

200. Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekellösungen I

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(29. X. 45.)

I. Einleitung.

Wir müssen uns bekanntlich vorstellen, dass die Fadenmolekel einer grossen Zahl von Stoffen in Lösung die Gestalt statistischer Knäuel besitzen¹⁾. Für viele hochelastische Substanzen, wie z. B. für den Kautschuk, gilt dasselbe nicht nur in Lösung, sondern auch im elastisch festen Zustande.

Wir haben uns, genauer gesagt, vorzustellen, dass die Fadenmolekel infolge der Valenzwinkelung und infolge vollkommener oder teilweiser freier Drehbarkeit neben- und nacheinander sehr verschiedene, energetisch gleichwertige Konstellationen annehmen und dass dabei aus statischen Gründen gewisse, etwa durch Längs- und Querabmessungen²⁾ gekennzeichnete Knäuelformen häufig, andere dagegen selten vorkommen.

Wenn wir versuchen, die Aussage zu präzisieren, dass die Konstellation einer Fadenmolekel in Lösung oder im elastisch festen Zustande einem steten Wechsel unterworfen sei, stossen wir zwangsläufig auf die Frage, wie rasch eine ins Auge gefasste grosse oder kleine Konstellationsänderung tatsächlich erfolgt. Man wird weiter fragen, wie sich die für eine gegebene Konstellationsänderung erforderliche Zeit, die Relaxationszeit, auf die praktischen Eigenschaften der gelösten oder elastisch festen Substanz auswirkt.

Qualitativ erkennt man, dass die für eine Konstellationsänderung in Frage kommende Zeit einmal um so grösser sein wird, je höher die Viskosität des Mediums ist, in welchem die mit der Konstellationsänderung verbundene Bewegung der Fadenteile zu erfolgen hat, dass sie aber auch zweitens von der innern Bereitschaft des Fadens, Konstellationsänderungen rasch vorzunehmen, abhängen wird. Je strenger infolge sterischer und energetischer Einflüsse die Valenzwinkel innerhalb der Molekel festgelegt sind, d. h. je schlechter die freie Drehbarkeit um die in der Kette einmal verwirklichten Valenzrichtungen ist, desto längere Zeit wird eine mit oder ohne Einwirkung einer äusseren Kraft zu verwirklichende Konstellationsänderung benötigen. In Analogie zu der die Konstellations-

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. 68, 1 (1934).

²⁾ Neuere Betrachtungen hierüber siehe insbes. H. Kuhn, Exper. 1, 28 (1945).

änderung von aussen her hemmenden Viskosität des Einbettungsmediums können wir hier von einer **inneren Viskosität** des Fadens sprechen. Die vorhin gestellte Frage ist damit gleichbedeutend mit der Frage nach dem Einfluss der inneren Viskosität des Fadens auf die Substanzeigenschaften.

Für die Kautschukelastizität ist die Frage, ob und wie sich der Vollkommenheitsgrad der Drehbarkeit auf die Grösse der bei gegebener Dehnung auftretenden elastischen Rückstellkraft, d. h. auf den Zahlenwert des Elastizitätsmoduls auswirkt, bereits vor Jahren beantwortet worden¹⁾. Die Antwort geht dahin, dass der Zahlenwert des Elastizitätsmoduls von der Güte der freien Drehbarkeit nicht abhängt, solange die Drehbarkeit so gut ist, dass die Relaxationszeit der mikro-Brown'schen Bewegung im elastisch festen Kautschuk kleiner als die für die Messung des Elastizitätsmoduls erforderliche Zeit ist, dass aber die Wahrscheinlichkeitselastizität in eine Energieelastizität übergeht, wenn die Relaxationszeit der mikro-Brown'schen Bewegung zu gross wird. Für die Begründung und weitere Einzelheiten sei auf die genannte Arbeit verwiesen²⁾.

Im folgenden werden wir uns mit den Auswirkungen der inneren Viskosität auf das Verhalten der Lösungen von Fadenmolekeln befassen. Dabei ist sofort klar, dass in der ruhenden Lösung keine Effekte auftreten, welche von der Grösse der Mikro- und Makrorelaxationszeiten abhängen, indem ja nach genügend langer Zeit, d. h. eben in ruhender Lösung, unter allen Umständen die Gleichgewichtsverteilung (statistisch wahrscheinlichste Verteilung der Konstellationen) erreicht wird. Dagegen sieht man ebenso klar, dass die innere Viskosität für das Verhalten der Fäden in einer strömenden Lösung von Wichtigkeit werden muss.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Aufrollung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen³⁾ konnten wir tatsächlich zeigen, dass die in einer strömenden Lösung suspendierten Fadenmolekel unter Wirkung der Strömungskräfte zeitlich veränderliche Formänderungen neben einer zeitlich ebenfalls veränderlichen Orientierung zur Strömungsrichtung erfahren. Das Problem der Konstellation und der Richtungsverteilung der Fadenmolekel in der strömenden Lösung wurde in der genannten Arbeit unter der Voraussetzung behandelt und gelöst, dass die für die Konstellationsänderungen benötigte Zeit nur durch die Viskosität des Einbettungsmediums bestimmt wird (fehlende innere Viskosität). Man erkennt, dass diese Betrachtungen eine Änderung erfahren müssen, wenn die innere Viskosität des Fadens gross wird. In der Grenze grosser innerer Viskosität muss er sich ja wie ein praktisch starres, nicht mehr wie ein flexibles, gewissermassen willenloses Gebilde benehmen.

Wir werden dies im folgenden durch quantitative Überlegungen bestätigen. Gleichzeitig werden wir sehen, dass die praktischen Eigen-

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. 87, 3 (1939).

²⁾ Siehe auch J. Haegel, Helv. 27, 1669 (1944).

³⁾ W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. 26, 1394 (1943), im folgenden als l.c. I bezeichnet.

schaften der strömenden Lösung (insbesondere die Viskosität und die Strömungsdoppelbrechung) zu Schlüssen hinsichtlich der inneren Viskosität der in Lösung befindlichen Fadenmolekel verwendet werden können. Insbesondere werden wir sehen, dass eine Strukturviskosität der Lösung (Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle) nur im Falle grosser, nicht aber im Falle kleiner innerer Viskosität der in der Lösung enthaltenen Fadenmolekel auftritt.

Grundsätzlich ähnlich wie in einer strömenden Lösung liegen die Verhältnisse bei einer einem Ultraschallfeld ausgesetzten Suspension von Fadenmolekeln: Gegenüber der im Ultraschallfeld erfolgenden sehr raschen Deformation der Fadenmolekel müssen sich diese, sobald die innere Viskosität erhebliche Werte besitzt, als starre, spröde Gebilde erweisen. Es ist also verständlich, dass solche Fadenmolekel, wie die Versuche von *Schmid* und *Beuttenmüller*¹⁾ ergeben haben, im Ultraschallfeld zerrissen werden, während dieselben Molekel, wie die Erscheinung der Hochelastizität²⁾ deutlich zeigt, bei einer langsamen Deformation flexibel sind.

Die nachstehenden Ausführungen über den Einfluss der inneren Viskosität auf das Verhalten von Fadenmolekeln in Lösungen knüpfen einerseits an die bereits erwähnte Arbeit (l.c. I) an, welche das Verhalten von Fadenmolekeln mit kleiner innerer Viskosität behandelt und andererseits an eine ebenfalls kürzlich erschienene Arbeit³⁾. In der letztern wurde die Viskosität und Strukturviskosität einer Suspension starrer Teilchen, also gewissermassen ein spezieller Grenzfall mit grosser innerer Viskosität, behandelt, ausserdem aber die allgemeine Grundlage zur Berechnung der Viskosität beliebiger Lösungen entwickelt und früheren Ansätzen gegenüber richtiggestellt.

So wie l.c. I beschränken wir uns auf den Fall des völlig durchspülten Knäuels; die weitere Verallgemeinerung auf den Fall einer nur teilweisen Durchspülung werden wir in einer weiteren Arbeit durchführen. Wir können dabei das Ergebnis vorwegnehmen, dass die nachstehend begründeten, für völlige Durchspülung gültigen Beziehungen mit nur geringen Korrekturen auf den allgemeinen Fall beliebiger Durchspülung übertragen werden können.

Neben der Berücksichtigung der innern Viskosität geben wir, was l.c. I unterblieben ist, eine genaue Begründung der dort für den Fall fehlender innerer Viskosität nur im Ergebnis mitgeteilten Formeln für die Zähigkeit Fadenmolekel enthaltender Suspensionen.

Um die Begriffe und das Qualitative klar zu machen, geben wir nachstehend eine

¹⁾ *G. Schmid* und *E. Beuttenmüller*, Z. El. Ch. **49**, 333 (1943).

²⁾ Über die statistische Theorie der Kautschukelastizität siehe *W. Kuhn*, Koll. Z. **76**, 258 (1936); Z. angew. Ch. **49**, 858 (1936); **51**, 640 (1938).

³⁾ *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. **28**, 97 (1945), im folgenden als l.c. II bezeichnet.

II. Qualitative Beschreibung des Verhaltens von Fadenmolekeln in der strömenden Lösung.

Da eine qualitative Beschreibung in früheren Arbeiten, allerdings unter Zugrundelegung etwas anderer Annahmen, schon gegeben wurde¹⁾, können wir uns z. T. kurz fassen:

Bringen wir eine Fadenmolekel von statistisch wahrscheinlicher Gestalt in eine Lösung, in welcher ein Strömungsgefälle vorhanden ist und betrachten wir die Gestalt der Molekel für den Augenblick als starr, so stellen wir folgendes fest: 1. Der Schwerpunkt macht die Translation der ihn umgebenden Flüssigkeit mit. 2. Der Translation überlagert sich ein Umwirbeln der Längsachse. 3. Von einem auf der Molekel festen Koordinatensystem aus betrachtet, d. h. für einen Beobachter, der sich im Schwerpunkt der Fadenmolekel befindet und der sowohl die Translation des Schwerpunkts als auch die Richtungsänderungen der Fadenachse mitmacht, strömt die die Molekel umgebende Flüssigkeit bei gewissen Stellungen der Molekelachse längs der Achse nach aussen ab, bei andern Stellungen längs der Achse auf den Beobachter zu.

Die letztere Relativbewegung hat zur Folge, dass der Molekel-faden, wenn wir ihn jetzt als nicht mehr starr betrachten, bei gewissen Stellungen der Molekelachse gestreckt, also teilweise entknäuel, bei andern Stellungen zusammengestaucht wird.

Die Grösse dieser Kräfte sowie die in Frage kommenden Formänderungen des Fadens hängen nun, wie insbesondere l.c. II gezeigt wurde, von der genauen Beschaffenheit der Relativbewegung zwischen der umgebenden Flüssigkeit und den einzelnen Teilen des Fadens ab. Wir unterschieden dort einerseits den Fall des gleichmässig gespülten Fadens, d. h. eines gebogenen Fadens, zwischen dessen Teilen die umgebende Flüssigkeit frei hindurchströmt, andererseits den Fall des undurchspülten Knäuels, d. h. eines filzartigen Gebildes, in dessen Gefüge das vorhandene Lösungsmittel immobilisiert ist. Für das folgende überlagert sich der Unterscheidung des gespülten Fadens und des undurchspülten Knäuels in einschneidender Weise die Auseinanderhaltung der Fälle von grosser bzw. von kleiner innerer Viskosität. Bei kleiner innerer Viskosität folgt der Fadenknäuel, ob durchspült oder undurchspült, den auf ihn wirkenden Deformationskräften leicht nach, so dass er, wie angedeutet, bald auseinandergezogen, bald zusammengedrückt wird. Bei grosser innerer Viskosität vermag dagegen der Faden den sich mit der Orientierung ändernden, bald streckenden und bald stauchenden Verformungskräften nicht zu folgen, so dass er sich in der strömenden Lösung ähnlich wie ein starres Teilchen benimmt. Hier ist eine mit der Orien-

¹⁾ Näheres siehe l.c. I und *W. Kuhn, Z. physikal. Ch. [A] 161, 1 (1932); Koll. Z. 62, 269 (1933)*; diese beiden Arbeiten werden im folgenden als l.c. III bezeichnet.

tierung der Fadenachse zur Strömungsrichtung einhergehende Formänderung im Gegensatz zum Faden mit kleiner innerer Viskosität nicht vorhanden.

Ebenso wichtig wie die Unterscheidung dieser Grenzfälle ist die Angabe von Kriterien, durch welche wir beurteilen können, welchem der Grenzfälle die Molekel eines vorgegebenen hochmolekularen Stoffes von bestimmtem Polymerisationsgrade am nächsten stehen.

Wie wir l.c. I näher ausgeführt haben und wie sich leicht überlegen lässt, treffen wir praktisch vollständig durchspülte Fadenmolekel bei niedrigem Polymerisationsgrade an, also dann, wenn die Fäden relativ kurz sind. Mit wachsendem Polymerisationsgrad findet ein allmählicher Übergang zum undurchspülten Knäuel statt; im übrigen erwarten wir vollständige Durchspülung bis zu um so grösseren Polymerisationsgraden, je lockerer und sperriger der Knäuel gebaut ist.

Ähnlich wie der Durchspülungsgrad ist auch die Grösse der inneren Viskosität polymerhomologer Fadenmolekel vom Polymerisationsgrad abhängig. Die nachstehenden Überlegungen werden zeigen, dass mit wachsendem Polymerisationsgrad eine allmähliche Abnahme der inneren Viskosität eintritt.

Nach dieser qualitativen Auseinandersetzung beginnen wir mit der quantitativen Betrachtung des Verhaltens durchspülter, eine innere Viskosität aufweisender Fadenmolekel in der strömenden Lösung. Hinsichtlich der modellmässigen Ansätze können wir uns an l.c. I anlehnen, da dort der vollständig bespülte, jedoch von innerer Viskosität freie Faden behandelt wurde.

III. Das Verhalten vollständig durchspülter Fadenmolekel in der strömenden Lösung.

1. Modell des durchspülten, eine innere Viskosität aufweisenden Fadens.

a) Aufteilung des Molekelfadens in statistische Faden-elemente.

Jede Fadenmolekel sei (genau wie l.c. I) aus je Z monomeren Resten aufgebaut. Der monomere Rest kann dabei ein einfaches Gebilde sein (CH_2 -Gruppe im Falle von Paraffin); er kann aber auch selbst aus j einzelnen unter sich gleichen oder ungleichen Kettengliedern zusammengesetzt sein. Da die monomeren Reste infolge beschränkter freier Drehbarkeit und teilweiser Festlegung von Valenzwinkeln nicht völlig unabhängig voneinander sind, ersetzen wir die aus Z monomeren Resten aufgebaute Molekel durch eine Kette aus $N = Z/s$ allseitig frei drehbar aneinandergegliederten statistischen Fadenelementen der Länge A .

Dabei ist ein statistisches Fadenelement ein aus s monomeren Resten zusammengesetzter Abschnitt der Fadenmolekel. Seine we-

sentliche Eigenschaft besteht darin, dass in einer sich selbst überlassenen Molekel beim Fortschreiten entlang dem Molekelfaden die Fortschreitungsrichtung, die in einem herausgegriffenen statistischen Element angetroffen wird, von der Fortschreitungsrichtung im vorhergehenden und im nachfolgenden statistischen Fadenelement als unabhängig betrachtet werden darf¹⁾²⁾).

Die Grösse A des einzelnen statistischen Fadenelements hängt von der in gewissen Grenzen willkürlichen Wahl von s ab; besteht der monomere Rest aus j Kettengliedern der mittleren Länge l und ist der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern gleich $180 - \beta$, so ist bei Vernachlässigung des Raumerfüllungseffektes (l. c. IV)

$$A^2 = js l^2 \cotg^2 \frac{\beta}{2} \quad (3,1)$$

b) Einführung des Vektors h (vom Molekelanfangspunkt zum Molekelendpunkt) als Parameter, durch welchen das praktische Verhalten einer gegebenen Molekel bestimmt wird. Verteilungsfunktion des Parameters h in der ruhenden Lösung.

Wie einleitend betont wurde, werden solche Fadenmolekel in ruhender Lösung neben- und nacheinander sehr verschiedene Konstellationen annehmen.

Es zeigt sich indessen, dass das praktische Verhalten einer gegebenen Fadenmolekel, deren Konstellationen im Grunde genommen durch $2N-2$ Koordinaten beschrieben werden müsste (Winkel, welche die Lage je 2 aufeinanderfolgender Kettenglieder festlegen), schon weitgehend durch die Angabe eines einzigen Parameters, nämlich des Abstandes h vom Molekelanfangspunkt zum Molekelendpunkt festgelegt wird. Tatsächlich lässt sich z. B. die optische Anisotropie, sowie die mechanische Rückstellkraft einer aus N statistischen Fadenelementen der Länge A aufgebauten Fadenmolekel, sobald h vorgegeben ist, angeben. Das praktische Verhalten einer Suspension von Fadenmolekeln ist daher, auch im Falle der strömenden Lösung, festgelegt, wenn die Verteilungsfunktion nach Grösse und Richtung der Vektoren h gefunden werden kann. Für die ruhende Lösung fällt selbstverständlich die Richtungsabhängigkeit der Verteilungsfunktion weg. Das Ergebnis der schon vor längerer Zeit für diesen Fall gegebenen Betrachtung lautet³⁾: Sind pro cm^3 der Lösung G Fadenmolekel vorhanden, so ist die Anzahl $dG_{h, h+dh}$ von Fäden, deren Anfangspunkt vom Endpunkt um einen Abstand, welcher zwischen h und $h + dh$ liegt, entfernt ist, gleich

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **68**, 1 (1934) im folgenden als l. c. IV bezeichnet.

²⁾ *W. Kuhn* und *F. Grün*, Koll. Z. **101**, 248 (1942), im folgenden als l. c. V bezeichnet.

