

128. Statistische und energieelastische Rückstellkraft bei stark auf Dehnung beanspruchten Fadenmolekeln

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(13. VI. 46)

1. Einleitung.

Suspendieren wir eine aus Z monomeren Resten aufgebaute Fadenmolekel in einem Lösungsmittel, so wird sie meistens die Gestalt eines lose gebauten Knäuels annehmen. Dies wird besonders dann der Fall sein, wenn die Molekel des Lösungsmittels den Bausteinen, aus welchen die Fadenmolekel aufgebaut ist, chemisch ähnlich sind. In diesem Falle (fehlende Assoziation des Fadens in sich selbst) können wir bekanntlich die Gestalt, welche die Fadenmolekel in der Lösung annimmt, durch statistische Betrachtungen bestimmen.

Zu diesem Zwecke denken wir uns den aus Z monomeren Resten aufgebauten Gesamtfaden in $Z/s=N$ statistische Fadenelemente von der mittleren Länge A eingeteilt. Dabei hängt A von der in gewissen Grenzen willkürlichen Wahl von s ab. Durch passende Wahl von s , d. h. indem wir s gleich einem Vorzugswert s_m setzen, können wir erreichen, dass der zu s_m gehörige Wert von A , den wir als Vorzugswert A_m bezeichnen, so gross wird, dass

$$\frac{Z}{s_m} \cdot A_m = N_m A_m = L \quad (1)$$

wird. Hierbei ist L die Länge des ohne Valenzwinkelbeanspruchung und ohne Änderung der normalen Atomabstände gestreckten Fadens.

Wir haben diese Länge L als die hydrodynamische Länge der Fadenmolekel bezeichnet, weil sie für das hydrodynamische Verhalten des durchspülten Fadenknäuels von Wichtigkeit ist.

Es ist für das Folgende günstig, bei der Einteilung des Fadens in statistische Fadenelemente die Einteilung in die

$$N_m = \frac{Z}{s_m} \quad (2)$$

Vorzugselemente zugrunde zu legen.

Die Parameter s_m und A_m sind in einer polymer-homologen Reihe konstante Grössen, welche sich beispielsweise aus der Viskosität oder der Strömungsdoppelbrechung der Lösungen bestimmen lassen. Auf Grund solcher Beobachtungen ergibt sich beispielsweise für Lösungen von Paraffinkohlenwasserstoffen in Benzol: $s_m = 11$, $A_m = 14 \times 10^{-8}$ cm.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Anfangspunkt einer aus N_m statistischen Fadenelementen bestehenden Molekel vom Endpunkt um einen zwischen h und $h + dh$ liegenden Betrag entfernt liegt, ergibt sich durch die statistische Betrachtung¹⁾ in erster Näherung zu:

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

bzw. im Anschluss an eine von *W. Kuhn* und *F. Grün* durchgeführte statistische Betrachtung²⁾ in höherer Näherung zu³⁾ 4)

$$W(h) dh = B e^{-\frac{1}{A_m} \int_0^h \beta dh} \cdot h^2 dh \quad (4)$$

oder auch

$$W(h) dh = B \left(\frac{\text{Ein } \beta}{\beta} \right)^{N_m} e^{-\frac{\beta h}{A_m}} \cdot h^2 dh \quad (5)$$

wo B eine Konstante und

$$\beta = \Omega^* \left(\frac{h}{N_m A_m} \right) \quad (6)$$

die inverse *Langevin*'sche Funktion des Argumentes $h/N_m A_m$ ist.

Unter Benützung der Reihenentwicklung

$$\beta = 3 \frac{h}{N_m A_m} + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^7 + \dots \quad (7)$$

kann auch geschrieben werden

$$W(h) dh = B e^{-\frac{3}{2} \frac{h^2}{N_m A_m^2} - N_m \left\{ \frac{9}{20} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^6 + \frac{1539}{7000} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^8 + \dots \right\}} h^2 dh \quad (8)$$

Es sei sogleich erwähnt, dass

$$\beta = \Omega^* \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)$$

für

$$\frac{h}{N_m A_m} = 1$$

d. h. gemäss Gleichung (1) für

$$h = L$$

unendlich gross wird. Es hat dies zur Folge, dass $W(h)$ für $h \geq L$ auf Grund der genauen Verteilungsfunktion (4) verschwindet.

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **68**, 2 (1934).

²⁾ *W. Kuhn* und *F. Grün*, Koll. Z. **101**, 248 (1942).

³⁾ *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. **26**, 1394 (1943); *W. Kuhn*, Exper. **1**, 6 (1945), vgl. auch *J. J. Hermans*, Koll. Z. **103**, 210 (1943).

⁴⁾ Kürzlich ist von *L. R. G. Treloar* (Trans. Farad. Soc. **42**, 77 (1946)) ein Ausdruck für die Verteilungsfunktion $W(h) dh$ angegeben worden, welcher fast genau denselben Verlauf zeigt wie die von uns zeitlich früher erhaltene Beziehung (4). Der von *Treloar* angegebene Ausdruck ist jedoch bedeutend komplizierter und daher mühsamer auszuwerten und stellt daher gegenüber Gl. (4) keine besondere Verbesserung dar.

D. h.: Werte des Abstandes h , welche grösser sind als die Länge der ohne Valenzbeanspruchung gestreckten Kette, kommen nach Gl. (4) oder (5) nicht vor.

Es zeigt sich hierin die Überlegenheit der Verteilungsfunktion (4) gegenüber der Näherung (3). [Gemäss (3) ergibt sich nämlich eine endliche Wahrscheinlichkeit für etwas (bei Voraussetzung starrer Fadenelemente) Unmögliches, nämlich dafür, dass der Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt grösser als die Länge des linear ausgestreckten Fadens wird.]

Auf Grund des *Boltzmann'schen* Prinzips einerseits, der Wahrscheinlichkeitsfunktion (3) bzw. (4) andererseits können wir einer einzelnen Fadenmolekel, deren Enden in einem Abstand h voneinander festgehalten werden, eine von h abhängige Entropie zurechnen. So wird auf Grund von (3) die Entropie S einer Fadenmolekel, deren Anfangspunkt im Nullpunkt eines x, y, z -Koordinatensystems festgehalten wird, während der Endpunkt in ein Volumenelement fällt, welches vom Anfangspunkt um einen Betrag h entfernt liegt, gleich

$$S = -\frac{3}{2} k \frac{h^2}{N_m A_m^2} \quad (9)$$

Dabei ist k die *Boltzmann'sche* Konstante. Entsprechend wird auf Grund der genaueren Verteilungsfunktion (4)

$$S(h) = -\frac{k}{A_m} \int_0^h \beta dh \quad (10)$$

Da gemäss den zugrunde gelegten Voraussetzungen eine Assoziation des Fadens in sich selbst nicht stattfindet und da bei den Konstellationen, deren Wahrscheinlichkeit durch Gleichung (3) oder (4) angegeben wird, keine Deformation von Valenzwinkeln oder Atomabständen vorliegt, besitzen alle miteinander verglichenen Zustände dieselbe Energie, d. h. es ist die Gesamtenergie U vom Parameter h unabhängig.

Auf Grund der allgemeinen Beziehung

$$F = U - TS \quad (11)$$

können wir daher von der Entropie S zur freien Energie F übergehen.

Es wird in erster Näherung (auf Grund von (9)):

$$F = \frac{3}{2} k T \frac{h^2}{N_m A_m^2} \quad (12)$$

und in höherer Näherung auf Grund von (10)

$$F = \frac{kT}{A_m} \int_0^h \beta dh \quad (13)$$

Durch die Beziehung

$$\mathfrak{R} = - \frac{\partial F}{\partial h} \quad (14)$$

ist die freie Energie ihrerseits mit der statistischen Rückstellkraft \mathfrak{R} verknüpft, d. h. mit der Kraft, welche wir auf die im Abstände h voneinander festgehaltenen Fadenenden ausüben müssen, damit dem thermischen Bestreben, in eine wahrscheinlichere Konstellation überzugehen, das Gleichgewicht gehalten wird.

