

39. Relaxationszeitspektrum, Elastizität und Viskosität von Kautschuk I

von W. Kuhn, O. Künzle und A. Preissmann.

(17. XII. 46.)

1. Problemstellung.

a) Qualitative Begründung des Auftretens eines Relaxationszeitspektrums.

In einer Arbeit über die Beziehungen zwischen Viskosität und elastischen Eigenschaften amorpher Stoffe¹⁾ konnte vor einigen Jahren gezeigt werden, dass wir bei der mechanischen Deformation eines Mediums, insbesondere dann, wenn das Medium Fäden hochpolymerer Stoffe enthält, das Auftreten einer Vielzahl von Vorgängen erwarten müssen, welche voneinander mehr oder weniger unabhängig sind. Wenn wir an einem solchen Medium eine Dehnung herbeiführen und diese anschliessend konstant halten, so werden, wie l. c. I und II gezeigt wurde, an einer ins Auge gefassten Fadenmolekel Formänderungen auftreten, welche teils eine Energieänderung, teils eine Änderung der Zustandswahrscheinlichkeit zur Folge haben. Es werden infolgedessen Rückstellkräfte teils energieelastischer, teils wahrscheinlichkeitselastischer Natur auftreten.

Diese Formänderungen werden sich indessen in dem anschliessend auf konstanter Dehnung gehaltenen Versuchskörper durch Relaxation ganz oder teilweise ausgleichen, wenigstens dann, wenn die Fadenteile eine gewisse Beweglichkeit relativ zueinander besitzen. Der Weg, welchen die Molekelteile relativ zueinander oder relativ zu ihrer Umgebung zur Wiederherstellung eines „normalen“ Zustandes zurücklegen müssen, wird jedoch in einer und derselben hochpolymeren Substanz weit verschieden sein, je nachdem es sich um Abstandsänderungen benachbarter Atome oder aber um kleine oder gar um grosse Formänderungen von Molekelteilen oder des Molekelganzen handelt. Entsprechend werden die Relaxationszeiten, mit welchen sich die einzelnen Anteile der zunächst entstandenen elastischen Spannung ausgleichen, weit verschieden sein. Wir werden bei hochmolekularen Stoffen ein Nebeneinander von vielen Zusammenhaltsmechanismen mit weit auseinander liegenden Relaxationszeiten, d. h. ein ausgedehntes Relaxationszeitspektrum erwarten.

¹⁾ W. Kuhn, Z. physikal. Ch. [B] **42**, 1 (1939), im folgenden als l. c. I. bezeichnet; W. Kuhn, Z. angew. Ch. **52**, 289 (1939), im folgenden als l. c. II. bezeichnet. Siehe auch K. Bennewitz und H. Rötger, Phys. Z. **40**, 416 (1939).

b) Definition der Teilelastizitätsmoduln und der zugehörigen Relaxationszeiten; kontinuierliches Relaxationszeitspektrum.

Dieses Verhalten können wir quantitativ durch die Angabe beschreiben, dass die Spannung σ (Rückstellkraft pro cm^2 des gedehnten Körpers), welche wir beobachten, wenn ein Versuchskörper der Länge l rasch auf die Länge $l + \Delta l$ gedehnt und sodann auf der Länge $l + \Delta l$ festgehalten wird, gleich sein wird

$$\sigma = \frac{\Delta l}{l} \cdot \sum_i E_{i0} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1)$$

bzw. wenn in üblicher Weise

$$\frac{\sigma}{\Delta l/l} = E \quad (2)$$

als Elastizitätsmodul definiert wird:

$$E(t) = \sum_i E_{i0} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2a)$$

Wir erhalten einen Elastizitätsmodul, welcher von der Zeit t (Zeit zwischen Erzeugung der Längenänderung Δl und Messung der Spannung σ) abhängt. Die Werte E_{i0} in (2) haben wir l. c. I als Grundwerte der einzelnen Teilelastizitätsmoduln, die τ_i als die zum i^{ten} Grundwert gehörige Relaxationszeit bezeichnet. Die Summen in (1) oder (2) sind über die sämtlichen in der Substanz vorkommenden Teilelastizitätsmoduln zu erstrecken. Schon bei einfachen Substanzen wie Propylalkohol kommen, wie l. c. I gezeigt wurde, mehrere Teilelastizitätsmoduln vor; die hochmolekularen Substanzen sind vor den niedrig molekularen nur durch besonders grosse Ausdehnung des E_{i0}, τ_i -Spektrums ausgezeichnet.

