunkte					
		1	2	3	4	5	6
$l_n$ = pro Sek. aufgewickelte Fadenlänge	mm	11,1	30,8	45,8	55,6	86,3	106,5
$\Delta l = l_n - l_0$ = Fadenverlängerung ( $l_0 = 7,2$ mm)	mm	3,9	23,6	38,6	48,4	79,1	99,3
$l = \frac{l_0 + l_n}{2}$ = mittlere Länge	mm	9,2	19,0	26,5	31,4	46,7	56,8
$q_n$ = Endquerschnitt	mm <sup>2</sup>	1,74	0,64	0,42	0,35	0,23	0,18
$q = \frac{q_0 - q_n}{2}$ = mittlerer Querschnitt	mm <sup>2</sup>	2,21	1,65	1,55	1,51	1,46	1,43
$Z$ = Gewicht am Widerstand R abgelesen	mg	0	20	50	75	120	160
Länge des freihängenden Fadens	mm	40	43	45	45	47	47
$M$ = Gewicht des freihängenden Fadens	mg	92	50	42	39	34	32
$\Delta M = M_1 - M_n$	mg	0	42	50	53	58	61
$L = Z + \Delta M + \frac{M}{2}$	mg	46	87	121	148	195	236
$\tau_{\text{abs.}} = \frac{L \cdot 980}{q \cdot \sqrt{3}} \cdot 10^{-1}$	$\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$	1180	3000	4450	5540	7600	9400
$D_{\text{abs.}} = \frac{\sqrt{3} \cdot \Delta l}{\Delta t \cdot l}$	sec <sup>-1</sup>	0,73	2,15	2,52	2,66	2,93	3,03
$\eta_{\text{abs.}} = \frac{l \cdot L}{\Delta l \cdot q} \Delta t \cdot 32,7$	10 <sup>3</sup> Poise	1,61	1,40	1,77	2,08	2,59	3,07

Wir begnügen uns, die Zahlenwerte nur für das eine der untersuchten Systeme (Nitrocellulose) anzugeben. Die betreffende Tabelle 1 enthält alle gemessenen Grössen und gestattet deshalb, genau zu verfolgen, wie wir die Viskositäten berechnet haben. Sie gibt somit auch die Unterlagen für eine allfällige bessere Berechnungsart. Die

Werte für das chlorierte Diphenyl wurden zusammen mit denen der Nitrocelluloselösung in die beiden Fig. 12 und 13 eingezeichnet.

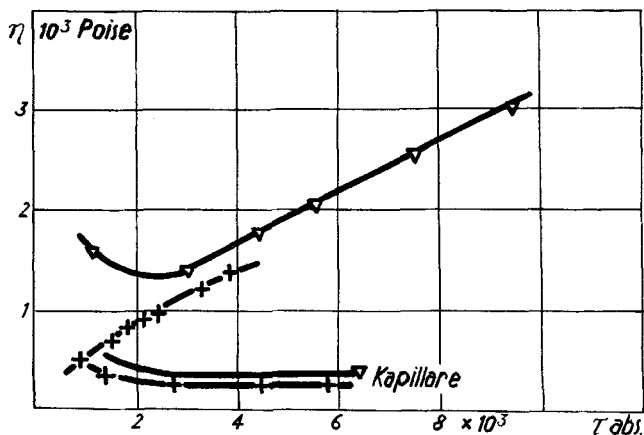


Fig. 12.

Viskosität als Funktion der Zug- oder Schubspannung im gezogenen Faden und in der Kapillare:

$\nabla$  Nitrocelluloselösung      + chloriertes Diphenyl

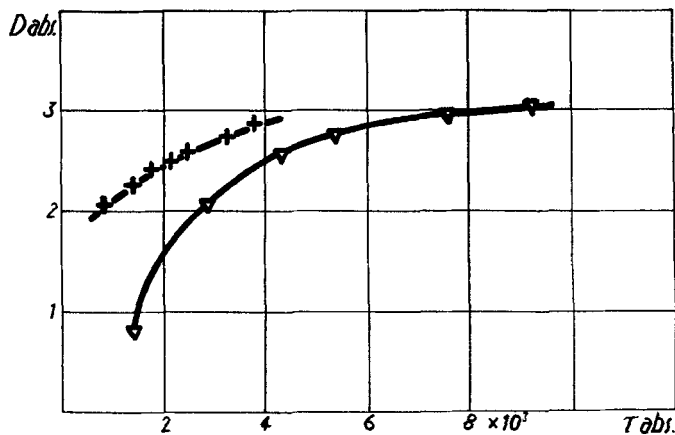


Fig. 13.

Fliesskurven gezogener Fäden:

$\nabla$  Nitrocelluloselösung      + chloriertes Diphenyl

Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität von der Zugspannung  $\tau$  und Fig. 13 die Fliesskurven, d. h. die Fließgeschwindigkeit  $D$  als Funktion von  $\tau$ .