Für die statistische Rückstellkraft einer Fadenmolekel, welche aus N_m starren statistischen Fadenelementen von der Länge A_m besteht und deren Enden im Abstände h voneinander festgehalten werden, erhalten wir also in erster Näherung aus (12):

$$\mathfrak{R} = - 3 k T \frac{h}{N_m A_m^2} \quad (15)$$

und in höherer Näherung aus (13)

$$\mathfrak{R} = - \frac{k T}{A_m} \beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right) \quad (16)$$

Einsetzen der Reihenentwicklung (7) für die Funktion $\beta(h/N_m A_m)$ in (16) lässt sofort erkennen, dass die Rückstellkraft (15) das erste Glied der in Reihe entwickelten Funktion (16) ist, dass somit (16) für kleine Werte von $h/N_m A_m$ mit der ersten Näherung (15) identisch wird.

a) Qualitatives über das Ansteigen der Wahrscheinlichkeitselastizität bei hohen Dehnungsgraden.

Die vorstehenden Ausdrücke für die Verteilungsfunktion, die Entropie und die Rückstellkraft des Einzelfadens sind, wie aus der angegebenen Literatur ersichtlich ist, seit einiger Zeit bekannt. Der Verlauf der bei erheblichen Werten von $N_m A_m$ zu erwartenden Rückstellkraft ist l. c. auch graphisch dargestellt worden. Siehe auch die nachfolgende Fig. 2a. Es wurde auch (l. c.) hervorgehoben, dass die statistische Rückstellkraft für $h = N_m A_m$, d. h. für den vollständig gestreckten, aber nicht auf Energieelastizität beanspruchten Faden unendlich gross wird.

Indem wir hieran anknüpfen, stellen wir fest, dass es dem aus starren Fadenelementen bestehenden Molekelfaden aus statistischen Gründen unmöglich sein wird, eine völlige Streckung des Fadens zu erzielen, indem, bevor völlige Streckung erreicht ist, die Rückstellkraft sehr gross wird. Die punktierte Kurve in Fig. 2a zeigt den Anstieg im letzten Teil der Kurve zwischen $N_m A_m = 0,94$ bis 1,00. Man sieht, dass der starke Anstieg der Rückstellkraft im allerletzten Teil, ganz kurz vor, aber doch vor Erreichung des völlig gestreckten Zustandes eintritt.

Es ist klar, dass das besonders in der Nähe von $h/N_m A_m$ starke Ansteigen der statistischen Rückstellkraft beim Dehnen von elastisch festem Kautschuk einen grossen Einfluss auf das praktische Verhalten kautschukelastischer Substanzen haben muss. Bei starker Dehnung wird die Rückstellkraft den bei Zugrundelegung der Näherung (15) erwarteten Betrag wesentlich übersteigen.

b) Qualitatives über das Hinzutreten einer Energieelastizität bei hohen Dehnungsgraden.

Wenn wir uns, was in einer nächsten Arbeit geschehen soll, mit der bei starker Dehnung auftretenden Rückstellkraft des Kautschuks befassen wollen, so wird es aber notwendig sein, ausser der Berücksichtigung der höheren Näherung (16) für die statistische Rückstellkraft eine weitere, in den vorigen Betrachtungen gemachte vereinfachende Voraussetzung fallen zu lassen, nämlich die Voraussetzung, dass die statistischen Vorzugselemente starre, nicht deformierbare Gebilde von fest gegebener Länge A_m seien. Wenn die Kraft, welche in Richtung des Vektors h auf den Molekelfaden wirkt, für den fast gestreckten Faden unendlich gross wird, so wird es nicht mehr gestattet sein, die Valenzwinkel sowie die Abstände benachbarter Atome als weiterhin unveränderlich anzusehen. Es wird, sobald die den Faden dehnende Kraft erheblich wird, eine Deformation der Valenzwinkel und der Atomabstände zu berücksichtigen sein. Da die Deformation der Valenzwinkel und der Atomabstände mit Energieänderungen verbunden ist, wird sich bei Anwendung starker dehnender Kräfte eine Abhängigkeit der potentiellen Energie der Molekel vom Abstände h einstellen. U in Gleichung (11) wird dann nicht mehr gleich Null sein. Wir haben das Auftreten einer Energieelastizität neben der bisher betrachteten Wahrscheinlichkeitselastizität zu erwarten.

Als weiteres wird die Existenz einer Reissfestigkeit der einzelnen Molekelfäden bei starker Dehnung zu berücksichtigen sein.

2) Energieelastizität einer zu einer geraden Zickzackkette ausgerichteten Fadenmolekel.

Wir betrachten jetzt die Änderung der Gesamtlänge L , die an der einzelnen Fadenmolekel infolge der Deformierbarkeit der Valenzwinkel und Atomabstände bei Anwendung grosser dehnender Kräfte hervorgebracht wird. Eine solche Änderung tritt, wie wir vorwegnehmen, praktisch genommen nur unter Wirkung grosser Kräfte auf, d. h. unter Bedingungen, bei denen die Entknäuelung des Fadens fast vollständig ist. Wir brauchen uns daher nur für die Längenänderungen zu interessieren, welche an einer praktisch gestreckten Zickzackkette infolge Änderungen der Valenzwinkel und der Atomabstände hervorgerufen werden.

Wenn die Kette aus Z monomeren Resten besteht, jeder monomere Rest (in der Kettenrichtung gezählt) aus j Gliedern aufgebaut ist und wenn jedes dieser Glieder die Länge l besitzt und mit dem

nachfolgenden einen Valenzwinkel vom Betrage $180 - \beta$ einschliesst, so ist die hydrodynamische Länge des Fadens gleich

$$L = Zj l \cos \frac{\beta}{2} \quad (17)$$

Halten wir das eine Fadenende fest und lassen auf das andere eine Kraft \mathfrak{R} in der Richtung der Fadenachse wirken, so erhalten wir Längenänderungen ΔL erstens infolge Verzerrung der Valenzwinkel, zweitens infolge Änderung der Atomabstände l .

a) Verzerrung der Valenzwinkel: Auf jede Zacke der Zickzackkurve wirkt ein Drehmoment von der Grösse

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{2} l \mathfrak{R} \sin \frac{\beta}{2} \quad (18)$$

(s. Fig. 1). Messen wir den Widerstand, den das einzelne Kettenglied einer Veränderung des Valenzwinkels entgegensetzt, durch Angabe des Momentes y , welches notwendig wäre, um eine Änderung des Valenzwinkels um einen Betrag $\Delta\beta = 1$ hervorzubringen, in Formeln:

$$\mathfrak{M} = y \cdot \Delta\beta \quad (19)$$

so haben wir offenbar durch Gleichsetzen von (18) und (19):

$$\Delta\beta = \frac{l \mathfrak{R}}{2 y} \sin \frac{\beta}{2}$$

Auf Grund von (17) ist mit dieser Änderung des Valenzwinkels β eine Längenänderung des Fadens verknüpft vom Betrage

$$(\Delta L)_{\beta} = Zj \frac{l^2 \mathfrak{R}}{4 y} \sin^2 \frac{\beta}{2} \quad (20)$$



Fig. 1.

b) Änderung der Atomabstände: Die in Richtung der Atomverbindungslinien wirkende Komponente der dehnenden Kraft ist gleich $\mathfrak{R} \cdot \cos \beta/2$. Messen wir den Widerstand, den das einzelne Kettenglied einer Änderung seiner Länge l entgegensetzt durch Angabe der Kraft \ddot{u} , welche notwendig wäre, um eine Längenänderung Δl vom Betrage eins hervorzubringen; in Formeln

$$\mathfrak{R} = \ddot{u} \Delta l \quad (21)$$

so wird in unserm Falle

$$\Delta l = \frac{\mathfrak{R}}{\ddot{u}} \cos \frac{\beta}{2}$$

Auf Grund von (17) bedeutet dies, dass die Deformierbarkeit der Atomabstände eine Längenänderung

$$(\Delta L)_{\ddot{u}} = Zj \frac{\mathfrak{R}}{\ddot{u}} \cos^2 \frac{\beta}{2} \quad (20a)$$

zur Folge hat.