Noch besser als die Darstellung durch eine endliche Zahl diskreter Teilelastizitätsmoduln ist grundsätzlich ein Ausdruck für E in Abhängigkeit von der Zeit t , den wir erhalten, wenn wir die Summe in (2) durch ein Integral ersetzen, wenn wir also mit einem kontinuierlichen Relaxationszeitspektrum rechnen. Wir setzen also (l. c. II, S. 290)

$$E(t) = \int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (3)$$

Da die Summe in (2) über alle vorkommenden Werte E_{i0}, τ_i zu erstrecken war, wobei einzelne Relaxationszeiten sehr kurz, andere sehr lang sein können, ist das Integral (3) über alle Werte von $\tau = 0$ bis $\tau = \infty$ zu erstrecken. $dE_0/d\tau$, die Summe der aus einem Intervall $d\tau = 1$ stammenden Grundwerte der Teilelastizitätsmoduln, genommen in der Umgebung einer bestimmten Stelle τ des gesamten

Spektrums, d. h. die Verteilungsdichte der Teilelastizitätsmoduln an der Stelle τ , ist selbstverständlich eine Funktion von τ . Sie kann an einzelnen Stellen verschwinden, an andern Stellen sehr grosse Werte annehmen.

Für $t = 0$, d. h. für den Fall, dass die Spannung „sofort“ nach sehr rasch erzeugter Deformation des Versuchskörpers gemessen wird, geht (2) über in

$$E = E_0 = \sum E_{i0} \quad (4)$$

c) Summenbeziehung für die Grundwerte der Teilelastizitätsmoduln.

Es wurde l. c. I und II gezeigt, dass diese Grösse (d. h. $\sum E_{i0}$) für verschiedenste Substanzen Werte gleicher Grössenordnung, nämlich Werte im Betrage von ca. 10^{10} — 10^{12} Dyn/cm² annimmt. Nach (3) heisst dies, dass ebenfalls gelten muss

$$\int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} d\tau = E_0 \cong 10^{10}—10^{12} \text{ Dyn/cm}^2 \quad (4a)$$

Die E_{i0} in Gleichung (4), bzw. der Wert E_0 in (4) oder (4a) hängt dabei von der Temperatur nur wenig ab. Die bekannte Temperaturempfindlichkeit des viskos-mechanischen Verhaltens hängt mit der starken Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten zusammen (l. c. I und II). Bei tiefen Temperaturen sind sämtliche Relaxationszeiten sehr gross, bei höherer Temperatur werden sie kleiner, und zwar so, dass der Übergang von grossen zu kleinen τ -Werten für die verschiedenen Zusammenhaltsmechanismen nicht gleichzeitig erfolgt.

Beim vulkanisierten Kautschuk liegt der Spezialfall vor, dass die Relaxationszeiten für fast alle Zusammenhaltsmechanismen sehr klein sind, dass sie aber für einen bestimmten Zusammenhaltsmechanismus, nämlich für den Anteil der Rückstellkraft, welcher von der Konstellationswahrscheinlichkeit der Netzbogen herrührt, unendlich gross ist¹⁾.

d) Beschreibung des elastischen Verhaltens mit Hilfe des Relaxationszeitspektrums.

Man erkennt aus (2) und (3), dass wir das elastische Verhalten einer gegebenen Substanz beherrschen, sobald das Relaxationszeitspektrum, d. h. alle Werte von E_{i0} und τ_i in (2) bzw. die Grösse $dE_0/d\tau$ in (3) als Funktion von τ gegeben ist.

α) Dehnungskräfte. Wir überzeugen uns beispielsweise, dass wir, wenn alle E_{i0} und τ_i gegeben sind, die Spannung σ im Zeitpunkt

¹⁾ Vgl. z. B. l. c. II. Fig. 1 und 4 (S. 291 und 292).

t_1 angeben können, wenn der Versuchskörper im Zeitintervall von $t = 0$ bis t_1 mit einer willkürlich gewählten Geschwindigkeit

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta l}{l} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \quad (5)$$

deformiert wurde.