Beide Figuren zeigen zunächst, dass die von uns gesuchte Viskositätsanomalie bei den zwei untersuchten Systemen tatsächlich vorhanden ist: Die Viskosität steigt mit der Zugspannung im fließenden Faden an. In Fig. 12 wurden zum Vergleich noch die beiden

Viskositätskurven (ebenfalls in absoluten Einheiten) eingezeichnet, die mit den gleichen Stoffsystemen im Kapillardruckviskosimeter erhalten wurden. Im  $\tau$ -Gebiet, wo die Viskosität im Faden ansteigt, bleibt sie in der Kapillare konstant.

Beachtenswert ist ferner, dass die Viskosität im Faden bei Nitrocellulose am Anfang abfällt, wie es auch in der Kapillare der Fall ist. Für die Realität dieser Beobachtung spricht die Tatsache, dass ja auch bei unsern Ziehversuchen an Caseinfasern die Viskosität durch ein Minimum geht. Das bedeutet also, dass die als Strukturviskosität bezeichnete Anomalie bei beiden Arten des Fließens auftreten kann. Beim chlorierten Diphenyl, das auch in der Kapillare schwächere Strukturviskosität zeigt, ist uns der Effekt entgangen, wahrscheinlich, weil er erst bei noch kleineren  $\tau$ -Werten auftritt.

Es ist anzunehmen, dass bei sehr kleinen Zugspannungen die Kapillarviskositätskurve und die Kurve der Viskosität im Faden zusammenlaufen. Um dies abzuklären, muss aber erst die Empfindlichkeit der Messungen bedeutend gesteigert werden.

Im fließenden Faden scheint es, im Gegensatz zur Kapillare, kein Zugspannungsgebiet zu geben, wo die Viskosität konstant ist. Man sollte zwar erwarten, dass dieser Fall eintritt, wenn der Orientierungsgrad und die Streckung der Teilchen ihr Maximum erreicht haben. Dann kann aber wohl  $\tau$  nicht mehr weiter gesteigert werden, ohne dass der Faden irgendwo reißt; denn der für die Ziehbarkeit verantwortliche Mechanismus kann nun nicht mehr weiter wirken. Die experimentellen Beobachtungen stehen damit in Einklang, indem ja die Abzugsgeschwindigkeit scharf begrenzt ist (Fadenbruch!). Aus den Fließkurven (Fig. 13) geht hervor, dass wir mindestens bei der Nitrocelluloselösung der maximalen Orientierung sehr nahe gekommen sind, da die Fließgeschwindigkeit  $D$  hier schon fast einen konstanten Grenzwert erreicht.

Zur Frage nach systematischen Fehlern übergehend, sind wir uns natürlich bewusst, dass bei genauen Messungen verschiedene Korrekturen (wie für die dem abgezogenen Faden innewohnende kinetische Energie) anzubringen wären. Wir haben auf solche bewusst verzichtet, da wir zunächst nur einmal die postulierte Viskositätsanomalie nachweisen wollten. Mit einem besonderen Bedenken gegen die Realität der gefundenen Kurven wollen wir uns aber noch näher befassen.

In den fließenden Fäden, welche wir in unserm Messgerät erzeugen, ist die Viskosität natürlich an jedem Punkt des Fadens eine andere, weil ja auch der Deformationsgrad, und damit  $\tau$ , vom Verlassen der Kapillare an bis zum Berühren der Abziehwalze zunimmt. Bei unsern Messungen mittelten wir aber über die ganze Fadenlänge. Es fragt sich nun, wie weit das überhaupt zulässig ist; ob die Viskosität, an den einzelnen Punkten des Fadens gemessen,

nicht eine ganz andere Abhängigkeit von der Zugspannung ergäbe, als die von uns gefundene.

Um diese Frage abzuklären, haben wir bei der Nitrocelluloselösung vom fliessenden Faden (unter gemessenen Bedingungen) eine Photographie aufgenommen. Das vergrösserte Bild wurde ausgemessen und ausgewertet. Dazu wurde das Fadenbild in fünf volumengleiche Sektoren (1, 2, 3, 4, 5; zunehmend länger und dünner) zerlegt und die Viskosität und die Zugspannung für den Übergang dieses Volumenelementes von einem Zustand in den nächstfolgenden so genau als möglich berechnet<sup>1</sup>). Wir erhielten so vier Viskositätswerte, nämlich für den Übergang von Sektor 1 in 2, 2 in 3, 3 in 4 und 4 in 5. Über das Resultat gibt Tabelle 2 Aufschluss.