Die gesamte durch die Kraft \mathfrak{R} herbeigeführte Längenänderung ist die Summe von (20) und (20a), also:

$$\Delta L = Z_j \mathfrak{R} \left[\frac{l^2}{4y} \sin^2 \frac{\beta}{2} + \frac{1}{\ddot{u}} \cos^2 \frac{\beta}{2} \right]$$

oder

$$\mathfrak{R} = \frac{\Delta L}{L} \frac{l \cos \frac{\beta}{2}}{\frac{l^2}{4y} \sin^2 \frac{\beta}{2} + \frac{1}{\ddot{u}} \cos^2 \frac{\beta}{2}} = \frac{L' - L}{L} \frac{4y}{l} \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{\sin^2 \frac{\beta}{2} + \frac{4y}{\ddot{u} l^2} \cos^2 \frac{\beta}{2}} \quad (22)$$

c) Zahlenwerte der Konstanten l , \ddot{u} , y und a [Gleichung (25)]: Für Paraffinkohlenwasserstoffe ist l (C—C-Bindungsabstand) gleich $1,45 \times 10^{-8}$ cm; $180 - \beta = 109^\circ$; aus optischen Messungen folgt für die Konstante \ddot{u} von Gleichung (21) der C—C-Bindung¹⁾: $\ddot{u} = 4 \times 10^5$ g sec⁻².

Eine Bestimmung des Proportionalitätsfaktors y von Gleichung (19) [Mass des Widerstands der Molekel gegen eine Veränderung des Valenzwinkels] erhalten wir durch die folgende Überlegung:

Die Verbrennungswärme für strukturisomere aliphatische Kohlenwasserstoffe ist praktisch für alle Isomeren dieselbe; sie steigt bei Einfügung einer CH₂-Gruppe (Fort-schreiten um ein Glied in der polymer-homologen Reihe) stets um nahezu denselben Betrag, nämlich um etwa 156 bis 158 Kcal pro Mol an. Bei den drei-, vier- und fünf-gliedrigen Ringkohlenwasserstoffen, bei welchen der Valenzwinkel vom normalen Wert (109°) abweicht, wird indessen eine Erhöhung der Verbrennungswärme beobachtet gegenüber dem Wert, den man auf Grund der Anzahl der in der Molekel enthaltenen CH₂-Gruppen erwarten würde. Man überlegt sich, dass der Valenzwinkel bei 3-gliedrigen Ringen 60°, bei 4-gliedrigen 90°, bei 5-gliedrigen 108° (anstatt 109°) beträgt. Andererseits folgt aus den Verbrennungswärmen, dass die Verbrennungswärmen pro CH₂-Gruppe bei Cyclopropan 168,5 Kcal, bei Cyclobutan 165,5 und bei Cyclopentan 159 Kcal beträgt²⁾. Gemäss der Spannungstheorie nimmt man an, dass der erhöhte Energieinhalt der Ringe wie Cyclopropan und Cyclobutan nichts anderes als die zur Deformation der Valenzwinkel aufgewendete Energie ist. Im Beispiel des Cyclobutans wäre demnach die Energie, welche notwendig ist, um den Valenzwinkel zwischen zwei benachbarten C—C-Bindungen vom Normalwert 109° auf den Wert 90° zu bringen, gleich 165,5 - 158 = 7,5 Kcal pro Mol oder $5,2 \times 10^{-13}$ Erg pro Einzelteilchen. Auf Grund der Definition (19) ist jedoch die Energie, welche notwendig ist, um $\Delta\beta$ vom Betrage Null auf den Wert ω zu bringen, gleich

$$E = \int_0^{\omega} y \cdot d(\Delta\beta) = \frac{y}{2} \cdot \omega^2 \quad (23)$$

Nach dem Obengesagten wäre bei Butan $\omega = 19^\circ$ [nämlich $109^\circ - 90^\circ$], im Bogenmass: $\omega = 19 \cdot 2\pi/360$, zu setzen und $E = 5,2 \times 10^{-13}$. Wir erhalten dann (für aliphatische Kohlenwasserstoffe auf Grund der Verbrennungswärme von Cyclobutan)

$$y = 0,9 \times 10^{-11} \text{ Erg}$$

Fast derselbe Zahlenwert ergibt sich aus Beobachtungen über den Raman-Effekt von n-Propan³⁾. Auf Grund des Zahlenwertes $0,35 \times 10^6$ Dyn/cm für die Deformationskonstante der C—C-Bindung (aus der Frequenz der Deformationschwingung) ergibt sich nämlich ein Wert $y = 0,72 \times 10^{-11}$.

¹⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934, S. 345; R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23; M. Wehrli, Helv. phys. acta 14, 516 (1941).

²⁾ Siehe z. B. W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organ. Chem., Bd. I, S. 56, Leipzig 1931.

³⁾ Siehe F. W. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband, Berlin 1938.

Zur Abkürzung schreiben wir noch an Stelle von (22):

$$\mathfrak{R} = a \frac{L' - L}{L} \quad (24)$$

wobei die Konstante a ein Mass für die energieelastische Härte der gestreckten Zickzackkette ist. Wegen (22) ist offenbar

$$a = \frac{4y}{1} \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{\sin^2 \frac{\beta}{2} + \frac{4y}{\ddot{u}l^2} \cos^2 \frac{\beta}{2}} \quad (25)$$

Für aliphatische Kohlenwasserstoffe wäre der Zahlenwert der Konstante a auf Grund des soeben Gesagten gleich

$$a = 2,5 \times 10^{-3} \text{ Dyn} \quad (26)$$

Durch (24) und (25) zusammen ist die energieelastische Deformation, welche eine zunächst zu einer geraden Zickzackkette ausgerichtete Fadenmolekel unter Wirkung einer Kraft \mathfrak{R} erfährt, in erster Näherung festgelegt. Selbstverständlich werden bei starker Dehnung Abweichungen des Dehnungsgrades $(L' - L)/L$ von der gemäss (24) erwarteten Proportionalität mit \mathfrak{R} eintreten. Mit diesen Abweichungen wollen wir uns hier nicht befassen; dagegen sei kurz auf die Frage nach der Reissfestigkeit der einzelnen Fadenmolekel eingegangen.

3. Reissfestigkeit der einzelnen Fadenmolekel.

Man wird für das erste den Ansatz machen, dass eine auf Dehnung in der Fadenrichtung beanspruchte Fadenmolekel dann zerreisst, wenn die Kraft einen gewissen kritischen Wert \mathfrak{R}_{\max} überschreitet. Die bei Erreichung der Zerreiessgrenze vorliegende Fadenlänge wollen wir mit L_{\max} bezeichnen. Wir werden dafür setzen können:

$$L_{\max} = L(1 + \varepsilon) \quad (27)$$

a) Abschätzung einer oberen Grenze für \mathfrak{R}_{\max} und L_{\max} .

Eine obere Grenze für die Zerreiessfestigkeit und die dabei erreichte Dehnung $[L_{\max} - L] = L \cdot \varepsilon$ erhalten wir durch folgende Überschlagsrechnung:

Betrachten wir zwei in der Kette benachbarte C-Atome und vergrössern wir den Abstand derselben, ausgehend von der Lage minimaler potentieller Energie, um einen Betrag x , so ist hierfür in erster Näherung die Kraft (21), in höherer Näherung die Kraft

$$\mathfrak{R} = -\ddot{u}x + b_1 x^2 \quad (28)$$

notwendig.

