

Zusammenfassung.

Es werden Versuche über die Bestimmung des Carbid- und des Gesamtkohlenstoffes in Aluminium beschrieben, die auf einer Verbrennung im zirkulierenden Sauerstoff beruhen. Das gebildete Kohlendioxyd wird nach Absorption in Natronlauge konduktometrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5 \gamma$ C bestimmt.

Es wird gezeigt, dass bis zu 850° Aluminium auch in Berührung mit Eisen und Silicium noch keine merklichen Mengen von Kohlenstoff aufzulösen vermag.

Weitere Beispiele für die Verwendung der Methode (Mikrokohlenstoffbestimmung in Stahl, Rückgang des CO_2 -Gehaltes in Luft bei Schneefall, Atmung kleiner Grasspitzen) werden mitgeteilt.

Ein Teil der benötigten Apparaturen konnte aus den Mitteln des *Aluminiumfonds* angeschafft werden, wofür wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen möchten.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

172. Dielektrische Relaxation von Hochpolymeren. I.

von Werner Kuhn.

(16. VI. 48.)

Es hat sich gezeigt, dass der Abstand h zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Z-gliedrigen Fadenmoleköl ein Parameter ist, durch welchen der „Zustand“ einer solchen Moleköl weitgehend festgelegt ist.

Im nachstehenden soll gezeigt werden, dass wir auch das dielektrische Verhalten solcher Moleköl, namentlich in Lösung, weitgehend verstehen können, wenn wir die Frage nach der Orientierung sowie den spontanen oder erzwungenen Längeänderungen des Vektors h beantworten können.

Zwar wird sich zeigen, dass Orientierung und Grösse des dem Gesamtfaden zuzuordnenden Dipolmomentes μ_{ges} im allgemeinen durch die Orientierung und den Betrag des Vektors h bei weitem nicht eindeutig bestimmt sind. Wir werden aber zeigen können, dass das der Ausbildung und Orientierung des Dipolmomentes entsprechende Relaxationszeitspektrum mit dem der Deformation und der Orientierung der Vektoren h entsprechenden Relaxationszeitspektrum übereinstimmt. Der Nachweis dieses für die Auffindung und Deutung des dielektrischen Relaxationszeitspektrums wichtigen Zusammenhangs wird uns im vorliegenden Teil I beschäftigen, während die tatsächliche Berechnung des Relaxationszeitspektrums in einem späteren Teil II behandelt wird.

Wir schicken der Betrachtung über die dielektrische Relaxation die Definition des dielektrischen statistischen Fadenelementes voraus und besprechen dessen Beziehungen zum gewöhnlichen oder geometrischen statistischen Fadenelement.

Anschliessend folgen Betrachtungen über die geometrischen Abmessungen der Fadenteile und über das den Fadenteilen oder dem Gesamtfaden zuzuordnende Dipolmoment. Hierauf fragen wir nach der dielektrischen Relaxation, welche durch eine Änderung der Orientierung des Gesamtknäuels hervorgebracht wird, sowie nach der Änderung, welche der Vektor h bzw. das Dipolmoment des Gesamtfadens erfährt, wenn eine bestimmte, im Faden vorhandene Achse beschränkt freier Drehbarkeit, betätigt wird. Als Ergebnis wird sich dabei, wie erwähnt, die Gleichheit der Relaxationszeitspektren für h einerseits, für μ_{ges} anderseits herausstellen.

1. Geometrisches statistisches Fadenelement.

Der Begriff des (geometrischen) statistischen Fadenelementes ist bei Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die geometrische Form gelöster Fadenmolekel von *W. Kuhn* eingeführt worden¹⁾. Es handelt sich um ein aus s monomeren Resten gebildetes Fadenstück, welches im Mittel eine Länge A besitzen wird, mit der Eigenschaft, dass die Richtung, welche der Vektor A eines ins Auge gefassten statistischen Fadenelementes besitzt, von den Richtungen des Vektors A in den in der Kette vorangehenden und folgenden statistischen Fadenelementen praktisch genommen unabhängig ist. Je näher in einer gegebenen Fadenmolekel der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern an 180° liegt und je grösser die Raumerfüllung der den Faden aufbauenden Kettenglieder ist, desto grösser wird im allgemeinen die Mindestzahl von monomeren Resten sein, welche zu einem statistischen Fadenelement zusammengefasst werden müssen.

Es sei weiter daran erinnert, dass die Zahl der in einem statistischen Fadenelement zusammenzufassenden monomeren Reste nicht eindeutig bestimmt, sondern in gewissem Massse willkürlich ist: wenn s_a ein für die Beschreibung der Form der Fadenmolekel möglicher Wert ist, so hat z.B. auch ein aus $2 s_a$, also ein aus doppelt so vielen monomeren Resten zusammengesetztes Teilstück des Fadens die Eigenschaft, dass die Fortschreitungsrichtung in diesem Teilstück von den Fortschreitungsrichtungen in den vorangehenden bzw. folgenden Teilstücken unabhängig ist. Es heisst dies, dass die Zahl s der zu einem statistischen Fadenelement zusammenzufassenden monomeren Reste nur nach unten praktisch festgelegt ist. Die Bemerkung wird einige Bedeutung besitzen, wenn wir im folgenden das dem Gesamtfaden in

¹⁾ *W. Kuhn*, Kolloid Z. **68**, 2 (1934); die Bezeichnung „statistisches Fadenelement“ wurde erstmals von *W. Kuhn* und *F. Grün* verwendet (Kolloid Z. **101**, 248 [1942]).

der Lösung zukommende elektrische Moment μ_{ges} aus den einzelnen Fadenteilen zukommenden Teilmomenten berechnen.

Es sei noch erwähnt, dass wir die eben besprochene Willkür in der Wahl von s dazu benutzen können, um einen Vorzugswert des statistischen Fadenelementes¹⁾ zu definieren mit der Eigenschaft, dass die Länge A_m gleich ist

$$A_m = s_m b \quad (1)$$

und dass gleichzeitig wird:

$$L = Z b = N_m A_m. \quad (2)$$

Dabei ist b die in der Fadenrichtung ohne Deformation von Valenzwinkeln und Atomabständen gemessene Länge des monomeren Restes und L die hydrodynamische Länge des Gesamtfadens. Z ist der Polymerisationsgrad und

$$\frac{Z}{s_m} = N_m \quad (3)$$

die Anzahl der im Faden vorkommenden statistischen Vorzugselemente.

Die statistische Behandlung eines aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m bestehenden Gesamtfadens ergibt als Wahrscheinlichkeit $W(h) dh$ dafür, dass der Endpunkt einen zwischen h und $h + dh$ liegenden Abstand vom Fadenanfangspunkt besitzt, den Ausdruck

$$W(h) dh = \left(\frac{3}{2 N_m A_m^2} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} h^2 dh \quad (4)$$

woraus sich für den Mittelwert \bar{h}^2 ergibt:

$$\bar{h}^2 = N_m A_m^2 \quad (5)$$

Die geometrischen Vorzugselemente sind u.a. deswegen zweckmässig, weil sie sich zum Vergleich des Knäuelungsgrades verschiedener polymer homologer Reihen (z.B. für den Vergleich von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Zellulose) eignen. Die bei verschiedenen Substanzen festzustellenden A_m -Werte sind nämlich dem Faden entlang gemessene Strecken, für welche die Bedingung, dass die Fortschreibungsrichtung am Ende der Strecke von der am Anfang vorhandenen Fortschreibungsrichtung unabhängig ist, relativ gut erfüllt ist.

2. Dielektrisches Fadenelement.

Es handle sich darum, das resultierende elektrische Moment μ_{ges} einer in Lösung befindlichen, aus Z dipoltragenden, monomeren Resten zusammengesetzten Fadenmolekel anzugeben. Ein elektrisches Feld, welches der Gesamt molekel oder Teilen derselben eine Orientierung aufprägen würde, sei zunächst nicht vorhanden.