³⁾ l. c. IV.

$$dG_{h, h+dh} = G \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3} NA^2}} \right)^3 \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{h^2}{\frac{2}{3} NA^2}} h^2 dh \quad (3,2)$$

Der Mittelwert des Quadrates dieses Abstandes ergibt sich hieraus zu

$$\overline{h^2} = NA^2 \quad (3,3)$$

oder, da $N = Z/s$ ist:

$$\overline{h^2} = Z \frac{A^2}{s} \quad (3,3a)$$

c) Statistische Rückstellkraft eines an den Enden festgehaltenen Fadens.

In strömenden Lösungen wird die Verteilungsfunktion (3,2) ungültig, indem die Vektoren h einesteils orientiert, andernteils bei gewissen Orientierungswinkeln gedehnt, bei andern verkürzt werden. Zu den Vorbedingungen für eine genauere Betrachtung dieser Längenänderungen gehört neben den Ansätzen für die hydrodynamischen Kräfte insbesondere die Kenntnis der mechanischen Rückstellkraft, welche auf einen Faden wirkt, dessen Endpunkte im Abstände h voneinander festgehalten werden. Diese Kraft \mathcal{R}_1 (die Rückstellkraft), ist nach l.c. I gleich

$$\mathcal{R}_1 = -kT \frac{3h}{NA^2} \quad (3,4)$$

(k Boltzmann'sche Konstante, T absolute Temperatur)

Gleichung (3,4) zeigt, dass die durch das Unordnungsbestreben der einzelnen Kettenglieder bedingte statistische Rückstellkraft \mathcal{R}_1 mit dem Abstände h , auf den die beiden Enden auseinandergezogen sind, wächst.

In der ruhenden Lösung ist die Verteilung (3,2) aufzufassen als das dynamische Gleichgewicht, welches erreicht wird, einerseits unter der Wirkung der Kraft (3,4), andererseits unter Wirkung der Wärmebewegung. Die letztere würde für sich genommen eine von h unabhängige Verteilung des Fadenendpunkts relativ zum Anfangspunkt herbeiführen¹⁾.

d) Auswirkung der inneren Viskosität an einem Molekel-faden, dessen Endpunkte mit der Geschwindigkeit h relativ zueinander bewegt werden.

Nach dem bisher Gesagten wird die tatsächliche Bewegung des Molekelendpunktes relativ zum Anfangspunkt von der Kraft \mathcal{R}_1 von Gleichung (3,4), von der Wärmebewegung, sodann von den seitens der strömenden Lösung auf die Molekel ausgeübten Kräften und schliesslich von der innern Viskosität des Fadens selbst abhängen.

Den letztgenannten Einfluss halten wir dadurch fest, dass wir die zusätzliche Kraft \mathcal{R}_2 feststellen, welche zufolge des Vorhandenseins

¹⁾ Genaueres hierüber vgl. *W. Kuhn und F. Grün, High Polymers* (im Druck).

einer innern Viskosität des Fadens dann auftritt, wenn das Fadenende in der Richtung des Vektors h mit der Geschwindigkeit h' relativ zum Fadenanfangspunkt bewegt wird (Fig. 1). Da es sich um die von der innern Viskosität des Fadens herrührende Zusatzkraft handelt, müssen wir uns für den Augenblick vorstellen, dass die Bewegung des Fadenendpunktes in einem Lösungsmittel von vernachlässigbar kleiner Viskosität erfolgt. Die Reibungskraft R_2 wird immer dem Vorzeichen nach der dem Fadenendpunkt von aussen aufgeprägten Geschwindigkeit h' entgegengerichtet, dem Betrage nach aber mit h' proportional sein. Es wird also, wenn wir die Proportionalitätskonstante, die „Reibungskonstante“ mit B bezeichnen, gelten:

$$R_2 = -B \cdot h' \quad (3,5)$$

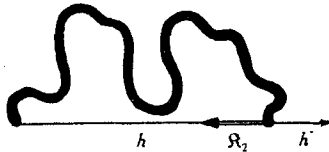


Fig. 1.

Fadenmolekel, deren Fadenende in der Richtung des Vektors h mit der Geschwindigkeit h' relativ zum Fadenanfangspunkt bewegt wird. Infolge des Vorhandenseins einer inneren Viskosität des Fadens tritt eine der Geschwindigkeit h' proportionale jedoch zu h entgegengesetzt gerichtete Reibungskraft R_2 auf.

Die Reibungskonstante B ist, wie später gezeigt wird, näherungsweise unabhängig vom Abstände h zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens und stellt ein geeignetes Mass für die innere Viskosität der Molekel dar.

Wir werden ferner sehen, dass B in einer polymerhomologen Reihe proportional $1/Z$ ist. Das bedeutet, dass die innere Viskosität polymerhomologer Fadenmolekeln mit steigendem Polymerisationsgrad Z abnimmt, was schon in Abschnitt II erwähnt wurde.

Zu den Kräften (3,4) und (3,5) treten in der ruhenden oder strömenden Lösung die hydrodynamischen, auf die Fadenteile ausgeübten Kräfte, sowie die von der Wärmebewegung herrührenden, eine homogene Verteilung der Vektoren h anstrebenden Diffusionskräfte.

Im nächsten Abschnitt befassen wir uns hauptsächlich mit dem Hinzutreten der auf die Fadenmolekel ausgeübten hydrodynamischen Kräfte.

e) Die auf die durchspülte Fadenmolekel in der strömenden Lösung wirkenden hydrodynamischen Kräfte.

Wie wir l.c. I näher ausgeführt haben, erhalten wir eine gute Näherung für die durch die Relativbewegung der einzelnen Fadenteile zum umgebenden Lösungsmittel verursachte Kraft, wenn wir uns vorstellen, dass diese Kraft, anstatt sich auf den ganzen Faden zu verteilen, an den Fadenenden angreift, und wir erhalten ihre Grösse, wenn wir uns, was den hydrodynamischen Widerstand betrifft, je $1/4$ des Gesamtfadens an den beiden Fadenendpunkten lokalisiert denken.

Die von der umgebenden Lösung auf diese Fadenendpunkte ausgeübte Kraft wird nun proportional der Geschwindigkeit der Fadenendpunkte relativ zu der sie umgebenden Lösung sein. Da die Molekel (und zwar genauer der Fadenmittelpunkt) die Translation der Flüssigkeit mitmacht, denken wir uns, um die Relativgeschwindigkeit der Fadenendpunkte richtig einsetzen zu können, den Mittelpunkt des Vektors h , welcher den Molekelanfangspunkt 1 mit dem Molekelendpunkt 2 verbindet, in den Nullpunkt eines Koordinatensystems gelegt. Die Richtung der Ordinate soll dabei mit der Strömungsrichtung, die der Abszisse mit der des Strömungsgefälles übereinstimmen (Fig. 2). Offenbar ist dann der Zustand der Molekel, d. h. der Abstand der Fadenendpunkte und die Orientierung gegenüber der Strömungsrichtung gekennzeichnet durch den Betrag des Vektors m , welcher vom Nullpunkt des Koordinatensystems nach dem einen der Fadenendpunkte, etwa dem Punkte 2 in Fig. 2 führt, sowie durch den Winkel ϑ , welchen der Vektor m mit der Strömungsrichtung bildet¹⁾. Offenbar ist dann

$$m = \frac{h}{2} \quad (3,6)$$

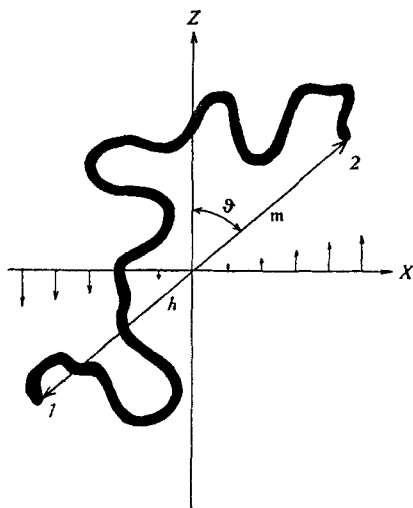


Fig. 2.

Fadenmolekel in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Relativbewegung von Faden und Flüssigkeit, beobachtet von einem Koordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkt der Fadenmolekel (Mitte des Vektors h zwischen Anfangspunkt 1 und Endpunkt 2) liegt und welches die Translation des Schwerpunktes, jedoch nicht die Richtungsänderungen der Fadenachse mitmacht. Die Strömung erfolgt in der z -Richtung; das Strömungsgefälle liegt in der x -Richtung. Der Zustand der Molekel wird durch Betrag und Orientierung des Vektors m , welcher den Nullpunkt des Koordinatensystems mit dem Endpunkt 2 (Zustandspunkt) verbindet, gekennzeichnet.

¹⁾ Das gemäss Fig. 2 eingeführte Koordinatensystem unterscheidet sich etwas von dem l. c. I benützten (siehe unten, Fig. 3). Dort war der Molekelanfangspunkt, nicht der

Nun wurde l.c. I weiter gezeigt, dass die Kraft, welche auf ein Fadenstück von der Länge dL ausgeübt wird, wenn die umgebende Flüssigkeit relativ zum Fadenstück die Geschwindigkeit u besitzt, gleich ist

$$dR_3 = -\lambda \eta_0 u dL \quad (3,7)$$

wobei η_0 die Viskosität der Flüssigkeit und λ ein Zahlenfaktor von der ungefähren Grösse $\frac{3\pi}{2}$ ist.

Auf den an jedem Endpunkt der Molekel, z. B. am Endpunkt 2 (Fig. 2), lokalisiert gedachten Viertel des Gesamtfadens wirkt entsprechend, wenn die umgebende Flüssigkeit relativ zum Endpunkt die Geschwindigkeit u besitzt, eine Kraft von der Grösse

$$R_3 = -\lambda \eta_0 u \frac{L}{4} \quad (3,8)$$

L ist dabei eine Grösse, welche wir l.c. I als hydrodynamische Länge des Gesamtfadens bezeichnet haben. Sie ist nach l.c. I für ein vollständig durchspültes Knäuel praktisch genommen gleich dem Abstand vom Anfangspunkt zum Endpunkt der ohne Beanspruchung von Valenzwinkeln gestreckt gedachten Zickzackkette.

Bezeichnen wir wieder den Valenzwinkel aufeinanderfolgender Kettenglieder mit $180 - \beta$ und bestehe die Fadenmolekel aus Z monomeren Resten zu je j Gliedern, also insgesamt aus $Z \cdot j$ Kettengliedern der Länge l , so ist die hydrodynamische Länge des Gesamtfadens gleich

$$L = Z \cdot j \cdot l \cdot \cos \frac{\beta}{2} \quad (3,9)$$

oder auch, wenn wir unter b die hydrodynamische Länge des monomeren Restes verstehen:

$$L = Z \cdot b \quad (3,10)$$

Wenn der durch die Lage des Endpunktes des Vektors m gekennzeichnete Zustandspunkt der Fadenmolekel in Richtung der Relativgeschwindigkeit u um eine Strecke ds verschoben wird, so ist die zugehörige Arbeitsleistung dA gleich

$$dA = 2 R_3 ds = \lambda \eta_0 u \frac{L}{2} ds \quad (3,11)$$

Molekelmittelpunkt in den Nullpunkt des $x-z$ -Koordinatensystems gelegt worden. Das hatte zur Folge, dass (bei sonst gleichen Verhältnissen) dem Endpunkt 2 eine doppelt so grosse Relativgeschwindigkeit, dem Endpunkt 1 dafür keine Relativgeschwindigkeit gegen die umgebende Flüssigkeit zugeordnet wurde. Beide Koordinatensysteme liefern, wie man leicht verstehen kann, nahezu dieselben Ergebnisse; es treten nur in den Zahlenkoeffizienten gewisse Unterschiede auf. Die Beschreibung in dem l.c. I benützten Koordinatensysteme zeichnet sich durch Anschaulichkeit und Einfachheit aus; die Beschreibung im neuen Koordinatensystem ist korrekter, dafür aber in Einzelheiten etwas weniger anschaulich. Die grössere Kompliziertheit äussert sich vor allem darin, dass einer Änderung des Betrages von m im neuen Koordinatensystem in Wirklichkeit eine Bewegung und damit eine Arbeitsleistung sowohl bei Teilchen 1 als auch bei Teilchen 2 entspricht. Es ist dies ein Umstand, welcher besondere Sorgfalt erfordert, wenn etwa von der auf den Zustandspunkt (Endpunkt des Vektors m) wirkenden Kraft (Reibungskraft oder elastische Rückstellkraft) usw. die Rede sein soll.

indem ja sowohl an Teilchen 1 als auch an Teilchen 2 der Fig. 2 die Arbeit $\mathfrak{R}_3 \cdot ds$ geleistet wird. Den Differentialquotienten $-dA/ds$ haben wir folgerichtig als die am Zustandspunkt angreifende Reibungskraft F_3 zu bezeichnen, also

$$F_3 = -\lambda \eta_0 u \frac{L}{2} \quad (3,12)$$

Entsprechendes gilt für die auf den Zustandspunkt in Fig. 2 wirkende statistische Rückstellkraft: Auf jeden der Fadenendpunkte wirkt nach Gleichung (3,4) eine statistische Rückstellkraft, welche unter Berücksichtigung von (3,6) gleich ist

$$\mathfrak{R}_1 = -kT \frac{3h}{NA^2} = -kT \frac{6m}{NA^2} \quad (3,13)$$

Bei einer Verschiebung des Zustandspunktes um eine Strecke dm in Richtung des Vektors m wird also, wiederum an beiden Teilchen zusammen, die Arbeit

$$dA = 12kT \frac{m}{NA^2} dm$$

geleistet. Die auf den Zustandspunkt wirkende elastische Rückstellkraft ist daher gleich $-dA/dm$, also gleich

$$F_1 = -12kT \frac{m}{NA^2} \quad (3,14)$$

Eine analoge Betrachtung liefert auf Grund von Gleichung (3,5) für die von der innern Viskosität des Fadens herrührende, auf den Zustandspunkt wirkende innere Reibungskraft (welche sich einer raschen Längenänderung des Vektors h entgegensetzt):

$$F_2 = -4Bm \quad (3,15)$$

Es ist nämlich zufolge von (3,5) $dA/dt = -Bh^2$ (Leistung gleich Kraft mal Geschwindigkeit) oder wegen (3,6):

$$\frac{dA}{dt} = -B \cdot 4m^2 = -B \cdot 4m \cdot \frac{dm}{dt},$$

also:

$$F_2 = \frac{dA}{dm} = -4Bm \quad (3,16)$$

f) Tangentiale und radiale Diffusionskonstante des Zustandspunktes.

In ähnlicher Weise wie wir die unter Wirkung von Kräften erfolgende Änderung der Grösse und der Orientierung des Vektors h oder m durch Verschiebungen des Zustandspunktes (Fig. 2) gekennzeichnet haben, müssen wir die durch *Brown'sche* Bewegung erfolgende Veränderung von Lage und Orientierung des Vektors m als eine Diffusion des Zustandspunktes beschreiben. Wir haben also dem Zustandspunkt eine Diffusionskonstante zuzuschreiben. Die Diffusionskonstante D müssen wir dabei definieren durch die Beziehung

$$D = \mu \cdot kT \quad (3,17)$$

wobei μ die Beweglichkeit des Zustandspunktes ist, d. h. die Geschwindigkeit, welche er unter Wirkung der Kraft 1 Dyn annimmt, während k die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Nur wenn wir die Diffusionskonstante mit Hilfe der Gleichung (3,17) und die auf den Zustandspunkt wirkenden Kräfte so, wie am Beispiel der Gleichung (3,11) gezeigt wurde, definieren, erhalten wir als Verteilung der Zustandspunkte in einem konservativen Kraftfeld die aus allgemeinen statistischen Gründen zu fordernde Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Zustandspunkte. Von der Richtigkeit dieser allgemeinen Feststellung kann man sich an Hand der weiter unten wiederzugebenden Betrachtungen leicht überzeugen.

Man beachte nun, dass die Geschwindigkeit μ , welche der Zustandspunkt unter der Wirkung der Kraft 1 Dyn annimmt, je nach der Richtung, in welcher sich der Punkt bewegt, eine verschiedene ist: Bewegt er sich in radialer Richtung, d. h. in Richtung des Vektors m in Fig. 2, so ist ersichtlich, dass als Hemmung für diese Bewegung sowohl die Viskosität des Einbettungsmediums als auch die innere Viskosität des Fadens zur Auswirkung kommt. Das letztere ist deswegen der Fall, weil sich ja bei radialer Bewegung des Zustandspunktes der Betrag des Vektors m (oder h) ändert (Reibungskraft gemäss Gleichung (3,15)).

Bewegt sich dagegen der Zustandspunkt in tangentialer Richtung, d. h. in einer zum Vektor m senkrechten Richtung, so ist m' und damit der von der inneren Viskosität herrührende Anteil der Reibung gleich null; in diesem letzten Falle ist die durch die Kraft 1 Dyn veranlasste Geschwindigkeit des Zustandspunktes ausschliesslich von der Zähigkeit des Einbettungsmediums abhängig. Daraus ergibt sich, dass für radiale und tangentiale Bewegungen des Zustandspunktes verschiedene Beweglichkeiten μ_{rad} und μ_{tang} zu erwarten sind und daher gemäss (3,17) auch verschiedene Diffusionskonstanten D_{rad} und D_{tang} des Zustandspunktes.