Tabelle 2.

	beim Übergang von			
	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5
$\tau$ (absolut) . . .	4800	6500	10 600	21 800
D (absolut) . . .	2,76	2,92	4,06	4,00
$\eta$ (10 <sup>3</sup> Poise) . .	1,73	2,21	2,60	5,45

Diese vier Viskositätswerte zeigen nicht nur wieder eindeutig den Anstieg mit der Zugspannung  $\tau$ , sondern sie ergeben auch eine Kurve, die erstaunlich nahe derjenigen in Fig. 12 verläuft. Erwartungsgemäss finden wir am Fadenende eine bedeutend grössere Querschnittsbelastung ( $\tau$ ) als die maximale zuvor bei der Mittelwertsmethode. Schliesslich sei auch noch darauf hingewiesen, dass die Fliessgeschwindigkeit (D) im untersten Teil des Fadens trotz weiter steigender Zugspannung gleich bleibt oder sogar abnimmt, womit sich die Fliesskurve noch mehr derjenigen der Caseinfaser mit dem ausgeprägten Maximum (Fig. 9) nähert.

Wir wollen bei diesem ersten Versuch, die Fadenform in die Auswertung der Viskositätsmessungen einzubeziehen, nicht länger verharren. Wir messen ihm einzig die Bedeutung zu, gezeigt zu haben, dass die mit unserer noch sehr unvollkommenen Methode nachgewiesene Viskositätsanomalie fadenziehender Flüssigkeiten keine Fiktion ist. Im übrigen zeigt er, mit welchen Mitteln genauere Fliesskurven angestrebt werden müssen. Erforderlich sind:

#### 1. Steigerung der Empfindlichkeit der Spinnwaage.

<sup>1</sup>) Es wurde besonders berücksichtigt, dass das bei der Deformation mitwirkende Fadengewicht von oben nach unten immer kleiner wird, während die von der Abziehwalze ausgeübte Zugkraft natürlich an jedem Punkte gleich ist.

2. Exakte Registrierung der Fadenform und daraus Berechnung von  $\tau$ ,  $D$  und  $\eta$  für einzelne Punkte des fließenden Fadens<sup>1)</sup>.

### Zusammenfassung.

Es wird dargelegt, dass fließbare Systeme nur dann fadenziehend bzw. ziehbar sind, wenn ihnen eine bestimmte Viskositätsanomalie eigen ist, die darin besteht, dass die Viskosität mit steigender Zugspannung (pro Querschnittseinheit) zunimmt. Diese Anomalie wurde als Orientierungviskosität bezeichnet, da sie auf einer Orientierung und evtl. Streckung länglicher Teilchen beruht. Sie hat sich bisher einer näheren Erforschung entzogen, weil sie in den üblichen Viskosimetern mit Scherung der Flüssigkeit längs einer Wand nicht auftritt. Die Gründe für diese Tatsache werden diskutiert, und es wird dabei gezeigt, dass die Viskositätsmessungen zum Nachweis des gesuchten Effektes am fließenden Faden selber vorgenommen werden müssen. Ziehversuche an lufttrockenen Fasern (Casein, Cellulose) wurden nach einer 1906 von *Trouton* angegebenen Formel auf Viskositäten ausgewertet. Die erhaltenen Kurven zeigen die gesuchte Anomalie in extremer Ausprägung. Zur Messung des Fließwiderstandes beim Fadenziehen von Flüssigkeiten wurde ein Gerät konstruiert, das als Spinnwaage bezeichnet werden kann. Es gestattet, die auf den gezogenen Flüssigkeitsfaden wirkende Kraft zu messen.

Sowohl das Messgerät als auch die Auswertung der Messungen nach der Formel von *Trouton* stellen nur einen allerersten Versuch dar und müssen verbessert werden. Immerhin konnten an zwei hochviskosen, stark fadenziehenden Flüssigkeiten Viskositätskurven erhalten werden, die selbst bei Berücksichtigung der breiten Fehlergrenze eindeutig einen kräftigen Anstieg mit der Zugspannung zeigen. Die für das Fadenziehen von Flüssigkeiten als verantwortlich postulierte Viskositätsanomalie kann also experimentell nachgewiesen und auch gemessen werden. Damit dürfte der Weg zu einem bisher noch fast gänzlich unbekannten Gebiet der Viskositätsforschung gezeigt sein. Es besteht die Hoffnung, dass die weitere Verfolgung dieses Weges endlich zu einem besseren Verständnis und einer quantitativen Beschreibung des Fadenziehens flüssiger Systeme führen wird.

Herrn Prof. R. Signer danken wir für seine Unterstützung und für viele wertvolle Anregungen bei der Ausführung dieser Arbeit.

Bern, Institut für allgemeine und spezielle  
organische Chemie der Universität.

<sup>1)</sup> *F. T. Trouton* (Proc. Roy. Soc. London, (A) **77**, 426 (1906)) hat eine Formel angegeben für die Form des Flüssigkeitsfadens, der sich bildet, wenn eine fließbare Masse unter der Wirkung des eigenen Gewichtes frei aus einer runden Öffnung ausfließt. Er hat mit ihrer Hilfe bei zähen Massen Viskositäten bestimmt. Viskositätsanomalien hat er dabei natürlich ebensowenig in Betracht gezogen wie bei seinen Ziehversuchen.