Um μ_{ges} anzugeben, betrachten wir zunächst den Spezialfall

¹⁾ W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **26**, 1391 (1943), insbesondere S. 1429.

a) Das von einem monomeren Rest beigesteuerte Teilmoment liege in der Richtung der Fadenachse.

Es ist klar, dass in diesem Fall jedem aus A_m monomeren Resten bestehenden statistischen Fadenelement ein Vektor μ_m in solcher Weise zuzuordnen ist, dass μ_m parallel zu A_m gerichtet ist. Da die Richtungen der Vektoren A_m voneinander statistisch unabhängig sind und da nach Voraussetzung (a) der μ -Wert stets parallel zum A_m -Wert eines betrachteten Fadenelementes gerichtet ist, so erkennt man, dass die Richtungsunabhängigkeit der A_m -Werte zwangsläufig auch eine statistische Richtungsunabhängigkeit der μ_m -Werte der statistischen Vorzugselemente nach sich zieht. Die μ_m -Werte der aus der geometrischen Beschreibung des Fadens gewonnenen statistischen Fadenelemente sind also hinsichtlich ihrer Orientierung voneinander ganz unabhängig, und zwar im vorliegenden Falle (Momente in Richtung der Fadenachse orientiert) genau so unabhängig wie die Orientierung der A_m -Vektoren¹⁾. Geometrisches und dielektrisches statistisches Fadenelement sind in diesem Falle (a) genau identisch.

Im übrigen erkennt man, dass im jetzt betrachteten Falle (a) das elektrische Moment μ_{ges} des Gesamtfadens notwendigerweise dieselbe Richtung besitzt wie der Vektor h , welcher vom Molekelanfangs- zum Molekelendpunkt führt, und dass der Betrag von μ_{ges} proportional dem Betrage von h ist. Auf Grund dieser Aussage oder auch auf Grund der Feststellung, dass die dem statistischen Fadenelement zukommenden elektrischen Momente μ_m hinsichtlich der Orientierung voneinander statistisch unabhängig sind, ergibt sich als Wahrscheinlichkeit $W(\mu_{ges}) d\mu_{ges}$ dafür, dass eine herausgegriffene Fadenmolekel ein Gesamtmoment besitzt, dessen Betrag zwischen μ_{ges} und $\mu_{ges} + d\mu_{ges}$ liegt:

$$W(\mu_{ges}) d\mu_{ges} = \left(\frac{3}{2 N_m \mu_m} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3 \mu_{ges}^2}{2 N_m \mu_m^2}} \mu_{ges}^2 d\mu_{ges} \quad (6)$$

Ebenso ergibt sich für den Mittelwert des Quadrates von μ_{ges} analog zu oder auf Grund von (5):

$$\bar{\mu}_{ges}^2 = N_m \mu_m^2 \quad (7)$$

b) Das von einem monomeren Rest beigesteuerte elektrische Moment sei senkrecht zur Fadenachse gerichtet.

Wir betrachten auch in diesem Falle ein bei der geometrischen Beschreibung des Fadens definiertes statistisches Vorzugselement der

¹⁾ Die orientierenden Kräfte, welche von den in der Kette vorhandenen Dipolen ausgehen, machen sich im Faden selbstverständlich bemerkbar, beispielsweise in einer teilweisen Entknäuelung. Die Entknäuelung aber macht sich in der Abmessung A_m des dem Faden zuzuordnenden geometrischen statistischen Fadenelementes bemerkbar. Die elektrischen Kräfte werden also bei einer Dipolmolekel durch die Wahl von A_m bereits berücksichtigt. Ist A_m richtig gewählt, so sind mit den Vektoren A_m auch die dem Fadenelement entsprechenden Dipolmomente voneinander richtungsunabhängig.

Länge A_m . Das elektrische Moment μ_m eines solchen Vorzugselementes wird im jetzt betrachteten Falle nicht mehr parallel zum Vektor A_m , sondern senkrecht dazu orientiert sein.

Betrachten wir, ähnlich wie im Falle (a), zwei in der Kette aufeinanderfolgende statistische Fadenelemente, so erkennen wir, dass auch jetzt die Richtung des Momentvektors μ_m des zweiten Fadenelementes von der des vorangehenden unabhängig sein muss. Da nämlich die Richtungen der Vektoren A_m aufeinanderfolgender statistischer Fadenelemente der Definition von A_m gemäss voneinander unabhängig sind und μ_m ja irgendwie senkrecht zu A_m stehen soll, ist es unmöglich, auf Grund der Kenntnis der Richtung von μ_m im einen Element die Richtung von μ_m im Nachbarelement vorauszubestimmen. Die aus der geometrischen Beschreibung gewonnenen statistischen Vorzugselemente A_m behalten also, wenn wir zur Beschreibung des Dipolmomentes übergehen, die Eigenschaft, mögliche dielektrische statistische Fadenelemente zu sein (und zwar auch dann, wenn μ_m senkrecht zu A_m steht).

Möglich ist es allerdings, dass schon ein Fadenstück mit weniger als s_m , also etwa mit s_e monomeren Resten ($s_e < s_m$), in gewissem Sinne ein dielektrisches Fadenelement sein wird, in dem Sinne nämlich, dass die Richtung des Momentvektors eines s_e monomere Reste enthaltenden Teilstückes auf Grund der Richtung im vorhergehenden oder nachfolgenden Teilstück nicht vorausgesagt werden kann. Ist nämlich das vom einzelnen monomeren Reste beigesteuerte elektrische Moment senkrecht zur Fadenachse gerichtet, so erkennt man, dass auch dann, wenn der Valenzwinkel aufeinanderfolgender Kettenglieder recht nahe an 180° liegt, die Richtung des Teilmomentes eines folgenden Kettengliedes zwar nahezu in derselben Ebene, aber in dieser Ebene statistisch und unabhängig von der Orientierung des vorhergehenden Teilmomentes sein kann. Man erkennt, dass in diesem Falle das dielektrische statistische Fadenelement kürzer als das geometrische sein kann. Damit die Momentvektoren voneinander völlig unabhängig sind, genügt es allerdings nicht, dass sie in derselben Ebene statistisch gegeneinander orientiert sind; die Unordnung muss auch die dritte Dimension umfassen. Soll letzteres der Fall sein, so erkennt man, dass die Anzahl der zum statistischen Fadenelement zusammenzufassenden, monomeren Reste doch wieder ungefähr gleich s_m gemacht werden muss. s_e könnte somit im besten Falle etwas, aber nie viel kleiner als s_m gewählt werden. Da es ferner, wie eingangs erläutert wurde, stets zulässig ist, die s -Werte grösser, jedoch nicht kleiner als die möglichen Mindestwerte zu wählen, so ist wegen $s_e \leq s_m$ die Wahl von s_m für die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften in allen Fällen zulässig.

Wir erkennen zusammenfassend, dass ein aus s_m monomeren Resten bestehendes geometrisches Fadenelement unter allen Umständen als dielektrisches statistisches Fadenelement benutzt werden kann, und zwar gleichgültig, ob das vom einzelnen Kettenglied beigesteuerte elektrische Teilmoment parallel oder senkrecht oder schief zur Kettenachse gerichtet ist.

Ist μ_m das dem statistischen Fadenelement im Mittel zuzuordnende elektrische Moment, so ist das Moment μ_{ges} des Gesamtfadens durch vektorielle Addition von N_m statistisch zueinander orientierten Teilmomenten je vom Betrage μ_m zu erhalten, also aus Gleichung (6).

Ebenso ist in allen Fällen der Mittelwert des Quadrates von μ_{ges} aus (7) zu erhalten.

Würden wir im Falle (b), d. h. μ_m senkrecht zu A_m , von der Möglichkeit Gebrauch machen, das dielektrische Verhalten unter Benützung von dielektrischen Fadenelementen zu beschreiben, von denen jedes aus s_e monomeren Resten besteht, so würden Beziehungen, welche zu (6) und (7) ganz analog sind, erhalten werden. Anstatt (7) würden wir beispielsweise erhalten:

$$\bar{\mu}_{\text{ges}}^2 = N_e \mu_e^2 = \frac{Z}{s_e} \mu_e^2 \quad (8)$$

Alle Ergebnisse würden sich, wenigstens für den Fall hoher Polymerisationsgrade, mit den aus (6) und (7) zu ziehenden Folgerungen genau decken.