α) Tangentiale Beweglichkeit und Diffusionskonstante des Zustandspunktes. Gleichung (3,12) gibt die Kraft F_3 an, welche auf den Zustandspunkt wirken muss, damit dieser (bzw. das Teilchen 2 der Fig. 2) gegenüber der ruhenden Flüssigkeit eine Geschwindigkeit vom Betrage u erhält. Wird $F_3 = 1$ Dyn gemacht, so ist die zugehörige Geschwindigkeit des Zustandspunktes gleich der Beweglichkeit μ_{tang} des Zustandspunktes; nach dem oben Gesagten ist ja die tangentiale Beweglichkeit ausschliesslich durch die äussere Reibung (Zähigkeit des Einbettungsmediums) bestimmt. Wir haben also

$$\mu_{\text{tang}} = \frac{2}{\lambda \eta_0 L} \quad (3,18)$$

Gemäss (3,17) wird jetzt die Diffusionskonstante D_{tang} für Bewegungen, bei welchen sich der Zustandspunkt senkrecht zum Vektor m (Fig. 2) bewegt, gleich

$$D_{\text{tang}} = \frac{2 k T}{\lambda \eta_0 L} \quad (3,19)$$

und mit $\lambda = \frac{3\pi}{2}$

$$D_{\text{tang}} \simeq \frac{4 k T}{3 \pi \eta_0 L} \quad (3,19a)$$

β) Radiale Beweglichkeit und Diffusionskonstante des Zustandspunktes. Bewegen wir den Zustandspunkt in der ruhenden Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit u in radialer Richtung, d. h. in Richtung des Vektors m (Fig. 2), so ist die für die Überwindung von Reibungskräften aufzuwendende Kraft gleich einem Anteil (3,12), welcher zur Überwindung der äusseren Reibung notwendig ist, und einem Anteil (3,15) zur Überwindung der inneren Viskosität des Fadens; für die radiale Bewegung des Zustandspunktes ist dabei m' von Gleichung (3,15) gleich der dem Zustandspunkt erteilten Geschwindigkeit u zu setzen. Zusammen haben wir dann

$$F_2 + F_3 = - \left(\lambda \eta_0 u \frac{L}{2} + 4 B u \right) \quad (3,20)$$

Wird die gesamte auf den Zustandspunkt in radialer Richtung wirkende Kraft, also die in (3,20) links stehende Grösse gleich 1 Dyn gemacht, so wird die aus (3,20) resultierende Geschwindigkeit des Zustandspunktes gleich der gesuchten Radialbeweglichkeit μ_{rad} , also:

$$\mu_{\text{rad}} = \frac{1}{\lambda \eta_0 \frac{L}{2} + 4 B} \quad (3,21)$$

Zufolge von (3,17) und analog zu (3,19) wird also die radiale Diffusionskonstante gleich

$$D_{\text{rad}} = \frac{k T}{\lambda \eta_0 \frac{L}{2} + 4 B} \quad (3,22)$$

und mit $\lambda \simeq \frac{3\pi}{2}$

$$D_{\text{rad}} \simeq \frac{k T}{\frac{3 \pi}{4} \eta_0 L + 4 B} \quad (3,22a)$$

Der Vergleich von (3,19) und (3,22) zeigt, wie die tangentielle und radiale Diffusionskonstante des Zustandspunktes bei Berücksichtigung einer inneren Viskosität (B verschieden von null) einen Unterschied aufweisen, in dem Sinne, dass $D_{\text{tang}} > D_{\text{rad}}$ wird; Konzentrationsunterschiede in tangentialer Richtung (durch Drehbewegung der Teilchenachse) werden sich also bei vorhandener innerer Viskosität rascher ausgleichen als Konzentrationsunterschiede in radialer Richtung (Längenänderungen des Vektors h oder m); nur bei fehlender innerer

Viskosität werden die beiden Beweglichkeiten bzw. Diffusionskonstanten identisch.

Es wird sich im folgenden zeigen, dass das viskosimetrische und strömungsoptische Verhalten von Fadenmolekellösungen wesentlich durch den Ausdruck

$$\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1 = \frac{8 B}{L \lambda \eta_0} \quad (3,23)$$

bestimmt wird, also durch das Verhältnis zwischen dem die innere Viskosität der Fadenmolekel kennzeichnenden Faktor $4 B$ und der für die Lösungsmittelreibung des Fadens charakteristischen Grösse $\frac{L}{2} \lambda \eta_0$. Vor allem werden zwei Grenzfälle von Interesse sein; erstens der Fall kleiner innerer Viskosität oder grosser Lösungsmittelviskosität

$$\frac{L}{8} \lambda \eta_0 \gg B \text{ bzw. } D_{\text{tang}} \simeq D_{\text{rad}};$$

zweitens der Fall

$$B \gg \frac{L}{8} \lambda \eta_0 \text{ bzw. } D_{\text{rad}} \ll D_{\text{tang}},$$

also der Fall sehr grosser innerer Viskosität oder sehr kleiner Viskosität des Lösungsmittels.

2. Die Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion der Vektoren h bzw. m in der strömenden Lösung.

a) Definition der Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$; ihre Beziehung zu $\sigma(h, \vartheta)$.

In der mehrmals zitierten Arbeit (l.c. I) über die Aufrollung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen haben wir die Orientierung und die Veränderung, welche die Länge des Vektors h in der strömenden Lösung erfährt, durch Angabe der Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$ beschrieben, eine Funktion, welche die Anzahl derjenigen Fadenmolekel angibt, deren Orientierungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt und bei denen gleichzeitig der Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkte einen Betrag besitzt, welcher zwischen h und $h + dh$ liegt (Fig. 3); in Formeln:

$$dG_{h, h+dh}^{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta \quad (3,24)$$

Die nachstehenden Betrachtungen unterscheiden sich von den früheren einerseits durch die Berücksichtigung der inneren Viskosität und andererseits durch die Benützung des an Hand von Fig. 2 erläuterten Koordinatensystems. Die Betrachtungen sind den früheren analog; nur entspricht der Einführung eines neuen Koordinatensystems eine etwas geänderte Definition der Verteilungsfunktion.* Sie hat sich auf ϑ und den Betrag des Vektors m (anstatt auf ϑ und den Betrag von h) zu beziehen. D. h.: wir denken uns die Mittelpunkte sämtlicher G in einem cm^3 der Lösung enthaltenen Fadenmolekel in

den Nullpunkt des Koordinatensystems Fig. 2 gebracht. Die Anzahl derjenigen Molekel, deren Zustandspunkt in das Flächenelement

$$df = m \cdot d\vartheta \cdot dm \quad (3,25)$$

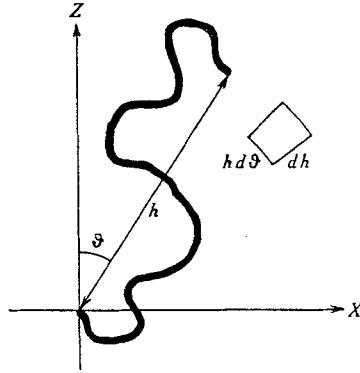


Fig. 3.

Die Orientierung und Entknäuelung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen wird durch Angabe der Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$ beschrieben, d. h. durch Angabe der Anzahl

$$dG_{h, \vartheta, h+d\vartheta} = \sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta$$

von Fadenmolekeln, die sich pro cm^3 der Lösung befinden und deren Vektor h mit der Strömungsrichtung einen zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Winkel einschliesst und gleichzeitig einen Betrag besitzt, der zwischen h und $h + dh$ liegt.

(Fig. 4) fällt, d. h. die Zahl derjenigen Molekel, bei denen der Vektor m einen Betrag besitzt, welcher zwischen m und $m + dm$ liegt und bei denen er mit der z -Richtung einen Winkel einschliesst, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, sei, analog zu (3,24)

$$dG_{m, \vartheta, m+dm} = \tau(m, \vartheta) m \cdot dm \cdot d\vartheta \quad (3,26)$$

Die in der strömenden Lösung sowohl von m als auch von ϑ abhängige Funktion $\tau(m, \vartheta)$ ist die gesuchte Verteilungsfunktion.

Die Angabe der Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ ist mit der Angabe der früher benützten Funktion $\sigma(h, \vartheta)$ äquivalent. Ist nämlich die Funktion $\tau(m, \vartheta)$ bekannt, so lässt sich auf Grund von (3,24), (3,25) und (3,6) sofort auch $\sigma(h, \vartheta)$ angeben; es gilt offenbar:

$$\sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta = \tau\left(\frac{h}{2}, \vartheta\right) \cdot \frac{h}{2} \cdot \frac{dh}{2} d\vartheta$$

oder

$$\sigma(h, \vartheta) = \frac{1}{4} \tau(m, \vartheta) \Big|_{m=\frac{h}{2}} = \frac{1}{4} \tau\left(\frac{h}{2}, \vartheta\right) \quad (3,27)$$

b) Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ der Zustandspunkte.

Wir erhalten eine Differentialgleichung zur Bestimmung von $\tau(m, \vartheta)$, indem wir auf Grund der im vorigen angegebenen Kräfte,

Beweglichkeiten und Diffusionskonstanten feststellen, wie viele Fadenmolekel pro Zeiteinheit eine solche Änderung des Orientierungswinkels und des Betrages von m erfahren, dass der Zustandspunkt in das Flächenelement $m \cdot dm \, d\vartheta$ hinein bzw. aus ihm heraus wandert. Die Summe der hinein- und herauswandernden Zustandspunkte muss im stationären Zustande gleich null sein.

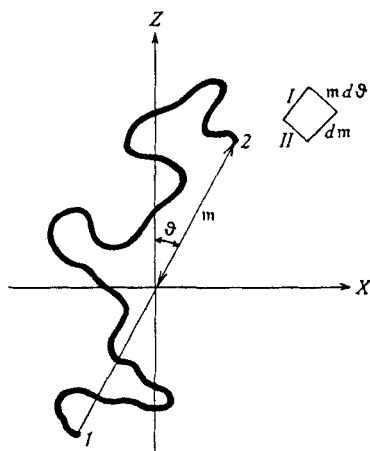


Fig. 4.

Die Verteilungsfunktion $dG_{m, m+dm} = \tau(m, \vartheta) m \, dm \, d\vartheta$ gibt die Zahl der Fadenmolekeln an, die sich pro cm^3 einer strömenden Lösung befinden und deren Zustandspunkt (Endpunkt des Vektors m , welcher die Fadenmitte mit dem Fadenendpunkt 2 verbindet) in das Flächenelement $m \, dm \, d\vartheta$ der Zustandsebene fällt. Die Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ ist mit der in Fig. 3 zugrundegelegten Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$ äquivalent.

Die Begrenzungslinie I des in Fig. 4 gezeichneten Flächenelements besitzt die Länge dm ; durch sie werden nun pro Zeiteinheit Zustandspunkte von Molekeln in das Flächenelement hineinwandern:

α) infolge Strömung: Die Geschwindigkeit $\dot{\vartheta}_{\text{str}}$, mit der sich der Orientierungswinkel der Molekelachse infolge der Strömung ändert, ist vom augenblicklichen Wert von ϑ abhängig und gleich:

$$\dot{\vartheta}_{\text{str}} = -q \sin^2 \vartheta \quad (3,28)$$

wenn q die Grösse des in der x -Richtung vorhandenen Strömungsgefälls darstellt. Daher ergibt sich die Tangentialkomponente der Strömungsgeschwindigkeit des Zustandspunktes (Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Vektor m) zu $-q \cdot m \cdot \sin^2 \vartheta$. Die gesuchte Zahl der sekundlich infolge Strömung durch die Begrenzungslinie I in das Flächenelement hineinwandernden Zustandspunkte wird daher gleich:

$$\frac{dn_{\alpha}}{dt} = -\tau(m, \vartheta) q m \sin^2 \vartheta \, dm \quad (3,29)$$

β) infolge Diffusion (Bestreben der Fadenendpunkte, durch Diffusion eine von ϑ unabhängige Verteilung anzunehmen). Diese Anzahl ist

$$\frac{dn_\beta}{dt} = - \frac{\partial \tau}{m \partial \vartheta} D_{\text{tang}} dm \quad (3,30)$$

wobei D_{tang} die in Gl. (3,19) angegebene tangentielle Diffusionskonstante des Zustandspunktes darstellt, während

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \tau}{\partial \vartheta}$$

das senkrecht zum Vektor m festzustellende Konzentrationsgefälle an Zustandspunkten am Orte des Flächenelements m , ϑ ist.

Insgesamt wandern daher pro Sekunde die Anzahl

$$\frac{dn}{dt} = - \tau \cdot q \cdot m \sin^2 \vartheta \cdot dm - \frac{\partial \tau}{m \partial \vartheta} D_{\text{tang}} \cdot dm \quad (3,31)$$

Zustandspunkte durch die Begrenzungslinie I in das Flächenelement hinein (in der Richtung nach grösseren Werten von ϑ).

Die Zahl der durch die Begrenzungslinie II pro Zeiteinheit in das Flächenelement hineinwandernden Zustandspunkte wird entsprechend:

α) Zusammen infolge Strömung und infolge der durch (3,12), (3,14) und (3,15) gegebenen Rückstell- und Reibungskräfte: Der Zustandspunkt wird eine solche Geschwindigkeit annehmen, dass die auf ihn wirkende Gesamtkraft, also die Beschleunigung, gleich null wird. Wir stellen zunächst fest, dass die Geschwindigkeit, mit der das den Zustandspunkt umgebende Lösungsmittel in radialer Richtung nach aussen abströmt, gleich ist

$$w = q \cdot x \cos \vartheta = q \cdot m \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta \quad (3,32)$$

Da indessen auf den Zustandspunkt in radialer Richtung die mechanische Rückstellkraft F_1 (Gleichung 3,14) und gegebenenfalls innere und äussere Reibungskräfte wirken, wird er nicht die durch (3,32) gegebene radiale Geschwindigkeit w , sondern die davon verschiedene radiale Geschwindigkeit m' , die auch negativ sein kann, annehmen. Zufolge des Vorhandenseins einer relativen Geschwindigkeit $u = w - m'$ zwischen Zustandspunkt und umgebender Flüssigkeit wirkt dann auf den Zustandspunkt eine von der Zähigkeit der umgebenden Flüssigkeit herrührende Reibungskraft (Gleichung 3,12)

$$F_3 = \frac{L}{2} \lambda \eta_0 (w - m') \quad (3,33)$$

Hierzu tritt auf Grund der inneren Viskosität des Fadens, welcher ja mit der Geschwindigkeit m' deformiert wird, auf Grund von (3,15) die Kraft

$$F_2 = -4 B \cdot m'$$

und die bereits genannte mechanische Rückstellkraft (3,14) vom Betrage

$$F_1 = -12 k T \frac{m}{NA^2}$$

Die Bedingung dafür, dass die Beschleunigung des Zustandspunktes gleich null sei, lautet daher:

$$4 B \cdot m' + k T \cdot 12 \frac{m}{NA^2} - \frac{L}{2} \lambda \eta_0 (w - m') = 0 \quad (3,34)$$

Durch Auflösen nach m' erhalten wir:

$$m' = \frac{\frac{L}{2} \lambda \eta_0 w - k T \frac{12 m}{NA^2}}{4 B + \frac{L}{2} \lambda \eta_0} \quad (3,35)$$

und dies ist, unter Berücksichtigung der Abkürzungen (3,19) und (3,22) gleich

$$m' = \frac{D_{\text{rad}}}{D_{\text{tang}}} w - D_{\text{rad}} \frac{12 m}{NA^2} \quad (3,36)$$

Nach der gegebenen Definition ist m' die Geschwindigkeit, mit der sich der Zustandspunkt in Wirklichkeit nach aussen bewegt. $m' \cdot \tau(m, \vartheta) m d\vartheta$ ist daher die gesuchte Anzahl von Zustandspunkten, die infolge von Strömung, statistischer Rückstellkraft und innerer Viskosität der Fäden durch die Begrenzungslinie II in das Volumenelement hineinwandert. Indem wir w aus (3,32) in (3,36) einsetzen, erhalten wir daher:

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = \tau(m, \vartheta) m d\vartheta \frac{D_{\text{rad}}}{D_{\text{tang}}} q m \sin \vartheta \cos \vartheta - \tau(m, \vartheta) m d\vartheta D_{\text{rad}} \frac{12 m}{NA^2} \quad (3,37)$$

β) infolge Diffusion: Für die Anzahl von Teilchen, deren Zustandspunkt infolge Diffusion pro Zeiteinheit durch die Begrenzungslinie II in das Volumenelement hineinwandert, finden wir analog zu (3,30):

$$\frac{dn_\beta}{dt} = -\frac{\partial \tau}{\partial m} D_{\text{rad}} m d\vartheta \quad (3,38)$$

Insgesamt wandern daher pro Sekunde die Anzahl

$$\frac{dn}{dt} = \tau m d\vartheta \frac{D_{\text{rad}}}{D_{\text{tang}}} q m \sin \vartheta \cos \vartheta - \tau m d\vartheta D_{\text{rad}} \frac{12 m}{NA^2} - \frac{\partial \tau}{\partial m} D_{\text{rad}} m d\vartheta \quad (3,39)$$

Zustandspunkte durch die Begrenzungslinie II in Richtung nach grösserem m .

Ganz analoge Ausdrücke haben wir für die übrigen Begrenzungslinien des Flächenelements $m d\vartheta dm$ zu schreiben und darauf die Summe gleich null zu setzen. Wir erhalten so zur Bestimmung der Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ die Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tau}{\partial m^2} + \frac{\partial \tau}{\partial m} \left[\frac{2m}{m_0^2} + \frac{1}{m} - 8 \alpha' m \sin 2\vartheta \right] + \frac{1}{m^2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial \tau}{\partial \vartheta} 16 \alpha' \sin^2 \vartheta + \frac{4\tau}{m_0^2} \\ = \left(1 - \frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \vartheta} \cdot \frac{1}{m^2} + 16 \alpha' \tau \sin^2 \vartheta \right) \end{aligned} \quad (3,40)$$

Dabei ist zur Abkürzung

$$\overline{m_0^2} = \frac{1}{6} N A^2 = \frac{1}{6} \frac{A^2}{s} Z \quad (3,40a)$$

und

$$\alpha' = \frac{q}{16 D_{\text{tang}}} = \frac{\lambda L \eta_0 q}{32 k T} \simeq \frac{3 \pi \eta_0 q}{64 k T} L \quad (3,40b)$$

gesetzt.

c) Übergang zur Differentialgleichung für $\sigma(h, \vartheta)$.