Eine Abschätzung für b_1 können wir erhalten, indem wir bemerken, dass die Kraft (28) für $x = \ddot{u}/b_1$ verschwindet, so dass wir annähernd

$$\int_0^{\ddot{u}/b_1} \mathfrak{R} dx = \int_0^{\ddot{u}/b_1} (-\ddot{u}x + b_1 x^2) dx = U \quad (28a)$$

gleich der aus kalorimetrischen Daten zugänglichen Bindungsenergie U der C—C-Bindung setzen können. U ist bekanntlich gleich 71 000 cal/Mol oder $4,9 \times 10^{-12}$ erg/Molekel.

Die Auswertung von (28a) gibt

$$U = \frac{1}{6} \frac{\ddot{u}^3}{b_1^3} \quad (28b)$$

so dass wir durch Einsetzen der Zahlenwerte erhalten

$$b_1 = \sqrt{\frac{\ddot{u}^3}{4,9 \cdot 10^{-12} \cdot 6}} = 0,7 \times 10^{14} \quad (28c)$$

(28) geht also für den Fall von aliphatischen C—C-Bindungen über in

$$\mathfrak{R} = -4 \times 10^5 x + 0,7 \times 10^{14} x^2 \quad (28d)$$

Durch Differenzieren und Nullsetzen erhalten wir als Wert von x , für welchen die elastische Rückstellkraft ein Maximum besitzt, d. h. für den Wert der Abstandsänderung x , der an der Bindung vorliegt, wenn gerade die zum Zerreißen notwendige Kraft \mathfrak{R}_{\max} angewendet wird: $-4 \times 10^5 + 1,4 \times 10^{14} x_{\max} = 0$; $x_{\max} = 3 \times 10^{-9}$ cm. Der maximale Abstand zweier in der Kette benachbarter C-Atome wird entsprechend gleich $l_{\max} = 1 + x_{\max} = 1,45 \times 10^{-8} + 0,3 \times 10^{-8} = 1,75 \times 10^{-8}$ cm. Für \mathfrak{R}_{\max} selbst erhalten wir durch Einsetzen von x_{\max} in (28d):

$$\mathfrak{R}_{\max} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ Dyn} \quad (28e)$$

Soll auf die einzelne C—C-Bindung der deformierten gestreckten Zickzackkette die Kraft (28e) wirken und ist β_{\max} die am Zerreisepunkte vorliegende Abweichung des Valenzwinkels von 180° , so werden wir zur Bestimmung der Kraft \mathfrak{R} , welche in Richtung der Achse der Zickzackkette wirken muss, haben:

$$\mathfrak{R} \cos \frac{\beta_{\max}}{2} = \mathfrak{R}_{\max} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ Dyn}; \quad \mathfrak{R} = \frac{5,7 \times 10^{-4}}{\cos \frac{\beta_{\max}}{2}}$$

und

$$\mathfrak{R} \cdot \frac{1}{2} l_{\max} \sin \frac{\beta_{\max}}{2} = y (71 - \beta_{\max}) \frac{2\pi}{360} = \frac{1}{2} l_{\max} \frac{\sin \frac{\beta_{\max}}{2}}{\cos \frac{\beta_{\max}}{2}} \cdot 5,7 \times 10^{-4}$$

Auf Grund dieser Zahlenwerte wird

$$\frac{L' - L}{L} = 0,3 \quad (28f)$$

oder

$$\epsilon [\text{Gleichung (27)}] = 0,3 \quad (28g)$$

Dies heisst:

Unter den beschriebenen Annahmen kann die Fadenmolekel auf den ungefähr 1,3fachen Betrag der Länge der ohne Valenzbeanspruchung gestreckten Zickzackkette gedehnt werden, bevor ein Zerreißen eintritt.

b) Herabsetzung der Reissfestigkeit durch chemische Reaktion der entstehenden radikalartigen Molekelbruchstücke mit dem Einbettungsmedium.

Es wurde aber schon bemerkt, dass dies einen oberen Grenzwert sowohl für die Zerreiissfestigkeit als auch für die Bruchdehnung darstellt. Tatsächlich müssten, wenn diese Zahlen Gültigkeit haben sollten, beim Zerreißen der Kette Radikale entstehen, was in

Wirklichkeit kaum, auch nur vorübergehend, der Fall ist. Es tritt sofort, schon in der Phase des Zerreißens, eine Absättigung der nicht beanspruchten Valenzen durch Bildung von neuen, Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen usw. ein. Der Zerreißvorgang der in eine Flüssigkeit eingebetteten Fadenmolekel ist also ein gemischter mechanischer und chemischer Vorgang. Die Zerreißfestigkeit und die Zerreißdehnung wird durch die Möglichkeit gleichzeitiger Reaktion mit dem Einbettungsmedium herabgesetzt.

Tatsächlich zeigen verschiedene Beobachtungen, wie die Möglichkeit eines Zerreißens von Fadenmolekeln durch Ultraschall¹⁾ oder durch Einbringen in Flüssigkeiten, in welchen ein starkes Strömungsgefälle aufrecht erhalten wird²⁾, sowie die thermische Spaltung von Paraffinkohlenwasserstoffen³⁾ (Kracken), dass ein Zerfall von Fadenmolekeln schon durch wesentlich geringere als die Kraft (28e) möglich ist.

Wir würden hiernach das Zerreißen einer in eine Flüssigkeit oder in das elastisch feste Medium selber eingebetteten Fadenmolekel am ehesten mit dem Vorgange des Krackens vergleichen, wobei in der elastisch beanspruchten Molekel ein Teil der zum Kracken der Bindung notwendigen Energie durch die energieelastische Verzerrung (anstatt durch thermische Einwirkung) aufgebracht wird.

Um genau zu sein, würden wir der Molekel bei einer gegebenen Temperatur nicht mehr eine bestimmte Bindungsfestigkeit zuerkennen, unterhalb deren die Molekel stabil, oberhalb deren sie unstabil wird; wir würden vielmehr der Molekel bei jedem Streckungsgrad ε eine gewisse mit ε rasch anwachsende Zerfallswahrscheinlichkeit bzw. eine entsprechende mittlere Lebensdauer zuschreiben.

Trotzdem es hiernach besser wäre, der Fadenmolekel eine vom Spannungszustand abhängige mittlere Lebensdauer zuzuordnen, wird man in vielen Fällen von einer durch Gleichung (27) definierten Maximallänge, auf die der Faden gedehnt werden kann, sprechen.

In Wirklichkeit wäre L_{\max} von der Versuchsdauer abhängig. Es wäre L_{\max} die Länge, auf die der Faden bei der in Frage stehenden Versuchsdauer gedehnt werden kann, ohne dass eine einige Prozent übersteigende Zerfallswahrscheinlichkeit auftritt.

Diese Dehnbarkeitsgrenze liegt, wie sich bei der späteren Anwendung zeigen wird, praktisch weit unterhalb (28f) oder (g) bei etwa $\varepsilon = 0,1$. Entsprechend liegt dann auch \mathfrak{R}_{\max} weit unterhalb des Betrages (28e). Infolgedessen dürfen wir bei allen Beanspruchungen,

¹⁾ G. Schmidt und E. Beutenmüller, Z. El. Ch. **49**, 333 (1943).

²⁾ H. Staudinger und Heuer, B. **67**, 1159 (1934).