Ein gewisser Vorteil bei Verwendung der kleineren s_e -Werte würde sich nur beim Übergang zu kleinen Werten des Polymerisationsgrades (für $Z \approx s_e$) ergeben: (6) und (7) bzw. (8) gelten nämlich nur, wenn N_m bzw. N_e wesentlich grösser als 1 ist. Wegen $s_e < s_m$ wird also (8) bis zu kleineren Werten von Z gültig sein als (7).

Für $Z < s_e$ wird an Stelle von (8) näherungsweise gelten

$$\mu_{\text{ges}} = \alpha \cdot Z \quad (9)$$

worin α eine Konstante bedeutet.

Für genügend grossen Polymerisationsgrad sind, wie gesagt, die aus (7) bzw. (8) zu gewinnenden Aussagen gleichbedeutend. Indem wir für das Folgende genügend grossen Polymerisationsgrad voraussetzen, dürfen wir daher für die Beschreibung des dielektrischen Verhaltens die Beziehung (7) verwenden.

3. Orientierungspolarisation im schwachen, langsam veränderlichen elektrischen Felde.

Betrachten wir eine Suspension, welche G Fadenmoleküle vom Polymerisationsgrade Z pro Volumeneinheit enthält: wir bringen sie in ein zeitlich konstantes oder in ein zeitlich nur langsam sich änderndes elektrisches Feld (Feldstärke \mathfrak{E}). Betrachten wir die einzelnen Fadenmoleküle als starr, in solcher Weise, dass jeder Molekelfaden den einmal angenommenen Wert des Dipolmomentes μ_{ges} behält, so ist der Mittelwert des Quadrates des Dipolmomentes unveränderlich und durch Gleichung (7) bzw. (8) gegeben.

Nun ist die Orientierungspolarisation \mathfrak{P}_{or} , d. h. das pro Volumeneinheit der Suspension infolge Orientierung der Dipole hervorgebrachte elektrische Moment, geteilt durch die die Orientierung hervorbringende elektrische Feldstärke bei einer Suspension, in welcher G Teilchen vom Dipolmoment μ vorhanden sind, bekanntlich gleich

$$\frac{\mathfrak{P}_{\text{or}}}{\mathfrak{E}} = G \frac{\mu^2}{3 k T} \quad (10)$$

Für die G starre Fadenmolekeln enthaltende Suspension ist hierin μ^2 durch den Mittelwert (7) zu ersetzen, also

$$\frac{\mathfrak{P}_{\text{or}}}{\mathfrak{E}} = G \frac{\bar{\mu}_{\text{ges}}^2}{3 k T} \quad (11)$$

oder

$$\frac{\mathfrak{P}_{\text{or}}}{\mathfrak{E}} = G N_m \frac{\mu_m^2}{3 k T} \quad (11a)$$

Betrachten wir anstatt der Suspension von G starren Molekülen, von denen jede aus N_m statistischen Fadenelementen besteht, eine Suspension von $G \cdot N_m$ einzelnen Teilchen, von denen jedes ein Dipolmoment μ_m (Dipolmoment des statistischen Fadenelementes) trägt; nehmen wir mit andern Worten an, dass sich jedes der in der Lösung vorhandenen statistischen Fadenelemente infolge einer ausgezeichneten Biegsamkeit des Fadens unabhängig von allen andern selbstständig in die Feldrichtung einstellt, so ist in (10) G durch $G \cdot N_m$ und μ^2 durch μ_m^2 zu ersetzen. Für $\mathfrak{P}_{or}/\mathfrak{E}$ erhält man wiederum genau den Ausdruck (11a). Es heisst dies, dass die Orientierungspolarisation ganz unabhängig davon ist, ob die statistischen Fadenelemente starr miteinander verbunden sind, so dass die gesamte Molekel als starrer Dipol mit den Momenten $\sqrt{\mu_{ges}^2}$ im Feld orientiert wird, oder ob sich jedes einzelne statistische Fadenelement unabhängig von den andern in die Feldrichtung einstellt.

Die Übereinstimmung der unter den beiden Annahmen hervorgehenden Ausdrücke (11a) besagt auch, dass der Endzustand, der nach Anlegung eines schwachen elektrischen Feldes hervorgebracht wird, sachlich derselbe ist, ob wir uns vorstellen, dass sich die Moleküle als starre Gebilde in die Feldrichtung einstellen, in solcher Weise, dass diejenigen Moleküle, bei welchen μ_{ges} auf Grund der Verteilungsfunktion (6) zufällig gross ist, besonders gut orientiert werden (nach Gleichung 10), oder ob wir uns vorstellen, dass sich die statistischen Fadenelemente unabhängig voneinander in die Feldrichtung einstellen und dass damit die Moleküle in Richtung des Feldes teilweise entknäuet werden. Die Identität gilt auch unabhängig davon, ob das von den monomeren Resten beigesteuerte elektrische Moment parallel oder senkrecht oder sonstwie zur Fadenachse orientiert ist.

Wäre diese Identität nicht vollständig, so müsste bei Anlegung eines Feldes an einer Suspension fast starrer Molekülen zunächst durch Einstellung der starr gedachten Teilchen die Orientierungspolarisation (11a) entstehen. Bei längerer Aufrechterhaltung desselben Feldes müsste dann anschliessend, durch individuelle Einstellung der statistischen Fadenelemente in die Feldrichtung, eine zusätzliche Änderung erfolgen. (11a) würde also nachträglich zerstört, und dies würde in Widerspruch stehen zu der Aussage, dass die Orientierungspolarisation sowohl für starre wie für flexible Fadenmolekülen durch (11a) gegeben ist.

Es ist auf Grund des Gesagten nicht möglich, durch Messung der Orientierungspolarisation im konstanten, schwachen elektrischen Felde eine Entscheidung über Flexibilität oder Starrheit von dipoltragenden Fadenmolekülen zu finden¹⁾. Ein Unterschied ergibt sich aber in der Frequenzabhängigkeit der Orientierungspolarisation bzw. in der Absorption elektrischer Wellen in Abhängigkeit von deren Frequenz

¹⁾ In starken Feldern würden grosse Unterschiede sehr wohl auftreten in dem Sinne, dass die starren Fäden bis zur Sättigung orientiert, die flexiblen zudem entknäuet würden.

oder, noch anders ausgedrückt, im dielektrischen Relaxationszeitspektrum.

4. Qualitatives über dielektrische Relaxation durch Drehung der Gesamt molekeln einerseits, durch Gestaltänderung des Fadens anderseits.

Denken wir uns nach Erreichung des in einem konstanten elektrischen Felde entstehenden stationären Zustandes (teilweise Orientierung und Entknäuelung der Fadenmolekeln) das Feld plötzlich beseitigt, so wird die Orientierungspolarisation allmählich, asymptotisch verschwinden; umgekehrt stellt sich nach Anlegen eines Feldes die Orientierungspolarisation nicht momentan, sondern im Laufe der Zeit ein.

Eine der Möglichkeiten, wie die Orientierungspolarisation entstehen kann, ist offenbar eine Orientierung der starr zu denkenden Molekeln als ganzes mit dem Dipolmoment in die Feldrichtung; eine zweite Möglichkeit ist die individuelle Einstellung einzelner Fadenteile unter Benützung der mehr oder weniger vollkommenen freien Drehbarkeit. Von den beiden Möglichkeiten wird diejenige, durch welche der Endzustand am raschesten herbeigeführt wird, die für die effektive Einstelldauer des Vorgangs massgebende sein, indem der langsamere Mechanismus, wie wir gesehen haben, an dem durch den rascheren Mechanismus herbeigeführten Endzustande sachlich nichts mehr zu ändern hat.