Da wir die Orientierung und Entknäuelung der Fadenmolekel in strömender Lösung in der früheren Arbeit (l.c. I) mittels der Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$ beschrieben haben (Gleichung 3,24), ist es zwecks Vergleich des Ergebnisses günstig, neben der Differentialgleichung für $\tau(m, \vartheta)$ auch die für $\sigma(h, \vartheta)$ anzugeben. Bei $\tau(m, \vartheta)$ hat man sich den Mittelpunkt, bei $\sigma(h, \vartheta)$ den Anfangspunkt aller Vektoren h in den Nullpunkt des Koordinatensystems verschoben zu denken. Die Umrechnung auf das neue Koordinatensystem erfolgt durch Einführung der Beziehungen (3,6) und (3,27) in die Differentialgleichung (3,40) und ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial h^2} + \frac{\partial \sigma}{\partial h} \left[\frac{2h}{h_0^2} + \frac{1}{h} - 2 \alpha' h \sin 2\vartheta \right] + \frac{1}{h^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \vartheta^2} \\ + \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} \cdot 4 \alpha' \sin^2 \vartheta + \frac{4\sigma}{h_0^2} = \left(1 - \frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} \cdot \frac{1}{h^2} + 4 \alpha' \sin^2 \vartheta \right) \end{aligned} \quad (3,41)$$

wobei α' wieder durch (3,40b) gegeben ist und

$$\overline{h_0^2} = \frac{2}{3} N A^2 = \frac{2}{3} \frac{A^2}{s} Z \quad (3,41a)$$

gesetzt wird.

Für die ruhende Flüssigkeit, d. h. für $q = 0$ und demgemäss $\alpha' = 0$ erhält man als Lösung von (3,41) bekannterweise:

$$\sigma_0 = \frac{G}{\pi h_0^2} e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} \quad (3,42)$$

Aus (3,40) folgt an Stelle von (3,42) für die ruhende Lösung:

$$\tau_0 = \frac{G}{\pi m_0^2} e^{-\frac{m^2}{m_0^2}} \quad (3,43)$$

wobei nach (3,40a) und (3,41a)

$$\overline{m_0^2} = \frac{1}{6} N A^2 = \frac{1}{4} \overline{h_0^2}$$

ist.

Für die strömende Lösung kann die Integration der Differentialgleichung (3,41) zunächst allgemein für kleine Werte von α' (schwaches Strömungsgefälle), aber beliebige Werte der inneren Viskosität des Fadens durchgeführt werden. Für stärkeres Strömungsgefälle (mittlere und grosse Werte von α') stossen wir bei der Integration der allgemeinen Differentialgleichung (3,41) auf Schwierigkeiten; die bisher versuchten Näherungsverfahren erwiesen sich als mühsam; immerhin zeigt es sich, dass die Lösung in den beiden praktisch wichtigen Grenzfällen 1) $D_{\text{tang}} = D_{\text{rad}}$ (innere Viskosität des Fadens verschwindend klein) und 2) $D_{\text{tang}} \gg D_{\text{rad}}$ (sehr grosse, aber nicht unendlich grosse innere Viskosität des Fadens) in übersichtlicher Weise und für beliebige Werte von α' (beliebiges Strömungsgefälle) angegeben werden kann. Da das praktische Verhalten der Lösungen für mittlere Werte der inneren Viskosität zwischen dem Verhalten in den Grenzfällen liegen muss, lässt sich das Wesentliche auf Grund der damit möglichen Feststellungen überblicken. Aus diesem Grunde werden wir uns im folgenden zur Hauptsache mit den genannten Grenzfällen befassen. Indessen beginnen wir mit der Lösung der allgemeinen Gleichung (3,41) für den Fall von sehr kleinem Strömungsgefälle.

3. Die Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$ bzw. $\tau(m, \vartheta)$ in der strömenden Lösung.

a) Verteilungsfunktionen bei kleinem Strömungsgefälle, aber beliebiger innerer Viskosität.

Für kleine Werte der Grösse $\alpha' \overline{m_0^2}$ folgt für $\tau(m, \vartheta)$ als Lösung von (3,40) die Beziehung:

$$\tau = \frac{G}{\pi \overline{m_0^2}} e^{-\frac{m^2}{\overline{m_0^2}} [1 - 4\alpha' \overline{m_0^2} \sin^2 \vartheta]} \quad (3,44)$$

bzw. für $\sigma(h, \vartheta)$ als Lösung von (3,41)

$$\sigma = \frac{G}{\pi \overline{h_0^2}} e^{-\frac{h^2}{\overline{h_0^2}} [1 - \alpha' \overline{h_0^2} \sin^2 \vartheta]} \quad (3,44a)$$

$\overline{m_0^2}$ ist dabei durch (3,40a), $\overline{h_0^2}$ durch (3,41a) definiert. Wir stellen fest, dass die für die innere Viskosität der Fäden charakteristische Konstante B (Gl. (3,5) und (3,15)) in den Funktionen (3,44) und (3,44a) nicht vorkommt (auch α' ist nach (3,40b) von B nicht abhängig). Daraus folgt, dass die Verteilungsfunktion der Fadenachsen bei kleinem Strömungsgefälle von der inneren Viskosität B der Fäden unabhängig ist.

Qualitativ ist dieses Ergebnis folgendermassen verständlich: Aus Gleichung (3,44a) folgt in erster Näherung:

$$\sigma(h, \vartheta) = \frac{G}{\pi \overline{h_0^2}} e^{-\frac{h^2}{\overline{h_0^2}} (1 + \alpha' h^2 \sin^2 \vartheta)} = \frac{G}{\pi \overline{h_0^2}} e^{-\frac{h^2}{\overline{h_0^2}} \left(1 + \frac{\lambda}{32} \frac{L \eta_0 q}{kT} h^2 \sin^2 \vartheta\right)} \quad (3,45)$$

Andererseits gilt für eine Suspension von starren Hantelmodellen (Kugeln) vom Radius r im Abstand S^1)

$$\varrho(\vartheta) = \frac{G}{2\pi} \left(1 + \frac{3\pi\eta_0qrS^2}{4kT} \sin 2\vartheta \right) \quad (3,46)$$

Wir ersetzen sinngemäss S^2 durch h^2 und r durch $\lambda \frac{L}{24\pi}$. (Es muss der hydrodynamische Widerstand der einzelnen Kugel des Hantelmodells, d. h. $6\pi\eta_0ru$ gleich dem hydrodynamischen Widerstand von Gleichung (3,8) sein.)

Dann gilt für eine Suspension von starren Hantelmodellen, welche in ruhender Lösung die Verteilungsfunktion (3,42) besitzen würde, in schwach strömender Lösung:

$$\sigma(h, \vartheta) = \frac{G}{\pi h_0^2} e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} \left(1 + \frac{3\pi\eta_0q\lambda Lh^2}{24\pi \cdot 4kT} \sin 2\vartheta \right) \quad (3,45a)$$

Man überzeugt sich, dass dies mit (3,45) identisch ist. Dies heisst: In schwach strömender Lösung ist die Verteilungsfunktion der von innerer Viskosität freien Fadenmolekel mit der Verteilungsfunktion einer Suspension derselben, aber in ruhender Lösung erstarrt gedachter Teilchen identisch; es findet in erster Näherung nur eine Orientierung in der strömenden Lösung statt (wobei die Teilchen, welche grosse Werte von h besitzen, besser orientiert werden als die mit kleinem h). Daraus folgt sofort, dass die Verteilungsfunktion (3,45) in schwach strömender Lösung aus der in ruhender Lösung hervorgehen kann, ohne dass ein einziges Teilchen seinen h -Wert ändert, und es wird verständlich, dass die Verteilungsfunktion in schwach strömender Lösung von der Geschwindigkeit, mit der die Molekel in der Lage ist, ihren h -Wert zu ändern, unabhängig wird.

b) Verteilungsfunktion der Vektoren h im Grenzfall verschwindender innerer Viskosität.

Für den Spezialfall verschwindender innerer Viskosität, also für $D_{\text{tang}} \simeq D_{\text{rad}}$ geht (3,40) über in

$$\frac{\partial^2 \tau}{\sigma m^2} + \frac{\partial \tau}{\partial m} \left[\frac{2m}{m_0^2} + \frac{1}{m} - 8\alpha' m \sin 2\vartheta \right] + \frac{1}{m^2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial \tau}{\partial \vartheta} \cdot 16\alpha' \sin^2 \vartheta + \frac{4\tau}{m_0^2} = 0 \quad (3,47)$$

In entsprechender Weise geht die Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$ (3,41) über in eine aus l.c. I (dortige Gleichung 13) folgende Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial h^2} + \frac{\partial \sigma}{\partial h} \left[\frac{2h}{h_0^2} + \frac{1}{h} - 2\alpha' h \sin 2\vartheta \right] + \frac{1}{h^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} 4\alpha' \sin^2 \vartheta + \frac{4\sigma}{h_0^2} = 0 \quad (3,48)$$

Die Lösung von (3,47) lautet:

$$\tau(m, \vartheta) = \frac{G}{\pi m_0^2} \frac{1}{\sqrt{1 + (4\alpha' m_0^2)^2}} e^{-\frac{m^2}{m_0^2} \left[1 - 4\alpha' m_0^2 \frac{\sin 2\vartheta + 4\alpha' m_0^2 \cos 2\vartheta}{1 + (4\alpha' m_0^2)^2} \right]} \quad (3,49)$$

¹⁾ l.c. II Gleichung 6, S. 100: *W. Kuhn, Z. physikal. Ch.* **161**, 1 (1932).

während die ihr entsprechende Lösung von (3,48) nach l. c. I gegeben ist durch

$$\sigma(h, \theta) = \frac{G}{\pi \bar{h}_0^2} \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha' \bar{h}_0)^2}} e^{-\frac{h^4}{\bar{h}_0^4} \left[1 - \alpha' \bar{h}_0 \frac{\sin 2\theta + \alpha' \bar{h}_0^2 \cos 2\theta}{1 + (\alpha' \bar{h}_0)^2} \right]} \quad (3,50)$$

Für die Diskussion von (3,50) verweisen wir auf die genannte Arbeit.

Bemerkung:

Die Differentialgleichung (3,48) und ihre Lösung (3,50) unterscheidet sich in Wirklichkeit von der aus Gleichung (13) von l. c. I sich ergebenden Differentialgleichung und deren Lösung (l. c. I, Gl. 17) durch das Auftreten einer Konstanten α' in (3,48), (3,50) gegenüber einer Konstanten α in den früheren Gleichungen. Dabei ist nach (3,40 b)

$$\alpha' = \frac{\lambda \eta_0 q L}{32 k T}$$

während gemäss l. c. I, Gleichung (14)

$$\alpha = \frac{\lambda \eta_0 q L}{16 k T}$$

zu setzen war. Die in (3,50) vorkommende Konstante α' ist also gegenüber der Konstanten α in der sonst mit (3,50) identischen Gleichung (17) von l. c. I um einen Faktor 2 verschieden. Der Unterschied im Zahlenwert der Konstanten α , bzw. α' rührt davon her, dass wir die Differentialgleichung (3,47), bzw. die daraus durch Koordinatentransformation gewonnene Gleichung (3,48) unter der Annahme erhalten haben, dass bei der Bewegung der Molekel in der Flüssigkeit der Fadenschwerpunkt die Translation der umgebenden Flüssigkeit mitmacht, wogegen bei der Herleitung der entsprechenden Differentialgleichung l. c. I Gleichung (13) die Annahme zugrunde gelegt war, dass der Fadenanfangspunkt die Translation der umgebenden Flüssigkeit mitmachte und demgemäss in den Nullpunkt des Koordinatensystems zu legen war.

Das Auftreten eines Faktors $\frac{1}{2}$ bei der Festlegung der Konstanten ist für die qualitativen Folgerungen belanglos; auch für die quantitativen Folgerungen ist die Änderung nicht von grundsätzlicher Art, wie man daran erkennen mag, dass in die Definition von α bzw. α' ein Faktor λ eingeht, dessen Grösse ohnehin nur geschätzt werden kann (es wurde l. c. I gezeigt, dass λ ungefähr gleich $\frac{3\pi}{2}$ zu setzen ist). Der Übergang von α zu α' könnte also durch Wahl eines anderen Zahlenfaktors λ ausgeglichen werden. Bei vielen Anwendungen hebt sich überdies, wie l. c. I gezeigt wurde, der Zahlenfaktor λ und damit auch der Unterschied zwischen α und α' heraus.

Für die Viskosität von Fadenmolekellösungen wird sich im übrigen zeigen, dass der l. c. I angegebene Ausdruck, aus dem damals durch Vergleich mit der Erfahrung die wichtigsten Konsequenzen gezogen wurden, in der vorliegenden Arbeit genau bestätigt wird. Der fragliche Ausdruck war nämlich nicht nur unter Verwendung des nichtidealen Koordinatensystems Fig. 3, sondern auch unter Vernachlässigung des Anteils der gerichteten *Brown'schen* Bewegung der Fadenenden an der Wärmeentwicklung in der strömenden Lösung abgeleitet worden.

c) Verteilungsfunktionen im Grenzfalle grosser innerer Viskosität der Fadenmolekel.

Es zeigt sich, dass die Differentialgleichungen (3,40) bzw. (3,41) in einem weiteren Grenzfalle, nämlich im Falle sehr grosser innerer Viskosität der gelösten Fadenmolekel (für $D_{\text{tang}} \gg D_{\text{rad}}$) gleichfalls gelöst werden können. So ergibt sich aus (3,41) für die Anzahl

$$dG_{h, h+d h} \\ \partial, \partial+d \partial$$

von Fadenmolekeln, deren Achse (Vektor h) mit der Strömungsrichtung einen Winkel einschliesst, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, während gleichzeitig der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Molekel zwischen h und $h + dh$ liegt:

$$dG_{\vartheta, \vartheta + d\vartheta}^{h, h + dh} = \sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta = G \cdot W_h(\vartheta) f(h) h dh d\vartheta \quad (3,51)$$

Darin bedeutet:

$$W_h(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \sin 2n\vartheta + b_n \cos 2n\vartheta) \right] \quad (3,51a)$$

wobei für die Koeffizienten a_n und b_n gilt:

$$\begin{aligned} -2na_n - 2\alpha'h^2b_n + \alpha'h^2b_{n-1} + \alpha'h^2b_{n+1} &= 0 \\ -2nb_n + 2\alpha'h^2a_n - \alpha'h^2a_{n-1} - \alpha'h^2a_{n+1} &= 0 \end{aligned} \quad (3,51b)$$

und α' wiederum durch (3,40b) gegeben ist.

Für kleines $\alpha'h^2$ folgt aus (3,51a, b)

$$\begin{aligned} W_h(\vartheta) &= \frac{1}{2\pi} \left[1 + \alpha'h^2 \sin 2\vartheta + (\alpha'h^2)^2 \left(\cos 2\vartheta - \frac{\cos 4\vartheta}{4} \right) \right. \\ &\quad \left. + (\alpha'h^2)^3 \left(-\frac{9}{8} \sin 2\vartheta + \frac{3}{8} \sin 4\vartheta - \frac{1}{24} \sin 6\vartheta \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (3,51c)$$

Für $\alpha'h^2 \leq 3$ ergibt sich angenähert:

$$\begin{aligned} W_h(\vartheta) &= \frac{1}{2\pi} \left[1 + \frac{\alpha'h^2}{[1 + (\alpha'h^2)^2]} \left[1 + \frac{1}{8} \frac{(\alpha'h^2)^2}{1 + (\alpha'h^2)^2} \frac{1 - 1^{3/8}(\alpha'h^2)^2}{1 + 3^{3/8}(\alpha'h^2)^2} \right] \right. \\ &\quad \left. \left\{ \sin 2\vartheta + \alpha'h^2 \frac{1 + 3^{1/8}(\alpha'h^2)^2}{1 + 3^{3/8}(\alpha'h^2)^2} \cos 2\vartheta + \frac{3^{3/8}(\alpha'h^2)^2}{1 + 3^{3/8}(\alpha'h^2)^2} \sin 4\vartheta - \frac{\alpha'h^2}{4} \frac{1 - 3^{3/8}(\alpha'h^2)^2}{1 + 3^{3/8}(\alpha'h^2)^2} \cos 4\vartheta \right\} \right] \end{aligned} \quad (3,51d)$$

Ausserdem ist

$$f(h) = \frac{e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} + 2\alpha' \int_0^h \left[h \int_0^{2\pi} W_h(\vartheta) \sin 2\vartheta d\vartheta \right] dh}{\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} + 2\alpha' \int_0^h \left[h \int_0^{2\pi} W_h(\vartheta) \sin 2\vartheta d\vartheta \right] dh} \quad (3,51e)$$

oder durch Einsetzen der Näherungslösung (3,51d) für $W_h(\vartheta)$ in diese Beziehung und Ausführung der Integration:

$$\begin{aligned} f(h) &= \frac{e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \bar{h}_0^2)^2 \left(\frac{h^2}{h_0^2} \right)^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3\sqrt{3}}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \bar{h}_0^2)^2 \left(\frac{h^2}{h_0^2} \right)^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3\sqrt{3}}}}{\frac{\bar{h}_0^2}{2} \int_0^\infty e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \bar{h}_0^2)^2 x^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3\sqrt{3}}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \bar{h}_0^2)^2 x^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3\sqrt{3}}} dx} \end{aligned} \quad (3,51f)$$

Für kleines $\alpha'h^2$ gehen (3,51e) und (3,51f) über in:

$$f(h) = \frac{e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} \left(1 + \frac{(\alpha'h^2)^2}{4} - \frac{(\alpha'h^2)^4}{16} \cdot \frac{7}{4} + \dots \right)}{\frac{h^2}{2} \left(1 + (\alpha'h_0^2)^2 \cdot \frac{1}{2} - (\alpha'h_0^2)^4 \cdot \frac{21}{8} + \dots \right)} \quad (3,51g)$$

Um den Inhalt der Beziehung (3,51) anschaulich zu machen, erinnern wir uns daran, dass $\sigma(h, \vartheta)$ gemäss Gleichung (3,24) gleich ist

$$dG_{\substack{h, h+dh \\ \vartheta, \vartheta+d\vartheta}}$$

geteilt durch die Grösse $h d\vartheta \cdot dh$ des Flächenelementes, also gleich der Dichte der Fadenendpunkte am Orte h, ϑ des in Fig. 3 benützten Koordinatensystems. $\sigma(h, \vartheta)$ stellt also, wenn wir uns die Anfangspunkte aller in einem cm^3 der Lösung enthaltenen Fäden in den Nullpunkt des Koordinatensystems Fig. 3 gelegt denken, die Zahl der an der Stelle h, ϑ auf die Flächeneinheit entfallenden Molekelendpunkte dar.