Wir sehen nämlich, dass die am Versuchskörper in einem Zeitintervall dt im Zeitpunkte t erzeugte Spannung auf Grund von (1) gleich ist:

$$\frac{d\sigma}{dt} dt = \frac{d\alpha}{dt} dt \sum E_{i0} \quad (6)$$

und dass dieser Anteil der Spannung im Zeitintervall t bis t_1 durch Relaxation absinken wird auf

$$d\sigma = \frac{d\alpha}{dt} dt \sum E_{i0} e^{-\frac{t_1-t}{\tau_i}} \quad (6a)$$

Die gesamte Spannung σ im Zeitpunkt t_1 ist gleich dem zwischen den Grenzen 0 und t erstreckten Integral der Beziehung (6a), also:

$$\sigma_{t_1} = \int_0^{t_1} \frac{d\alpha}{dt} \left(\sum_i E_{i0} e^{-\frac{t_1-t}{\tau_i}} \right) dt \quad (7)$$

Bei Zugrundelegung des kontinuierlichen Relaxationszeitspektrums (3) wird entsprechend

$$\sigma_{t_1} = \int_0^{t_1} \frac{d\alpha}{dt} \left(\int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} e^{-\frac{t_1-t}{\tau}} d\tau \right) dt \quad (8)$$

Wir erkennen, dass σ_{t_1} durch (7) bzw. (8) tatsächlich quantitativ bestimmt ist, sobald ausser dem Relaxationszeitspektrum die Deformationsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ als Funktion von t zwischen 0 und t_1 vorgegeben ist.

β) Scherungskräfte. Es wurde l. c. I und II weiter gezeigt, dass ausser dem elastischen auch das viskose Verhalten einer Substanz durch das Relaxationszeitspektrum völlig bestimmt wird. Der Beweis wurde l. c. I ausführlich, aber unter Voraussetzungen, die etwas spezieller als unbedingt notwendig sind, durchgeführt. Anschliessend an jene Arbeiten hat sich eine Reihe von Autoren mit der Weiterentwicklung der dort auseinandergesetzten Gesichtspunkte und Ansätze befasst, so z. B. *J. Frenkel*¹⁾, *E. Jenckel*²⁾, *W. Holzmüller*³⁾, *J. D. Ferry*⁴⁾, *A. Smekal*⁵⁾. *N. W. Taylor*⁶⁾ und *A. V. To-*

¹⁾ *J. Frenkel* und *J. Obrastzow*, J. Phys. Acad. Sci. USSR, **2**, 1931 (1940).

²⁾ *E. Jenckel*, Z. physikal. Ch. [A] **184**, 309 (1939).

³⁾ *W. Holzmüller* und *E. Jenckel*, Z. physikal. Ch. [A] **186**, 359 (1940).

⁴⁾ *J. D. Ferry*, Am. Soc. **64**, 1323 (1942); Ann. N. Y. Acad. Sci. **44**, 313 (1943).

⁵⁾ *A. Smekal*, Z. physikal. Ch. [B] **44**, 286 (1939).

⁶⁾ *N. W. Taylor*, J. App. Phys. **12**, 753 (1941); *N. W. Taylor* und *R. F. Doran*, J. Amer. ceram. Soc. **24**, 103 (1941).

*bolsky*¹⁾. Auf einige weitere Arbeiten, die sich mit Relaxationszeit-spektren befassen, werden wir weiter unten zurückkommen.

Es ist für die Beurteilung und Anwendung der herzuleitenden Beziehungen wichtig, die Begründung nicht durch entbehrliche Voraussetzungen zu belasten. Wir geben daher im Nachstehenden eine von speziellen Annahmen möglichst freie Ableitung der wichtigsten für das Folgende benötigten Beziehungen. Einige dieser Beziehungen werden sich mit den l. c. I und II erhaltenen Ergebnissen decken, oder mit Ergebnissen, welche von den oben genannten Autoren erhalten wurden. Es sei z. B. erwähnt, dass die Beziehung (16a) für die Rückstellkraft, sowie (21) für die Viskosität unter Voraussetzung diskreter parallel zueinander wirkender Zusammenhaltsmechanismen bereits von *J. D. Ferry* angegeben und für die Ermittlung diskreter Teilelastizitätsmoduln und Relaxationszeiten verwendet wurden.