Nun ist in Arbeiten über das Verhalten von Fadenmolekeln in Lösung, insbesondere in Arbeiten über den Einfluss der Formzähigkeit auf Viskosität und Strömungsdoppelbrechung in Lösungen, sowohl die Rotation der Molekeln als ganzes als auch der Zeitbedarf von Konstellationsänderungen durch Betätigung freier Drehbarkeiten untersucht worden¹⁾). Wir werden bei Behandlung des vorliegenden Problems auf einen Teil der dort erhaltenen Ergebnisse zurückgreifen.

Zunächst betrachten wir im folgenden den Extremfall, in welchem Konstellationsänderungen durch Betätigung der beschränkt freien Drehbarkeiten nur sehr schwer erfolgen, in welchem sich also die dipoltragende Fadenmolekeln wie ein starrer Körper benimmt.

5. Dielektrische Relaxation durch Drehung der Gesamt molekeln.

Wir werden sehen, dass in diesem Falle im wesentlichen nur eine einzige Relaxationszeit auftritt, welche aber bei Betrachtung einer Gesamtheit von Fadenmolekeln nicht sehr scharf festgelegt ist. Auch bei gleichem Polymerisationsgrad treten infolge von Ungleichheiten der individuellen Molekelpartien Unterschiede der den Individuen zukommenden Relaxationszeiten um einen Faktor 2 oder 3 häufig auf.

¹⁾ *W. Kuhn und H. Kuhn, Helv.* **28**, 1533 (1945); **29**, 71, 609, 830 (1946).

Wir wollen hier wie auch nachher zunächst die beiden Fälle ausscheiden, dass a) das dem statistischen Fadenelement zukommende Dipolmoment μ_m parallel zur Achse A_m des Fadenelementes und b) dass es senkrecht dazu orientiert ist. Es wird sich zeigen, dass das Relaxationszeitspektrum, welches aus der Drehung der starren Moleköl resultiert, in beiden Fällen innerhalb der durch die individuellen Verschiedenheiten gegebenen Unschärfe dasselbe ist.

a) μ_m sei parallel zur Achse A_m des statistischen Fadenelementes gerichtet.

Wie bereits erwähnt, ist in diesem Falle μ_{ges} hinsichtlich der Richtung mit dem Vektor h , welcher den Moleköl anfangs- mit dem -endpunkt verbindet, identisch. Die dielektrische Relaxation wird also durch Drehung des (starr gedachten) Fadens um eine zum Vektor h senkrechte Achse zustande gebracht.

Nun ist der Rotationswiderstand einer starren, statistisch gestalteten Fadenmoleköl zunächst unter idealisierenden Annahmen theoretisch¹⁾ und vor nicht langer Zeit durch Modellversuche unter Anwendung eines hydrodynamischen Ähnlichkeitsprinzips auch experimentell festgestellt worden²⁾. Bei diesen Modellversuchen zeigte sich, was vorhin vorweggenommen wurde, dass zwischen Modellen, bei welchen Z bzw. die Zahl N_m der statistischen Fadenelemente sowie der Betrag von h identisch ist, Unterschiede im Rotationswiderstand um einen Faktor 2 oder um noch grössere Faktoren auftreten, Unterschiede, welche durch die Eigenheiten der zufälligen Gestalt bedingt sind. Vergleicht man Individuen, bei denen N_m identisch ist, welche sich aber hinsichtlich h unterscheiden, so zeigen die Versuche (nach *H. Kuhn*) kaum einen eindeutigen Zusammenhang; man würde vielleicht erwarten, dass Moleköl mit grossem h -Wert, also solche, die verhältnismässig stark entknäult sind (Moleköl mit grossem μ_{ges}) einen grösseren Widerstand als solche mit kleinem h -Wert besitzen. Experimentell kommt es aber sehr häufig vor, dass ein Individuum mit kleinem h -Wert einen grösseren Rotationswiderstand als ein anderes, welches einen grossen h -Wert besitzt, aufweist. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei sorgfältiger Mittelwertbildung an Hand einer grossen Anzahl von Modellversuchen ein Zusammenhang zwischen dem Absolutwert von h und dem mittleren Rotationswiderstand gefunden werden kann; soviel ist sicher, dass der Zusammenhang nicht sehr ausgeprägt ist und dass grosse individuelle Abweichungen vom Mittel die Regel sind. Wir machen daher keinen grossen Fehler, wenn wir Moleköl mit kleinen und solchen mit grösseren praktisch vorkommenden

¹⁾ *W. Kuhn und H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943); **28**, 1534 (1945).

²⁾ *H. Kuhn*, *Habilitationsschrift*, Basel 1946; *W. Kuhn und H. Kuhn*, *Helv.* **30**, 1233 (1947).

h -Werten (bei gleichem N_m) denselben Rotationswiderstand zuordnen, unter betontem Hinweis auf die bei allen h -Werten vorkommenden individuellen Abweichungen.

Wir erfassen diesen mittleren Rotationswiderstand einer aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m und der hydrodynamischen Dicke d_h bestehenden starren Fadenmoleköl durch Angabe der Rotationsdiffusionskonstante D_{rot} : Es gilt:

$$D_{rot} = \frac{9}{\eta_0 b^2 A_m} \frac{kT}{Z^2} \frac{1}{\lambda_{rot}} \quad (12)$$

wobei

$$\frac{1}{\lambda_{rot}} = -0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}} \quad (13)$$

Dabei bedeutet b die hydrodynamische Länge des monomeren Restes.

Für eine ganz grobe Orientierung könnte auch

$$\lambda_{rot} = \frac{3\pi}{2} \quad (13a)$$

gesetzt werden.

Auf Grund der nach (12) und (13) über die Rotationsdiffusionskonstante gemachten Angabe kann die Frage nach der durch Rotation des starren Fadens bewirkten dielektrischen Relaxation sofort beantwortet werden.

Es seien pro Volumeneinheit G Moleküle vorhanden, welche je ein Dipolmoment μ besitzen und welche alle zur Zeit $t = 0$ mit der z -Achse des Koordinatensystems einen Winkel φ bilden. Der Beitrag dieser Moleküle zur Polarisation der Volumeneinheit ist dann

$$\mathfrak{P}_0 = G \mu \cos \varphi \quad (14)$$

Nach Ablauf einer Zeit t ist das mittlere Verschiebungsquadrat $\bar{\Delta\varphi^2} = \bar{\alpha^2}$, welches der Winkel φ erfahren hat, gleich

$$\bar{\Delta\varphi^2} = \bar{\alpha^2} = 2 D_{rot} t \quad (15)$$

Genauer gesprochen, wird die Wahrscheinlichkeit $W(\alpha) d\alpha$ dafür, dass die Richtung des Dipols (bzw. die Richtung des Vektors h) einer herausgegriffenen Moleköl mit der z -Achse einen zwischen $\varphi + \alpha$ und $\varphi + \alpha + d\alpha$ liegenden Winkel bildet, gleich

$$W(\alpha) d\alpha = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{rot}}} e^{-\frac{\alpha^2}{4 D_{rot} t}} d\alpha \quad (15a)$$

Auf Grund von (15a) ist nämlich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\alpha) d\alpha = 1$$

während $\bar{\alpha^2}$ den in (15) angegebenen Wert annimmt.