Die in solcher Weise durch (3,51) beschriebene Verteilung wird für $\alpha'h_0^2=1$ durch Fig. 5c anschaulich gemacht. Fig. 5b zeigt die ebenfalls für $\alpha'h_0^2=1$, jedoch für gelöste Fäden mit verschwindender innerer Viskosität eintretende, durch (3,50) ausgedrückte Endpunktverteilung.

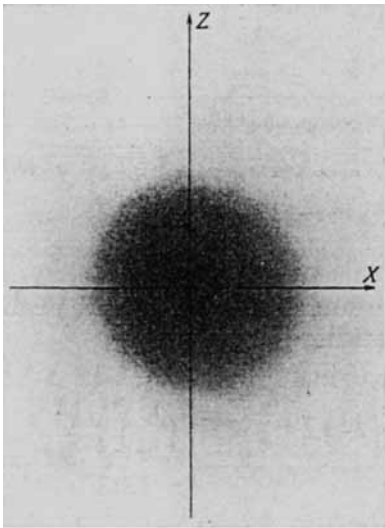


Fig. 5 a.

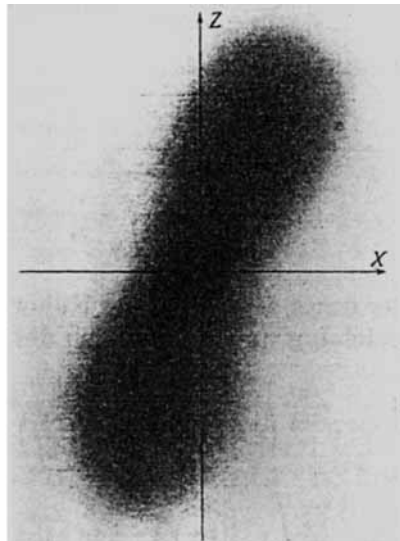


Fig. 5 b.

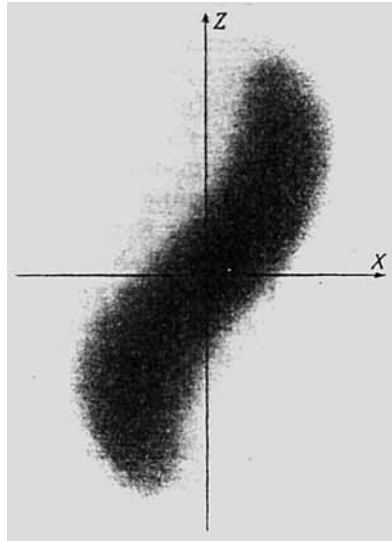


Fig. 5c.

Fig. 5.

Dichteverteilung der Fadenendpunkte. Die Fadenanfangspunkte sämtlicher G pro cm^3 gelösten Fadenmolekel denken wir uns in den Nullpunkt eines Koordinatensystems verschoben, dessen z-Achse die Richtung der Strömung und dessen x-Achse die Richtung des Strömungsgefälles hat.

Fig. 5a. Zentrosymmetrische Verteilung der Molekelendpunkte in einer ruhenden Fadenmolekellösung ($\alpha' \overline{h_0^2} = 0$).

Fig. 5b. Spiegelsymmetrische Verteilung der Molekelendpunkte in einer strömenden Lösung für $\alpha' \overline{h_0^2} = 1$ mit Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität bzw. grosser Lösungsmittelviskosität.

Fig. 5c. Verteilung der Molekelendpunkte in einer strömenden Lösung für $\alpha' \overline{h_0^2} = 1$ mit Fadenmolekeln grosser innerer Viskosität bzw. kleiner Lösungsmittelviskosität. Geringere Symmetrie als im Falle von Fig. 5b.

Fig. 5a zeigt zum Vergleich die zentrosymmetrische Verteilung (3,42) der Endpunkte in einer ruhenden Lösung von Fadenmolekeln.

Den Figuren 5b und c¹⁾ bzw. den Gleichungen (3,50) und (3,51) entnehmen wir die interessante Feststellung, dass Fadenmolekel, welche keine innere Viskosität besitzen, in der Ebene eine zweifach spiegelsymmetrische Verteilung aufweisen, dass diese Spiegelsymmetrie aber verloren geht, sobald die innere Viskosität nicht mehr gleich null ist; es bleibt dann (bei vorhandener innerer Viskosität) nur noch eine senkrecht zur Strömungsebene stehende zweizählige Drehachse als die Verteilung kennzeichnendes Symmetrieelement. Die Berücksichtigung der inneren Viskosität der Fäden hat also eine Änderung des Symmetriecharakters der auftretenden Verteilungsfunktion zur Folge.

¹⁾ Siehe auch l.c. I, insbesondere die dortigen Fig. 4b bis 4e auf S. 1412/13.

Es ist interessant, dass die Erniedrigung der Symmetrie der Verteilungsfunktion auch in der Grenze völliger Starrheit der Teilchen festzustellen ist; die Verteilung im Falle völlig widerstandslos deformierbarer Teilchen ist also einfacher als die im Falle einer Suspension starrer oder halbstarrer Teilchen.

In Fortsetzung der Diskussion der Verteilungsfunktion (3,51) wollen wir auch die pro cm^3 der Lösung zu erwartende Zahl $dG_{h,h+dh}$ von Fäden feststellen, bei welchen der Betrag des Abstandes von Anfangs- und Endpunkt zwischen h und $h + dh$ liegt, ohne dass nach der gleichzeitigen Orientierung der Vektoren h gefragt wird. Die Antwort erhalten wir sofort aus Gleichung (3,51): Diese Beziehung sagt nämlich aus, dass die Zahl

$$dG_{h,h+dh}^{\vartheta, \vartheta+d\vartheta}$$

von Fäden, die sich in einem Kubikzentimeter der Lösung befinden und deren Endpunkte im Flächenelement $h dh d\vartheta$ (Fig. 3) liegen, gleich ist der uns interessierenden Zahl

$$dG_{h,h+dh} = G \cdot f(h) h dh$$

von Molekeln, deren Vektor h einen zwischen h und $h + dh$ liegenden Wert besitzt, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit $W_h(\vartheta) d\vartheta$ dafür, dass eine Molekel, deren Abstand zwischen Anfangspunkt und Endpunkt den festgelegten Wert h hat, in einem zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Winkelbereich zur Strömungsrichtung liegt. Es ist entsprechend, wie man aus (3,51a) sofort entnehmen kann:

$$\int_0^{2\pi} W_h(\vartheta) d\vartheta = 1$$

Es ist also (Integration von (3,51) über $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = 2\pi$):

$$dG_{h,h+dh} = G \cdot f(h) h dh \tag{3,52}$$

wobei $f(h)$ die durch (3,51e) bis (3,51g) dargestellte Funktion bedeutet.

Wir können den Zusammenhang (3,52) auch so ausdrücken, dass wir sagen, die Funktion

$$\Phi(h) dh = f(h) h dh \tag{3,53}$$

stelle die Wahrscheinlichkeit dar, den Endpunkt einer in strömender Lösung befindlichen Fadenmolekel in einem zwischen h und $h + dh$ gelegenen Abstand vom Anfangspunkt der Molekel vorzufinden.

Zur Veranschaulichung dieses Zusammenhangs wurde in Fig. 6 die Grösse

$$\Phi(h) = f(h) h^2$$

in Funktion von

$$\frac{h}{\sqrt{h_0^2}}$$

1) Sie wurde durch Einsetzen der Zahlenwerte in (3,51f) gewonnen; das dort im Nenner stehende Integral wurde auf graphischem Wege ausgewertet.

für verschiedene Werte von $\alpha' \overline{h}_0^2$, also für verschiedene Strömungsgefälle, dargestellt. Die Figur lässt erkennen, dass bei zunehmendem $\alpha' \overline{h}_0^2$ grössere Werte von h bevorzugt werden, dass also im Mittel eine Entknäuelung der Fadenmolekel mit wachsendem Gefälle stattfindet, ein Verhalten, das auch im Falle gelöster Knäuel mit kleiner innerer Viskosität festzustellen war (l.c. I).

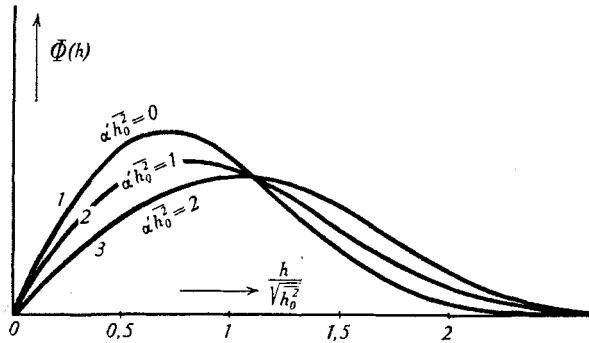


Fig. 6.

Verteilungsfunktion des Abstandes h zwischen Anfangspunkt und Endpunkt von beliebig zur Strömungsrichtung orientierten durchspülten Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität für verschiedene Werte des Parameters $\alpha' \overline{h}_0^2$ (verschiedene Werte des Strömungsgefälles). Mit zunehmendem $\alpha' \overline{h}_0^2$ (wachsendem Strömungsgefälle) werden grössere Werte von h bevorzugt; wie im Falle von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität tritt also im Mittel eine Entknäuelung der gelösten Fäden mit wachsendem Gefälle ein.

Für die Berechnung der Viskosität der Suspensionen wird es notwendig sein, von der Verteilungsfunktion $\sigma(h, \vartheta)$, wie sie durch Gleichung (3,51) beschrieben wird, zu der in Gleichung (3,26) definierten Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ überzugehen (Beschreibung in dem Koordinatensystem Fig. 2, in welchem der Teilchenschwerpunkt eine gleichförmige Translation erfährt). Wir erhalten die Funktion $\tau(m, \vartheta)$ durch Integration der Differentialgleichung (3,40), oder noch einfacher aus (3,51) unter Berücksichtigung von (3,27). Das Ergebnis ist:

$$\tau(m, \vartheta) = 4 \sigma(h = 2m, \vartheta) = G \cdot W_{h=2m}(\vartheta) \cdot 4 f(h = 2m) \quad (3,54)$$

Setzen wir für

$$4 f(2m) = \varphi(m) \quad (3,55)$$

so wird:

$$dG_{m, m+d m} = \tau(m, \vartheta) m d m d \vartheta = G \cdot W_{2m}(\vartheta) \varphi(m) m d m d \vartheta \quad (3,56)$$

wobei

$$\varphi(m) = \frac{e^{-\frac{m^2}{m_0^2}} + 8\alpha' \int_0^m \left[m \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin 2\vartheta d\vartheta \right] d m}{\int_0^\infty e^{-\frac{m^2}{m_0^2}} + 8\alpha' \int_0^m \left[m \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin 2\vartheta d\vartheta \right] d m} m d m \quad (3,56a)$$

und für kleines $\alpha' m^2$

$$W_{2m}(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} \left[1 + 4\alpha' m^2 \sin 2\vartheta + (4\alpha' m^2)^2 \left(\cos 2\vartheta - \frac{\cos 4\vartheta}{4} \right) + \dots \right] \quad (3,56b)$$

ist. Für grössere Werte von $\alpha' m^2$ ergeben sich den Gleichungen (3,51 a, b, d, f) entsprechende Ausdrücke.

Wie man erkennt, stellt das Produkt $\varphi(m) \cdot G \cdot m \, dm$ die Zahl von Fäden dar, die wir in einem Kubikzentimeter der Lösung antreffen und deren Abstand zwischen Fadenmitte und Fadenendpunkt einen zwischen m und $m + dm$ liegenden Wert besitzt. $W_{2m}(\vartheta)$ ist dagegen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Achse einer Molekel, deren Abstand zwischen Fadenmitte und Fadenendpunkt den festgelegten Wert m besitzt, einen zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Winkel zur Strömungsrichtung einnimmt.

Da die im Falle grosser innerer Viskosität erhaltenen Verteilungsfunktionen $\tau(m, \vartheta)$ bzw. $\sigma(h, \vartheta)$ (Gleichungen (3,56) bzw. (3,51)) besonders wichtig sein werden, führen wir anschliessend eine Überlegung durch, welche uns die Funktion $\tau(m, \vartheta)$ auf besonders anschaulichem Wege liefert. Die Überlegung wird uns gestatten, auch qualitativ zu verstehen, in welcher Richtung sich die Verteilungsfunktion bei Fäden mit grosser innerer Viskosität von der bei kleiner innerer Viskosität unterscheiden muss:

Bei Zugrundelegung einer grossen, jedoch nicht unendlich grossen inneren Viskosität dürfen wir offenbar erwarten, dass ein hervorgehobener Faden während der Zeit, welche für eine einmalige Umdrehung der Molekel um ihre Achse benötigt wird (Änderung des Winkels ϑ um 360°), seine Gestalt nicht merklich ändern kann, dass also das Knäuel gegenüber kurzfristigen Beanspruchungen als starr angesehen werden kann. Es wird sich infolgedessen in der strömenden Lösung eine Verteilungsfunktion $\varphi(m)$ ausbilden, in dem Sinne, dass die Anzahl von Teilchen, deren Zustandspunkt vom Koordinatennullpunkt einen Abstand besitzt, welcher zwischen m und $m + dm$ liegt, gleich wird

$$dG_{m, m+dm} = G \varphi(m) m \cdot dm \quad (3,57)$$

(analog zu (3,52)). $G \cdot \varphi(m)$ wird dann von der Funktion (3,43) verschieden sein und nur für verschwindendes Strömungsgefälle ($q=0$) in diese übergehen.

Die Molekel nun, bei denen der Vektor m einen zwischen m und $m + dm$ liegenden Betrag besitzt, werden sich zufolge der hohen inneren Viskosität mit den hinsichtlich m etwas verschiedenen Molekeln nur langsam austauschen; hingegen werden sie in der strömenden Lösung rasch eine Orientierung hinsichtlich des Winkels ϑ (Winkel zwischen Vektor m und Strömungsrichtung) erfahren. Nach dem Gesagten wird es sich um die Verteilung auf die Winkel ϑ handeln, welche wir bei starren Hantelmodellen (Kugeln vom Radius $r = \lambda \frac{L}{24\pi}$, Abstand S derselben gleich $2m$) antreffen würden (vgl. die Ausführungen im Anschluss an Gleichung (3,46)). Nun ist aber diese Verteilungsfunktion $W_s(\vartheta)$ für starre Hantelmodelle sowohl für den Fall kleiner als auch mittlerer und grosser Strömungsgeschwindigkeiten in einer

Arbeit von *W. Kuhn* (l.c. III, sowie l.c. II) angegeben worden. Sie lautet:

$$W_s(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \alpha_{\text{rot}} \sin 2\vartheta + \alpha_{\text{rot}}^2 \left(\cos 2\vartheta - \frac{\cos 4\vartheta}{4} \right) + \dots \right] \quad (3,58)$$

wobei:

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{3\pi\eta_0qrS^2}{4kT} \quad (3,58a)$$

ist.

Indem wir die Werte $r = \lambda \frac{L}{24\pi}$ und $S = 2m$ in (3,58a) einsetzen, geht diese Beziehung über in

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{\lambda\eta_0Lq}{32kT} 4m^2 \quad (3,59)$$

und bei Berücksichtigung der Definition (3,40b) in:

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{q}{16D_{\text{tang}}} 4m^2 = \alpha' 4m^2 \quad (3,60)$$

Einführen von (3,60) in (3,58) ergibt alsdann die Beziehung (3,56b).

Ersetzen wir in (3,56b) m durch $h/2$, so folgt entsprechend Gleichung (3,51c).

Zu den für höhere Werte des Strömungsgefälles gültigen Ausdrücken (3,51a, b, d) gelangt man dadurch, dass man die Verteilungsfunktion $W_s(\vartheta)$ von Hantelmodellen statt durch die Näherung (3,58), welche nur für bescheidene Werte von α_{rot} brauchbar ist, durch die l. c. II angegebenen für grössere Werte von α_{rot} verwendbaren Ausdrücke darstellt.