³⁾ Untersuchungen hierüber für den speziellen Fall des Kautschuks siehe z. B. J. L. Bolland und W. J. C. Orr, I. R. I. Transactions **21**, No. 2,133 (1945).

welche vom Faden praktisch genommen ausgehalten werden, die Proportionalität (24) als gültig ansehen. In diesem Falle wird wegen (27) und (24):

$$\mathfrak{R}_{\max} = \frac{L_{\max} - L}{L} a = \varepsilon \cdot a \quad (29)$$

Die potentielle Energie $E_{\text{pot, max}}$, welche auf den Faden übertragen wird, wenn derselbe aus dem dehnungsfreien gestreckten Zustand bis zur Zerreißgrenze gedehnt wird, beträgt unter derselben Annahme auf Grund von (24)

$$E_{\text{pot, max}} = \int_{\Delta L=0}^{\varepsilon L} \frac{a}{L} d(\Delta L) = \frac{a}{2} L \varepsilon^2 \quad (30)$$

bzw., wenn nur bis ΔL gedehnt wird:

$$E_{\text{pot}} = \frac{a}{2L} (\Delta L)^2 \quad (31)$$

Diese Beziehungen werden für das Folgende insofern von Interesse sein, als sie die Grenze der Kraft \mathfrak{R} angeben, bis zu der es einen Sinn hat, das Zusammenwirken von elastischer und statistischer Rückstellkraft zu verfolgen.

4. Überlagerung von energieelastischer und statistischer Rückstellkraft am Einzelfaden.

Nachdem wir die tatsächlichen Werte der Stoffkonstanten für das Beispiel der Paraffinkohlenwasserstoffe besprochen haben, bringen wir den Nachweis für einige Feststellungen, die wir zunächst vorweggenommen hatten. Sie beziehen sich auf den Betrag der Dehnungskraft, welche auf den Faden wirken muss, um eine energieelastische Dehnung einerseits, eine praktisch völlige Entknäuelung andererseits hervorzubringen. Daraus, dass $a = 2,5 \times 10^{-3}$ ist [Gleichung (26)], ergibt sich erstens nach (24), dass eine Kraft von $2,5 \times 10^{-5}$ Dyn notwendig ist, um die gestreckte Zickzackkette um 1% energieelastisch zu dehnen.

Zweitens ist das mittlere Abstandsquadrat \bar{h}^2 zwischen Anfangs- und Endpunkt der beispielsweise in Chloroformlösung sich selbst überlassenen Molekel gleich

$$\bar{h}^2 = N_m A_m^2 = \frac{L^2}{N_m} \quad (32)$$

oder

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \frac{L}{\sqrt{N_m}}$$

Für $N_m = 100$ ist also $\sqrt{\bar{h}^2}$ 10mal kleiner als die Länge L der gestreckten Zickzackkette. Lassen wir auf die Endpunkte eine Kraft \mathfrak{R} wirken, so erhalten die Fadenenden anstatt (32) einen Abstand, der sich durch Auflösung von (16) nach h bestimmen lässt. Setzen wir

$\mathfrak{R} = 2,5 \times 10^{-5}$ Dyn, $T = 300^\circ$ abs und A_m (aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität in Chloroformlösung) gleich 16×10^{-8} cm, so ergibt sich aus (16)

$$\beta\left(\frac{h}{N_m A_m}\right) = \frac{2,5 \times 10^{-5} \cdot 1,6 \times 10^{-7}}{1,37 \times 10^{-16} \cdot 3 \times 10^2} = 0,97 \times 10^2 \quad (33)$$

β ist dabei nach (6) die inverse *Langevin*'sche Funktion des Argumentes $h/N_m A_m$. Die Funktion wird unendlich für $h/N_m A_m = 1$. Die Reihenentwicklung in der Nähe des Wertes $h/N_m A_m = 1$ lautet

$$\beta\left(\frac{h}{N_m A_m}\right) = \frac{1}{1 - \frac{h}{N_m A_m}} \quad (33a)$$

Setzen wir dies in (33) ein, so wird

$$1 - \frac{h}{N_m A_m} = \frac{1}{0,97 \cdot 10^2}$$

$$\frac{h}{N_m A_m} = 1 - \frac{1}{0,97 \cdot 10^2} = 0,99$$

Das heisst: Die Kraft, welche notwendig ist, um den gestreckten Faden um 1% energieelastisch zu dehnen, reicht aus, um die starr gedachten statistischen Faden-elemente so auszurichten, dass der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt des Fadens auf 1% genau mit dem des völlig gestreckten Fadens übereinstimmt.

Machen wir die dehnende Kraft z. B. 10mal kleiner, also gleich $2,5 \times 10^{-6}$ Dyn, so beträgt die energieelastische Dehnung ein Promille der hydrodynamischen Länge L , während der Abstand h etwa gleich 0,9 L wird. Es heisst dies:

Solange der Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt weniger als 90 bis 95% der hydrodynamischen Länge L beträgt, dürfen wir den Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt unter der Annahme völlig starrer statistischer Vorzugselemente berechnen. Die Berücksichtigung der Deformierbarkeit von Valenzwinkeln und Atomabständen lässt nämlich den unter Wirkung dieser (bescheidenen) Kraft \mathfrak{R} zu erwartenden Wert von h praktisch ungeändert.

Auch wenn wir die Dehnungskraft \mathfrak{R} grösser werden lassen, bleibt die auf Grund der Energieelastizität eintretende Vergrösserung von L stets eine kleine Korrektur. Um die Beziehung zwischen dehnender Kraft \mathfrak{R} und tatsächlichem Wert von h zu finden, können wir daher so vorgehen:

Wir berechnen den der Kraft \mathfrak{R} entsprechenden Wert von h in erster Näherung aus (16):

$$h = N_m A_m \cdot \mathfrak{L}\left(\frac{\mathfrak{R} A_m}{kT}\right) \quad (\text{statistischer Anteil von } h) \quad (34a)$$

wobei $\mathcal{L}(\mathcal{R}A_m/kT)$ die *Langevin*'sche Funktion des Argumentes $\mathcal{R}A_m/kT$ bedeutet. Hierzu addieren wir die aus (24) folgende energieelastische Längenänderung

$$L' - L = L \frac{\mathcal{R}}{a} \quad (\text{energieelastischer Anteil von } h) \quad (34b)$$

Wir haben also insgesamt für kleine und grosse Werte der Kraft \mathcal{R} :

$$h = N_m A_m \mathcal{L} \left(\frac{\mathcal{R} A_m}{kT} \right) + L \frac{\mathcal{R}}{a} \quad (\text{allgemein}) \quad (34)$$

Für grosse Werte von $\mathcal{R}A_m/kT$ können wir auf Grund von (16) und (33a) an Stelle von (34a) auch setzen:

$$\frac{\mathcal{R} A_m}{kT} = \frac{1}{1 - \frac{h}{N_m A_m}}$$

oder

$$h = N_m A_m \left(1 - \frac{kT}{\mathcal{R} A_m} \right) = L - N_m \frac{kT}{\mathcal{R}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{statistischer Anteil} \\ \text{von } h \text{ für grosse Werte von } \frac{\mathcal{R} A_m}{kT} \end{array} \right\} \quad (35a)$$

und entsprechend anstatt (34):

$$\left. \begin{array}{l} h = L + L \frac{\mathcal{R}}{a} - N_m \frac{kT}{\mathcal{R}} \\ = L \left[1 + \frac{\mathcal{R}}{a} - \frac{kT}{A_m \cdot \mathcal{R}} \right] \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Gesamtlänge } h \\ \text{für grosse Werte von } \frac{\mathcal{R} A_m}{kT} \end{array} \right\} \quad (35)$$

Die für grosse Werte von $\mathcal{R}A_m/kT$ gültige Gleichung (35) ist in \mathcal{R} quadratisch. Ihre Auflösung nach \mathcal{R} lautet:

$$\mathcal{R} = - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{L} \right) a + \sqrt{\frac{1}{4} \left(1 - \frac{h}{L} \right)^2 a^2 + \frac{kT}{A_m} a} \quad \left(\text{für grosse Werte von } \frac{\mathcal{R} A_m}{kT} \right) \quad (36)$$

Die in den Formeln (34) und (35) zum Ausdruck gebrachten Beziehungen sind in Fig. 2a und b für das Beispiel der Paraffinkohlenwasserstoffe ($a = 2,5 \times 10^{-3}$; $A_m = 16 \times 10^{-8}$ cm mit $T = 300^\circ$ abs) anschaulich gemacht.