Der zur Zeit t von den Dipolen herrührende Beitrag zur Polarisation der Volumeneinheit wird offenbar gleich

$$\mathfrak{P}(t) = \mu \int_{-\infty}^{+\infty} G \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{\text{rot}}}} e^{-\frac{\alpha^2}{4D_{\text{rot}}t}} \cdot \cos(\varphi + \alpha) d\alpha \quad (16)$$

Dabei gilt

$$\cos(\varphi + \alpha) = \cos \varphi \cos \alpha - \sin \varphi \sin \alpha$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha^2}{4D_{\text{rot}}t}} \sin \alpha d\alpha = 0,$$

während

$$\cos \alpha = 1 - \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^4}{4!} - \frac{\alpha^6}{6!} + \frac{\alpha^8}{8!} \mp \dots \quad (\text{für } -\infty < \alpha < \infty)$$

ist. Durch Einsetzen in (16) erhält man dann

$$\mathfrak{P}(t) = \mu G \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos \varphi}{\sqrt{4\pi D_{\text{rot}}}} e^{-\frac{\alpha^2}{4D_{\text{rot}}t}} \left[1 - \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^4}{4!} - \frac{\alpha^6}{6!} + \frac{\alpha^8}{8!} \mp \dots \right] d\alpha$$

oder, indem

$$\frac{\alpha^2}{4D_{\text{rot}}t} = x^2$$

gesetzt wird und unter Berücksichtigung von (14):

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}(t) &= \frac{\mathfrak{P}_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \left[1 - \frac{4D_{\text{rot}}t}{2!} x^2 + \frac{(4D_{\text{rot}}t)^2 x^4}{4!} - \frac{(4D_{\text{rot}}t)^3 x^6}{6!} \pm \dots \right] dx \\ &= \mathfrak{P}_0 \left[1 - \frac{D_{\text{rot}}t}{2!} \frac{1}{2} + \frac{(4D_{\text{rot}}t)^2}{4!} \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 2} - \frac{(4D_{\text{rot}}t)^3}{6!} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 2 \cdot 2} \pm \dots \right] \\ &= \mathfrak{P}_0 \left[1 - D_{\text{rot}}t + \frac{(D_{\text{rot}}t)^2}{2!} - \frac{(D_{\text{rot}}t)^3}{3!} \pm \dots \right] \end{aligned}$$

und somit

$$\mathfrak{P}(t) = \mathfrak{P}_0 e^{-D_{\text{rot}}t} = \mathfrak{P}_0 e^{-\frac{t}{\tau_{\text{orient}}}} \quad (16a)$$

Die im Zeitpunkte $t = 0$ vorhandene Orientierungspolarisation sinkt also, wenn sie nicht durch ein äusseres Feld künstlich aufrechterhalten wird, exponentiell mit der Zeit ab, und zwar ist die Zeit τ , innerhalb deren sie auf den e-ten Teil abfällt, also die Orientierungsrelaxationszeit τ_{orient} gleich:

$$\tau_{\text{orient}} = \frac{1}{D_{\text{rot}}} \quad (17)$$

Unter Berücksichtigung von (12) und (13) haben wir also

$$\tau_{\text{orient}} = \frac{\eta_0 b^2 A_m Z^2}{9kT} \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (17a)$$

Nach (17a) nimmt die der Orientierung starrer, statistisch gestalteter Fadenmolekülen entsprechende Relaxationszeit τ_{orient} im Bereich klei-

ner Werte des Polymerisationsgrades Z proportional mit $Z^{1/2}$ zu, im Bereich grosser Werte von Z proportional mit Z^3 . Es entspricht das dem Umstande, dass das Fadenknäuel im Bereich kleiner Polymerisationsgrade als praktisch durchspült, im Grenzfall grosser Polymerisationsgrade als praktisch undurchspült zu gelten hat.

Nach (13a) kann für ganz rohe Betrachtungen der in (17a) vorkommende Faktor

$$\lambda_{\text{rot}} = \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \text{ ungefähr gleich } \frac{3\pi}{2}$$

gesetzt werden. In diesem Falle wird

$$\tau_{\text{orient}} = \frac{\pi \eta_0 b^2 A_m Z^2}{6 k T} \quad (\text{grobe Näherung}). \quad (17b)$$

b) μ_m sei senkrecht zur Achse A_m des statistischen Fadenelementes gerichtet.

Wenn das dem einzelnen statistischen Fadenelement zukommende Dipolmoment μ_m senkrecht zu A_m gerichtet ist, wird das dem Gesamt-faden zukommende resultierende Dipolmoment μ_{ges} im allgemeinen nicht in der Richtung des Vektors h orientiert sein. Die Frage nach der gegenseitigen Abhängigkeit von Grösse und Orientierung von μ_{ges} einerseits, h anderseits, ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *W. Kuhn* eingehend behandelt worden¹⁾.

Für das Vorliegende interessiert das Ergebnis, dass μ_{ges} für einigermassen grosse Werte des Polymerisationsgrades Z und für die in einer Lösung praktisch vorkommenden Werte von h sozusagen unabhängig von der Orientierung und vom Betrage von h ist. Es kommen Fälle vor, in denen μ_{ges} zufällig parallel, andere, in denen μ_{ges} senkrecht zu h gerichtet ist. Ist μ_{ges} parallel zu h orientiert, so besteht die dielektrische Relaxation in einer Drehung der Molekel um eine zu h senkrechte Achse. In diesem Falle ist die einer Drehung der Molekel zugeordnete dielektrische Relaxationszeit genau mit der im Falle (a) (μ_m parallel zu A_m) erhaltenen identisch. Ist μ_{ges} , was jetzt (im Falle b) die Regel ist, irgendwie schief zu h orientiert, so besteht die dielektrische Relaxation in einer Drehung der starren Molekel um eine ebenfalls schief zu h stehende Achse. Da aber das von der Molekel gebildete Knäuel für grosse Werte des Polymerisationsgrades Z in grober Näherung kugelsymmetrisch ist, unterscheidet sich der Rotationswiderstand um eine zu h senkrechte Achse vom Rotationswiderstand um irgendeine andere durch den Schwerpunkt gelegte Achse im Mittel nur unbedeutend. Man erkennt daher, dass die Orientierungsrelaxationszeit für die starr gedachte Molekel nahezu unabhängig davon ist, ob das Dipolmoment

¹⁾ *W. Kuhn*, Helv. 31, 1092 (1948).

μ_{ges} parallel, antiparallel oder sonstwie zum Vektor h orientiert ist.

Die Beziehungen (12) bis (17) gelten daher, wiederum unter Hinweis auf das Auftreten starker individueller Abweichungen vom Mittel, auch für die Orientierungspolarisation der starr gedachten Moleköl für den Fall (b), in welchem das Dipolmoment μ_m des statistischen Faden-elementes senkrecht zum Vektor A_m steht.

6. Dielektrische Relaxation durch Änderung der Molekölgestalt.

Um das Wesentliche an der dielektrischen Relaxation durch Änderung der Molekölgestalt zu überblicken, wollen wir uns vorstellen, dass etwa das am Molekölmittelpunkt befindliche statistische Faden-element in der von diesem Element einmal angenommenen Lage und Orientierung festgehalten werde. Eine Drehung der als starr gedachten Moleköl ist dann ausgeschlossen. Dagegen sind Änderungen des Dipolmomentes und damit auch eine dielektrische Relaxation dadurch möglich, dass der Faden seine Konstellation durch Betätigung von Achsen beschränkt freier Drehbarkeit verändert. Am übersichtlichsten ist die Sachlage wiederum dann, wenn wir annehmen, dass das einem statistischen Fadenelement zukommende elektrische Moment in Richtung der Achse A_m des Elementes liege. Wir betrachten diesen Fall zuerst und nachher erst den Fall, dass das Dipolmoment senkrecht zu A_m steht.

a) μ_m sei parallel zu A_m gerichtet.

Eine Änderung des Gesamtmomentes μ der Moleköl ist dann umkehrbar eindeutig mit einer Längenänderung des Vektors h verbunden. Solche Längenänderungen können durch Betätigung irgendeiner der in der Moleköl vorhandenen Achsen beschränkter Drehbarkeit, also in sehr vielfältiger Weise erfolgen. Zur Vereinfachung der Fragestellung betrachten wir daher zunächst die zeitlichen Änderungen von h und damit von μ_{ges} , welche wir dann erwarten müssen, wenn die Änderungen nur durch Betätigung einer bestimmten Achse beschränkt freier Drehbarkeit ermöglicht werden. Wir nehmen an, dass sich diese Achse in einem dem Faden entlang gemessenen Abstande y vom Fadenmittelpunkt befindet; sie hat dann vom einen Fadenende einen Abstand $L/2 - y$ (Fig. 1).