Wir haben damit verständlich gemacht, dass die Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ das Produkt der in (3,56) angegebenen Faktoren $G W_{2m}(\vartheta) \cdot m \cdot \varphi(m)$ sein muss und dass die Funktion $W_{2m}(\vartheta)$ die in (3,56b) angegebene Funktion sein muss. Es verbleibt noch die Aufgabe, genauere Angaben über die in (3,57) vorkommende Funktion $\varphi(m) \cdot m$ zu machen. Wir haben schon gesehen, dass $\varphi(m) \cdot m$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass der Zustandspunkt einer ohne Rücksicht auf den Orientierungswinkel herausgegriffenen Fadensekel vom Koordinatennullpunkt (Fig. 2) um eine Strecke vom Betrage m entfernt liegt. Wir haben auch gesehen, dass eine Fadensekel zufolge der jetzt gemachten Annahme grosser innerer Viskosität das Intervall dm , in welchem sich ihr Zustandspunkt befindet, also das zwischen m und $m + dm$ liegende kreisförmige Gebiet der Zustandsebene (Fig. 2) im Laufe einer einzelnen Umdrehung nicht verlässt, dass ein Austausch mit dem Nachbargebiete der Zustandsebene erst im Verlaufe vieler Umdrehungen der Molekel (Umläufe des Zustandspunktes in dem genannten Kreisring) stattfindet. Für die stationäre Verteilung der Molekel auf die verschiedenen ringförmigen Gebiete der Zustandsebene werden, wie in Abschnitt III 2b ausgeführt wurde, die Strömungskräfte, die mechanische Rückstellkraft und die radiale Beweglichkeit des Zustandspunktes massgebend sein; dabei kann, da die Einstellung des Gleichgewichtes in radialer Richtung langsam erfolgt, über die während einer Umdrehung auf

die Molekel wirkenden Kräfte gemittelt werden. Die mechanische Rückstellkraft ist immer dieselbe, während die Strömungskräfte bald im Sinne einer Stauchung, bald im Sinne einer Dehnung auf den halbstarren Faden einwirken. Fig. 5c zeigt dabei, dass die Winkelbereiche, innerhalb deren der halbstarre Faden auf Dehnung beansprucht wird, stärker besetzt sind (grössere Verweilzeiten besitzen), als die Winkelbereiche, in welchen Stauchung auftritt; man erkennt also, dass der halbstarre Faden im Mittel auf Dehnung beansprucht wird und dass sich somit die Verteilungsfunktion $m\varphi(m)$ von der in der ruhenden Lösung auftretenden Verteilungsfunktion (3,43) durch eine teilweise Entknäuelung des Fadens unterscheiden wird.

Um zu einem quantitativen Ansatz zu kommen, stellen wir fest, dass das zweidimensionale Problem der Diffusion der Zustandspunkte in der $x-z$ -Ebene von Fig. 2 in zwei eindimensionale Diffusionsprobleme zerlegt ist, von denen das eine (Tangentialdiffusion) bereits gelöst ist (Gleichung (3,56b)). Für die Diffusion in radialer Richtung, welche viel langsamer als die in tangentialer Richtung erfolgt), stellen wir fest, dass $\varphi(m) m \cdot dm$ die Anzahl von Zustandspunkten ist, welche sich im Intervall m bis $m+dm$ befinden. Die Anzahl von Zustandspunkten, welche pro Sekunde in radialer Richtung nach aussen wandert, ist offenbar:

α) infolge Diffusion gleich

$$-m \frac{d\varphi(m)}{dm} \cdot D_{\text{rad}} = \frac{dn_{\alpha}}{dt} \quad (3,61)$$

β) infolge der Einwirkung der statistischen Rückstellkraft gemäss Gleichung (3,14):

$$\frac{dn_{\beta}}{dt} = -\mu_{\text{rad}} \cdot kT \frac{12m}{NA^2} \cdot \varphi(m)m \quad (3,62)$$

γ) infolge der Strömungseinwirkung: die auf den in radialer Richtung praktisch nicht wandernden Zustandspunkt wirkende, von der Strömung herrührende Kraft ist gemäss (3,12) gleich

$$-\lambda \eta_0 u \frac{L}{2}$$

wobei noch die Relativitätsgeschwindigkeit u gleich $q \cdot m \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta$ zu setzen ist, also gleich

$$-\lambda \eta_0 q m \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot \frac{L}{2}.$$

Die Kraft hängt vom Orientierungswinkel ϑ des Vektors m gegen die Strömungsrichtung ab. Der Mittelwert dieser Kraft ist offenbar gleich

$$\bar{F} = \frac{\int_0^{2\pi} \lambda \eta_0 q m \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{L}{2} \cdot W_{2m}(\vartheta) d\vartheta}{\int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) d\vartheta} = \lambda \eta_0 q m \frac{L}{2} \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

wo $W_{2m}(\vartheta)$ die in (3,56b) angegebene Funktion von m und ϑ bedeutet. Die gesuchte Zahl $\frac{dn_\gamma}{dt}$ wird jetzt

$$\frac{dn_\gamma}{dt} = \mu_{\text{rad}} \cdot \varphi(m) \cdot m \cdot \lambda \eta_0 q m \frac{L}{2} \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \quad (3,63)$$

Im stationären Zustand muss

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_\alpha}{dt} + \frac{dn_\beta}{dt} + \frac{dn_\gamma}{dt} = 0$$

sein; es muss also (indem wir noch die ganze Gleichung durch $\mu_{\text{rad}} \cdot kTm$ teilen) gelten:

$$-\frac{d\varphi}{dm} - \frac{12m}{NA^2} \varphi(m) + \varphi(m) \lambda \eta_0 q m \frac{L}{2kT} \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = 0$$

Berücksichtigen wir noch (3,40a) und (3,40b), sowie die Beziehungen (3,18) bis (3,22), so wird

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \varphi}{dm} &= -\frac{2m}{m_0^2} + 16 \alpha' m \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \\ &\quad - \frac{2m}{m_0^2} + 8 \alpha' m \int_0^{2\pi} W_{2m}(\vartheta) \sin 2\vartheta d\vartheta \end{aligned} \quad (3,64)$$

Durch Integration von (3,64) folgt sogleich unter Berücksichtigung davon, dass $\int_0^\infty \varphi(m) m dm = 1$ sein muss, die Funktion (3,56a) für $\varphi(m)$.

IV. Die Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln.

1. Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln mit beliebiger innerer Viskosität.

Zur Berechnung der Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln gehen wir einen ähnlichen Weg wie er zuerst von *W. Kuhn* (l.c. III) zur Behandlung starrer Teilchen eingeschlagen worden ist.

Zunächst erinnern wir daran, dass in einer Flüssigkeit, deren Viskosität gleich η ist und in der ein Strömungsgefälle q aufrechterhalten wird, eine Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme stattfindet; die pro Kubikzentimeter sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie ist gleich:

$$E = \eta q^2 \quad (4,1)$$

Stellt die betrachtete Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von halbstarren Fadenmolekeln dar, so setzt sich diese Wärmeentwicklung aus

drei Summanden zusammen: Wir haben erstens den auch bei Abwesenheit der gelösten Teilchen vorhandenen Anteil

$$E_1 = \eta_0 q^2 \quad (4,2)$$

(Es bedeutet η_0 die Viskosität des Lösungsmittels).

Ein zweiter Anteil E_2 rührt von der Relativbewegung der einzelnen Teile der in einem Kubikzentimeter gelösten Partikeln zum umgebenden Lösungsmittel her. Um diesen Anteil zu erhalten, erinnern wir uns daran, dass die am Zustandspunkt (Fig. 2) angreifende Reibungskraft durch Gleichung (3,12) gegeben ist, wenn der Zustandspunkt (Punkt 2 der Fig. 2) gegenüber der ihn umgebenden Flüssigkeit eine Relativgeschwindigkeit $v_{\text{rel}} = u$ besitzt. Die pro Zeiteinheit an der Gesamtmolekel geleistete Arbeit ist infolgedessen gleich Kraft mal Relativgeschwindigkeit, also gleich

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{\text{Lösungsmittelreibung}} = \lambda \eta_0 \frac{L}{2} v_{\text{rel}}^2$$

Zu diesen beiden Anteilen tritt bei der halbstarren Fadenmolekel ein dritter Summand hinzu. Es ist die pro Sekunde zur Überwindung der inneren Viskosität des Fadens (Aufrechterhaltung einer Deformationsgeschwindigkeit $m = u_{\text{rad}}$) notwendige Arbeitsleistung. Sie ist nach der in Anschluss an Gleichung (3,15) angegebenen Überlegung gleich

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{\text{Starrheit des Fadens}} = 4 B \cdot m^2 = 4 B u_{\text{rad}}^2$$

Die vom halbstarren Faden in der Lösung verursachte zu (4,2) hinzutretende Wärmeentwicklung ist also gleich

$$\frac{dA}{dt} = \lambda \eta_0 \frac{L}{2} v_{\text{rel}}^2 + 4 B u_{\text{rad}}^2 \quad (4,3)$$

Die in (4,3) vorkommende Relativgeschwindigkeit v_{rel} des Zustandspunktes gegen die umgebende Flüssigkeit, sowie u_{rad} , die Radial-Geschwindigkeit des Zustandspunktes sind, sobald die Verteilungsfunktion des Zustandspunktes gegeben ist, unschwer zu erhalten. Immerhin ist bei der Feststellung dieser für die Wärmeezeugung in der Lösung massgebenden Geschwindigkeiten einige Sorgfalt am Platze. Relativgeschwindigkeiten und Radialgeschwindigkeit u_{rad} treten nämlich in der Lösung teilweise als unmittelbares Ergebnis der Flüssigkeitsbewegung, daneben aber auch als gerichtete *Brown'sche* Bewegung der Teilchen oder Teilchenachsen in der Flüssigkeit auf. Die Frage nach der Rolle, welche die gerichtete *Brown'sche* Bewegung für die Zerstreuung von freier Energie in der strömenden Lösung spielt, wurde l.c. II ausführlich behandelt. Es wurde gezeigt, dass die in einem Konzentrationsgefälle vorhandene gerichtete *Brown'sche* Bewegung von Teilchenachsen oder Faden-endpunkten

für die Wärmeerzeugung genau dieselbe Rolle spielt, wie eine durch irgend welche andere Kräfte erzwungene Relativbewegung.

Die in (4,3) einzusetzende Radialgeschwindigkeit u_{rad} ist demnach die tatsächliche Geschwindigkeit, mit welcher sich der Fadenendpunkt insgesamt infolge Strömung, Diffusion statistischer Rückstellkraft und innerer Viskosität radial nach aussen bewegt. Ebenso haben wir für v_{rel} die resultierende Relativgeschwindigkeit einzusetzen, die der Fadenendpunkt gegenüber dem umgebenden Lösungsmittel infolge Strömung, Diffusion, statistischer Rückstellkraft und innerer Viskosität erhält.

Diese Geschwindigkeiten lassen sich, wie gesagt, leicht angeben. Um z. B. u_{rad} zu finden, bedenken wir, dass die Zahl dn/dt von Fadenendpunkten, die pro Kubikzentimeter und pro Sekunde infolge Strömung, Diffusion, statistischer Rückstellkraft und innerer Viskosität durch die Begrenzungslinie II des in Fig. 4 gezeichneten Flächenelements wandern, bestimmt wird durch u_{rad} , die Länge $m d\vartheta$ der Begrenzungslinie II und die Zahl $\tau(m, \vartheta)$ der Endpunkte pro Flächeneinheit der Zustandsebene; in Formeln:

$$\frac{dn}{dt} = u_{\text{rad}} \cdot m d\vartheta \cdot \tau \quad (4,4)$$

Gleichzeitig bemerken wir, dass die Zahl dn/dt nach den Ausführungen von Abschnitt III durch die Beziehung (3,39) gegeben ist. Durch Gleichsetzen von (3,39) mit (4,4) folgt:

$$u_{\text{rad}} = \frac{D_{\text{rad}}}{D_{\text{tang}}} q m \sin \vartheta \cos \vartheta - D_{\text{rad}} \frac{12 m}{NA^2} - \frac{\partial \ln \tau}{\partial m} D_{\text{rad}} \quad (4,5)$$

Zwecks Feststellung der Geschwindigkeit v_{rel} denken wir uns diese zerlegt in eine Radialkomponente $v_{\text{rel},r}$ und eine Tangentialkomponente $v_{\text{rel},t}$; offenbar gilt dann:

$$v_{\text{rel}}^2 = v_{\text{rel},r}^2 + v_{\text{rel},t}^2 \quad (4,6)$$

Die Radialkomponente $v_{\text{rel},r}$ der Relativgeschwindigkeit folgt sogleich aus der Überlegung, dass der Fadenendpunkt der betrachteten Molekel mit der eben berechneten Geschwindigkeit u_{rad} radial nach aussen bewegt wird, wogegen die Radialkomponente der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, die den Zustandspunkt umgibt, nach (3,32) gleich ist $q m \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$; die Radialkomponente der Relativgeschwindigkeit des Fadenendpunktes gegenüber der umgebenden Flüssigkeit ist daher gleich:

$$v_{\text{rel},r} = u_{\text{rad}} - q m \sin \vartheta \cos \vartheta \\ = \left(\frac{D_{\text{rad}}}{D_{\text{tang}}} - 1 \right) q m \sin \vartheta \cos \vartheta - D_{\text{rad}} \frac{12 m}{NA^2} - \frac{\partial \ln \tau}{\partial m} D_{\text{rad}} \quad (4,7)$$

Dieselben Überlegungen, die uns zur Festlegung der Radialkomponente $v_{\text{rel},r}$ der Relativgeschwindigkeit führten, lassen sich bei

Berücksichtigung der Beziehung (3,31) auch zur Ermittlung der Tangentialkomponente $v_{rel,t}$ verwenden. Man findet hierfür:

$$v_{rel,t} = - \frac{\partial \ln \tau}{m \partial \vartheta} D_{tang} \quad (4,8)$$

Die Beziehungen (4,5) bis (4,8) führen wir jetzt in Gleichung (4,3) ein und erhalten nach einiger Umformung für die von einer durch die Koordinaten m und ϑ gekennzeichneten Molekel sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & \left\{ q^2 m^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \left(1 - \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \right) + D_{tang}^2 \left[\left(\frac{\partial \ln \tau}{m \partial \vartheta} \right)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial m} + \frac{12 m}{NA^2} \right)^2 \right] \right\} \eta_0 \lambda \frac{L}{2} \end{aligned} \quad (4,9)$$

Da es nach (3,26) pro Kubikzentimeter Lösung $\tau(m, \vartheta)$ $m \, dm \, d\vartheta$ Teilchen gibt, deren Vektor m einen zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Winkel mit der Strömungsrichtung einschliesst, während gleichzeitig der Betrag dieses Vektors im Intervall m bis $m + dm$ liegt, so ist deren Beitrag zu der pro Sekunde in Wärme verwandelten mechanischen Energie gleich:

$$dE_2 = \frac{dA}{dt} \tau(m, \vartheta) m \, dm \, d\vartheta$$

Durch Summierung über alle Winkelbereiche zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 2\pi$ und über alle Längen zwischen $m=0$ und $m=\infty$ ergibt sich für die auf Grund der Anwesenheit der gelösten Molekel pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie die Beziehung:

$$\begin{aligned} E_2 = & \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{m=0}^{\infty} \frac{dA}{dt} \tau(m, \vartheta) m \, dm \, d\vartheta = \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{m=0}^{\infty} \lambda \eta_0 \frac{L}{2} \left\{ q^2 m^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \left(1 - \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \right) \right. \\ & \left. + D_{tang}^2 \left[\left(\frac{\partial \ln \tau}{m \partial \vartheta} \right)^2 + \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial m} + \frac{12 m}{NA^2} \right)^2 \right] \right\} \tau m \, dm \, d\vartheta \end{aligned} \quad (4,10)$$

Unter Berücksichtigung von (3,40a) und (3,40b) folgt aus (4,10)

$$\begin{aligned} E_2 = & \eta_0 q^2 \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{m=0}^{\infty} \lambda \frac{L}{2} \left\{ m^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \left(1 - \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{256 \alpha'^2} \left[\left(\frac{\partial \ln \tau}{m \partial \vartheta} \right)^2 + \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial m} + \frac{2 m}{m_0^2} \right)^2 \right] \right\} \tau m \, dm \, d\vartheta \end{aligned} \quad (4,11)$$

Nach (4,1) und (4,2) ist nun die gesamte pro Kubikzentimeter Lösung pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie gleich:

$$\eta q^2 = E_1 + E_2 = \eta_0 q^2 + E_2$$

Wir haben also:

$$\eta = \eta_0 + \frac{E_2}{q^2} \quad (4,12)$$

oder, wenn wir in üblicher Weise zur spezifischen Viskosität übergehen:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{E_2}{\eta_0 q^2} = \lambda \frac{L}{2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{m=0}^{\infty} \left\{ m^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \left(1 - \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \right) + \frac{1}{256 \alpha'^2} \left[\left(\frac{\partial \ln \tau}{m \partial \vartheta} \right)^2 + \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial m} + \frac{2m}{m_0^2} \right)^2 \right] \right\} \tau \cdot m \, d m \, d \vartheta \quad (4,13)$$

Ersetzen wir die Verteilungsfunktion $\tau(m, \vartheta)$ der Vektoren m in gewohnter Weise (unter Verwendung von (3,6) und (3,27) durch die Verteilung $\sigma(h, \vartheta)$ der Abstände h zwischen Anfangspunkt und Endpunkt der gelösten Fäden, so ergibt sich:

$$\eta_{sp} = \lambda \frac{L}{2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{h=0}^{\infty} \left\{ \frac{h^2}{4} \left(1 - \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \right) \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{64 \alpha'^2} \left[\left(\frac{\partial \ln \sigma}{h \partial \vartheta} \right)^2 + \frac{D_{rad}}{D_{tang}} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial h} + \frac{2h}{h_0^2} \right)^2 \right] \right\} \sigma \cdot h \, d h \, d \vartheta \quad (4,14)$$

Durch Einführen des für kleines Strömungsgefälle gültigen Ausdrucks (3,44a) für die Verteilungsfunktion σ in (4,14) oder ebenso durch Einsetzen von (3,44) in (4,13) folgt nach Ausführung der Integration:

$$\eta_{sp} = \frac{\lambda L}{32} G \overline{h_0^2} \quad (4,15)$$

(Sehr kleines Strömungsgefälle, beliebige innere Viskosität)

Darin ist, woran erinnert sei, λ ein Reibungsfaktor von der ungefähren Grösse $3 \pi/2$, $\overline{h_0^2}$ das durch (3,41a) gegebene mittlere Abstandsquadrat zwischen den beiden Fadenenden und L die hydrodynamische Länge der gelösten Fäden.

