

Les résultats ont été calculés en utilisant les facteurs de correction habituels. Si l'on tient compte des substances réductrices préexistantes, qui dans ce cas ne sont pas tout à fait négligeables (en moyenne 0,03), la concordance des résultats peut être considérée comme satisfaisante.

RÉSUMÉ.

1. La technique de dosage de l'alcool sanguin, décrite dans ce travail, est basée sur l'ancien procédé de *Nicloux*, modifié à deux points de vue: a) détermination de l'excès de $K_2Cr_2O_7$ par manganimétrie; b) interversion de l'ordre d'addition des réactifs et augmentation de la proportion d'acide sulfurique.

2. Cette double modification permet d'améliorer la précision de la méthode de façon très marquée. En multipliant les résultats par les facteurs correctifs suivants: solutions aqueuses pures 0,97; sangs fluorés 0,98; sangs coagulés 0,99, on obtient les chiffres théoriques avec une approximation de 1—2 %.

3. Cette technique donne le moyen de doser exactement l'alcool en présence d'acétone.

4. Elle nécessite normalement 5—10 cm³ de sang, mais sa sensibilité rend possible, en observant certaines précautions, de doser l'alcool dans 1 cm³ de sang avec une précision du même ordre.

Lausanne, Institut de chimie clinique.

103. Modellmässige Deutung der inneren Viskosität (der Formzähigkeit) von Fadenmolekeln II

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(1. V. 46.)

In dem kürzlich erschienenen Teil I der vorliegenden Arbeit¹⁾ haben wir modellmässige Betrachtungen durchgeführt über die Entstehung einer Formzähigkeit von Fadenmolekeln auf Grund der Unvollkommenheit der Drehbarkeit um die in der Kette vorkommenden Valenzrichtungen als Achsen. Diese Betrachtungen werden nachstehend fortgesetzt, wobei sich die Numerierung von Abschnitten und Formeln an Teil I anschliesst.

5. Spannungsrelaxationszeit τ .

a) Qualitatives.

Wir haben gezeigt, dass eine Fadenmolekel, deren Endpunkte mit einer Geschwindigkeit $h \cdot$ relativ zueinander bewegt werden, der

¹⁾ Helv. **29**, 609 (1946).

Deformation eine mit h proportionale Kraft entgegensetzt (Gleichung 1). Es rührt dies davon her, dass eine Anregungsenergie q benötigt wird, wenn der eine Molekelteil durch Drehung um eine Kettenvalenz als Achse aus einer Winkelstellung minimaler potentieller Energie in eine benachbarte hinüberwechseln soll.

Auf Grund hiervon müssen wir uns vorstellen, dass sich bei Aufrechterhaltung einer endlichen Dehnungsgeschwindigkeit h gar nicht alle Molekelteile in Lagen minimaler potentieller Energie befinden, namentlich nicht hinsichtlich der Winkelstellungen φ , die bei Drehung um die Valenzrichtungen als Achsen durchlaufen werden. Es wird im Mittel eine von der Dehnungsgeschwindigkeit h abhängige potentielle Energie der Lage und dementsprechend neben der statistischen eine auf Energieelastizität beruhende, von h abhängige elastische Rückstellkraft auftreten.

Wenn die Dehnungsgeschwindigkeit h lange aufrechterhalten wird, so würde aber diese Energieaufspeicherung in der Molekel und damit die energetische Rückstellkraft zu beliebig hohen Beträgen anwachsen, wenn nicht auf Grund der an der Molekel trotz allem erfolgenden Muldenwechsel eine Neuordnung der gegenseitigen Lage der Molekelteile stattfinden würde, in solcher Weise, dass die mit der erzwungenen Formänderung verbundene Energieelastizität wieder verschwindet.

Wir erwarten hiernach: Wenn wir den Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der von energetischen Spannungen freien Fadenmolekel rasch von h auf $h + dh$ verändern, so rasch, dass während der für die Längenänderung erforderlichen Zeit keine Muldenwechsel stattfinden, so wird infolge von Drehungen der Molekelteile gegeneinander eine elastische Rückstellkraft energetischen Ursprungs auftreten, welche im Zeitpunkt $t = 0$ nach erfolgter Dehnung einen Betrag α_{20} besitzen wird; wir erwarten weiter, dass diese Rückstellkraft anschliessend durch Ausnützung der teilweisen Drehbarkeiten absinkt, so dass sie im Zeitpunkt t den Betrag

$$\alpha_2 = \alpha_{20} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (41)$$

besitzen wird. Die Grösse τ ist die Spannungsrelaxationszeit, d. h. die Zeit, innerhalb deren die elastische Rückstellkraft auf den e -ten Teil des anfänglichen Betrages absinkt. Es entsteht die Frage nach dem Zusammenhang der Spannungsrelaxationszeit τ mit der Muldenwechselzeit ϑ_μ , der Mikroumdrehungszeit ϑ_μ^* und der Makrokonstellationswechselzeit Θ .

Es muss betont werden, dass sich diese Spannungsrelaxation bei den jetzt gemachten Voraussetzungen ausschliesslich auf einen Energieanteil der Spannung bezieht; daneben existiert eine

statistische Rückstellkraft \mathfrak{R}_1 (Gleichung 2), für welche eine Spannungsrelaxation, wenn der Betrag des Vektors h konstant gehalten wird, nicht in Frage kommt.

Die Beantwortung der gestellten Frage wird dadurch ermöglicht werden, dass Überlegungen, welche den Zusammenhang zwischen elastischen und viskosen Eigenschaften homogener Stoffe vermittelt haben, sinngemäss auf das elastische und viskose Verhalten einer einzelnen Fadenmolekel übertragen werden. Für homogene Stoffe, für welche ein einziger Zusammenhaltsmechanismus und eine einzige Relaxationszeit vorliegt, ist der Zusammenhang zwischen Viskosität und Elastizität von *Maxwell*¹⁾ gegeben worden; er wurde vor einigen Jahren von *W. Kuhn*²⁾ auf den bei Hochpolymeren stets verwirklichten Fall verallgemeinert, dass nebeneinander mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit verschiedenen Relaxationszeiten vorliegen. Wir werden sehen, dass schon bei der einzelnen Fadenmolekel eine nochmalige Verallgemeinerung der Problemstellung notwendig wird.

Um schrittweise vorzugehen, betrachten wir zuerst den einfachsten Fall, in dem die Beweglichkeit des Fadens von einer einzigen am Punkte y der Fig. 1³⁾ lokalisierten, beschränkt freien Drehachse herrührt.

- b) Spannungsrelaxationszeit τ_1 bei Vorliegen einer einzigen Drehachse mit beschränkt freier Drehbarkeit.
 α) Torsionsbeanspruchung bei rascher Gestaltänderung des Fadens.

Lassen wir auf den Fadenendpunkt in Fig. 1 in Richtung des Vektors h eine Kraft \mathfrak{R}_2 wirken und nehmen wir zunächst an, dass eine Spannungsrelaxation nicht stattfindet, so erfolgt bei einer Drehung um die am Punkte y liegende Drehachse um einen kleinen Winkel α eine Verschiebung des Fadenendpunktes um einen Betrag

$$\Delta r = \alpha \cdot h' \sin \psi \quad (42)$$

wenn wir wiederum mit ψ den Winkel zwischen der betrachteten Drehachse und dem Vektor h' bezeichnen. Die Komponente dieser Verschiebung Δr in der Richtung des Vektors h ist

$$\Delta h = \alpha h' \sin \psi \cdot \cos \varphi = \Delta r \cdot \cos \varphi \quad (43)$$

wenn mit φ der Winkel bezeichnet wird, welchen die Richtung der Verschiebung Δr mit der des Vektors h einschliesst.

Falls, wie wir voraussetzten, Muldenwechsel zunächst ausgeschlossen sind, so wird für die Aufrechterhaltung der Längenänderung Δh eine Kraft \mathfrak{R}_2 , welche in Richtung des Vektors h wirkt, notwendig

¹⁾ *J. C. Maxwell*, *Philos. Mag* [IV] **35**, 134 (1867).

²⁾ *W. Kuhn*, *Z. physikal. Ch.* [B] **42**, 1 (1939); *Z. angew. Ch.* **52**, 289 (1939).

³⁾ *Helv.* **29**, 617 (1946).

sein. Wird die Verzerrung vom Betrag Δh auf den Betrag $\Delta h + d(\Delta h)$ verändert, so wird infolgedessen eine Arbeitsleistung vom Betrage

$$dA = \Omega_2 d(\Delta h) = \Omega_2 h' \sin \psi \cos \varphi d\alpha = \Omega_2 d(\Delta r) \cos \varphi \quad (44)$$

notwendig sein.

Diese Arbeitsleistung (44) muss gleich der Änderung der potentiellen Energie E sein, welche der Molekel dadurch erteilt wird, dass um die im Punkte y befindliche Bindung eine Drehung aus der Lage minimaler potentieller Energie heraus vom Betrage α auf $\alpha + d\alpha$ erfolgt.

Bezeichnen wir mit

$$\mathfrak{M}_\mu = \alpha \cdot Y \quad (45)$$

das Drehmoment, welches um die Drehachse wirken muss, um die Molekelteile aus der Lage minimaler potentieller Energie heraus um einen Winkel α gegeneinander zu drehen, so ist Y eine für die Bindung charakteristische Proportionalitätskonstante. Es wäre, genauer gesagt, Y das für die Erzeugung eines Torsionswinkels $\alpha = 1$ erforderliche Drehmoment. Die Konstante Y kann beispielsweise im Falle von Äthan aus der Frequenz der Torsionsschwingungen bestimmt werden. Über einen näherungsweisen Zusammenhang des Torsionswiderstandsfaktors Y mit der für einen Muldenwechsel erforderlichen Anregungsenergie vergleiche unten Gleichung (58).

Auf Grund von (45) ist die bei Änderung des Torsionswinkels von α auf $\alpha + d\alpha$ zu leistende Arbeit gleich

$$dA = \mathfrak{M}_\mu \cdot d\alpha = \alpha Y d\alpha \quad (45a)$$

und die Arbeit E , welche aufzuwenden ist, um den Torsionswinkel vom Betrage 0 auf den Wert α zu bringen, wäre entsprechend

$$E = \frac{\alpha^2}{2} Y \quad (45b)$$

Da nach dem Gesagten die Arbeitsbeträge (44) und (45a) dasselbe bedeuten, erhalten wir offenbar

$$\Omega_2 h' \sin \psi \cos \varphi d\alpha = \alpha Y d\alpha$$

oder

$$\alpha = \frac{h' \sin \psi \cos \varphi}{Y} \Omega_2 \quad (46)$$

Einsetzen der letzteren Beziehung in (43) ergibt jetzt

$$\Delta h = \frac{h'^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{Y} \Omega_2 \quad (46a)$$

Da die Winkel ψ statistisch verteilt sind, können wir, wie im Anschluss an Gleichung (16) näher begründet wurde, $\overline{\sin^2 \psi} = \frac{1}{2}$ setzen. Da φ der Winkel ist, welchen die Richtung der Verschiebung Δr mit dem Vektor h einschliesst, haben wir aus ähnlichen, im Anschluss an Gleichung (26) erläuterten Gründen $\overline{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{3}$ zu setzen.