Für das Nachfolgende wollen wir nun nicht voraussetzen, dass in einer vorgelegten Substanz lauter parallel zueinander wirkende Zusammenhaltsmechanismen vorliegen; wir wollen vielmehr annehmen, dass parallel und in Serie wirkende Mechanismen in beliebig komplizierter Weise zu einem System vereinigt seien, jedoch so, dass die anschliessend an eine rasch bewirkte Längenänderung auftretende Rückstellkraft irgendwie durch (2a) oder (3) dargestellt werden kann. Es soll in einer nachfolgenden Arbeit gezeigt werden, dass die Darstellung (2a) für ein solches System stets möglich ist²⁾.

Wir werden sehen, dass die Berechnung der Viskosität im Grunde genommen nur auf einen Spezialfall der Beschreibung des mechanisch-elastischen Verhaltens hinausläuft, in gewissem Sinne auf eine Verallgemeinerung, in anderem Sinne auf eine Spezialisierung von Gleichung (8).

Wir denken uns, um diese Betrachtung durchzuführen, einen aus der Versuchssubstanz hergestellten Würfel von 1 cm Kantenlänge. Die Grundfläche werde festgehalten, während die gegenüberliegende Fläche parallel zur Grundfläche mit einer Geschwindigkeit

¹⁾ *A. V. Tobolsky* und *R. D. Andrews*, *J. Chem. Phys.* **13**, 3 (1945).

²⁾ Es ist also ein beliebig kompliziert gekoppeltes System von elastischen, je durch einen Reibungsmechanismus gebremsten Federn äquivalent mit einem System von parallel wirkenden, je einen Reibungsmechanismus tragenden elastischen Federn. Wenn wir daher im Nachfolgenden wiederholt von den Zusammenhaltsmechanismen sprechen, deren Relaxationszeit zwischen τ und $\tau+d\tau$ liegt, so sei betont, dass diese Ausdrucksweise nicht allzu wörtlich zu nehmen ist; es sollen damit die mit einer Relaxationszeit τ bis $\tau+d\tau$ abfallenden Spannungsanteile gemeint sein. Eine Festlegung darüber, ob diese Spannungsanteile auf selbständige, parallel zu allen übrigen wirkende Zusammenhaltsmechanismen zurückzuführen sind oder ob sie in komplizierter Weise durch Zusammenwirken teils in Serie, teils parallel wirkender Mechanismen zustande gebracht werden, soll damit nicht getroffen werden.

$d\gamma/dt$ bewegt wird. Um spätere Wiederholungen zu vermeiden, nehmen wir zunächst an, dass $d\gamma/dt$ von $t = 0$ an eine beliebig vorgegebene Funktion der Zeit t sei.

Wir fragen nach der Kraft, welche auf 1 cm^2 der bewegten Fläche in einem Zeitpunkt t_1 ausgeübt wird. Ist μ die *Poisson'sche* Zahl, so ist die Kraft dF , welche durch die Scherung $d\gamma = dt \cdot d\gamma/dt$ in einem Zeitintervall dt erzeugt wird, analog zu (6) gleich:

$$dF = \frac{dF}{dt} \cdot dt = \frac{d\gamma}{dt} \cdot dt \frac{1}{2(1+\mu)} \sum E_{i0} \quad (6b)$$

Diese tangentielle Kraft sinkt im Zeitintervall t bis t_1 durch Relaxation ab auf den Betrag

$$dF = \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} dt \sum E_{i0} e^{-\frac{t_1-t}{\tau_i}}$$

[analog zu (6a)] und die Scherungskraft im Zeitpunkte t_1 wird daher [analog zu (8)]

$$F_{t_1} = \int_0^{t_1} \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \left[\sum E_{i0} e^{-\frac{t_1-t}{\tau_i}} \right] dt \quad (9)$$

Je nach den Voraussetzungen, die wir über die willkürlich zu wählende Funktion $d\gamma/dt$, sowie über t_1 und die τ_i machen, gelangen wir auf Grund von (9) zur *Newton'schen* Viskosität einerseits, zur dynamischen Viskosität und zum dynamischen Torsionsmodul anderseits.

e) *Newton'sche* Viskosität.