Aus (4,15) entnehmen wir die wichtige Feststellung, dass die spezifische Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln mit gegebener hydrodynamischer Länge L und gegebenem mittleren Abstandsquadrat bei kleinem Strömungsgefälle unabhängig von der inneren Viskosität der gelösten Fäden ist.

Wir können dieses Ergebnis auf Grund der im Anschluss an Gleichung (3,45) gegebenen Überlegungen sehr leicht verstehen: Wir haben dort gezeigt, dass die bei schwachem Strömungsgefälle auftretende Verteilungsfunktion aus der bei ruhender Lösung hervorgehen kann, ohne dass ein einziges Teilchen seinen h -Wert ändert, dass also die Geschwindigkeit, mit der die einzelne Molekel in der Lage ist, ihren h -Wert zu ändern, auf die bei schwachem Strömungsgefälle stattfindenden Vorgänge keinen Einfluss hat. Aus der spezifischen Viskosität bei kleinem Strömungsgefälle können daher keine Folgerungen hinsichtlich der inneren Viskosität gezogen werden.

Hingegen können wir, wie l.c. I gezeigt wurde, auf Grund der damals mitgeteilten, jetzt ausführlich begründeten Gleichung (4,15) Angaben über die mittleren Abmessungen und damit über den Grad der Knäuelung der gelösten Fäden erhalten.

Um z. B. $\overline{h_0^2}$ zu erhalten, ersetzen wir in (4,15) die hydrodynamische Länge L des Fadens nach Gleichung (3,10) durch die hydrodynamische Länge b der Grundmolekel und den Polymerisationsgrad Z , setzen also $L = b \cdot Z$. Ferner führen wir an Stelle der Zahl G von Fadenmolekeln im Kubikzentimeter die Konzentration c in Grundmolen pro Liter ein, benutzen also den Zusammenhang:

$$G = c \cdot \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{Z} \quad (4,16)$$

wobei N_L die *Loschmidt'sche* Zahl darstellt. Es folgt dann aus (4,15)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\lambda}{32} \frac{N_L}{10^3} b \overline{h_0^2} \approx \frac{3\pi}{64} \frac{N_L}{10^3} b \overline{h_0^2} \quad (4,17)$$

Darin sind alle Grössen bis auf das mittlere Abstandsquadrat zwischen den Fadenendpunkten $\overline{h_0^2}$ bekannt oder durch Messung bestimmbar. $\overline{h_0^2}$ wird also angebbbar.

Damit ist z. B. auch der im Mittel vorhandene Durchmesser \overline{X} der gelösten Knäuel bekannt. Wie kürzlich gezeigt wurde¹⁾, besteht nämlich zwischen den beiden Grössen die Beziehung:

$$\overline{X} = 0,92 \sqrt{NA^2} = 1,13 \sqrt{\overline{h_0^2}}$$

Durch geeignete Umformung von (4,17) lassen sich noch eine Reihe weiterer Zusammenhänge entwickeln; wir verweisen hierzu auf die oben genannte Arbeit (l.c. I).

2. Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln mit verschwindender innerer Viskosität.

Im Falle verschwindender innerer Viskosität ($D_{tang} = D_{rad}$) geht (4,14) über in

$$\eta_{sp} = \lambda \frac{L}{2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{h=0}^{\infty} \frac{1}{64 \alpha^2} \left[\left(\frac{\partial \ln \sigma}{h \partial \vartheta} \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial h} + \frac{2h}{h_0^2} \right)^2 \right] \sigma h dh d\vartheta \quad (4,18)$$

Durch Einführen der Verteilungsfunktion (3,50) in diese Beziehung und Ausführen der Integration ergibt sich für beliebiges Strömungsgefälle aber kleine innere Viskosität der gelösten Fäden:

$$\eta_{sp} = \frac{\lambda L}{32} G \overline{h_0^2} \quad (4,19)$$

(Beliebiges Strömungsgefälle, kleine innere Viskosität)

Aus (4,19) folgt, dass eine hochverdünnte Lösung von Fadenmolekeln mit kleiner innerer Viskosität keine Abhängigkeit der Viskosi-

¹⁾ H. Kuhn, Exper. I, 28 (1945).

tät vom Strömungsgefälle q , also keine Strukturviskosität aufweist. Schon l.c. II haben wir auf dieses, jetzt genauer begründete Ergebnis wiederholt hingewiesen.

3. Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität.

Zur Berechnung der spezifischen Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität haben wir in (4,14) D_{rad} neben D_{tang} zu vernachlässigen. Es ergibt sich dann:

$$\eta_{\text{sp}} = \lambda \frac{L}{2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{h=0}^{\infty} \left\{ \frac{h^2}{4} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{64 \alpha'^2} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{h \partial \vartheta} \right)^2 \right\} \sigma h \, dh \, d\vartheta \quad (4,20)$$

Durch Einführen der Beziehung (3,51) für die Verteilungsfunktion σ in (4,20) folgt leicht:

$$\eta_{\text{sp}} = \lambda \frac{L G}{2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{h=0}^{\infty} \left\{ \frac{h^2}{4} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{64 \alpha'^2} \left(\frac{\partial \ln W_h(\vartheta)}{h \partial \vartheta} \right)^2 \right\} W_h(\vartheta) \cdot f(h) h \, d\vartheta \, dh \quad (4,21)$$

wobei $W_h(\vartheta)$ und $f(h)$ durch (3,51a) bis (3,51g) gegeben sind.

Für ziemlich kleine Werte der Grösse $\alpha' h_0^2$ wird aus (4,21) durch Einführen der Näherungen (3,51c) für $W_h(\vartheta)$ und (3,51g) für $f(h)$:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\lambda L G}{32} h_0^2 \left[1 - 2(\alpha' h_0^2)^2 + \frac{473}{16} (\alpha' h_0^2)^4 - \dots \right] \quad (4,22)$$

(mässiges Strömungsgefälle, grosse innere Viskosität)

Nun ist nach Gleichung (3,40b) die Grösse α' proportional dem Strömungsgefälle q , während die übrigen in (4,22) vorkommenden Grössen von q unabhängig sind. Die Beziehung (4,22) sagt daher aus, dass die Viskosität einer hochverdünnten Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität mit wachsendem Strömungsgefälle abnimmt. Im Gegensatz zu dem Verhalten von Fadenmolekeln mit kleiner innerer Viskosität ist also bei Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität auch in hochverdünnten Lösungen eine Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle, also das Auftreten einer sogenannten Strukturviskosität zu erwarten. Das Vorhandensein oder Fehlen der Strukturviskosität einer hochverdünnten Lösung von Fadenmolekeln setzt uns also in die Lage zu entscheiden, ob die gelösten Fäden grosse oder kleine innere Viskosität besitzen.

Es ist ersichtlich, dass die Strukturviskosität einer hochverdünnten Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität einerseits, die Strukturviskosität einer konzentrierten oder wenig verdünnten Lösung von Fadenmolekeln beliebiger innerer Viskosität andererseits auf ganz verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Es ist die Strukturviskosität von wenig verdünnten Lösungen auf das Vorhandensein von Filzstrukturen, welche zerrissen werden können, zurückzuführen. Demgegenüber beruht die Strukturviskosität einer hochverdünnten Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer

Viskosität nicht auf dem Vorhandensein von Strukturen; sie wird vielmehr, wie wir jetzt gezeigt haben, durch das besondere hydrodynamische Verhalten des halbstarren Einzelteilchens erklärt.

Die Näherungslösung (4,22) gestattet die Berechnung des Viskositätsabfalls nur im Bereiche von ziemlich kleinen Werten der Grösse $\alpha' \overline{h}_0^2$ und damit auf Grund von (3,40b) bei bescheidenen Werten des Strömungsgefälles q . Um auch für mittlere Werte von $\alpha' \overline{h}_0^2$ eine Aussage über die zu erwartende Strukturviskosität zu erhalten, führen wir die Näherungslösungen (3,51d) für $W_h(\vartheta)$ und (3,51f) für $f(h)$ in (4,21) ein. Es ergibt sich dann:

$$\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp, q=0}} = \frac{\int_0^\infty \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4} b_2 + \frac{a_2^2}{2(\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2} J \right] x e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3}} dx}{\int_0^\infty e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2 \right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3}} dx} \quad (4,23)$$

wobei

$$\eta_{sp, q=0} = \frac{\lambda L G}{32} \overline{h}_0^2 \quad (4,23a)$$

$$a_1 = \frac{\alpha' \overline{h}^2 x}{\left[1 + (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2 \right] \left[1 + \frac{1}{8} \frac{(\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2}{1 + (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2} \cdot \frac{1 - 15/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2}{1 + 3/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2} \right]} \quad (4,23b)$$

$$b_2 = - \frac{\alpha' \overline{h} x}{4} \cdot \frac{1 - 3/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2}{1 + 3/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2} a_1 \quad (4,23c)$$

$$J = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\left(\cos 2 \vartheta - \frac{b_1}{a_1} \sin 2 \vartheta + \frac{a_2}{b_1} \cos 4 \vartheta - 2 \frac{b_2}{a_1} \sin 4 \vartheta \right)^2}{1 + a_1 \sin 2 \vartheta + b_1 \cos 2 \vartheta + a_2 \sin 4 \vartheta + b_2 \cos 4 \vartheta} d\vartheta \quad (4,23d)$$

$$a_2 = \frac{3/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2}{1 + 3/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2} a_1 \quad (4,23e)$$

$$b_1 = (\alpha' \overline{h}_0^2) x \frac{1 + 3/16 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2}{1 + 3/8 (\alpha' \overline{h}_0^2)^2 x^2} a_1 \quad (4,23f)$$

ist.

Das Integral J ist l.c. II auf graphischem Wege ermittelt worden. Ebenso lassen sich die beiden in Gleichung (4,23) stehenden Integrale graphisch auswerten. Man findet auf diese Weise die aus Fig. 7 ersichtliche Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der durch (3,40b; 3,41a) gegebenen, dem Strömungsgefälle q proportionalen Grösse $\alpha' \overline{h}_0^2$.

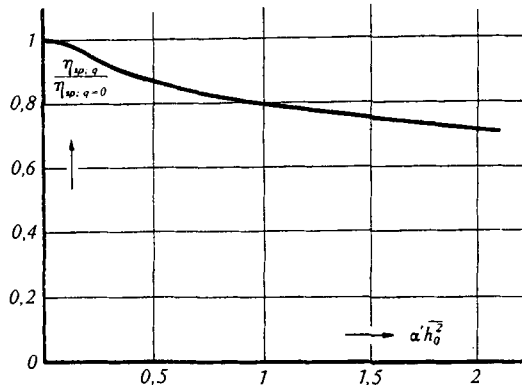


Fig. 7.

Lösung von Fadenmolekeln grosser, innerer Viskosität. Abhängigkeit der Grösse $\eta_{sp,q} / \eta_{sp,q=0}$ (spezifische Viskosität bei endlichem Strömungsgefälle, geteilt durch den Grenzwert der spezifischen Viskosität bei verschwindend kleinem Strömungsgefälle) in Abhängigkeit von $\alpha'h_0^2$ bzw. vom Strömungsgefälle q . (Es ist $\alpha'h_0^2$ proportional q , indem nach (3,40b) gilt:

$$\alpha'h_0^2 = \frac{\lambda L \eta_0}{32 kT} h_0^2 q)$$

Im Gegensatz zu dem in Fig. 7 dargestellten Verhalten von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität weisen Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität keine Abhängigkeit der spezifischen Viskosität ihrer hochverdünnten Lösungen vom Strömungsgefälle auf.

Der aus Fig. 7 ersichtliche Verlauf der Strukturviskosität (anfänglicher parabolischer Abfall mit horizontaler Tangente bei $\alpha'h_0^2 = 0$, Durchlaufen eines Wendepunkts und nachträglicher flacher Abfall der Viskosität mit zunehmendem Gefälle) steht in bester Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen. (Vgl. etwa die Messungen von *Buchheim* und *Philippoff*¹⁾ an verdünnten Lösungen von Nitrocellulose.)

Bevor wir uns dem Vergleich der erhaltenen Beziehungen mit dem empirischen Material zuwenden, überlegen wir uns noch kurz, wie wir auf einem direkteren Wege zu den für die Viskosität einer Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität sich ergebenden Beziehungen gelangen können.

Es wurde schon mehrmals betont, dass eine Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität, deren Abstand zwischen Fadenanfangspunkt und -endpunkt den Wert h besitzt, in ihrem hydrodynamischen Verhalten durch ein Hantelmodell ersetzt werden darf, das aus zwei im Abstand $S = h$ starr verbundenen Kugeln vom Radius

$$r = \lambda \frac{L}{24 \pi}$$

ersetzt werden darf (vgl. die Ausführungen im Anschluss an Gleichung (3,46)). Nun ist aber l.c. II gezeigt worden, wie sich die spezifische Viskosität einer Lösung berechnen lässt, welche etwa die Zahl G' der-

¹⁾ *W. Buchheim* und *W. Philippoff*, *Naturwiss.* **26**, 694 (1935).

artiger Hantelmodelle im Kubikzentimeter enthalten möge. Sie ist gleich

$$\eta_{\text{sp}}^{\text{Hantel}} = G' \cdot 12 \pi r \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{S^2}{4} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{64 \alpha_{\text{rot}}^2} S^2 \left(\frac{d \ln W_s(\vartheta)}{d \vartheta} \right)^2 \right\} W_s(\vartheta) d \vartheta \quad (4,24)$$

wobei $W_s(\vartheta)$ wieder die durch (3,58; 3,58a) dargestellte Funktion bedeutet. Andererseits kennen wir aber auf Grund von (3,52) die Zahl $d G_{h, h+dh}$ von Fadenmolekeln, welche sich pro Kubikzentimeter der Lösung befinden und welche einen zwischen h und $h + dh$ liegenden Abstand zwischen Anfangspunkt und Endpunkt besitzen. Folglich sind wir in der Lage, den Anteil $d \eta_{\text{sp}; h, h+dh}$ anzugeben, welchen die so gekennzeichneten Molekel zur spezifischen Viskosität der Lösung beisteuern. Wir brauchen nur in (4,24) G' durch $d G_{h, h+dh} = G f(h) h dh$, S durch h , r durch $\lambda L/24 \pi$ und α_{rot} gemäss (3,60) und (3,6) durch $\alpha' h^2$ zu ersetzen. Es folgt dann:

$$d \eta_{\text{sp}; h, h+dh} = G \lambda \frac{L}{2} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{h^2}{4} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{64 \alpha'^2} \left(\frac{\delta \ln W_h(\vartheta)}{h \delta \vartheta} \right)^2 \right\} W_h(\vartheta) d \vartheta \left[f(h) h dh \right] \quad (4,25)$$

Für die durch die Gesamtheit der gelösten Molekel verursachte spezifische Viskosität ergibt sich durch Integration von $h = 0$ bis ∞ die Beziehung (4,21), welche wir damit auf einem besonders anschaulichen Wege erhalten haben.

4. Vergleich mit Beobachtungsergebnissen.

Wie schon mehrmals erwähnt, beziehen sich die vorliegenden Betrachtungen auf den Fall völlig durchspülter Fadenmolekeln, also auf Fadenmolekel von verhältnismässig geringem Polymerisationsgrad. Nun ist der Wert von $\alpha' \overline{h_0^2}$ bei Fadenmolekeln kleinen Polymerisationsgrades Z auch bei den höchsten bisher experimentell verwirklichten Strömungsgefällen q klein. [Es ist $\alpha' \overline{h_0^2}$ proportional $q \cdot Z^2$, so dass bei kleinem Z grosse q -Werte erforderlich wären, um $\alpha' \overline{h_0^2}$ gross zu machen.] Das hat zur Folge, dass hier (bei kleinem Polymerisationsgrad) keine beobachtbare Strukturviskosität in verdünnter Lösung zu erwarten ist. Tatsächlich zeigt sich, dass eine Strukturviskosität in keinem der bisher untersuchten Fälle bei kleinem Polymerisationsgrade festgestellt werden konnte.

Eine in genügender Verdünnung beobachtbare Strukturviskosität konnte bisher erst bei Lösungen von Fadenmolekeln höheren Polymerisationsgrades, den teilweise durchspülten Fadenmolekeln experimentell festgestellt werden. Obgleich wir den Fall teilweiser Durchspülung erst in einer nachfolgenden Arbeit näher behandeln, können wir schon jetzt, unter teilweiser Vorwegnahme der Ergebnisse dieser Arbeit, die quantitative Diskussion der experimentellen Feststellungen durchführen.

Wie einleitend bemerkt wurde und wie in der erwähnten Arbeit näher begründet werden soll, zeigt sich nämlich, dass die für den völlig gespülten Faden gültigen Beziehungen mit nur geringen Korrekturen auf den allgemeinen Fall beliebiger Durchspülung übertragen werden können: Genauer gesagt, lässt sich das Verhalten von Fadenmolekeln beliebiger Durchspülung durch die vorstehend abgeleiteten, zunächst für völlig gespülte Molekeln gültigen Beziehungen beschreiben mit dem Unterschied, dass wir dem in den vorstehenden Beziehungen vorkommenden Reibungsfaktor λ (definiert durch Gleichung (3,7)) nicht mehr, wie beim völlig gespülten Faden, einen Zahlenwert der ungefähren Grösse $3\pi/2$ zuordnen, dass wir vielmehr der Grösse λ einen Zahlenwert zuschreiben, welcher dem jeweiligen Grade der Durchspülung angepasst wird und der, wie später gezeigt wird, aus den Parametern der zugrunde liegenden Fadenmolekel berechnet werden kann¹⁾.

In den folgenden Anwendungen wird der Faktor λ bei der Verknüpfung von Beziehungen, die in analoger Weise von dieser Grösse abhängen, aus den Resultaten herausfallen, so dass wir uns für den jeweiligen Zahlenwert von λ und damit auch für den Durchspülungsgrad nicht näher zu interessieren haben werden.