Es wird dann aus (46a):

$$\Delta h = \frac{1}{6} \mathfrak{R}_2 \frac{h^2}{Y}$$

bzw. unter Berücksichtigung von (15):

$$\Delta h = \frac{1}{6} \mathfrak{R}_2 \left(\frac{L}{2} - y \right) A_m \frac{1}{Y} \quad (46b)$$

Wenn wir also eine Änderung des Vektors h des von energetischen Spannungen freien Fadens um den Betrag Δh so rasch vornehmen, dass eine Spannungsrelaxation durch Ausnützung von Drehbarkeiten nicht eintreten kann, so tritt eine Rückstellkraft energetischer Natur auf, welche von einer Torsion um die Achse beschränkt freier Drehbarkeit herrührt¹⁾ und welche im Zeitpunkt $t = 0$ nach Erzeugung der Verschiebung Δh den Betrag \mathfrak{R}_{20} besitzt. Dabei ist

$$\mathfrak{R}_{20} = \frac{6 Y}{\left(\frac{L}{2} - y \right) A_m} \cdot \Delta h = J_1 \cdot \Delta h \quad (46c)$$

Der Faktor

$$\frac{6 Y}{\left(\frac{L}{2} - y \right) A_m} = J_1 \quad (47)$$

steht in einer gewissen Analogie zum Elastizitätsmodul ϵ bei homogenen Substanzen. Tatsächlich ist ja die Rückstellkraft bei der Dehnung eines homogenen Körpers proportional dem Dehnungsgrade mit einem Proportionalitätsfaktor ϵ , welcher als Elastizitätsmodul bezeichnet wird. Die Analogie wird sich bei der Beschreibung des elastisch-viskosen Verhaltens der Fadenmolekel einerseits, des homogenen Mediums andererseits wieder finden.

Wir stellen noch an Hand von (46c) und (47) fest, dass die bei einer Abstandsänderung von der Grösse $\Delta h = 1$ auftretende Gegenkraft J_1 von der Lage des Punktes y , an welcher sich die drehbare Bindung befindet, abhängt. Die Gegenkraft, also die Härte des Fadens, ist am kleinsten, wenn die drehbare Bindung bei $y = 0$, in der Mitte des Fadens liegt, am grössten, wenn y nahezu gleich $L/2$ ist, d. h., wenn dieselbe drehbare Bindung (Bindung mit demselben Y) in der Nähe des Fadenendpunktes liegt.

¹⁾ Wir nehmen bei dieser ganzen Betrachtung an, dass Änderungen des Valenzwinkelbetrages oder der Atomabstände in der Molekel nicht vorkommen; diese Annahme dürfte für eine Gestaltänderung statistisch geknäuelter Molekel gut erfüllt sein, da die für Änderungen des Atomabstandes oder des Valenzwinkels notwendige Energie viel grösser ist als die für eine Torsion um Achsen beschränkt freier Drehbarkeit.

β) Spannungsrelaxationszeit τ_1 ; Beziehung zur Formzähigkeitskonstante B_1 .

Wir stellten zu Anfang dieses Abschnittes fest, dass die an der rasch gedehnten Fadenmolekel zunächst auftretende energetische Rückstellkraft (46c) abnimmt, wenn wir die Länge (auf dem Betrage $h + \Delta h$) nach erfolgter Dehnung konstant halten.

Wir erwarten, dass dies auch dann eintritt, wenn, wie wir jetzt angenommen haben, die Flexibilität des Fadens nur von einer am Punkte y lokalisierten Bindung herrührt. Wir vermuten also, dass durch an jener Bindung erfolgende Muldenwechsel eine Spannungsrelaxation eintrete, d. h., dass

$$\frac{dR_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_1} R_2 \quad (48)$$

sein wird, wo $1/\tau_1$ die durch die eine Bindung bewirkte Abklingkonstante ist. Anschliessend an die konstant gehaltene Verzerrung Δh erwarten wir also (durch Integration von 48):

$$R_2 = R_{20} e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (49)$$

Beziehung zur Formzähigkeit: Wir zeigen jetzt weiter, dass wir die Formzähigkeitskonstante B_1 , welche wir in anderer Weise in Gleichung (39) bestimmt hatten, angeben können, sobald wir τ_1 in (48) und J_1 von Gleichung (47) als bekannt voraussetzen. Zu diesem Zwecke setzen wir die zeitliche Änderung, welche die Kraft R_2 , welche auf die Fadenendpunkte wirkt, erfährt, wenn wir den Abstand h zwischen Anfangs- und Endpunkt der Fadenmolekel mit einer konstanten Geschwindigkeit $h \cdot$ ändern, gleich Null. Wie in Teil I denken wir uns dabei die Fadenmolekel in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität eingebettet, so dass die zu leistende Arbeit nur zur Überwindung der inneren Zähigkeit des Fadens aufzuwenden ist.

Dehnen wir den Faden mit konstanter Geschwindigkeit $h \cdot$; so haben wir einerseits nach (46b) einen Spannungszuwachs von der Grösse

$$\frac{dR_2}{dt} = \frac{dh}{dt} \frac{6Y}{\left(\frac{L}{2} - y\right) A_m} \quad (50)$$

Andererseits erfolgt nach (48) infolge Relaxation eine mit der gerade vorhandenen Spannung proportionale Spannungsabnahme. Im stationären Zustande muss, wie gesagt, die Summe von (48) und (50) gleich Null sein, also

$$\frac{1}{\tau_1} R_2 = \frac{dh}{dt} \frac{6Y}{\left(\frac{L}{2} - y\right) A_m}$$

Es muss also, wenn eine konstante Deformationsgeschwindigkeit h aufrechterhalten werden soll, auf die Fadenendpunkte eine konstante Kraft \mathfrak{R}_2 wirken vom Betrage

$$\mathfrak{R}_2 = \frac{6 Y \tau_1}{\left(\frac{L}{2} - y\right)} \frac{dh}{dt} A_m \quad (51)$$

Genauer gesagt: Die auf die Endpunkte wirkende Gesamtkraft muss die statistische Rückstellkraft \mathfrak{R}_1 (Gleichung 2), vermehrt um eventuelle Diffusionskräfte, um den Betrag \mathfrak{R}_2 übertreffen, solcherweise, dass \mathfrak{R}_2 die nach Kompensation aller übrigen Kräfte für die Erzielung einer Deformationsgeschwindigkeit verfügbare Kraft ist.

Der Vergleich mit Gleichung (1) liefert uns sofort die Formzähigkeitskonstante, die wir im jetzigen Falle mit B_1 bezeichnen müssen, da das Formänderungsvermögen der Molekel auf eine einzige Drehbarkeit zurückgeführt wird. Es wird:

$$B_1 = \frac{6 Y \tau_1}{\left(\frac{L}{2} - y\right)} \tau_m \quad (52)$$

oder unter Benützung der Beziehung (47):

$$B_1 = J_1 \tau_1 \quad (53)$$

Die Konstante B_1 , welche der inneren Viskosität des Fadens Rechnung trägt, ist also gleich dem Produkt aus der dem Elastizitätsmodul analogen Starrheitskonstante J_1 und der Relaxationszeit τ_1 . [J_1 wäre ja die elastische Rückstellkraft (energetischen Ursprungs) mit welcher sich der Faden nach plötzlicher Dehnung um $\Delta h = 1$ zusammenzuziehen bestrebt.]

Die Beziehung (53) steht in völliger Analogie zu der eingangs erwähnten *Maxwell*-schen Beziehung, nach welcher der Koeffizient η der inneren Reibung einer Flüssigkeit gleich ist dem Produkt aus dem Torsionsmodul G_1 und der Spannungsrelaxationszeit τ_1 einer Substanz, deren viskos-elastisches Verhalten durch einen einzigen Zusammenhaltmechanismus beschrieben wird; in Formeln:

$$\eta = G_1 \tau_1 \quad (54)$$

γ) Beziehung zur Muldenwechselzeit und Mikro-umdrehungszeit.

Eine Beziehung der Spannungsrelaxationszeit τ_1 der am Punkte y befindlichen Bindung zu den weiteren für die Bindung charakteristischen Grössen erhalten wir, indem wir B_1 aus (39) in (52) einsetzen.

erzwingen; φ_μ ist der Winkel, um den wir die Molekelteile gegeneinander drehen müssen, um von einer Lage minimaler potentieller Energie in eine benachbarte, energetisch gleichwertige Lage zu gelangen; M_g ist das Molgewicht der Grundmolekel, q die für einen Muldenwechsel erforderliche Anregungsenergie, Λ_m der Vorzugswert der Länge des statistischen Fadenelementes, b die hydrodynamische Länge des monomeren Restes, y die dem Faden entlang gemessene Entfernung zwischen Molekelmittelpunkt und derjenigen Bindung, um welche Drehbarkeit vorliegt. Wir sehen, dass alle in (55) rechtsstehenden Grössen bis auf y vom Ort, an welchem die drehbare Bindung liegt, unabhängig sind. Es ist somit die Spannungsrelaxationszeit τ_1 vom Ort, an welchem die Drehbarkeit lokalisiert ist, abhängig; die Spannungsrelaxationszeit ist am grössten, wenn die die Relaxation verursachende Drehbarkeit in der Nähe des Fadenmittelpunktes lokalisiert ist.

Eine Beziehung der Spannungsrelaxationszeit τ_1 zu der früher eingeführten Muldenwechselzeit ϑ_μ erhalten wir, indem wir $(L/2 - y)$ aus (21) berechnen und in (55) einführen. Wir erhalten dann

$$\tau_1 = \frac{2 kT}{Y \varphi_\mu^2} \vartheta_\mu \quad (56)$$

Es ist also τ_1 proportional, jedoch nicht etwa gleich der Muldenwechselzeit ϑ_μ ; der Proportionalitätsfaktor hängt u. a. von dem zwischen zwei benachbarten Energiemulden liegenden Winkel φ_μ , dagegen nicht vom Orte, an welchem die drehbare Bindung im Molekelfaden angebracht ist, ab.