Wir gelangen von (9) zur gewöhnlichen oder *Newton'schen* Viskosität, wenn wir $d\gamma/dt$ im Zeitintervall 0 bis t_1 konstant machen und gleichzeitig voraussetzen, dass t_1 sehr gross gegenüber dem grössten τ_i -Wert ist, welcher im Relaxationszeitspektrum vorkommt.

Wenn $d\gamma/dt$ konstant ist, geht (9) über in

$$\begin{aligned} F_{t_1} &= \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \int_0^{t_1} \left[\sum E_{i0} e^{-\frac{t_1-t}{\tau_i}} e^{\frac{t}{\tau_i}} \right] dt = \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \left[\sum E_{i0} \tau_i e^{-\frac{t_1}{\tau_i}} e^{\frac{t}{\tau_i}} \right]_0^{t_1} \\ &= \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \left[\sum E_{i0} \tau_i - \sum E_{i0} \tau_i e^{-\frac{t_1}{\tau_i}} \right] \end{aligned} \quad (9a)$$

und dies geht, wenn zudem die Voraussetzung $\tau_i \ll t_1$ erfüllt ist, über in

$$F_{t_1} = \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \sum E_{i0} \tau_i \quad (10)$$

Die Kraft, welche auf 1 cm^2 der bewegten Fläche wirkt, wird somit, wenn während einer Zeit t_1 , welche gross gegenüber den vorkommenden Relaxationszeiten τ_i ist, eine konstante Fließgeschwindigkeit aufrechterhalten wird, von t_1 unabhängig.

Dasselbe gilt bekanntlich für eine sogenannte *Newton'sche* Flüssigkeit, wobei die Viskosität η einer solchen Flüssigkeit definiert ist durch die Beziehung

$$F =: \eta \frac{d\gamma}{dt} \tag{11}$$

Gleichsetzung von (10) und (11) gibt sofort

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \sum_1 \tau_i E_{i0} \tag{12}$$

Für Substanzen, wie Kautschuk, bei denen das Volumen des Versuchskörpers bei der Deformation unverändert bleibt, ist die *Poisson'sche* Zahl $\mu = 0,5$. Die Beziehung (12) geht dann über in

$$\eta = \frac{1}{3} \sum \tau_i E_{i0} \quad (\text{für } \mu = 0,5) \tag{12a}$$

Es wird also tatsächlich die Viskosität durch das Relaxationszeitspektrum vollständig bestimmt. (12) und (12a) sind mit den l. c. I und l. c. II angegebenen Beziehungen identisch.

Falls wir das Relaxationszeitspektrum anstatt durch die un-stetige Verteilung (2) durch die stetige Verteilung (3) darstellen, haben wir an Stelle von (12):

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^{\tau_1'} \frac{dE_0}{d\tau} \tau d\tau \tag{13}$$

Dabei ist vorauszusetzen, dass das Relaxationszeitspektrum eine obere Grenze τ_1' besitzt und dass t_1 , die Zeit zwischen dem Beginn des Fliessvorganges und der Messung der Scherungskraft (9), gross gegenüber τ_1 ist. Diese Bedingung entspricht der bei der Begründung von (12) gemachten Annahme, dass t_1 viel grösser als die grösste der vorkommenden Relaxationszeiten τ_i sei.

Ist die Bedingung, dass t_1 viel grösser als die grösste der vorkommenden Relaxationszeiten sei, nicht erfüllt, so kann nicht mehr von einer beim Fliessen zu beobachtenden konstanten Viskosität die Rede sein.

Wenn $d\gamma/dt$ zwischen $t = 0$ und $t = t_1$ konstant gehalten wird, gilt zwar weiterhin (9a), aber der zweite Summand auf der rechten Seite der letzten Gleichung in (9a) verschwindet nicht mehr; die Scherungskraft wird also von t_1 abhängig und damit auch die Viskosität, welche man der Substanz auf Grund eines Vergleichs von (9a) und (11) zuzuordnen hätte.