Da das am Fadenmittelpunkt befindliche Fadenelement überhaupt festgehalten ist und da alle Drehachsen, mit Ausnahme der am Punkte y befindlichen Achse, für den Augenblick als eingefroren zu betrachten sind, haben wir nach der Häufigkeit von Konstellationswechseln durch Betätigung der einen am Punkte y befindlichen Drehachse und nach den dadurch bewirkten Änderungen des Abstandes h zwischen Molekölanfangs- und endpunkt zu fragen. Die Frage ist in

früheren Arbeiten, welche den Einfluss der inneren Viskosität von Fadenmolekülen auf Viskosität und Strömungs-doppelbrechung von Lösungen betreffen, weitgehend behandelt worden¹⁾. Wir halten uns an die dort angewandten Bezeichnungen und übernehmen einen Teil der dort gefundenen Ergebnisse.

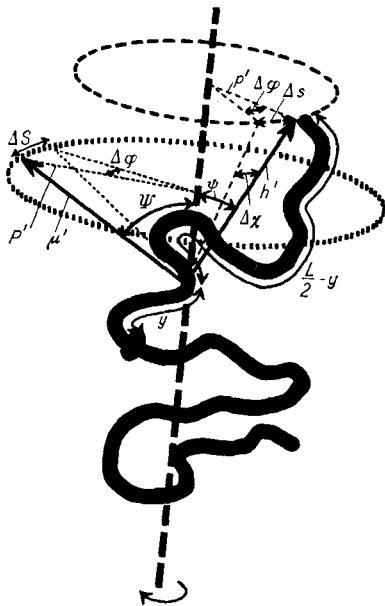


Fig. 1.

Insbesondere übernehmen wir den Ansatz, dass für den Übergang aus einer Stellung minimaler potentialer Energie in eine benachbarte, ähnliche Stellung durch Drehung um eine Achse beschränkt freier Drehbarkeit die Aktivierungsenergie q erforderlich ist und dass der Winkel, um den wir drehen müssen, um von einer Stellung minimaler potentialer Energie zur nächsten zu gelangen, gleich φ_μ (Muldenwinkel) ist. Ebenso übernehmen wir (für den späteren Gebrauch) den Ansatz, dass sich in jedem monomeren Rest j_μ solche Drehachsen befinden.

Da der Abstand vom Punkt y bis zum nächsten Fadenendpunkt, dem Faden entlang gemessen, gleich $L/2 - y$ ist, ist die Anzahl N'_m der auf diesem Fadenstück enthaltenen statistischen Fadenelemente gleich

$$N'_m = \frac{\frac{L}{2} - y}{A_m} \quad (18)$$

¹⁾ W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **28**, 1533 (1945) (Teil I), und **29**, 71 (1946) (Teil II); diese Arbeit ist im folgenden als I.c. I bezeichnet; Helv. **29**, 609 (Teil I). und 831 (Teil II) (1946); diese Arbeit ist im folgenden als I.c. II bezeichnet.

Das Quadrat des Abstandes h' zwischen dem Punkte y und dem Fadenendpunkte ist, in direkter Linie gemessen, analog zu (5)

$$h'^2 = N_m' A_m^2 = \left(\frac{L}{2} - y \right) A_m \quad (19)$$

Der Vektor h' bilde mit der am Punkte y befindlichen Drehachse einen Winkel φ . Der Abstand des Molekelpunktes von der Drehachse ist dann gleich

$$p' = h' \sin \varphi. \quad (20)$$

α) Suspensionsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität.

Es ist nun die Anzahl Muldenwechsel (Drehungen um einen Winkel φ_μ), welche pro Sekunde an der am Punkte y befindlichen Drehachse betätigt würden, wenn sich die Molekel in einem Suspensionsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität befinden würde (nach l.c. II, Gleichung (20) oder (21), gleich

$$\frac{1}{\vartheta_\mu} = \frac{2\sqrt{2}}{\varphi_\mu \left(\frac{L}{2} - y \right)} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (21)$$

Da das während einer Zeit t erreichte Verschiebungsquadrat $\bar{\Delta\varphi_1}^2$ gleich der Summe der Quadrate der in dieser Zeit erfolgenden einzelnen Winkeländerungen ist, wird

$$\bar{\Delta\varphi_1}^2 = \frac{t}{\vartheta_\mu} \varphi_\mu^2 = \frac{2\sqrt{2} \varphi_\mu t}{\frac{L}{2} - y} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (22)$$

Es ist dies gleich

$$\bar{\Delta\varphi_1}^2 = 2 D_{\varphi_1} \cdot t \quad (23)$$

wenn D_{φ_1} die „Diffusionskonstante“ hinsichtlich des Drehwinkels durch Drehung um die bei y befindliche Achse bedeutet.

Es wäre demnach

$$D_{\varphi_1} = \frac{\sqrt{2} \varphi_\mu}{\frac{L}{2} - y} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (24)$$

Die Drehbeweglichkeit w_{φ_1} , d.h. die Drehgeschwindigkeit, welche sich bei Anwendung eines Drehmomentes von der Grösse 1 Dyn·cm auf die betrachtete Drehachse ergeben würde, wird auf Grund von (24) und der allgemeinen Beziehung

$$w = \frac{D}{kT} \quad (25)$$

gleich

$$w_{\varphi_1} = \frac{\sqrt{2} \varphi_\mu}{\left(\frac{L}{2} - y \right) kT} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (25a)$$

Das Drehmoment, welches notwendig wäre, um in einem von Viskosität freien Lösungsmittel eine Drehgeschwindigkeit φ^* um die betrachtete Drehachse hervorzubringen, wäre

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{\varphi^*}{w_{\varphi^*}} = \varphi^* \frac{\left(\frac{L}{2} - y\right) kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (25b)$$

β) Suspensionsmittel mit Viskosität η_0 .

Für den in Wirklichkeit zu betrachtenden Fall, dass der Faden sich in einem Lösungsmittel der Viskosität η_0 befindet, ist der Ausdruck (25b) für das zur Aufrechterhaltung von φ^* notwendige Drehmoment durch ein der äusseren Reibung des Einbettungsmediums Rechnung tragendes Glied zu ergänzen. Zur Abschätzung desselben denken wir uns ein Fadenstück von der hydrodynamischen Länge $1/2 (L/2 - y)$ am Fadenendpunkt angebracht. Bei Aufrechterhaltung der Drehgeschwindigkeit φ^* wird es mit einer Geschwindigkeit

$$u = p' \varphi^* = \varphi^* h' \sin \psi$$

durch die umgebende Flüssigkeit bewegt; es ist hierfür die Kraft

$$R = u \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2} - y\right) \eta_0 \lambda \quad (26)$$

notwendig, wobei λ ein Proportionalitätsfaktor ist, der in grober Näherung gleich $3 \pi/2$, in besserer Näherung beispielsweise gleich

$$\lambda = \frac{1}{0,02 + 0,16 \log_{10} \frac{A_m}{d_h} + 0,1} \sqrt{\frac{b Z}{A_m}} \quad (26a)$$

gesetzt werden kann¹⁾.