In ähnlicher Weise erhalten wir als Beziehung zwischen τ_1 und der Mikroumdrehungszeit ϑ_μ^* der die Relaxation verursachenden Bindung (durch Einsetzen von (22) in (55)):

$$\tau_1 = \frac{1}{\pi^2} \frac{kT}{Y} \vartheta_\mu^* \quad (57)$$

Es ist also die Spannungsrelaxationszeit τ_1 proportional der Mikroumdrehungszeit ϑ_μ^* , unabhängig von der Grösse des Muldenwinkels φ_μ und unabhängig davon, an welchem Punkte des Fadens die die Relaxation verursachende Drehachse gelegen ist. Dagegen ist ϑ_μ^* selber (sowie auch ϑ_μ) vom Ort y , an dem die Drehachse lokalisiert ist, abhängig (Gleichung 21 und 22).

δ) Beziehung zwischen Torsionswiderstandsfaktor Y und Anregungsenergie q .

Durch eine weitere Überlegung ist es möglich, die in (55) bis (57) vorkommende, in Gleichung (45) definierte Konstante Y mit dem Muldenwinkel φ_μ und der für einen Muldenwechsel notwendigen Anregungsenergie q , wenigstens annähernd, in Beziehung zu bringen.

(45b) gibt uns ja die Energie, welche wir aufwenden müssen, um die Molekelteile [ausgehend von einer Lage minimaler potentieller Energie] um einen Winkel α gegeneinander zu drehen. Eigentlich gilt (45b) nur für kleine Beträge des Winkels α . Mit einiger Näherung wird sie aber auch bei etwas grösserem Betrage von α noch gültig sein; im allgemeinen steigt E bei grösseren Werten von α etwas überproportional, später weniger als proportional an, um beim Werte $\alpha = \varphi_\mu/2$ ein Maximum, nämlich den für einen Muldenwechsel erforderlichen kritischen Wert q zu erreichen. In roher Näherung erhalten wir daher die für einen Muldenwechsel erforderliche Anregungsenergie q , wenn wir die Grösse α in (45b) gleich $\varphi_\mu/2$ setzen. Wir erhalten so:

$$q = \frac{\varphi_\mu^2}{8} Y \quad \text{oder} \quad Y = \frac{8q}{\varphi_\mu^2} \quad (58)$$

Indem wir dies in (55) bis (57) einsetzen, erhalten wir Beziehungen zwischen der Spannungsrelaxationszeit τ_1 und den die Fadenmolekel bzw. die Drehbarkeit der Bindung kennzeichnenden Konstanten:

$$\tau_1 = \frac{kT}{8\sqrt{2}q} \varphi_\mu \left(\frac{L}{2} - y \right) \sqrt{\frac{M_g A_m}{bqN_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (55a)$$

$$\tau_1 = \frac{kT}{4q} \vartheta_\mu \quad (56a)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{8\pi^2} \frac{kT}{q} \varphi_\mu^2 \vartheta_\mu^* \quad (57a)$$

Es bleibt nach diesen Beziehungen die bereits im Anschluss an (55) hervorgehobene Feststellung, dass die Spannungsrelaxationszeit τ_1 einer Fadenmolekel, deren Relaxation auf den Muldenwechseln einer an der Stelle y gelegenen, beschränkt freien Rotationsachse beruht, bei gegebener Natur dieser beschränkten Drehbarkeit (bei gegebener Anregungsenergie q) davon abhängt, ob die Rotationsachse ungefähr in der Mitte des Fadens oder in der Nähe eines Fadenendes lokalisiert ist.

Wenn sich die Achse teilweiser Drehbarkeit in der Nähe der Fadenmitte befindet ($y = 0$), ist die Starrheitskonstante J_1 der Molekel besonders klein (Gleichung 47 und 46c), gleichzeitig aber die Spannungsrelaxationszeit τ_1 gross (Gleichung 55a); in diesem Falle wird die Molekel schon durch kleine Kräfte stark elastisch deformiert; es nehmen aber die so hervorgerufenen energetischen Spannungen durch Relaxation nur langsam ab. Eine in der Nähe des Fadenendpunktes lokalisierte Achse beschränkter Drehbarkeit ($y \cong L/2$) liefert dagegen (bei gleichem q usw.) eine kleinere elastische Deformierbarkeit (grössere Starrheitskonstante J_1), bei gleichem Δh eine grössere elastische Spannung, die aber auch rascher infolge Relaxation abklingt.

c) Spannungsrelaxationszeit bei Vorliegen vieler Drehachsen mit beschränkter Drehbarkeit in derselben Fadenmolekel.

Wir gehen jetzt wieder zu den wirklichen Fadenmolekeln über, bei welchen nebeneinander viele, in bezug auf den q -Wert gleiche Drehachsen, über den ganzen Faden verteilt, vorliegen. Die vorhin beschriebenen Unterschiede im Verhalten der nahe der Fadenmitte bzw. nahe dem Fadenende liegenden Drehachsen werden dabei weitgehend erhalten bleiben. Es werden also bei Einwirkung einer Kraft in Richtung des Vektors h die nahe der Fadenmitte liegenden Achsen grosse Drehwinkel aufweisen und bei anschliessend konstant gehaltener Verzerrung Δh langsam relaxieren, während die nahe dem Fadenende liegenden Achsen kleine Drehwinkel aufweisen und rasch relaxieren. Das Vorkommen einer Mehrzahl von in Serie liegenden verschiedenen starken elastischen Widerstandselementen mit unter sich verschiedenen Relaxationszeiten macht es notwendig, die durch äussere Kräfte hervorgerufenen Deformationsvorgänge und den Spannungsverlauf sorgfältig zu untersuchen.

d) Längenänderung Δh unter Einwirkung einer Kraft \mathfrak{R}_2 bei Fehlen von Relaxationseffekten.

Zu diesem Zwecke lassen wir auf den Fadenendpunkt in Richtung des Vektors h wiederum eine Kraft \mathfrak{R}_2 wirken. Wir fragen nach der Deformation des Fadens, d. h. nach der Änderung der Länge des Vektors h (zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt) in einem Zeitpunkt, in welchem die durch Torsion um Drehachsen entstandenen Spannungen (welche der Kraft \mathfrak{R}_2 das Gleichgewicht halten) noch nicht infolge Muldenwechsels abgeklungen sind.

Wie wir vorhin gesehen haben (Gleichung 46b), führt die Existenz einer am Punkte y gelegenen Achse beschränkter Drehbarkeit im Mittel bei Einwirkung der Kraft \mathfrak{R}_2 zu einer Veränderung des Vektors h um

$$\Delta h_1 = \frac{\mathfrak{R}_2}{J_1} = \mathfrak{R}_2 \frac{A_m}{6 Y} \left(\frac{L}{2} - y \right) \quad (59)$$

Auf einer in der Nähe des Punktes y dem Faden entlang gemessenen Strecke von der Länge dy befinden sich, wie wir in Teil I in Anschluss an Gleichung (24) gezeigt haben, $j_\mu \cdot dy/b$ Achsen beschränkter Drehbarkeit, von denen jede unter Wirkung der Kraft \mathfrak{R}_2 im Mittel eine Verschiebung des Fadenendpunktes um den in (59) angegebenen Betrag liefert. Es wird daher zufolge der Existenz der auf dem genannten Fadenstück befindlichen Achsen beschränkter Drehbarkeit unter Wirkung der Kraft \mathfrak{R}_2 eine Verschiebung des Fadenendpunktes gegen den Anfangspunkt hervorgebracht vom Betrage

$$(\Delta h)_{y, y+dy} = \frac{j_\mu}{b} \frac{\mathfrak{R}_2}{6 Y} A_m \left(\frac{L}{2} - y \right) dy \quad (60)$$

Die Verschiebung Δh , welche die Kraft \mathfrak{R}_2 am Gesamtfaden herbeiführt, indem sich an sämtlichen $Z \cdot j_\mu$ Achsen mehr oder weniger grosse Torsionen ergeben, erhalten wir, wenn wir (60) von $y = 0$ bis $L/2$ integrieren und das Ergebnis mit 2 multiplizieren (Berücksichtigung beider Fadenhälften). Wir erhalten dann

$$\Delta h = 2 \int_0^{\frac{L}{2}} \mathfrak{R}_2 \frac{A_m}{6 Y} \frac{j_\mu}{b} \left(\frac{L}{2} - y \right) dy = \frac{A_m}{24 Y} \frac{j_\mu}{b} L^2 \cdot \mathfrak{R}_2 \quad (61)$$

Ganz allgemein gilt offenbar für eine Molekel, welche n in Serie liegende Zusammenhaltsmechanismen enthält, von denen der erste für sich unter Wirkung der Kraft \mathfrak{R}_2

$$\left. \begin{aligned} \Delta h_1 &= \frac{\mathfrak{R}_2}{J_1} \\ \Delta h_2 &= \frac{\mathfrak{R}_2}{J_2} \end{aligned} \right\} \quad (61a)$$

der zweite

liefert usw.:

$$\Delta h = \mathfrak{R}_2 \left[\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \dots + \frac{1}{J_n} \right] \quad (61b)$$

oder

$$\mathfrak{R}_2 = J \cdot \Delta h \quad (61c)$$

wobei

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \dots + \frac{1}{J_n} \quad (61d)$$

ist.

Hiernach und gemäss (61) können wir auch die durch die Kraft \mathfrak{R}_2 bewirkte Verzerrung Δh der $Z \cdot j_\mu$ Achsen beschränkter Drehbarkeit enthaltenden Fadenmolekel durch die Beziehung (61c) darstellen, wobei wir zu setzen haben

$$J = \frac{24 Y b}{j_\mu \cdot A_m L^2} \quad (62)$$

oder unter Berücksichtigung von (58) und (6):

$$J = \frac{192 \cdot q}{\varphi_\mu^2 \cdot j_\mu A_m b \cdot Z^2} \quad (62a)$$

Nach (61c) ist J die Kraft, welche wir aufwenden müssen, um den Abstand h einer zunächst spannungsfreien Fadenmolekel um 1 cm zu verändern, und zwar so rasch, dass während der Erzeugung der Längenänderung keine Muldenwechsel vorkommen. Analog dazu wie J_1 (Gleichung 47) der Härteparameter des mit einer einzigen Drehachse versehenen Modells war, stellt J (Gleichung 62) einen die Gesamtmolekel kennzeichnenden energieelastischen Härteparameter dar, welcher dem Elastizitätsmodul homogener Substanzen an die Seite gestellt werden kann.

Aus (61) oder (62) entnehmen wir die interessante Feststellung, dass die energieelastische Verzerrung, welche eine Fadenmolekel im

Mittel unter der Wirkung einer Kraft \mathfrak{R}_2 erfährt, mit dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z ansteigt. Die durch dieselbe Kraft \mathfrak{R}_2 bewirkte Längenänderung Δh ist also beispielsweise für eine Molekel vom Polymerisationsgrad $3Z$ 9mal grösser als für eine vom Polymerisationsgrad Z .

β) Relaxationseffekt bei einem System vieler, verschieden rasch relaxierender, in Serie liegender Zusammenhaltungsmechanismen.