Als Ordinate ist die auf die Fadenendpunkte im Sinne einer Auseinanderziehung wirkende Kraft \mathcal{R} aufgetragen, als Abszisse der zugehörige Wert von h/L , also des Abstandes h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt, geteilt durch die hydrodynamische Länge L . Die punktierte Kurve 1 in Fig. 2a gibt den statistischen Anteil der Länge h , d. h. den aus (34a) bzw. (35a) zu berechnenden Wert von h . Es ist der h -Wert, den man erhalten würde, wenn die statistischen Fadenelemente nicht energieelastisch dehnbar wären.

Die gestrichelte Kurve 2 in Fig. 2a gibt die Länge h , welche eine zunächst gestreckte Zickzackkette unter Wirkung der Kraft \mathcal{R} zufolge der energieelastischen Deformierbarkeit annehmen würde (wiederum geteilt durch die hydrodynamische Länge L der ohne

Valenzdeformation gestreckten Zickzackkette). Für $\mathfrak{R} = 0$ wird in diesem Falle $h/L = 1,0$ und für $\mathfrak{R} > 0$ wird $h/L > 1$. $(h-L)/L = h/L - 1,00$ ist also die der zunächst gestreckten Zickzackkette infolge der energieelastischen Deformierbarkeit unter Wirkung der Kraft \mathfrak{R} aufgeprägte Längenänderung $(h-L)$, geteilt durch die Länge L der ungedehnten Zickzackkette. Beispiel: Strecke A der Fig. 2a.

Die ausgezogenen Kurven in den Figuren 2a und b geben die gemäss (34) bzw. (35) zu erwartende Gesamtlänge h , wiederum geteilt durch die hydrodynamische Länge L . Der zu einem gegebenen \mathfrak{R} gehörende Abszissenwert h/L (Beispiel Punkt c der Fig. 2a) ist die Summe der dem betreffenden \mathfrak{R} entsprechenden Abszisse von Kurve 1 (Beispiel Strecke B der Fig. 2a) und der aus Kurve 2 zu entnehmenden energieelastischen Längenänderung (Strecke A' = Strecke A in Fig. 2a).

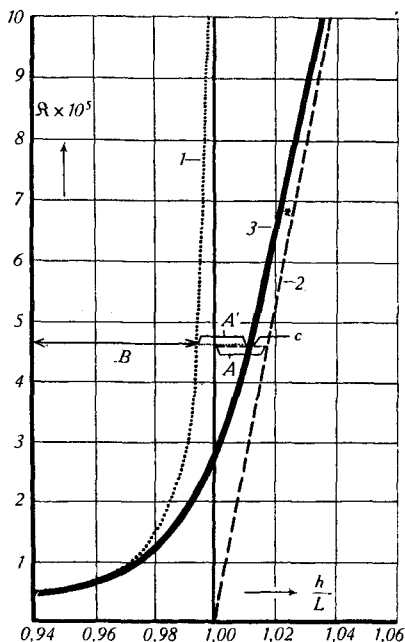


Fig. 2a.

Für Paraffinkohlenwasserstoffe ($a = 2,5 \times 10^{-3}$, $A_m = 16 \times 10^{-8}$ cm) ist für $T = 300^\circ$ abs die Rückstellkraft \mathfrak{R} eines an den Enden festgehaltenen Fadens als Funktion von h/L dargestellt. [Dabei ist h der Abstand zwischen Anfangspunkt und Endpunkt, L die hydrodynamische Länge der Fadenmolekel.] Kurve 1 (punktirt): Entknäuelung einer aus starren (energieelastisch nicht dehnbaren) Fadenelementen bestehenden Molekel. Kurve 2 (gestrichelt): Zusammenhang zwischen \mathfrak{R} und h/L , wie er bei einer völlig entknäuelten Zickzackkette zufolge der energieelastischen Deformierbarkeit auftreten würde. Kurve 3 (ausgezogen): Zusammenhang für den Fall, dass die durch die Kraft \mathfrak{R} bewirkte Entknäuelung und die energieelastische Deformation der Molekel gleichzeitig berücksichtigt werden.

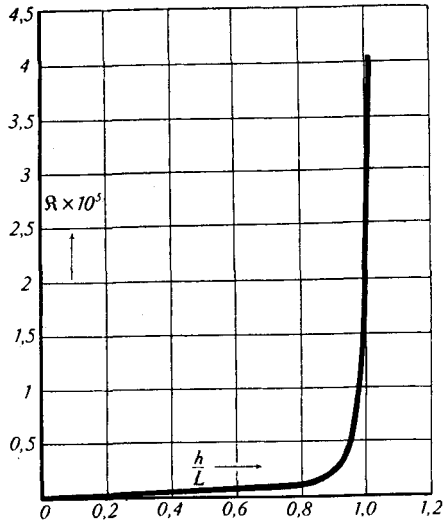


Fig. 2b.

Abhängigkeit der Rückstellkraft R von Paraffinkohlenwasserstoffen von der Grösse h/L , dargestellt in einem grösseren Bereich als in Fig. 2a.

5. Gesamtenergie der Fadenmolekel in Abhängigkeit vom Abstände h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt.

Die potentielle Energie des Fadens ist bereits in Gleichung (31) angegeben, wenn unter ΔL die Längenänderung verstanden ist, welche der Faden infolge energieelastischer Dehnbarkeit unter Wirkung der Kraft R erfährt. Durch Einsetzen von (34b) in (31) erhalten wir:

$$U = \frac{a}{2L} \left(L \frac{R}{a} \right)^2 = \frac{R^2}{2a} L \text{ (allgemein)} \quad (37)$$

Da der statistische Anteil der Längenänderung ohne Einfluss auf die Gesamtenergie ist, stellt der Ausdruck (37) zugleich die Gesamtenergie dar, welche eine Fadenmolekel besitzt, wenn sie durch die Kraft R statistisch und energieelastisch beansprucht wird. Soll die Gesamtenergie U nicht in Funktion von R , sondern in Abhängigkeit von h dargestellt werden, so muss man die Gleichung (34) nach R auflösen und das Ergebnis (R als Funktion von h) in (37) einsetzen. Interessant und verhältnismässig einfach wird die so zu erhaltende Funktion $U(h)$ im Falle einigermaßen grosser Werte von RA_m/kT . In diesem Falle, d. h. immer dann, wenn U überhaupt erhebliche Beträge annimmt, kann R aus (36) [anstatt aus (34)] in (37) eingesetzt werden.

Die so aus (37) resultierende Grösse der Gesamtenergie U , geteilt durch $N_m \cdot kT$, ist in Fig. 3 Kurve 1 als Ordinate gegen h/L

als Abszisse aufgetragen. Man sieht, wie die Energie erst von etwa $h/L = 0,97$ an merkliche Werte annimmt und sodann für $h/L > 1$ rapid ansteigt.

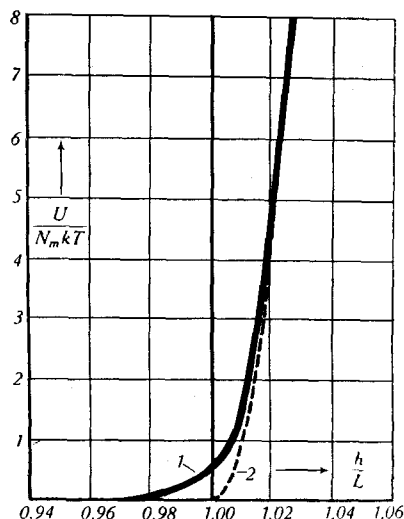


Fig. 3.