Für den durchzuführenden Vergleich mit der Erfahrung stehen uns die Untersuchungen von *H. Staudinger* und *M. Sorkin*²⁾ an verdünnten Lösungen von Nitrocellulose in Butylacetat zur Verfügung. Den Messungen ist der Grenzwert der Grösse η_{sp}/c für unendlich kleine Konzentration, den man bei verschiedenen Werten des Strömungsgefälles q findet, zu entnehmen. Für ein herausgegriffenes Produkt ergeben sich hierfür die aus Tabelle I zu ersiehenden Zahlenwerte. Aus diesen Angaben ergibt sich für die in der Grenze von unendlich kleinem Strömungsgefälle vorhandene Viskositätszahl

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{limes } c=0, q=0}$$

durch Extrapolation nach $q = 0$ der Wert 117. Damit lässt sich aber das uns interessierende Verhältnis

$$\frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\substack{\text{erhöhtes } q \\ \text{limes } c=0}}}{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\substack{\text{limes } q=0 \\ \text{limes } c=0}}} = \left(\frac{\eta_{sp}; q}{\eta_{sp}; q=0}\right)_{\text{gem}}$$

zwischen der spezifischen Viskosität bei erhöhtem Gefälle und der spezifischen Viskosität bei verschwindendem Gefälle angeben. Es er-

¹⁾ Siehe auch Referat über einen von *H. Kuhn* an der Tagung der Schweiz. chem. Gesellschaft am 1. 9. 45 in Freiburg gehaltenen Vortrag in der Schw. Ch. Z. (im Erscheinen).

²⁾ *H. Staudinger* und *M. Sorkin*, *B.* **70**, 1993 (1937).

geben sich dafür die ebenfalls der Tabelle I (3. Kolonne) zu entnehmenden Zahlenwerte.

Diese Zahlenangaben wollen wir nun mit den Werten von

$$\left(\frac{\eta_{sp; q}}{\eta_{sp; q=0}} \right)_{ber}$$

vergleichen, die unter der Annahme zu erwarten sind, dass das untersuchte Produkt aus Fadenmolekeln bestehe, die dem Grenzfall von Knäueln sehr grosser innerer Viskosität angehören.

Tabelle I.

Nitrocellulose mit $Z = 640$; $\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{\lim_{c \rightarrow 0}} = 117$ in Butylacetat.

q	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{\lim_{c \rightarrow 0}}$	$\left(\frac{\eta_{sp; q}}{\eta_{sp; q=0}} \right)_{gem}$	$\alpha' \overline{h_0^2}$	$\left(\frac{\eta_{sp; q}}{\eta_{sp; q=0}} \right)_{ber}$
1000	117	1	0,022	1
2000	117	1	0,044	1
4000	114	0,974	0,088	0,99
8000	111	0,948	0,172	0,96
16000	105	0,897	0,344	0,91

Zu diesem Zwecke müssen wir die den jeweiligen Strömungsgefällen entsprechenden Werte der Grösse $\alpha' \overline{h_0^2}$ kennen und können dann die zugehörigen Werte des Quotienten

$$\frac{\eta_{sp; q}}{\eta_{sp; q=0}}$$

in Fig. 7 ablesen.

Nun ist nach (3,40b)

$$\alpha' \overline{h_0^2} = \frac{\lambda L}{32} \overline{h_0^2} \frac{\eta_0 q}{kT}$$

Andererseits ist nach (4,17) und (3,10)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\lambda}{32} b \frac{N_L}{10^3} \overline{h_0^2} = \frac{\lambda L}{32} \overline{h_0^2} \frac{N_L}{10^3 Z}$$

oder

$$\frac{\lambda L}{32} \overline{h_0^2} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \frac{Z \cdot 10^3}{N_L}$$

Durch Einsetzen in die erste Beziehung folgt:

$$\alpha' \overline{h_0^2} = \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot \frac{Z \cdot 10^3}{N_L} \cdot \frac{\eta_0 q}{kT} = \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot \frac{Z \cdot 10^3}{RT} \eta_0 q \quad (4,26)$$

wenn $N_L \cdot k = R$ (Gaskonstante) gesetzt wird.

Im betrachteten Beispiel ist, wie mitgeteilt wurde,

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{limes } c=0} = 117.$$

Nun besitzt nach den Messungen von *H. Mosimann*¹⁾ eine Nitrocellulose dieser Viskositätszahl einen (mit der Ultrazentrifuge ermittelten) Polymerisationsgrad $Z = 640$. Ferner ist bei der Versuchstemperatur 20°C als Viskosität η_0 des Lösungsmittels Butylacetat der Wert $7,32 \times 10^{-3}$ zu setzen. Setzen wir diese Werte in (4,26) ein und berücksichtigen, dass $R = 8,13 \times 10^7 \text{ Erg/Grad}$ und $T = 293^{\circ} \text{ abs.}$ ist, so ergeben sich für die verschiedenen Werte des Strömungsgefälles q die in der 4. Kolonne von Tab. I aufgeführten Zahlenwerte der Grösse $\alpha' \overline{h_0^2}$. Aus Fig. 7 folgen daraus die in der 5. Kolonne von Tab. I ersichtlichen, unter der Annahme grosser innerer Viskosität berechneten Werte des Quotienten $\eta_{sp;q} / \eta_{sp;q=0}$.

Aus Tabelle I geht hervor, dass die in dieser Weise sich ergebenden Werte des Quotienten $\eta_{sp;q} / \eta_{sp;q=0}$ mit den experimentell erhaltenen (Kolonne 3) besser übereinstimmen als man es in Anbetracht der gemachten Näherungen und Modellvorstellungen erwarten darf. Wir dürfen daraus schliessen, dass die betrachteten Nitrocellulosen wirklich aus Fäden bestehen, die dem Grenzfall von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität angehören.

Führen wir dieselben Betrachtungen für die ebenfalls von *Staudinger* und *Sorkin* untersuchten Nitrocellulosen höheren Polymerisationsgrades durch, so ergeben sich die in Tabelle II für ein Produkt vom Polymerisationsgrade 2300 und in Tabelle III für ein Präparat mit $Z=7000$ zusammengestellten Zahlenwerte.

Tabelle II.

Nitrocellulose mit $Z = 2300$; $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{limes } c=0} = 300$ in Butylacetat.

q	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{limes } c=0}$	$\left(\frac{\eta_{sp;q}}{\eta_{sp;q=0}}\right)_{\text{gem}}$	$\alpha' \overline{h_0^2}$	$\left(\frac{\eta_{sp;q}}{\eta_{sp;q=0}}\right)_{\text{ber}}$
500	298	0,996	0,101	0,984
1000	293	0,976	0,203	0,950
2000	288	0,960	0,406	0,895
4000	280	0,934	0,812	0,842
8000	256	0,853	1,624	0,755

¹⁾ *H. Mosimann, Helv. 26, 369 (1943).*

Tabelle III.

Nitrocellulose mit $Z = 7000$; $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\substack{\text{limes } c=0 \\ q=0}} = 602$ in Butylacetat.

q	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{limes } c=0}$	$\left(\frac{\eta_{sp}; q}{\eta_{sp}; q=0}\right)_{\text{gem}}$	$\alpha' \overline{h_0^2}$	$\left(\frac{\eta_{sp}; q}{\eta_{sp}; q=0}\right)_{\text{ber}}$
500	580	0,964	0,62	0,86
1000	565	0,948	1,24	0,80
2000	535	0,888	2,48	0,69

Man erkennt aus den Tabellen II und III, dass hier (bei höherem Polymerisationsgrade) die unter der Annahme sehr grosser innerer Viskosität berechneten Werte des Quotienten $\eta_{sp; q} / \eta_{sp; q=0}$ deutlich kleiner sind als die experimentell ermittelten. Daraus geht hervor, dass wir in diesen Produkten höheren Polymerisationsgrades weder Molekel mit sehr grosser, noch solche mit fehlender innerer Viskosität vor uns haben, dass es sich vielmehr um Fadenmolekel von mittlerer innerer Viskosität handelt.

Die Tatsache, dass Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrade 640 typische Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität, Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrade 2300 und 7000 dagegen Fadenmolekel von bloss mittlerer innerer Viskosität darstellen, steht aber in bester Übereinstimmung mit der einleitend erwähnten theoretischen Erwartung, wonach die innere Viskosität in einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekeln mit wachsendem Polymerisationsgrad abnehmen soll. (Siehe Text, anschliessend an Gleichung (3,5).)

Am einfachsten erkennen wir die allmähliche Abnahme der inneren Viskosität von Fadenmolekeln mit wachsendem Polymerisationsgrad, indem wir bei verschiedenen Produkten feststellen, wie gross $\alpha' \overline{h_0^2}$ sein muss, damit die beobachtete spezifische Viskosität beispielsweise um 10% kleiner ist als die spezifische Viskosität bei verschwindend kleinem Strömungsgefälle, damit also der Quotient $\eta_{sp; q} / \eta_{sp; q=0}$ den Wert 0,9 erhält. Aus Fig. 7 erkennen wir, dass für Fadenmolekel mit sehr grosser innerer Viskosität

$$\frac{(\alpha' \overline{h_0^2})_{\eta_{sp}; q}}{\eta_{sp; q=0}} = 0,9$$

für Fadenmolekel mit fehlender innerer Viskosität dagegen gleich ∞ sein muss. Nun findet man aus den Tabellen I, II und III durch Interpolation, dass

$$\frac{(\alpha' \overline{h_0^2})_{\eta_{sp}; q}}{\eta_{sp; q=0}} = 0,9$$

für die zuerst betrachtete Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 640 gleich 0,34 ist. Das ist eine Zahl, die von dem für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität zu erwartenden Wert 0,38 nicht stark abweicht. Für die beiden andern Präparate steigt dagegen, wie es einer Abnahme der inneren Viskosität entsprechen muss,

$$\frac{(\alpha' \overline{h_0^2})_{\eta_{sp}; q}}{\eta_{sp; q=0}} = 0,9$$

mit wachsendem Polymerisationsgrad an; für das Produkt vom Polymerisationsgrad 2300 finden wir

$$\frac{(\alpha' h_0^2)_{\eta_{sp}; q}}{\eta_{sp}; q=0} = 1,07$$

für die Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 7000 erhalten wir sogar den Wert 2,13.

Wir können abschätzen, dass die Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 2300 in ihrem Verhalten ungefähr in der Mitte zwischen dem Verhalten der beiden Extremfälle steht. Das wiederum bedeutet, dass die radiale Diffusionskonstante des Zustandspunktes einer herausgegriffenen derartigen Molekel etwa halb so gross ist wie seine tangentielle Diffusionskonstante. Nach Gleichung (3,23) schliessen wir weiter, dass hier

$$\frac{8 B}{L \lambda \eta_0} = \frac{8 B}{Z b \lambda \eta_0} \simeq 1$$

ist. Nun beträgt nach Röntgenuntersuchungen die Abmessung b des monomeren Restes in der Fadenrichtung $5,15 \times 10^{-8}$ cm; ausserdem ist, wie gesagt, $\eta_0 = 7,32 \times 10^{-3}$ und $Z = 2300$. Ferner ist, wie später gezeigt wird¹⁾, die Konstante λ polymerhomologer Nitrocellulosen gleich

$$\lambda = \frac{1}{0,42 + 0,006 \sqrt{Z}}$$

also im betrachteten Fall gleich 1,4. Damit wird die Reibungskonstante $B \simeq 10^{-7}$. Berücksichtigen wir noch den angegebenen Zusammenhang, wonach die Grösse B in einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekeln proportional $1/Z$ ist, so erhalten wir für die Reibungskonstante polymerhomologer Nitrocellulosen die Beziehung

$$B \simeq \frac{2,3 \times 10^{-4}}{Z} \quad (4,27)$$

Der das Verhalten polymerhomologer Nitrocellulosen in der strömenden Lösung kennzeichnende Quotient $\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1$ wird damit gleich

$$\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1 = \frac{8 B}{Z b \lambda \eta_0} = \frac{2 \cdot 10^{-4} (1 + 0,014 \sqrt{Z})}{\eta_0 Z^2} \quad (4,28)$$

Dieser Zusammenhang ist aus Fig. 8 zu erkennen. Die Grösse

$$\log \left(\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1 \right)$$

ist als Funktion des Polymerisationsgrades für verschiedene Werte der Lösungsmittelviskosität η_0 aufgetragen. Man bemerkt die deutliche Abnahme von $\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1$ mit wachsendem Polymerisationsgrad. Ferner erkennt man, dass die Grösse $\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1$ bei einer Nitrocellulose von

¹⁾ Siehe auch Anm. 1, S. 1573.

gegebenem Polymerisationsgrad stark von der Viskosität η_0 des Lösungsmittels abhängig ist. So müssen sich beispielsweise, wie man

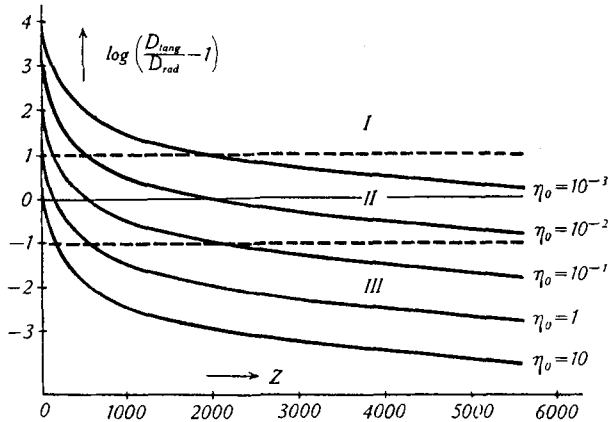


Fig. 8.

Nitrocellulosen. $\log\left(\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1\right)$ ist für verschiedene Werte der Viskosität η_0 des Lösungsmittels in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades Z aufgetragen. Die Grösse

$$\log\left(\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1\right)$$

bestimmt das hydrodynamische Verhalten von Fadenmolekeln in strömender Lösung.

Zone I: Die gelösten Fäden benehmen sich wie praktisch starre Teilchen (Fadenmolekel grosser, innerer Viskosität).

Zone II: Verhalten als halbstarre Fadenmolekel.

Zone III: Der Faden folgt den auf ihn wirkenden Verformungskräften leicht nach (Fadenmolekel mit praktisch fehlender innerer Viskosität).

aus Fig. 8 erkennt, die Molekel einer Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 2000 in einem Lösungsmittel der Viskosität 10^{-3} wie Fadenmolekel sehr grosser innerer Viskosität, in einem Lösungsmittel der Viskosität 10^{-1} dagegen wie Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität verhalten. [Für $Z=2000$ und $\eta_0=10^{-3}$ wird $\log\left(\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1\right) = 1$, d. h.

$\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} = 9$ oder: kleine radiale Diffusionskonstante, grosse innere Viskosität; für $Z=2000$ und $\eta_0=10^{-1}$ ist dagegen $\log\left(\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1\right) = -1$;

$\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} = 1,1$; d. h.: beide Diffusionskonstanten fast gleich gross; oder: fehlende innere Viskosität.] Bei der anschliessend durchzuführenden Betrachtung des strömungsoptischen Verhaltens von Fadenmolekel-lösungen werden wir an einer Reihe von Beispielen sehen, dass sich diese und andere theoretische Voraussagen experimentell ausgezeichnet bestätigt finden.

Zusammenfassung von Abschnitt I bis IV.

Die Zeit, welche eine in Lösung befindliche Fadenmolekel von statistischer Knäuelgestalt für einen ins Auge gefassten Wechsel ihrer Konstellation benötigt, ist in vielen Fällen nicht nur abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels, in das der Molekelfaden eingebettet ist, sondern auch von der inneren Bereitschaft des Fadens, Konstellationsänderungen rasch vorzunehmen. Letztere Bereitschaft ist um so kleiner, je schlechter die freie Drehbarkeit um die in der Kette einmal verwirklichten Valenzrichtungen, je grösser die **innere Viskosität** des Fadens ist.

Fadenmolekel mit kleiner innerer Viskosität folgen den in der strömenden Lösung auftretenden Verformungskräften leicht nach, während Molekel mit grosser innerer Viskosität die einmal angenommene Gestalt während der Translation und Umwirbelung in der Lösung langsam oder kaum ändern. Dementsprechend treten Unterschiede im praktischen Verhalten der Lösungen, insbesondere bei der Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle und bei der Strömungsdoppelbrechung auf. Sie gestatten es, in konkreten Fällen positive Aussagen über die Grösse der inneren Viskosität zu machen.

Zunächst wird das Problem der Richtungsverteilung und Längenänderung des Vektors h (Vektor vom Anfangspunkt zum Endpunkt der Molekel) für den allgemeinen Fall beliebiger innerer Viskosität behandelt. Das Ergebnis ist für die Extremfälle grosser und verschwindender innerer Viskosität in Fig. 5 anschaulich gemacht.

Anschliessend wird die Auswirkung der inneren Viskosität auf die Zähigkeit einer Suspension von Fadenmolekeln genauer untersucht.

In der Grenze kleiner Strömungsgeschwindigkeit ist die zu erwartende spezifische Viskosität von der inneren Viskosität der gelösten Fäden nicht abhängig.

Bei grösseren Werten des Strömungsgefälles nimmt bei einer verdünnten Lösung von Fadenmolekeln grosser innerer Viskosität die spezifische Viskosität mit wachsendem Gefälle ab (Strukturviskosität), im Gegensatz zum Falle von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität, bei welchen eine Abhängigkeit der spezifischen Viskosität vom Strömungsgefälle nicht auftritt.

Durch Vergleich mit der Erfahrung können die erhaltenen Beziehungen bestätigt und zu einer Berechnung der inneren Viskosität der Molekel von Nitrocellulose verwendet werden.