Durch Einsetzen des für u angegebenen Ausdrucks in (26) wird

$$R = \varphi^* h' \sin \psi \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2} - y\right) \eta_0 \lambda$$

Das zu (25b) hinzuzufügende, der äusseren Reibung Rechnung tragende Moment \mathfrak{M}_2 wird

$$\mathfrak{M}_2 = R \cdot p' = \varphi^* h'^2 \sin^2 \psi \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2} - y\right) \lambda \eta_0 \quad (26b)$$

Das gesamte zur Aufrechterhaltung der Drehgeschwindigkeit φ^* notwendige Drehmoment wird jetzt als Summe von (25b) und (26b):

$$\mathfrak{M} = \varphi^* \left[\frac{\left(\frac{L}{2} - y\right) kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L}} e^{\frac{q}{kT}} + h'^2 \sin^2 \psi \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2} - y\right) \lambda \eta_0 \right] \quad (27)$$

Die Rotationsbeweglichkeit w_{φ^*} , d.h. die unter Wirkung des Drehmomentes 1 Dyn · cm entstehende Rotationsgeschwindigkeit wird

¹⁾ W. Kuhn und H. Kuhn Helv. **30**, 1233 (1947).

jetzt, unter Berücksichtigung von (19) und unter Berücksichtigung davon, dass im Mittel

$$\overline{\sin^2 \varphi} = \frac{1}{2} \quad (27a)$$

ist:

$$w_\varphi = \frac{1}{\left(\frac{L}{2} - y \right) kT \sqrt{\frac{1}{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right)^2 \eta_0 \lambda}} \quad (27b)$$

Die Drehungsdiffusionskonstante D_φ (herrührend von der am Punkte y liegenden Drehachse und unter Berücksichtigung der Lösungsmittelreibung) wird jetzt auf Grund von (25)

$$D_\varphi = \frac{kT}{\left(\frac{L}{2} - y \right) \left[\frac{kT}{\sqrt{\frac{1}{2} \varphi_\mu}} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right)} \right]} \quad (27c)$$

Das Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta \varphi^2}$, welches der Winkel φ unter Berücksichtigung von Drehbarkeit und Lösungsmittelreibung in einer Zeit t erfährt, wird infolge von (27c)

$$\overline{\Delta \varphi^2} = 2 D_\varphi t = \frac{2 kT t}{\left(\frac{L}{2} - y \right) \left[\frac{kT}{\sqrt{\frac{1}{2} \varphi_\mu}} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right)} \right]} \quad (27d)$$

Es entspricht dies einem Verschiebungsquadrat des Fadenendpunktes auf einem Kreis, dessen Radius gleich p' ist, um eine der Peripherie dieses Kreises entlang gemessene Strecke vom Betrage Δs , wobei

$$\overline{\Delta s^2} = \overline{\Delta \varphi^2} \cdot p'^2 = 2 D_\varphi t \frac{h'^2}{2} \quad (27e)$$

ist, oder unter Berücksichtigung von (27c) und (19):

$$\overline{\Delta s^2} = \frac{kT t \cdot A_m}{\frac{kT}{\sqrt{\frac{1}{2} \varphi_\mu}} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right)}} \quad (27f)$$

Solange $2 D_\varphi t \ll 1$ ist, kann die Krümmung der auf dem Kreise gemessenen Strecke Δs vernachlässigt, also Δs gleich der vom Fadenendpunkt in gerader Richtung zurückgelegten Strecke gesetzt werden. Dabei ist Δs statistisch gegen h und damit gegen das im Faden vorhandene Dipolmoment gerichtet. Ist Δh die in Richtung des Vektors h liegende Komponente von Δs , so ist $\overline{\Delta h^2} = \overline{\Delta s^2}/3$, also

$$\overline{\Delta h^2} = \frac{kT t \cdot A_m}{3 \left[\frac{kT}{\sqrt{\frac{1}{2} \varphi_\mu}} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right)} \right]} \quad (\text{Für } 2 D_\varphi t \ll 1) \quad (27g)$$

Anstatt Δs als Stück eines Kreises, dessen Radius gleich $p' = h' \sqrt{2}$ ist, aufzufassen, könnten wir es, ohne grosse Fehler zu begehen, auch

als Stück eines Kreises mit dem Radius h' auffassen. Es müsste nur das der Zeit t zuzuordnende Verschiebungsquadrat $\Delta\chi^2$ des Winkels χ , um welchen sich der Vektor h' , mit Drehpunkt im Punkte y , dreht, so gewählt werden (Fig. 1), dass

$$\Delta s^2 = \Delta\chi^2 \cdot h'^2 = 2 D_\chi t h'^2 = 2 D_\varphi t h'^2 \cdot \frac{1}{2} \quad (27h)$$

wird, oder

$$D_\chi = \frac{1}{2} D_\varphi \quad (27i)$$

D_χ wäre die Rotationsdiffusionskonstante des Vektors h' mit y als Drehpunkt für eine Drehung, durch welche der Fadenendpunkt in einer zu h' und p' senkrechten Richtung bewegt wird.

Um zu der infolge Betätigung der am Punkte y befindlichen Drehachse erfolgenden Änderung des Dipolmomentes überzugehen, brauchen wir nur zu bedenken, dass unter der in diesem Abschnitt gemachten Voraussetzung der Parallelität von μ_m und A_m das Dipolmoment der Gesamt molekel stets proportional h ist, nämlich

$$\mu_{\text{ges}} = h \frac{\mu_m}{A_m} \quad (28)$$

Die Aussage, wonach das durch Betätigung der ins Auge gefassten Drehachse in der Zeit t durchschnittlich bewirkte Verschiebungsquadrat Δh^2 durch (27g) gegeben ist, lässt sich daher sofort in eine Aussage für das durch Betätigung jener Drehachse in der Zeit t durchschnittlich bewirkte Quadrat der Änderung $\Delta\mu_{\text{ges}}$ des Dipolmoments μ_{ges} übersetzen: es wird, wenn $2 D_\varphi t \ll 1$ ist,

$$\Delta\mu_{\text{ges}}^2 = \frac{\Delta s^2}{3} \frac{\mu_m^2}{A_m^2} = \frac{D_\varphi t \cdot h'^2 \mu_m^2}{3 A_m^2} = \frac{k T t \mu_m^2}{3 A_m \left[\sqrt{\frac{k T}{2 \varphi_\mu}} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L}} e^{\frac{q}{k T}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right) \right]} \quad (28a)$$

Für grössere Werte der Zeit t sind die Ausdrücke (27g) und (28a) passend abzuändern. Es ist dann der Tatsache Rechnung zu tragen, dass Δs in (27e) eine der Peripherie eines Kreises vom Radius p' entlang gemessene Strecke ist und dass daher für $t = \infty$ zwar $\Delta s^2 = \infty$, die Grösse Δh^2 aber nicht unendlich wird.

Zur Berechnung der durch Konstellationsänderungen der verschiedensten Art herbeigeführten Änderungen von h und μ_{ges} sind offenbar die für grössere Werte von t auftretenden Werte von Δh genauer zu untersuchen, und es ist über die Beiträge der verschiedenen im Faden vorhandenen Achsen beschränkter Drehbarkeit zu summieren. Dieser Aufgabe werden wir uns in Teil II. dieser Arbeit zuwenden. Nachstehend betrachten wir noch den Fall

b) μ_m sei senkrecht zu A_m gerichtet.

Wir fragen auch in diesem Fall nach der während einer Zeit t herbeigeführten Veränderung des Dipolmomentes μ bzw. nach dem Qua-

drat der Verschiebung, also nach $\bar{A}\mu^2$. Wir tun dies wiederum unter der Voraussetzung, dass am Punkte y der Fig. 1 eine Achse beschränkt freier Drehbarkeit vorhanden sei, während alle übrigen Achsen starr sind und das in der Mitte der Molekel befindliche Fadenelement festgehalten wird.

Das zwischen dem Punkte y und dem Fadenende befindliche Fadenstück umfasst N'_m statistische Fadenelemente (Gleichung (18)) und besitzt, da diese statistisch zueinander orientiert sind, ein Dipolmoment μ' , dessen Quadrat nach (7) und unter Berücksichtigung von (18) gleich ist

$$\bar{\mu}'^2 = N'_m \cdot \mu_m^2 = \left(\frac{L}{2} - y \right) \frac{\mu_m^2}{A_m} = \left(\frac{L}{2} - y \right) A_m \frac{\mu_m^2}{A_m^2} = h'^2 \frac{\mu_m^2}{A_m^2} \quad (29)$$