Wie wir eingangs dieses Abschnittes qualitativ überlegten, wird die energieelastische, auf den Faden wirkende Rückstellkraft nach rascher Hervorbringung einer Dehnung Δh und nachheriger Konstanthaltung des Abstandes (auf dem Betrage $h + \Delta h$) nur so lange durch (61c) gegeben sein, als in dem (nunmehr etwas energieelastisch gespannten Faden) keine Muldenwechsel stattgefunden haben. Infolge der in Wirklichkeit stattfindenden Muldenwechsel wird ein allmähliches Relaxieren des energieelastischen Spannungsanteils \mathfrak{R}_2 , vermutlich gemäss Gleichung (41), eintreten.

Bei der durch die Dehnung Δh energieelastisch beanspruchten Fadenmolekel treten indessen gleichzeitig eine Vielzahl von Zusammenhaltungsmechanismen (Rotationsachsen) auf, welche gemäss Gleichung (47) verschiedene Härtekonstanten J_i und gemäss Gleichung (55) unter sich verschiedene Relaxationszeiten τ_i (je nach dem Ort y , an welchem die Drehachsen liegen) besitzen. Die J_i und τ -Werte sind uns gemäss Vorstehendem alle bekannt. Wir müssen daher die Frage behandeln, wie ein aus n in Serie befindlichen Zusammenhaltungsmechanismen bestehendes System relaxiert, wenn von jedem einzelnen Mechanismus die Härtekonstante J_i und die Relaxationszeit τ_i (welche der einzelne Zusammenhaltungsmechanismus für sich allein zeigen würde) bekannt ist.

Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst ein System, welches aus zwei in Serie geschalteten Zusammenhaltungsmechanismen besteht. Die beiden Zusammenhaltungsmechanismen seien durch die Härtekonstanten J_1 und J_2 (definiert durch Gleichung 61a) und durch die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 gekennzeichnet (Fig. 2).

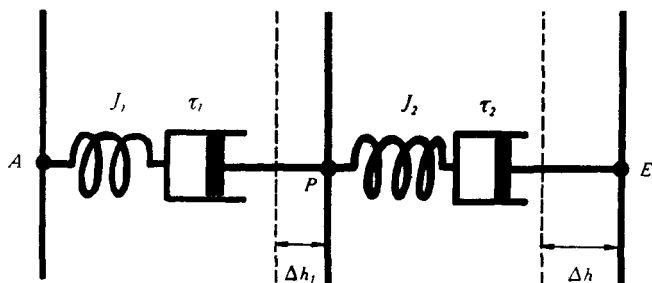


Fig. 2.

Der Endpunkt E des Systems werde um den Betrag Δh in der Richtung des Vektors h zwischen Anfangspunkt A und Endpunkt E verschoben. Nach Gleichung (61c und d) tritt dann im ersten Augenblick eine rüchtreibende Kraft auf von der Grösse:

$$\mathfrak{R}_0 = \frac{\Delta h}{\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2}} \quad (63)$$

Gefragt wird nach der Änderung, welche die rüchtreibende Kraft \mathfrak{R} erfährt, wenn anschliessend an die Dehnung Δh der Abstand zwischen Anfangspunkt A und Endpunkt E konstant gehalten wird. Da die beiden Mechanismen mit verschiedener Geschwindigkeit relaxieren, erkennen wir sofort, dass sich die beiden Zusammenhaltsmechanismen in der an die Dehnung Δh anschliessenden Relaxationsperiode in einer zeitlich wechselnden Weise beeinflussen. Ohne die Allgemeinheit der Betrachtung einzuschränken, können wir annehmen, der Zusammenhaltsmechanismus 2 habe eine gegenüber dem Zusammenhaltsmechanismus 1 grosse Relaxationszeit.

Der zu Beginn des Versuchs erzwungenen Verschiebung des Endpunktes E um den Betrag Δh entspricht dann, ebenfalls zu Beginn des Versuchs, eine Verschiebung Δh_1 des Punktes P in Fig. 2, in welchem die beiden Mechanismen miteinander verknüpft sind. Würden wir jetzt, anschliessend an die Verschiebung Δh des Endpunktes, auch die Verschiebung Δh_1 des Punktes P konstant halten, so müssten wir feststellen, dass nach einer gewissen Zeit (ungefähr der Zeit τ_1) die im Mechanismus 1 vorhandene Rückstellkraft abgeklungen ist, während die im Mechanismus 2 vorhandene Kraft (wegen $\tau_2 \gg \tau_1$) praktisch noch ungeschwächt geblieben ist. Dies bedeutet aber, dass in Wirklichkeit dann, wenn der Verknüpfungspunkt P nicht festgehalten wird, ein Wandern von P in Richtung nach dem mit grösserer Relaxationszeit behafteten Mechanismus (in Fig. 2 nach rechts hin) stattfinden wird. Dadurch wird der Mechanismus 1 erneut gespannt, während der Mechanismus 2 teilweise entspannt wird. Es findet also eine gegenseitige Beeinflussung im Abklingen der an den beiden Mechanismen ursprünglich erzeugten energieelastischen Spannungsanteile statt.

Um den Vorgang quantitativ zu beschreiben, stellen wir fest, dass der Verknüpfungspunkt P der beiden Mechanismen in einem Zeitpunkt t nach Erzeugung der Deformation Δh eine Geschwindigkeit v besitzen wird. Zuzufolge des Vorhandenseins dieser Geschwindigkeit v des Punktes P wird am Zusammenhaltsmechanismus 1 eine zeitliche Änderung der Spannkraft \mathfrak{R} auftreten, welche gegeben wird durch

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}}{\tau_1} + J_1 \cdot v \quad (64a)$$

Die an diesem Mechanismus vorhandene Spannung wird nämlich infolge Abklingens (Relaxationszeit τ_1) eine Abnahme erfahren vom Betrage

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}}{\tau_1}$$

andererseits aber infolge Verschiebung des Punktes P eine Zunahme um den Betrag

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = J_1 \frac{d(\Delta h_1)}{dt} = J_1 \cdot v$$

Für den Mechanismus 2 gilt aus analogen Gründen:

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}}{\tau_2} - J_2 \cdot v \tag{64b}$$

Wenn wir (64a) mit J_2 und (64b) mit J_1 erweitern und die so entstehenden Gleichungen addieren, erhalten wir

$$(J_1 + J_2) \frac{d\mathfrak{R}}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}J_2}{\tau_1} - \frac{\mathfrak{R}J_1}{\tau_2} = -\mathfrak{R}J_1J_2 \left(\frac{1}{\tau_1J_1} + \frac{1}{\tau_2J_2} \right)$$

oder, indem wir beide Seiten der Gleichung durch $(J_1 + J_2)$ teilen:

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}}{\tau_{1,2}} \tag{65}$$

wobei:

$$\tau_{1,2} = \frac{\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2}}{\frac{1}{\tau_1J_1} + \frac{1}{\tau_2J_2}} \tag{65a}$$

gesetzt ist.

Die Beziehung (65) sagt aus: das System, welches aus zwei in Serie wirkenden verschieden harten und verschieden rasch relaxierenden Zusammenhaltsmechanismen besteht, benimmt sich hinsichtlich des Abklingens der durch rasche Dehnung erzeugten mechanischen Spannung wie ein einheitlicher Zusammenhaltsmechanismus mit einer einzigen durch Gleichung (65a) gegebenen Relaxationszeit. Das System ist in seinem Verhalten hinsichtlich Gesamtdeformation und Spannungsrelaxation von einem einheitlichen Mechanismus nicht zu unterscheiden.

Ganz anders verhalten sich die von *W. Kuhn* erstmals betrachteten parallel geschalteten Zusammenhaltsmechanismen¹⁾, welche, wie man leicht erkennt, unabhängig voneinander, jeder mit seiner eigenen Relaxationszeit, abklingen.

Die Beziehung (65, 65a) lässt sich leicht auf ein System von beliebig vielen hintereinandergeschalteten Zusammenhaltsmechanismen erweitern.

Betrachten wir nämlich zunächst ein System, welches aus drei in Serie geschalteten Mechanismen besteht. Die drei Mechanismen seien durch die Härteparameter J_1, J_2, J_3 und die Relaxationszeiten τ_1, τ_2, τ_3 gekennzeichnet. Wir erkennen, dass wir nach dem

¹⁾ *W. Kuhn*, l. c.

Gesagten je zwei, etwa die beiden ersten, zu einem einzelnen Zusammenhaltsmechanismus mit einer durch (65a) gegebenen Relaxationszeit und einer Härtekonstante $J_{1,2}$ zusammenfassen können. Für letztere ist nach (61d) zu setzen:

$$J_{1,2} = \frac{1}{\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{J_{1,2}} = \frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} \quad (66)$$

Es folgt dann wiederum aus (65a) der Reihe nach:

$$\tau_{1,2,3} = \frac{\frac{1}{J_{1,2}} + \frac{1}{J_3}}{\frac{1}{\tau_{1,2} \cdot J_{1,2}} + \frac{1}{\tau_3 J_3}} = \frac{\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \frac{1}{J_3}}{\left(\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2}\right) \frac{1}{\tau_1 J_1} + \frac{1}{\tau_2 J_2} + \frac{1}{\tau_3 J_3}} + \frac{1}{\tau_3 J_3}$$

oder

$$\tau_{1,2,3} = \frac{\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \frac{1}{J_3}}{\frac{1}{\tau_1 J_1} + \frac{1}{\tau_2 J_2} + \frac{1}{\tau_3 J_3}} \quad (67)$$

Analog hierzu wird die Relaxationszeit eines Systems, das aus n hintereinandergeschalteten Zusammenhaltsmechanismen besteht, gleich:

$$\tau = \frac{\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \dots + \frac{1}{J_n}}{\frac{1}{\tau_1 J_1} + \frac{1}{\tau_2 J_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n J_n}} \quad (68)$$

Dabei war der Härteparameter J desselben Systems durch (61d) gegeben. Wir könnten also anstatt (68) auch setzen:

$$\tau = \frac{1}{J \left[\frac{1}{\tau_1 J_1} + \frac{1}{\tau_2 J_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n J_n} \right]} \quad (68a)$$

γ) Spannungsrelaxationszeit der Fadenmolekel.

In Gleichung (68) haben wir eine Beziehung gefunden, welche uns gestattet, die Relaxation eines Systems anzugeben, welches beliebig viele verschiedene Zusammenhaltsmechanismen in Serie enthält, sobald die Härtekonstanten J_i und die Relaxationszeiten τ_i bekannt sind, welche die einzelnen Mechanismen, wenn sie allein wären, besitzen würden; anderseits können wir allen in der Fadenmolekel vorkommenden, beschränkt freien Drehachsen je eine vom Ort, an dem sie sich befinden, abhängige Härtekonstante J_i (Gleichung 47) und eine Relaxationszeit τ_i (Gleichung 55) zuordnen.