Für Paraffinkohlenwasserstoffe ($a = 2,5 \times 10^{-3}$, $A_m = 16 \times 10^{-8}$ cm) ist als Kurve 1 (ausgezogen) für $T = 300^\circ$ die Gesamtenergie U (geteilt durch $kT N_m$) gegen h/L als Abszisse aufgetragen. Merkliche Energiebeträge treten schon vor Erreichung des Punktes $h/L = 1$ auf. Kurve 2: Dasselbe für einen von Wahrscheinlichkeitselastizität freien Faden; hier würde eine energieelastische Deformation und damit eine Abhängigkeit $U(h)$ erst bei $h = L$, also erst nach Ausrichtung der Fadenelemente zu einer geraden Zickzackkette einsetzen.

Die in Fig. 3 mit Nr. 2 versehene, gestrichelt eingetragene Kurve gibt die durch die Gleichung

$$U' = a \frac{(h-L)^2}{2L} = \frac{a}{2} N_m A_m \left(\frac{h}{L} - 1 \right)^2 \quad [\text{für } h \geq L] \quad (38)$$

definierte Grösse U' (ebenfalls geteilt durch $N_m kT$) an. U' ist die Energie, welche der auf die Länge $h > L$ gedehnte Faden hätte, wenn eine energieelastische Deformation des Fadens erst bei $h = L$, also erst nach völliger Ausrichtung der Fadenelemente zu einer geraden Zickzackkette einsetzen und von dort an gemäss Gleichung (31) zunehmen würde. Wir können auch sagen, es sei U' die Energie, welche der Faden hätte, wenn wir für ΔL in (31), d. h. für den energieelastischen Anteil der Längenänderung des Vektors h anstatt des genau richtigen Wertes (34b) den Wert $\Delta L = h - L$ (Überschuss der Länge h über die hydrodynamische Länge L) einsetzen.

Man erkennt durch Vergleich der Kurven 1 und 2 in Fig. 3, dass die Gesamtenergie des Fadens U , sobald diese überhaupt beträchtliche Werte annimmt, fast ebenso gut durch die einfache Be-

ziehung (38) dargestellt wird wie durch die genauere Beziehung (37), in welcher ja \mathfrak{R} eine ziemlich umständlich zu bestimmende Funktion von h ist (Gleichung 36).

In vielen Fällen wird man daher die Beziehung (38) als gute Näherung für die Gesamtenergie eines Fadens in Abhängigkeit vom Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt verwenden können.

6. Freie Energie und Entropie einer Fadenmolekel in Abhängigkeit vom Abstände h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt.

a) Die freie Energie als Funktion von h .

Nachdem wir in Gleichung (34) bzw. (35) den Zusammenhang zwischen der auf den Endpunkt wirkenden Kraft \mathfrak{R} und dem Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt bestimmt haben, ist es nicht schwer, die freie Energie F des Fadens in Abhängigkeit von h anzugeben. Wir haben als Definition von $F(h)$ zu setzen

$$F = - \int_0^h \mathfrak{R} \, dh \quad (\text{allgemein}) \quad (39)$$

Dabei kann, solange h kleiner oder gleich $0,96 L$ ist, die energetische neben der statistischen Rückstellkraft vernachlässigt werden (s. Fig. 2).

Es gilt dann nach Gleichung (16):

$$F = \frac{kT}{A_m} \int_0^h \beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right) dh = kT \cdot \Phi(h) \quad (40)$$

wobei $\Phi(h)$ zur Abkürzung gesetzt ist für

$$\Phi(h) = \frac{1}{A_m} \int_0^h \beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right) dh \quad (41)$$

oder, als Reihenentwicklung geschrieben (siehe Gleichungen (7) und (8)):

$$\begin{aligned} \Phi(h) = & \frac{3}{2} \frac{h^2}{N_m A_m^2} + N_m \left\{ \frac{9}{20} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^6 \right. \\ & \left. + \frac{1539}{7000} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^8 + \dots \right\} \quad (41a) \end{aligned}$$

Für grössere Werte von h (d. h. $h/L \geq 0,98$) gilt, wie wir sehen, für $\mathfrak{R}(h)$ die Näherung (36). Wir erhalten daher, wenn wir dies in (39) einsetzen:

$$F = \text{const} + \int_0^h \left[\sqrt{\frac{1}{4} \left(1 - \frac{h}{L} \right)^2 a^2 + \frac{kT}{A_m} a} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{L} \right) a \right] dh \quad \left(\text{für } \frac{h}{L} \geq 0,98 \right) \quad (42)$$

oder integriert:

$$F = \text{const} + \frac{L\Omega^2}{2a} + \frac{LkT}{A_m} \ln \Omega \quad (42a)$$

wobei Ω die in (36) angegebene Funktion von h bedeutet.

Die in (42), (42a) vorkommende Integrationskonstante ist so zu wählen, dass (42) bzw. (42a) für $h < 0,96 L$ in die durch (40), (41a) bestimmten Werte übergeht.

Die so erhaltene Abhängigkeit der freien Energie F bzw. der Grösse F/kTN_m vom Parameter h ist, wiederum für das Beispiel der Paraffinkohlenwasserstoffe, in Fig. 4 anschaulich gemacht (stark ausgezogene Kurve).

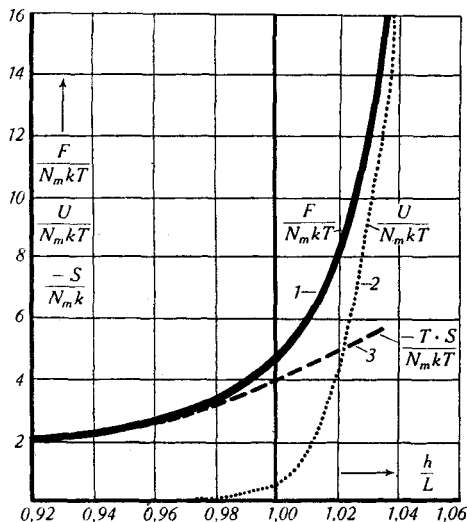


Fig. 4.

Vergleich der freien Energie F , der Gesamtenergie U und der gebundenen Energie $[-TS]$ für einen Paraffinkohlenwasserstoff in Abhängigkeit von h/L (h ist der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt, L die hydrodynamische Länge der Molekel). Als Ordinaten sind aufgetragen: 1. (ausgezogene Kurve): F/kTN_m ; 2. (punktierte Kurve): U/kTN_m (identisch mit Fig. 3, Kurve 1); 3. (gestrichelte Kurve): $-TS/kTN_m$.

b) Die Entropie als Funktion von h .

Wegen der allgemeinen Beziehung (11) kann, nachdem U und F in Abhängigkeit von h bestimmt sind, auch die Entropie S einer Fadenmolekel angegeben werden, jetzt für den allgemeinen Fall, dass neben den statistischen auch die energieelastischen Rückstellkräfte berücksichtigt werden. Im Bereiche $h \leq 0,96 L$ haben wir, da dort die Energie U vernachlässigbar ist, wegen (40) und (11) sofort die Beziehung (10), für die wir wegen (41a) auch schreiben können:

$$S = -k \cdot \Phi(h) \quad \left(\text{für } \frac{h}{L} \leq 0,96 L \right) \quad (43)$$

oder

$$S = -k N_m \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{L}\right)^2 + \frac{9}{20} \left(\frac{h}{L}\right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{L}\right)^6 + \frac{1539}{7000} \left(\frac{h}{L}\right)^8 + \dots \right] \quad (\text{Näherung}) \quad (43a)$$

Für grössere Werte von h/L haben wir sofort wegen (11), (42a) und (37)

$$S = \frac{U - F}{T} = - \frac{\text{const} + \frac{LkT}{A_m} \ln \mathfrak{R}}{T}$$

und unter Beruckichtigung von (1):

$$S = \frac{\text{Const}}{T} - k N_m \ln \mathfrak{R} \quad [\text{genau für } h > 0,98 L] \quad (44)$$

Die Entropie S der durch eine starke Kraft \mathfrak{R} gestreckten Fadenmolekel nimmt also bei gegebener Temperatur proportional mit dem Logarithmus der dehnen- den Kraft zu.