Da nach der dem vorliegenden Abschnitt zugrunde liegenden Voraussetzung μ_m senkrecht zu A_m ist, wird μ' nicht mehr parallel zu h' , sondern mehr oder weniger statistisch dazu orientiert sein. Sei nun Ψ der Winkel, den μ' mit der Drehachse einschließt (Fig. 1). Dabei nimmt Ψ , ähnlich wie vorher φ , alle Werte zwischen 0 und π mit gleicher Wahrscheinlichkeit an. Wird jetzt das Fadenstück um die bei y liegende Achse um einen Winkel $\Delta\varphi$ gedreht, so bewegt sich der Endpunkt des Vektors μ' auf einem Kreis mit dem Radius

$$P' = \mu' \sin \Psi$$

um eine der Peripherie des Kreises entlang gemessene Strecke

$$\Delta S = P' \Delta\varphi = \mu' \sin \Psi \Delta\varphi. \quad (29a)$$

Ist wieder $\bar{A}\varphi^2$ (Gleichung (27d)) das Verschiebungsquadrat, welches am Winkel φ während der Zeit t im Mittel erzielt wird, und berücksichtigen wir, dass wegen der statistischen Verteilung der Winkel Ψ analog zu (27a) gilt,

$$\overline{\sin^2 \Psi} = \frac{1}{2} \quad (29b)$$

so wird aus (29a) analog zu (27e):

$$\bar{A}S^2 = \bar{A}\varphi^2 \cdot P'^2 = 2 D_\varphi t \frac{\mu'^2}{2} \quad (29c)$$

oder auch (wegen (27d) und (29))

$$\bar{A}S^2 = \frac{k T t \cdot \mu_m^2 \cdot h'^2}{A_m^2 \left(\frac{L}{2} - y \right) \left[\frac{k T}{2 \varphi_\mu} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{-\frac{q}{k T}}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right) \right]} \quad (29d)$$

Auch hier kann, wenn $2 D_\varphi t \ll 1$ ist, die Krümmung der auf dem Kreise gemessenen Strecke ΔS vernachlässigt und ΔS gleich der vom Endpunkt des Vektors μ' in gerader Richtung zurückgelegten Strecke gesetzt werden. Wiederum ist dabei ΔS statistisch gegen das im Faden von vornherein vorhandene Dipolmoment μ_{ges} gerichtet. Für die in

Richtung des bereits vorhandenen Dipolmomentes liegende Komponente von ΔS erhalten wir daher

$$\bar{\Delta \mu}_{\text{ges}}^2 = \frac{\bar{S}^2}{3} \quad (29e)$$

Aus (29e), (29d) und (19) folgt für das im Mittel durch Betätigung der am Punkte y befindlichen Drehachse unter Berücksichtigung der Lösungsmittelreibung erzielte $\bar{\Delta \mu}_{\text{ges}}^2$:

$$\bar{\Delta \mu}_{\text{ges}}^2 = \frac{kT t \mu_m^2}{3 A_m \left[\frac{kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{4} \eta_0 A_m \left(\frac{L}{2} - y \right)} \right]} \quad (29f)$$

ein Ausdruck, der mit (28a) genau identisch ist.

Es ist also die Verschiebung, welche das Dipolmoment μ_{ges} des Gesamtfadens durch Betätigung der am Punkte y befindlichen Achse beschränkter Drehbarkeit in der Zeit t im Mittel erfährt, nicht davon abhängig, ob das vom statistischen Fadenelement beigesteuerte Dipolmoment μ_m parallel oder senkrecht zur Achse A_m des Fadenelementes gerichtet ist. Der Grund hierfür liegt, wie die vorstehende Überlegung zeigt, darin, dass in beiden Fällen das Dipolmoment μ' , welches dem zwischen dem Punkt y und dem ihm benachbarten Fadenende liegenden Fadenstück zukommt, statistisch zu der am Punkte y befindlichen Drehachse sowie zum Gesamtmoment μ_{ges} des Fadens orientiert ist, und zweitens darin, dass die mittleren Absolutwerte von μ_{ges} und μ' , gleiche Werte von μ_m vorausgesetzt, ebenfalls übereinstimmen. In bestimmten, konkret herausgegriffenen Fällen mögen grosse Unterschiede sowohl in den Absolutbeträgen als auch in den Orientierungen als auch in den in der Zeit t bewirkten Änderungen $\Delta \mu$ vorkommen. Im Mittel aber werden solche Unterschiede, wie unsere Überlegung zeigt, nicht vorhanden sein.

Wenn nun für die Betätigung jeder einzelnen im Faden vorhandenen Drehachse die in der Zeit t im Mittel bewirkte Änderung $\Delta \mu$ unabhängig davon ist, ob μ_m parallel oder senkrecht zu A_m orientiert ist, so muss dieselbe Unabhängigkeit auch für die Gesamtwirkung der sämtlichen im Faden vorhandenen Drehachsen zutreffen. Wir erhalten das Ergebnis, dass die durch Gestaltänderung hervorgebrachte dielektrische Relaxation unabhängig davon ist, wie das vom statistischen Fadenelement beigesteuerte Dipolmoment zur Achse A_m orientiert ist. Ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit der zu erhaltenen Ergebnisse dürfen wir daher im nachfolgenden Teil II den besonders einfachen und anschaulichen Fall voraussetzen, dass μ_m parallel zu A_m und damit das Gesamtmoment μ_{ges} des Fadens parallel zu h und der Betrag von μ_{ges} gemäss (28) proportional zum Betrage von h sei.

Zusammenfassung.

Um das dielektrische Verhalten von Fadenmolekülen in Lösung zu beschreiben, wird darauf hingewiesen, dass sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes entweder jede Fadenmolekkel als starrer Körper mit ihrem Dipolmoment μ_{ges} in die Feldrichtung einstellen kann oder dass sich jedes in der Molekkel vorkommende statistische Fadenelement unabhängig von den übrigen Fadenelementen im Felde orientiert.

Es wird gezeigt, dass die beiden für die Entstehung einer Orientierungspolarisation vorhandenen Möglichkeiten im Falle schwacher und konstanter elektrischer Felder dasselbe Endergebnis liefern. Die Erzeugung der Orientierungspolarisation in einem elektrischen Felde wird im praktischen Falle durch diejenige der beiden Möglichkeiten verwirklicht, durch welche das Endergebnis am raschesten herbeigeführt wird. Im allgemeinen Fall wird man es mit einer Überlagerung aller Möglichkeiten zu tun haben.

Für die genauere Beschreibung des dielektrischen Verhaltens wird neben dem geometrischen statistischen Fadenelement ein sogenanntes dielektrisches statistisches Fadenelement eingeführt; dabei wird gezeigt, dass das dielektrische Fadenelement gleich oder höchstens etwas kleiner als das geometrische Fadenelement ist und dass daher das geometrische Fadenelement insbesondere im Falle hohen Polymerisationsgrades auch als dielektrisches Fadenelement benutzt werden darf.

Für die weitere Diskussion der dielektrischen Eigenschaften werden die Fälle auseinandergehalten, a) dass das dem einzelnen Fadenelement zuzuordnende Dipolmoment μ_m parallel zur Achse A_m des Fadenelementes liegt und b) dass μ_m senkrecht zu A_m gerichtet ist.

Es zeigt sich, dass die Einstelldauer des Dipolmomentes μ_{ges} des als starr betrachteten Gesamtfadens innerhalb der vorhandenen grossen individuellen Schwankungen für die Fälle a) und b) identisch ist.

Es wird weiter, wiederum getrennt in den Fällen a) und b), die zeitliche Änderung des Dipolmomentes μ_{ges} untersucht, welche durch Ausnutzung der beschränkten Drehbarkeit um eine bestimmte im Faden vorhandene Achse hervorgebracht wird. Es zeigt sich, dass die im resultierenden Dipolmoment hervorgebrachte Änderung bzw. Änderungsgeschwindigkeit auch hier in den Fällen a) und b) im Mittel übereinstimmt. Infolgedessen ist das gesamte dielektrische Relaxationszeitspektrum unabhängig davon, ob μ_m parallel oder senkrecht zu A_m gerichtet ist. Es genügt daher, für die Bestimmung des dielektrischen Relaxationszeitspektrums den einfachen Fall zugrunde zu legen, dass μ_m parallel zu A_m und μ_{ges} parallel und proportional zu h ist. Damit ist die Bestimmung dieses Spektrums zurückgeführt auf die zeitlichen Änderungen der Grösse und Orientierung von h , welche durch Drehung der Gesamt molekkel einerseits, durch Betätigung der sämtlichen im Faden vorhandenen Achsen beschränkt freier Drehbarkeit anderseits hervorgebracht wird.