Wir sind auf Grund dieser beiden Feststellungen in der Lage, der statistisch geknäuelten Fadenmolekel als Gesamtheit eine Spannungsrelaxationszeit τ zuzuordnen und deren

Zahlenwert anzugeben. Wir haben nur den Zähler und den Nenner von (68) je durch das entsprechende Integral zu ersetzen.

Die Ersetzung der im Zähler von (68) stehenden Summe durch ein Integral und dessen Auswertung haben wir bereits in Gleichung (61) behandelt. Wir erhielten (nach 62):

$$\frac{1}{J} = \sum_i \frac{1}{J_i} = \frac{j_\mu A_m b Z^2}{24 Y} \quad (68b)$$

Der einzelne Summand des Nenners von (68) lautet nach Gleichung (47) und (55):

$$\frac{1}{J_i \tau_i} = \frac{\sqrt{2} A_m \varphi_\mu}{6 kT} \sqrt{\frac{b q N_L}{M_g A_m}} e^{-\frac{q}{kT}}$$

Der Beitrag eines dem Faden entlang gemessenen Fadenstücks von der Länge dy in der Nähe des Punktes y liefert also zum Nenner von (68) den Beitrag

$$\frac{1}{b} j_\mu \cdot dy \frac{\sqrt{2} \varphi_\mu}{6 kT} \sqrt{\frac{b q N_L A_m}{M_g}} e^{-\frac{q}{kT}}$$

und die Integration über die beiden Fadenhälften liefert sofort

$$\sum_i \frac{1}{\tau_i J_i} = \frac{\sqrt{2} j_\mu \varphi_\mu L}{6 kT} \sqrt{\frac{q N_L A_m}{b M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (68c)$$

Für die Spannungsrelaxationszeit τ des Gesamfadens ergibt sich also durch Bildung des Quotienten von (68b) und (68c) (wenn in (68b) noch Z durch L/b ersetzt wird):

$$\tau = \frac{kT L}{4 \sqrt{2} \varphi_\mu Y} \sqrt{\frac{A_m M_g}{q b N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (69)$$

oder

$$\tau = \frac{kT Z}{4 \sqrt{2} \varphi_\mu Y} \sqrt{\frac{A_m b M_g}{q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (69a)$$

Wir stellen fest, dass hiernach die Spannungsrelaxationszeit τ in einer polymerhomologen Reihe proportional mit dem Polymerisationsgrade Z ansteigt.

Sie ist genau halb so gross als die Spannungsrelaxationszeit, welche man erhalten würde, wenn die Deformierbarkeit und Spannungsrelaxation ausschliesslich durch Bindungen, welche in der Fadenmitte lokalisiert sind, hervorgerufen würden. (Es ist dies der Wert von τ , den man erhält, wenn man in (55) $y = 0$ setzt).

Bei der Diskussion von (55) haben wir schon darauf hingewiesen, dass die nahe der Fadenmitte (bei $y = 0$) liegenden Bindungen am langsamsten, die in der Nähe des Fadenendes liegenden am schnellsten relaxieren, während die Deformierbarkeit der Molekel hauptsächlich von den nahe der Fadenmitte herrührenden Achsen be-

schränkter Drehbarkeit herrührt (kleiner Wert von J_1 , gemäss Gleichung 47). Beim raschen Dehnen um Δh werden also namentlich die der Fadenmitte benachbarten (weichen) langsam relaxierenden Drehachsen auf Torsion beansprucht; die raschere Relaxation der dem Fadenende benachbarten Drehachsen setzt dann die effektive Relaxationszeit auf die Hälfte der bei alleiniger Betätigung der Fadenmitte zu erwartenden Relaxationszeit herab.

In ähnlicher Weise wie wir beim Übergang von (56) zu (56a) die Torsionskonstante Y der beschränkt drehbaren Bindung mit Hilfe der Beziehung (58) angenähert haben, können wir auch in (69) oder (69a) die Grösse Y aus (58) einsetzen. Wir erhalten dann beispielsweise anstatt (69):

$$\tau = \frac{1}{32 \cdot \sqrt{2}} \frac{kT \varphi_\mu \cdot L}{q} \sqrt{\frac{M_g A_m}{N_L q b}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (70)$$

oder anstatt (69a)

$$\tau = \frac{kT \varphi_\mu \cdot Z}{32 \cdot \sqrt{2} q} \sqrt{\frac{A_m b M_g}{N_L q}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (70a)$$

Berücksichtigen wir, dass q/kT eine Grösse ist, welche nicht sehr grosse Zahlenwerte annehmen wird, wenn überhaupt von einer bemerkenswerten Drehbarkeit der Bindungen die Rede sein soll, so können wir durch Vergleich von (70) mit (21) erkennen, dass die dem Gesamtfaden zuzuschreibende Spannungs-Relaxationszeit τ zwar deutlich kleiner, aber doch nur um einen Zahlenfaktor verschieden ist von der durchschnittlichen Muldenwechselzeit ϑ_μ einer in der Nähe der Fadenmitte (bei $y = 0$) befindlichen Drehachse.

Es ist interessant, die Spannungs-Relaxationszeit τ auch mit der Makrokonstellationswechselzeit Θ zu vergleichen. Durch Gegenüberstellung von (28) mit (70) erhalten wir:

$$\tau = \frac{kTLj_\mu}{48 Y b} \Theta \quad (71)$$

oder, indem wir L aus (6) und Y aus (58) einsetzen:

$$\tau = \frac{kTZj_\mu}{48 Y} \Theta = \frac{kTZj_\mu \varphi_\mu^2}{8 \cdot 48 \cdot q} \Theta \quad (72)$$

Wir machen die Feststellung, dass die Spannungsrelaxationszeit τ mit der Makrokonstellationswechselzeit Θ [Zeit, welche die Molekel braucht, damit sich der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt um Beträge von der Grösse $2 \sqrt{N} \Delta^2 = 2 \sqrt{h^2}$ ändert] durchaus nicht identisch ist: die Makrokonstellationswechselzeit Θ einer in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität befindlichen Fadenmolekel hat sich nach Gleichung (28) als unabhängig vom Polymerisationsgrad erwiesen, wogegen die Spannungsrelaxationszeit τ proportional mit Z anwächst. Gemäss (72) hat dies zur Folge, dass τ für sehr grosse

Werte des Polymerisationsgrades Z um einen beliebigen Faktor grösser als Θ werden kann.

Das Ergebnis ist auf den ersten Blick paradox, da man doch erwarten möchte, dass eine Zeit, welche ausreicht, damit der Vektor h seinen Betrag um 100% ändert, auch ungefähr ausreichen sollte, damit eine an derselben Fadenmolekel vorhandene energieelastische Spannung durch Relaxation (Muldenwechsel) ausgeglichen wird. Die Sachlage findet ihre qualitative Erklärung in folgendem: Eine durch Dehnung des Fadens hervorgebrachte energieelastische Spannung ist ungefähr dann verschwunden, wenn die in der Mitte des Fadens befindlichen Drehachsen, welche bei der Dehnung am meisten deformiert werden, einen Muldenwechsel durchgeführt haben (τ war etwa gleich τ_1 bzw. etwa gleich ϑ_μ in den Gleichungen (55) und (21), wenn dort $y = 0$ gesetzt wird). Dagegen tragen nach Gleichung (24) die an verschiedenen Stellen der Molekel lokalisierten Drehachsen im Mittel je gleich viel zur Verschiebung $\Delta \bar{r}^2$ des Fadenendpunktes durch *Brown'sche* Bewegung bei. Bei einer Molekel von sehr grossem Polymerisationsgrade Z ist nun $\sqrt{\bar{h}^2} \ll L$, so dass der Fadenendpunkt nur einen im Vergleich zur hydrodynamischen Länge L des Fadens kleinen Weg zurückzulegen braucht, damit $\Delta \bar{h}^2 = 2\bar{h}^2$ wird. Wenn sich zudem die sämtlichen $Z \cdot j_\mu$ Drehachsen an dem Zustandekommen dieser verhältnismässig kleinen Verschiebung des Fadenendpunktes durchschnittlich gleich stark beteiligen, so erkennen wir, dass tatsächlich in der Zeit Θ , welche der Endpunkt braucht, um den Weg von der Grösse $2\bar{h}^2$ zurückzulegen, eine einzelne Achse beschränkter Drehbarkeit, insbesondere eine nahe der Fadenmitte befindliche Drehachse, auf die es bei der Frage nach der Spannungsrelaxation ankommt, durchaus noch keinen Muldenwechsel auszuführen braucht. Wir verstehen also, dass τ für grosse Werte von Z wesentlich grösser als Θ werden kann.

Aus den Werten, welche die Zahlenfaktoren in (72) besitzen oder annehmen können ($q/kT \leq 10$ usw.), erkennen wir im übrigen, dass τ für Molekel mit kleinem Polymerisationsgrade Z im allgemeinen wesentlich kleiner als die Makrokonstellationswechselzeit Θ wird, dass τ und Θ bei Polymerisationsgraden Z von einigen Hundert ungefähr gleich gross und dass erst bei extrem grossen Werten von Z der vorhin plausibel gemachte Fall eintritt, dass τ wesentlich grösser als Θ wird.

Auf alle Fälle zeigt die Überlegung qualitativ und quantitativ, dass es unrichtig wäre, die Spannungsrelaxationszeit τ mit der Makrokonstellationswechselzeit Θ ohne weiteres gleichzusetzen. Eine Auseinanderhaltung dieser Grössen ist notwendig, ebenso die gesonderten Überlegungen, welche deren angenäherte Bestimmung ermöglicht haben.

δ) Beziehung der Spannungsrelaxation zur inneren Viskosität (Formzähigkeit) der Fadenmolekel.

Wir haben in Teil I gesehen, wie man von dem in einer Zeit t zu erwartenden mittleren Verschiebungsquadrat $\Delta \bar{h}^2$ (Gleichung 27) in einfacher Weise zur Makrokonstellationswechselzeit Θ [Gleichung 28], bzw. zur Diffusionskonstante D (Gleichung 30) und mit ihrer Hilfe zur Formzähigkeitskonstanten B (Gleichung 37) gelangt; zwischen der Makrokonstellationswechselzeit Θ und der Formzähigkeitskonstanten B bzw. β (Gleichung 40) ist also der quantitative Zusammenhang klar und sogleich einleuchtend.

Im vorstehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass die Makrokonstellationswechselzeit Θ von der Spannungsrelaxationszeit τ grundsätzlich und nicht nur im Zahlenfaktor verschieden ist. (Es war ja τ proportional dem Polymerisationsgrade Z , Θ dagegen von Z unabhängig.)