Betrachten wir insbesondere den Beitrag zu F_{t_1} , herrührend von einem Zusammenhaltmechanismus (etwa mit Index k), bei welchem $t_k \gg t_1$ ist. Nach (9a) ist dieser Beitrag gleich

$$\begin{aligned} (F_{t_1})_{\text{Beitrag } k} &= \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \left[\tau_k E_{k0} - \tau_k E_{k0} e^{-\frac{t_1}{\tau_k}} \right] \\ &\simeq \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} \left[\tau_k E_{k0} - \tau_k E_{k0} \left(1 - \frac{t_1}{\tau_k} \right) \right] = \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{d\gamma}{dt} t_1 E_{k0} \end{aligned} \tag{14}$$

Es ist dies nichts anderes als die mechanische Spannung, die an diesem Mechanismus, wenn keine Relaxation stattfindet, gemäss (6b) erzeugt wird, wenn während der Zeit t_1 eine konstante Fließgeschwindigkeit $d\gamma/dt$ aufrechterhalten wird. Wie l. c. ausführlich diskutiert wurde, bedeutet dies, dass die Zusammenhaltsmechanismen, für welche $\tau \ll t_1$ ist, im wesentlichen zur Viskosität, diejenigen, für welche $t \gg t_1$ ist, zur Elastizität beitragen. Für weitere Einzelheiten und Folgerungen sei auf l. c. I und II verwiesen.

f) Dynamischer Elastizitäts- oder Scherungsmodul und dynamische Viskosität.

Wir können indessen auch dann, wenn einzelne der vorkommenden Relaxationszeiten τ_1 von gleicher Grössenordnung sind wie die für die Messung der Elastizität bzw. der Viskosität in Aussicht genommene Versuchsdauer t_1 von einem von t_1 unabhängigen (dynamischen) Elastizitätsmodul und einer wohldefinierten, von t_1 gleichfalls unabhängigen (dynamischen) Viskosität reden, nämlich dann, wenn wir die in Gleichung (8) bzw. (9) willkürlich wählbare Deformationsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ bzw. Schergeschwindigkeit $d\gamma/dt$ nicht für das Zeitintervall 0 bis t_1 konstant, sondern in diesem Intervall als periodische Funktion der Zeit t ansetzen.

Es sei also etwa die an einem Würfel der Kantenlänge 1 hervorbrachte Scherungsdeformation gleich

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin \omega t \quad (15)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos \omega t \quad (15a)$$

Der Beitrag des Zusammenhaltsmechanismus mit Index k zur Scherungskraft F_{t_1} im Zeitpunkt t_1 wird dann gemäss (9):

$$\begin{aligned} (F_{t_1})_{\text{Beitrag } k} &= \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^{t_1} \gamma_0 \omega \cos \omega t \cdot E_{k0} \cdot e^{-\frac{t_1-t}{\tau_k}} dt \\ &= \frac{e^{-\frac{t_1}{\tau_k}}}{2(1+\mu)} \gamma_0 \omega E_{k0} \left[\frac{\frac{1}{\tau_k} e^{\frac{t}{\tau_k}} \cos \omega t + \omega e^{\frac{t}{\tau_k}} \sin \omega t}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} \right]_0^{t_1} \\ &= \frac{\gamma_0 \cdot \omega \cdot E_{k0}}{2(1+\mu)} \frac{1}{\tau_k} \frac{\cos \omega t + \omega \sin \omega t}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} - \frac{\gamma_0 \omega E_{k0}}{2(1+\mu)} \frac{1}{\tau_k} \frac{e^{-\frac{t_1}{\tau_k}}}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Wenn die Zeit t_1 zwischen dem Beginn der Schwingung und dem Augenblick der Messung der Spannung gross ist gegenüber der Schwingungsdauer $T = 2\pi/\omega$, d. h. wenn man erst nach einer grössere

ren Anzahl von Schwingungen beobachtet, so wird das letzte Glied in (16) sehr klein gegenüber den andern Gliedern, und man erhält

$$(F_{t_1})_{\text{Beitrag } k} = \frac{\gamma_0 \cdot \omega \cdot E_{k_0}}{2(1+\mu)} \cdot \frac{1}{\tau_k} \frac{\cos \omega t + \omega \sin \omega t}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} \quad (16a)$$