In Fig. 4 ist neben der freien Energie F (bzw. neben F/kTN_m) und der Gesamtenergie U (bzw. U/kTN_m ; punktierte Kurve) auch die Grösse $-T \cdot S$ (bzw. $-TS/kTN_m$; gestrichelte Kurve) als Funktion von h aufgetragen.

Man sieht, was auch aus den Formeln zu entnehmen war, dass $T \cdot S$ für $h/L < 0,96$ oder $0,97$ mit der freien Energie F praktisch genommen übereinstimmt; dort ist das Energieglied U zu vernachlässigen. Bei $h/L \simeq 1,02$ (Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Fadenmolekel um 2% grösser als die Länge der ohne Valenzdeformation gestreckten Zickzackkette) ist die freie Energie zu etwa gleichen Teilen aus dem Entropieglied (gestrichelt) und dem Energieglied (punktiert) zusammengesetzt, während bei noch stärkeren Dehnungen der Energieanteil der freien Energie den statistischen Anteil (Entropieanteil) immer mehr übertrifft. Dort wächst der Entropieanteil proportional $\ln \mathfrak{R}$ (Gleichung (44)), der Energieanteil aber proportional \mathfrak{R}^2 an (Gleichung (37)).

Fig. 5 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit der Entropie S (bzw. der Grösse S/kN_m) in Funktion von h/L unter Zugrundelegung der verschiedenen im vorigen betrachteten Annahmen bzw. Näherungen. Zugrunde gelegt ist wiederum das Beispiel der Paraffinkohlenwasserstoffe. Kurve 1 (ausgezogen) ist die Entropie, wie sie sich unter Beruckichtigung der energieelastischen Dehnbarkeit der statistischen Fadenelemente ergibt; Kurve 2 (gestrichelt) ist der Verlauf, welchen man bei Zugrundelegung starrer statistischer Fadenelemente erwarten würde. Für Werte von $h/L < 0,94$ sind die beiden Kurven nicht unterscheidbar. Kurve 3 (punktiert) stellt schliesslich den Verlauf der Entropie S dar, den wir erhalten, wenn wir die Funktion $\Phi(h)$ in (43) durch die Reihenentwicklung (41a) darstellen und jene Reihenentwicklung mit dem Glied $(h/N_m A_m)^8$

abbrechen. Jene Reihenentwicklung kann eigentlich nur bei Werten von $h/N_m A_m$, welche wesentlich kleiner als 1 sind, praktische Gültigkeit beanspruchen. Wir erkennen aber, dass diese Näherung (Kurve 3) [Näherung unter Zugrundelegung starrer statistischer Fadenelemente, aber Abbruch der Reihenentwicklung (43a) beim vierten Gliede] die Verhältnisse sogar für $h > N_m A_m$ zur Not wiedergibt, jedenfalls besser als die Kurve 2, d. h. besser als die ebenfalls unter Zugrundelegung starrer statistischer Fadenelemente, aber ohne Abbrechung der Reihenentwicklung gewonnene Lösung.

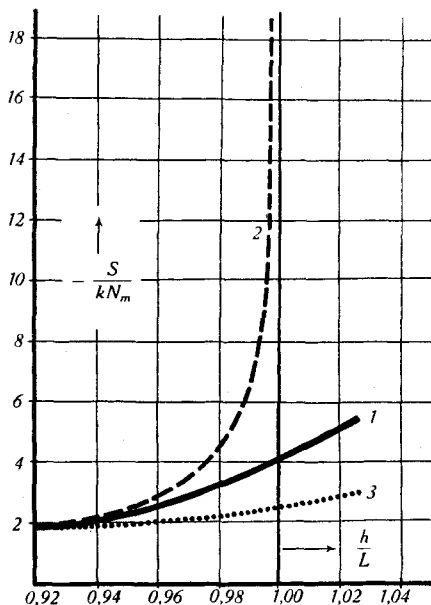


Fig. 5.

Abhängigkeit der Entropie S (bzw. der Grösse $-S/kN_m$) von h/L . Kurve 1 (ausgezogen): Entropie unter Berücksichtigung der energieelastischen Dehnbarkeit der statistischen Fadenelemente. Kurve 2 (gestrichelt): Entropie bei Annahme starrer statistischer Fadenelemente nach Gleichung (10). Kurve 3 (punktirt): Verlauf der Entropie, welcher erhalten wird, wenn wir die Funktion $\Phi(h)$ in (43) durch die Reihenentwicklung (41a) darstellen und die Reihenentwicklung mit dem Glied $(h/N_m A_m)^8$ abbrechen.

Die Bemerkung ist deswegen wichtig, weil die Darstellung (43a) eine einfachere Auswertung ermöglicht als die Beziehung (44), in welcher ja \mathfrak{R} die durch (36) definierte Funktion von h ist. Wir werden hiervon in einer nachfolgenden Arbeit, welche die Entropie des Kautschuks bei hohem Dehnungsgrade behandelt, Gebrauch machen. Es wird sich dort zeigen, dass die auf Werte $h > L$ gedehnten Molekel (bzw. Netzbögen) im Kautschuk bei allen Dehnungsgraden relativ selten sind, so dass die genaue Art, wie ihr Beitrag zur Gesamtentropie berücksichtigt wird, nicht stark ins Gewicht fällt.

Zusammenfassung.

Bei einer aus vielen starren Fadenelementen bestehenden Molekel wird die statistische (wahrscheinlichkeitselastische) Rückstellkraft sehr gross, sobald die Fadenelemente praktisch vollständig gegeneinander ausgerichtet sind. Es ist daher vorauszusehen, dass bei Einwirkung von Kräften, welche zu einer weitgehenden Ausrichtung der Fadenelemente ausreichen, neben den statistischen Eigenschaften der Fadenmolekel auch eine energieelastische Deformierbarkeit, also eine Änderung der Valenzwinkel und Atomabstände, berücksichtigt werden muss.

Unter Beiziehung der an Molekeln kleinen Molekulargewichts erhaltenen Daten über Deformierbarkeit von Valenzwinkeln und Atomabständen wird für das Beispiel der Paraffinkohlenwasserstoffe gezeigt, dass sich diese Deformierbarkeit auf die Entropie der Fadenmolekel sowie die statistische Rückstellkraft tatsächlich auswirkt; praktisch genommen allerdings erst dann, wenn der Abstand h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt Werte erreicht, die grösser sind als etwa 95% der hydrodynamischen Länge L , d. h. grösser als 95% der Länge, die der Faden bei völliger Ausrichtung zu einer geraden Zickzackkette erhalten würde. Solange h kleiner bleibt als $0,95 L$, beschränkt sich die Rückstellkraft praktisch genommen auf das Entropieglied.

Bei stärkerer Dehnung ist neben der statistischen eine energetische Rückstellkraft zu berücksichtigen; bei Dehnungen über $h = L$ hinaus wird die energieelastische Rückstellkraft rasch grösser als die statistische.

Die mit der Dehnung verbundene Änderung der Gesamtenergie U nimmt dabei proportional dem Quadrate der dehnenden Kraft \mathfrak{R} , die Grösse $T \cdot S$ (Entropieanteil der freien Energie) nur proportional dem Logarithmus von \mathfrak{R} zu.

Diese Zusammenhänge, d. h. die Abhängigkeit der Gesamtenergie U , der Entropie S , der freien Energie F und der Rückstellkraft \mathfrak{R} vom Abstände h zwischen Anfangs- und Endpunkt, wie sie sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeits- und der energieelastischen Effekte ergeben, werden im gesamten Existenzgebiet der Molekel (Dehnungsgrad Null bis zur Zerreissgrenze) durch Formeln beschrieben und durch Kurven anschaulich gemacht.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.