In Anbetracht dieses Unterschiedes zwischen τ und Θ ist es interessant zu zeigen, dass auch zwischen der Spannungsrelaxationszeit τ und der durch Gleichung (1) definierten Formzähigkeit B ein einfacher Zusammenhang besteht. Er wird von ähnlicher Beschaffenheit sein wie die Beziehung (53) und ist eine Verallgemeinerung jener Beziehung auf den Fall einer Fadenmolekel, welche viele Achsen beschränkter Drehbarkeit enthält. Die Überlegung wird zu der Betrachtung, welche uns zu (53) geführt hatte, ebenfalls analog sein.

Wir brauchen nur daran zu erinnern, dass wir der Fadenmolekel, welche eine Vielzahl von Zusammenhaltsmechanismen mit den Härtekonstanten J_1, J_2, \dots und den Relaxationszeiten τ_1, τ_2, \dots in Serie wirkend enthält, eine für die Gesamtmolekel gültige Härtekonstante J (Gleichung 61d) und eine Spannungsrelaxationszeit τ (Gleichung 68) zuordnen können. Daraus folgt für den Fall, dass wir eine Deformationsgeschwindigkeit h stationär aufrecht erhalten, eine wegen fortschreitender Verformung pro Zeiteinheit eintretende Zunahme der energieelastischen Rückstellkraft \mathfrak{R}_2 vom Betrage

$$\frac{d\mathfrak{R}_2}{dt} = J \cdot h \quad (73)$$

neben einer im selben Zeitraum infolge Relaxation erfolgenden Spannungsabnahme vom Betrage

$$\frac{d\mathfrak{R}_2}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}_2}{\tau} \quad (73a)$$

Die Summe von (73) und (73a) ist für den stationären Zustand gleich Null zu setzen, so dass wir erhalten:

$$\mathfrak{R}_2 = \tau J h \quad (74)$$

Hieraus folgt durch Vergleich mit der Definitionsgleichung (1) sofort

$$B = \tau \cdot J \quad (75)$$

Es ist also die Konstante B, welche die Formzähigkeit des Gesamtfadens misst, gleich dem Produkt aus der dem Elastizitätsmodul analogen Starrheitskonstanten J und der Relaxationszeit τ des Gesamtfadens.

Die Beziehung ist voll analog zu Gleichung (53), in welcher B_1 die Konstante der inneren Viskosität, J_1 die Starrheitskonstante und τ_1 die Spannungsrelaxationszeit eines Fadens sind, dessen Flexibilität von einer einzigen Achse beschränkt freier Drehbarkeit herrührt.

Um B mit Hilfe der für τ und J gefundenen Beziehungen darzustellen, brauchen wir nur τ aus (69) und J aus (62) in (75) einzusetzen und erhalten:

$$B = \frac{kTL}{4\sqrt{2}\varphi_\mu Y} \sqrt{\frac{A_m M_g}{qbN_L}} e^{\frac{q}{kT}} \frac{24 Y b}{j_\mu A_m L^2} = \frac{6 kT}{\sqrt{2} j_\mu \varphi_\mu L} \sqrt{\frac{M_g b}{A_m q N_L}} e^{\frac{q}{kT}}$$

Man überzeugt sich, dass dieser Ausdruck für die Konstante B der innern Zähigkeit des Fadens mit dem auf ganz anderem Wege in Teil I gewonnenen Ausdrucke (37) identisch ist.

Anstatt die speziellen Werte (69) und (62) in (75) einzusetzen, können wir auch die im allgemeinen Falle (für beliebige in Serie liegende Zusammenhaltmechanismen) geltenden Beziehungen (68) und (61d) in (75) einsetzen. Wir erhalten dann allgemeiner:

$$B = \frac{1}{\frac{1}{\tau_1 J_1} + \frac{1}{\tau_2 J_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n J_n}} \tag{76}$$

oder unter Benützung von (53):

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} + \dots + \frac{1}{B_n} \tag{76a}$$

eine Beziehung, welche zu (61d) ganz analog ist.

Würden wir

$$\frac{1}{J_i} = W_i \tag{77}$$

als die „Weichheit“ des i-ten Zusammenhaltmechanismus bezeichnen und

$$\frac{1}{B_i} = \Phi_i \tag{78}$$

als Fluidität desselben, so würden wir also für die Weichheit $W = 1/J$ und die Fluidität $\Phi = 1/B$ des Gesamtsystems haben:

$$W = \sum_i W_i \tag{79}$$

$$\Phi = \sum_i \Phi_i \tag{80}$$

An Stelle von (75) hätten wir dann

$$\tau = \frac{W}{\Phi} \tag{75a}$$

Auf Grund von (75) stellen wir weiter fest, dass wir die Spannungsrelaxationszeit τ in verhältnismässig einfacher Weise hätten erhalten können, nachdem B durch eine Betrachtung der *Brown'schen* Bewegung des Fadenendpunktes (Gleichung 37) bestimmt worden war und nachdem weiter die Härtekonstante J des Gesamfadens durch eine ebenfalls ziemlich einfache Betrachtung (Gleichung 61d und 62) gewonnen war.

6. Abhängigkeit der Grössen Θ , ϑ_μ und ϑ_μ^* von der Viskosität des Einbettungsmediums.

Wir haben l. c. I gezeigt, dass die radiale Diffusionskonstante D_{rad} des Fadenendpunktes in einem Medium der Viskosität η_0 durch (31) gegeben ist. Wir sind auf Grund dieser Angabe sofort in der Lage, die Abhängigkeit der Makrokonstellationswechselzeit Θ von der Viskosität des Einbettungsmediums anzugeben.

Nach den beim Übergang von (27) zu (28) angegebenen Definitionen und Überlegungen ist nämlich die Makrokonstellationswechselzeit Θ gleich

$$\Theta = \frac{4 \bar{h}^2}{2 D_{\text{rad}}}$$

Dies wird wegen (7) und (31) gleich

$$\Theta = \frac{2 L A_m}{kT} \left[\frac{L}{4} \lambda \eta_0 + \frac{6 kT}{\sqrt{2} L_j \varphi_\mu} \sqrt{\frac{b M_g}{A_m q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \right] \quad (81)$$

Wir können hierfür wegen (37) auch schreiben

$$\Theta = \frac{L^2 \lambda \eta_0 A_m}{2 kT} + \frac{L A_m}{kT} B \quad (81a)$$

oder weiter wegen (12) und (6)

$$\Theta = \frac{L^2 \lambda \eta_0 A_m}{2 kT} + \frac{2 A_m \beta b}{kT} \quad (81b)$$

Es ist interessant zu sehen, dass sich die Makrokonstellationswechselzeit (81) offenbar aus 2 Summanden zusammensetzt, von denen der eine nur von der Viskosität η_0 des Einbettungsmediums, der andere nur von der Formviskosität des Fadens (B oder β) abhängt. Wir können also schreiben:

$$\Theta = \Theta_{\text{Formvisk}} + \Theta_{\text{Einbettg}} \quad (82)$$

wobei (wegen $\lambda \approx 3 \pi/2$)

$$\Theta_{\text{Einbettg}} = \frac{3 \pi L^2 \eta_0 A_m}{4 kT} \quad (82a)$$

und

$$\Theta_{\text{Formvisk}} = \frac{2 A_m b \beta}{kT} \quad (82b)$$

ist.

Wir stellen fest, dass der Einbettungsanteil der Makrokonstellationswechselzeit proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z ansteigt, während der von der innern Viskosität (Formviskosität) des Fadens herrührende Anteil vom Polymerisationsgrade unabhängig ist. In etwas anderer Form haben wir diese Beziehung schon l. c. (Gleichung 6,3ff.) besprochen und mit der Erfahrung in Übereinstimmung gefunden. L. c. I haben wir die Makrokonstellationswechselzeit mit \bar{t}_{rad} bezeichnet.

Um den Überblick vollständiger zu machen, geben wir auch noch die Muldenwechselzeit ϑ_μ und Mikroundrehzeit ϑ_μ^* an für eine Fadenmolekel, deren Beweglichkeit von einer einzigen am Punkte y (Fig. 1) lokalisierten Achse beschränkter Drehbarkeit herrührt, die sich aber in einem Medium mit endlicher Viskosität η_0 befindet.

Zunächst war die Diffusionskonstante D_1 des Fadenendpunktes für eine Molekel, die in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität suspendiert ist, durch (33) gegeben; die Geschwindigkeit μ_1 , die der Endpunkt unter Wirkung einer Kraft 1 Dyn erhält, wird daher gemäss (34) gleich

$$\mu_1 = \frac{D_1}{kT} = \frac{\sqrt{2} \varphi_\mu}{6 kT} \sqrt{\frac{A_m b q N_L}{M_g}} e^{-\frac{q}{kT}}$$

Die Kraft \mathfrak{R}_2 , welche notwendig ist, um eine Geschwindigkeit h' des Endpunktes aufrecht zu erhalten (die Kraft, welche zur Überwindung der Formviskosität des Fadens benötigt wird) wird daher gleich:

$$\mathfrak{R}_2 = \frac{h'}{\mu_1} = h' \frac{6 kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_g}{A_m b q N_L}} e^{\frac{q}{kT}}$$

\mathfrak{R}_2 ist von der Lage y des Punktes, an welchem sich die beschränkt drehbare Bindung befindet, unabhängig. Siehe auch das in Teil I im Anschluss an Gleichung (24) Gesagte.

Macht sich neben der inneren Starrheit des Fadens die äussere Reibung des Einbettungsmediums (Viskosität η_0) bemerkbar, so ist zu bedenken, dass der Fadenendpunkt, vom Orte der Drehachse an gerechnet und dem Faden entlang gemessen, um die Strecke $(L/2 - y)$ entfernt ist. Gemäss einem früheren Ansatz können wir uns vorstellen, dass die Hälfte dieses Fadenstückes, was den hydrodynamischen Widerstand betrifft, im Fadenendpunkt lokalisiert sei; die Kraft, welche zur Überwindung der Lösungsmittelreibung aufgewendet werden muss, um den Fadenendpunkt mit der Geschwindigkeit h' zu bewegen, ist dann

$$\mathfrak{R}_2' = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{L}{2} - y \right) h' \eta_0$$

wobei λ ungefähr den Zahlenwert $3\pi/2$ besitzt.

Die Gesamtkraft, welche auf den Fadenendpunkt wirken muss, damit sowohl die innere als auch die äussere Reibung überwunden werden, ist daher, wenn der Fadenendpunkt die Geschwindigkeit h' erhalten soll, gleich

$$\mathfrak{R} = \frac{h'}{\mu_1} = h' \left[\frac{6 kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_g}{A_m b q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{L}{2} - y \right) \eta_0 \right]$$

Die Beweglichkeit $\mu_{1 \text{ ges}}$ des Fadenendpunktes wird jetzt

$$\mu_{1 \text{ ges}} = \frac{1}{\frac{6 kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_g}{A_m b q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{3\pi}{4} \left[\frac{L}{2} - y \right] \eta_0}$$

Infolgedessen wird jetzt die Diffusionskonstante des Fadenendpunktes (Gleichung 34) gleich

$$D_1 = \frac{kT}{\frac{6 kT}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_g}{A_m b q N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{3 \pi}{4} \left(\frac{L}{2} - y\right) \eta_0}}$$

Das in der Zeit t zu erwartende Verschiebungsquadrat $\Delta \bar{h}_1^2$ (Quadrat der Änderung des Abstandes zwischen Molekelanfangs- und -endpunkt) wird jetzt gleich

$$\Delta \bar{h}_1^2 = 2 D_1 t$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat $\Delta \bar{r}_1^2$ des Fadenendpunktes (in beliebiger Richtung genommen) wird gleich dem Dreifachen hiervon (siehe in Teil I den Übergang von Gleichung 26 zu 27), also:

$$\Delta \bar{r}_1^2 = 6 D_1 \cdot t$$

Die Zeit t , die wir zuwarten müssen, bis der Fadenendpunkt einen Weg vom Betrage Δr_1 zurückgelegt hat, ist also $t = \Delta r_1^2 / 6 D_1$. Nun ist das einem Muldenwechsel entsprechende mittlere Verschiebungsquadrat des Fadenendpunktes gleich $\frac{1}{2} \varphi_\mu^2 h'^2$; die diesem Verschiebungsquadrat entsprechende Zeit ist die Muldenwechselzeit ϑ_μ , für welche wir somit erhalten:

$$\vartheta_\mu = \frac{\varphi_\mu}{2\sqrt{2}} \left(\frac{L}{2} - y\right) \sqrt{\frac{A_m M_g}{b q N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\pi}{16} \frac{\left(\frac{L}{2} - y\right)^2 \eta_0 A_m \varphi_\mu^2}{kT}} \quad (83)$$

Für ϑ_μ^* wird weiter auf Grund von (14)

$$\vartheta_\mu^* = \frac{4 \pi^2}{\varphi_\mu^2} \vartheta_\mu = \frac{\sqrt{2} \pi^2}{\varphi_\mu} \left(\frac{L}{2} - y\right) \sqrt{\frac{A_m M_g}{b q N_L} e^{\frac{q}{kT}} + \frac{\pi}{4} \frac{\left(\frac{L}{2} - y\right)^2 \eta_0 A_m}{kT}} \quad (84)$$

Auch ϑ_μ und ϑ_μ^* werden somit je gleich der Summe eines von der inneren Viskosität des Fadens allein herrührenden Anteils (Teil I, Gleichung 21, bzw. 22) und eines ausschliesslich von der Viskosität η_0 des Einbettungsmediums abhängigen Anteils (zweiter Summand in Gleichung 83, bzw. 84).

Während Makrokonstellationswechselzeit Θ und Muldenwechselzeit ϑ_μ nach dem eben Gesagten von der Viskosität des Einbettungsmediums abhängen, hängt die Spannungsrelaxationszeit τ , den zugrunde gelegten Vorstellungen gemäss, von der Viskosität des Einbettungsmediums nicht ab. Die Spannungsrelaxation ist ja ein Vorgang, der sich bei festgehaltenen Fadenenden abspielt, in solcher Weise also, dass eine merkliche Relativbewegung zwischen Fadenteil und umgebender Flüssigkeit nicht stattfindet.

Sachlich ist allerdings klar, dass hier eine Idealisierung vorliegt; im Grunde genommen ist es die Idealisierung, dass die Spannungsrelaxation durch viele nacheinander erfolgende Muldenwechsel vollzogen werde, dass die Gestaltänderung bei jedem Muldenwechsel unendlich klein sei und dass daher die Spannungsrelaxation praktisch ohne Gestaltänderung des Fadens verwirklicht werden kann. In dem Masse, als diese Vorstellung unrichtig ist, muss mit einer Abhängigkeit der Spannungsrelaxationszeit τ von der Viskosität des Einbettungsmediums gerechnet werden. Auf jeden Fall aber dürfte diese Abhängigkeit weniger ausgeprägt sein als bei der Makrokonstellations-

wechselzeit, bei welcher die Relativbewegung zwischen Fadenteilen und Einbettungsmedium auch bei Einteilung des Gesamtvorgangs in noch so geringfügige Elementarakte wesentlich zum Vorgang gehört.

Wir haben in Teil I durch Betrachtung der freiwilligen *Brown*-schen Bewegung die Diffusionskonstante D des Fadenendpunktes und daraus mit Hilfe der allgemeinen Beziehung (34) die Beweglichkeit μ und hieraus wiederum die Formzähigkeitskonstante B bestimmt. Die Benützung der Beziehung (34) stellt, wenn man auf deren in dieser Arbeit nicht wiederholte Begründung (durch *Einstein* und *Smoluchowski*) zurückgeht, eine thermodynamische Betrachtung dar.

Es muss daher möglich und im Interesse der Klarlegung des bei Betätigung der Formzähigkeit sich abspielenden Vorganges wünschbar sein, ohne Benützung von (34) durch Betrachtung der am energieelastisch gespannten Faden stattfindenden Muldenwechsel das Auftreten der Formzähigkeitskonstante B und deren Zahlenwert zu finden. Wir geben nachstehend eine solche Betrachtung, welche die Formzähigkeit der Fadenmolekel von einer nochmals etwas andern Seite beleuchtet.

7. Muldenwechsel und Deformationsgeschwindigkeit bei einer energie-elastisch gespannten Fadenmolekel.

Wir denken uns, ähnlich wie in Teil I, die Fadenmolekel in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität suspendiert. Den Anfangspunkt halten wir fest und lassen auf den Endpunkt eine Kraft \mathfrak{R}_2 einwirken. Wir fragen sogleich nach der Geschwindigkeit h , welche der Fadenendpunkt unter Wirkung der konstant gehaltenen Kraft annehmen wird.

Wieder betrachten wir zunächst den Fall, dass die Beweglichkeit des Fadenendpunktes nur von der beschränkten Drehbarkeit um eine einzige an der Stelle y gelegene Drehachse herrührt. Sodann fragen wir nach dem Einfluss, welchen die an den Fadenenden angreifende Spannkraft \mathfrak{R}_2 auf die Häufigkeit von Muldenwechseln ausübt, welche an der hervorgehobenen Bindung nach der einen bzw. der andern Richtung hin erfolgen.

Erfolgt an der betrachteten Bindung ein Muldenwechsel (Drehung um den Muldenwinkel φ_μ), so verschiebt sich der Fadenendpunkt nach Gleichung (43) um den Betrag

$$\Delta h = h' \varphi_\mu \sin \psi \cos \varphi \quad (85)$$

und zwar in positiver oder in negativer Richtung, je nachdem der Muldenwechsel an der betrachteten Bindung nach der einen oder nach der andern Seite hin erfolgt. Da nach den gemachten Annahmen in Richtung des Vektors h die Kraft \mathfrak{R}_2 wirkt, müssen wir erwarten, dass „positive Muldenwechsel“, d. h. solche, die den Abstand h um

den Betrag (85) vergrössern, häufiger vorkommen werden als negative, d. h. als solche, die den Abstand h verringern.

Nur falls $\mathfrak{R}_2 = 0$ ist, sind Muldenwechsel nach beiden Seiten gleich wahrscheinlich; nach der einen wie nach der andern Seite ist, dann dieselbe Aktivierungsenergie q notwendig. Eine Molekel, welche die notwendige Anregungsenergie q besitzt, benötigt nach Gleichung (19) für einen Muldenwechsel die Zeit δ_μ ; sie besitzt aber bei einer

Beobachtungsdauer von einer Sekunde nur während der Zeit $e^{-\frac{q}{kT}}$

die Anregungsenergie q und nimmt daher pro Sekunde $\delta_\mu^{-1} e^{-\frac{q}{kT}}$ Muldenwechsel vor. Die Anzahl von Muldenwechseln, welche an der betrachteten Bindung praktisch genommen nach der einen, z. B. der positiven Richtung pro Sekunde stattfinden, ist, wenn $\mathfrak{R}_2 = 0$ ist, die Hälfte hiervon, also gleich

$$\frac{1}{2 \delta_\mu} e^{-\frac{q}{kT}} = \frac{\sqrt{2}}{\varphi_\mu \left(\frac{L}{2} - y \right)} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (86)$$

Wir haben jetzt zu untersuchen, wie diese Muldenwechselfrequenz verändert wird, wenn in Richtung des Vektors h eine Kraft \mathfrak{R}_2 wirkt. Hierzu stellen wir fest: Falls wir den einen Molekelteil gegen den andern um die hervorgehobene Drehachse aus einer Lage minimaler potentieller Energie um einen Winkel $\varphi_\mu/2$ nach der einen oder andern Richtung herausdrehen, so gelangen wir je nach einer Lage maximaler potentieller Energie mit einem Energieunterschied vom Betrage q gegenüber der Lage minimaler potentieller Energie. Bei Drehung nach der positiven Richtung besitzt aber der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Molekel den Betrag $h + \Delta h/2$, bei Drehung nach der negativen Richtung den Betrag $h - \Delta h/2$, wobei Δh den in (85) angegebenen Betrag besitzt. Bei Drehung nach der positiven Richtung wird daher durch die von aussen wirkende Kraft \mathfrak{R}_2 die Arbeit

$$dA = \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2$$

auf die Molekel übertragen; bei Drehung in der negativen Richtung muss eine Arbeit vom gleichen Betrage gegen die äussere Kraft geleistet werden. Um vom Potentialminimum aus in der positiven Richtung die Potentialschwelle zu erreichen, muss also der Molekel durch Stösse von seiten der Umgebung nur die Energie $q - \mathfrak{R}_2 \Delta h/2$ zugeführt werden; um die benachbarte negative Potentialschwelle zu erreichen, ist im Gegensatz hierzu die durch Stösse seitens der Umgebung aufzubringende Energie gleich $q + \mathfrak{R}_2 \Delta h/2$.

Hieraus folgt aber sofort, dass die Anzahl der durchschnittlich pro Sekunde in positiver Richtung erfolgenden Muldenwechsel anstatt durch (86) gegeben sein wird durch

$$\frac{1}{2 \delta_\mu} e^{-\frac{q - \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2}{kT}} = \frac{\sqrt{2}}{\varphi_\mu \left(\frac{L}{2} - y\right)} \sqrt{\frac{q h N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q - \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2}{kT}} \quad (87a)$$

und die Zahl der in negativer Richtung erfolgenden Muldenwechsel durch

$$\frac{1}{2 \delta_\mu} e^{-\frac{q + \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2}{kT}} = \frac{\sqrt{2}}{\varphi_\mu \left(\frac{L}{2} - y\right)} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q + \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2}{kT}} \quad (87b)$$

Der Überschuss der Anzahl der pro Sekunde in positiver über die Anzahl der in negativer Richtung erfolgenden Muldenwechsel wird hiernach gleich

$$\frac{1}{2 \delta_\mu} \left[e^{-\frac{q - \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2}{kT}} - e^{-\frac{q + \frac{\Delta h}{2} \mathfrak{R}_2}{kT}} \right] \quad (87c)$$

Wenn die von aussen angelegte Kraft genügend klein ist, wird $\mathfrak{R}_2 \Delta h/2 \ll kT$ sein; (87c) geht dann über in

$$\frac{1}{2 \delta_\mu} \frac{\Delta h}{kT} \mathfrak{R}_2 e^{-\frac{q}{kT}} \quad (88)$$

Da der Fadenendpunkt bei jedem Muldenwechsel eine Strecke vom Betrage Δh (Gleichung 85) zurücklegt, entspricht dies einer im Durchschnitt pro Sekunde erfolgenden Verschiebung, d. h. einer Geschwindigkeit h' des Fadenendpunktes vom Betrage

$$h' = \frac{1}{2 \delta_\mu} \frac{(\Delta h)^2}{kT} \mathfrak{R}_2 e^{-\frac{q}{kT}} \quad (89)$$

Nach (85) ist dabei

$$(\Delta h)^2 = h'^2 \varphi_\mu^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi$$

Dabei ist h'^2 aus (15) einzusetzen; für $\sin^2 \psi$ können wir, ähnlich wie bei Gleichung (17), den Mittelwert $\frac{1}{2}$ und für $\cos^2 \varphi$, so wie im Anschluss an (46a) gezeigt wurde, den Mittelwert $\frac{1}{3}$ einsetzen. Es wird dann

$$\Delta \overline{h^2} = \left(\frac{L}{2} - y\right) A_m \frac{\varphi_\mu^2}{6} \quad (90)$$

und wir erhalten durch Einsetzen dieses Wertes in (89)

$$h' = \frac{\left(\frac{L}{2} - y\right) A_m \varphi_\mu^2}{12 \delta_\mu kT} e^{-\frac{q}{kT}} \mathfrak{R}_2$$

bzw. unter Berücksichtigung von (86):

$$h' = \frac{\sqrt{2} \varphi_\mu}{6 kT} \sqrt{\frac{q b N_L A_m}{M_g}} \mathfrak{R}_2 e^{-\frac{q}{kT}} \quad (91)$$

Durch Vergleich mit (1) folgt hieraus sofort als Formzähigkeitskonstante B_1 der Fadenmolekel, welche eine einzige Achse beschränkter Drehbarkeit am Punkte y (Fig. 1) besitzt:

$$B_1 = \frac{6 k T}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_g}{A_m b q N_L}} e^{\frac{q}{k T}}$$

Dies ist eine Beziehung, welche mit der in Teil I erhaltenen Gleichung (39) exakt übereinstimmt.

Der Übergang von der eine einzelne beschränkt drehbare Bindung enthaltenden Molekel zur Molekel mit vielen über den ganzen Faden verteilten Achsen beschränkter Drehbarkeit ist einfach: Der Ausdruck (91) ist von der Lage des Punktes y , an dem sich die Drehachse befindet, unabhängig. Die ganze Molekel enthält aber $j_\mu \cdot L/b$ Achsen beschränkter Drehbarkeit über die Gesamtlänge L des Fadens verteilt. Für den Gesamtfaden wird daher h gleich dem Ausdruck (91), multipliziert mit $L j_\mu/b$. Durch Vergleich mit (1) ergibt sich dann für den Gesamtfaden sofort der Ausdruck (37).

Die in diesem Abschnitt beschriebene Überlegung lässt uns sofort den Sachverhalt überblicken, falls die Molekel, auf welche eine Kraft \mathfrak{R}_2 in Richtung des Vektors h wirkt, in einem viskosen Medium suspendiert ist: Da ein Teil der Kraft \mathfrak{R}_2 für die Überwindung der äusseren Viskosität benötigt wird, ist nur ein Bruchteil dieser Kraft, z. B. die Hälfte, für die Erzeugung einer Spannung im Faden und damit zur Beeinflussung der Richtung der Muldenwechsel verfügbar. Die Wirksamkeit des für diese Beeinflussung verfügbaren Teils der Kraft \mathfrak{R}_2 ist aber, bezogen auf den für diesen Zweck verbliebenen Teilbetrag, dieselbe wie im Falle des praktisch viskositätsfreien Lösungsmittels. Diesem Ansatz entspricht es, dass die Anzahl von gerichteten Muldenwechseln, welche unter dem Einfluss einer am Faden liegenden Spannung erfolgen, proportional der vorhandenen Spannung ist, unabhängig von der Viskosität des Einbettungsmediums. Dem wiederum entspricht, dass die Spannungsrelaxationszeit τ von der Viskosität des Einbettungsmediums unabhängig ist.

Eine weitere Bemerkung, welche nach den in diesem § gegebenen Ausführungen verständlich wird, betrifft die genaue Bedeutung der in (83) beschriebenen Muldenwechselzeit ϑ_μ der in einem viskosen Medium eingebetteten Fadenmolekel. Im Falle sehr kleiner Viskosität η_0 des Einbettungsmediums geht (83) in (21) über. Der Muldenwechsel wird dort (in 21) als Elementarakt betrachtet. Bei der Begründung von (83) andererseits haben wir den Muldenwechsel als einen aus vielen Schritten zusammengesetzten Vorgang behandelt: wir haben nämlich aus Teil I die Feststellung entnommen, dass der Fadenendpunkt dann, wenn bei der an der Stelle y gelegenen

Drehachse ein Muldenwechsel stattfindet, einen Weg Δr_1 zurücklegt, wobei

$$\Delta \bar{r}_1^2 = \frac{1}{2} \varphi_\mu^2 \left(\frac{L}{2} - y \right) A_m \quad (92)$$

ist. Während diese Grösse in Teil I (fehlende Viskosität des Einbettungsmediums) auch der bei einem Elementarakt zurückgelegte Weg war, haben wir bei der Begründung von (83)

$$\vartheta_\mu = \frac{\Delta \bar{r}_1^2}{6 D_1} \quad (93)$$

gesetzt, d. h. wir haben die Zurücklegung des Weges Δr_1 (Gleichung 92) als einen aus vielen Einzelschritten zusammengesetzten Vorgang, bei welchem der Ansatz (93) (für das Verschiebungsquadrat) anzuwenden ist, behandelt. Tatsächlich ist auch die Zurücklegung des Weges (92) für den im viskosen Medium eingebetteten Faden ein zusammengesetzter Vorgang, welcher eine längere Zeit in Anspruch nimmt, eine Zeit, während welcher in Wirklichkeit viele temporäre Überschreitungen des zwischen den Mulden liegenden Energiemaximums vorkommen werden.

Die Beziehung (83) für die Muldenwechselzeit der im viskosen Medium befindlichen Molekel ist also so zu verstehen, dass ϑ_μ die Zeit bedeutet, welche der Fadenendpunkt braucht, um den Weg (92) von einem Energieminimum zum nächsten tatsächlich zurückzulegen. Die Zahl der während dieser Zeit vorkommenden Überschreitungen des Energiebergs ist in Wirklichkeit gleich dem Quotienten von (83) und (21). Entsprechendes gilt für ϑ_μ^* .

Zum Schlusse sei noch auf die Möglichkeit einer weiteren Vervollkommnung der Betrachtungen über die an Fadenmolekeln möglichen Formänderungen hingewiesen. Die Vervollkommnung dürfte darin bestehen, dass neben der in dieser Arbeit betrachteten Drehbewegung der Fadenteile um einzelne hervorgehobene Drehachsen simultane Drehungen um mehrere, z. B. um zwei in der Molekel vorhandene Achsen beschränkter Drehbarkeit berücksichtigt werden. Solche simultane Drehungen würden beispielsweise die Möglichkeit geben, dass ein in der Gegend der Fadenmitte befindlicher Teil des Gesamtfadens eine Rotation ausführt, während die rechts und links davon liegenden weiteren Teile des Gesamtfadens in Ruhe bleiben. Auf Grund der in Teil I dargestellten Überlegungen ist sofort einzusehen, dass für eine solche simultane Betätigung mehrerer Drehachsen die Anregungsenergie q , gleichzeitig aber auch die Aktionskonstante (Winkelgeschwindigkeit, mit welcher die Drehung ausgeführt wird), vergrössert wird. Solche simultane Bewegungen dürften namentlich bei Molekeln mit sehr grossem Polymerisationsgrad Z in Betracht zu ziehen sein.

Zusammenfassung von Teil II.

Eine Fadenmolekel, welche eine oder mehrere Achsen beschränkt freier Drehbarkeit enthält und bei welcher der Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt rasch um den Betrag Δh geändert wird, wird der Deformation zunächst eine energie-elastische Gegenkraft entgegenstellen. Der energie-elastische Anteil der Gegenkraft wird, wenn der Abstand nach erfolgter Dehnung auf dem Betrage $h + \Delta h$ konstant gehalten wird, mit einer Relaxationszeit τ abklingen.

Zunächst wird für eine Fadenmolekel, welche eine einzige Achse beschränkt freier Drehbarkeit enthält, die energie-elastische Rückstellkraft sowie die Spannungsrelaxation angegeben. Beide Grössen hängen vom Ort, an welchem sich die Achse beschränkter Drehbarkeit innerhalb der Molekel befindet, ab.

Bei einer Fadenmolekel, welche viele Achsen beschränkter Drehbarkeit über den ganzen Faden verteilt enthält, finden sich in Serie eine Vielzahl von Zusammenhaltsmechanismen mit unter sich verschieden elastischen Konstanten und unter sich verschiedenen Relaxationszeiten.

Es wird gezeigt, dass einem solchen System allgemein eine Härtekonstante und eine Spannungsrelaxationszeit τ zugeordnet werden kann. Anschliessend werden elastische Härtekonstante und Relaxationszeit einer Fadenmolekel in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad sowie von den die beschränkte Drehbarkeit kennzeichnenden Konstanten (Anregungsenergie q , Muldenwinkel φ_μ usw.) angegeben. Aus elastischer Härtekonstante und Spannungsrelaxationszeit lässt sich die Formzähigkeit B des Fadens bestimmen, in Übereinstimmung mit dem auf anderem Wege in Teil I gefundenen Ergebnis.

Die Makrokonstellationswechselzeit Θ sowie die Muldenwechselzeit ϑ_μ sind von der Viskosität des Einbettungsmediums abhängig; dagegen ist die Spannungsrelaxationszeit τ in erster Näherung von der Viskosität des Einbettungsmediums unabhängig.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.