Die mechanische Energie, welche pro cm^3 der Substanz auf Grund des Vorhandenseins des Zusammenhaltsmechanismus mit dem Index k während einer Schwingungsperiode (Zeit t_1 bis $t_1 + 2\pi/\omega$) geleistet wird, ergibt sich sofort aus (15a) und (16a) zu

$$\left(\frac{d\bar{A}}{dt} \cdot \frac{2\pi}{\omega}\right)_{\text{Beitrag } k} = \omega^2 \gamma_0^2 \frac{E_{k_0}}{2(1+\mu)} \cdot \frac{1}{\omega \tau_k} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\cos^2 \omega t \cdot dt \cdot \omega}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} = \omega \cdot \gamma_0^2 \frac{E_{k_0}}{2(1+\mu)} \frac{\pi \cdot \frac{1}{\tau_k}}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} \quad (17)$$

Die im Mittel pro cm^3 und pro Sekunde geleistete Arbeit erhalten wir, indem wir dies mit $\omega/2\pi$ multiplizieren, also

$$\left(\frac{d\bar{A}}{dt}\right)_{\text{Beitrag } k} = \omega^3 \frac{\gamma_0^2 E_{k_0}}{2(1+\mu)} \frac{1}{2\tau_k} \frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} = \frac{\omega^2 \gamma_0^2 E_{k_0}}{2 \cdot 2(1+\mu)} \cdot \frac{\tau_k}{\omega^2 \tau_k^2 + 1} \quad (18)$$

Durch Summierung über alle k erhalten wir für die tatsächlich pro cm^3 pro Sekunde infolge der Scherung (15) in Wärme verwandelte Arbeit:

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{\omega^2 \gamma_0^2}{2} \cdot \frac{1}{2(1+\mu)} \sum_i \frac{E_{i_0} \cdot \tau_i}{\omega^2 \tau_i^2 + 1} \quad (19)$$

Für ein durch die Viskosität η gekennzeichnetes Medium ist auf Grund von (11) und (15a)

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \left(\mathbf{F} \cdot \frac{d\mathbf{y}}{dt}\right) = \eta \cdot \left(\frac{d\mathbf{y}}{dt}\right)^2 = \frac{\omega^2 \gamma_0^2}{2} \cdot \eta \quad (20)$$

Durch Gleichsetzen von (19) und (20) haben wir also

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \sum_i \frac{E_{i_0} \tau_i}{\omega^2 \tau_i^2 + 1} \quad (21)$$

oder, wenn an Stelle eines diskontinuierlichen Relaxationszeitspektrums (Gleichung 2) ein Kontinuum (Gleichung 3) vorliegt:

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} \cdot \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \cdot d\tau \quad (22)$$

Die Beziehungen (21) und (22) stellen eine Verallgemeinerung der Beziehungen (12) und (13) dar auf den Fall, dass das Relaxationszeitspektrum nicht bei Relaxationszeiten τ , welche kurz gegenüber der Fließdauer t_1 sind, abbricht. Umgekehrt gehen (21) und (22) in (12) und (13) über, sobald die grössten der vorkommenden Relaxa-

tionszeiten τ klein gegenüber der bei der Viskositätsmessung gemäss (15) verwendeten Schwingungsdauer $2\pi/\omega$ ist. Für $\tau \ll 1/\omega$ oder $\omega\tau \ll 1$ ist im Nenner von (21) und (22) tatsächlich $\omega^2\tau^2$ gegenüber 1 zu vernachlässigen.

(21) und (22) zeigen, dass die durch Messung der Dämpfung einer periodischen Schwingung festzustellende Viskosität η im allgemeinen von der Kreisfrequenz ω der Schwingung abhängen wird, dass aber auch diese Frequenzabhängigkeit durch das Relaxationszeitspektrum (Gleichung 1 oder Gleichung 3) vollständig bestimmt ist.

Falls der Versuchskörper periodisch anstatt auf Scherung auf Dehnung beansprucht wird, indem etwa die relative Längenänderung (5) gleich

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \sin \omega t \quad (23)$$

gesetzt wird, erhalten wir durch eine Betrachtung, welche zu der oben gegebenen ganz analog ist, die pro cm^3 pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie:

$$\frac{\overline{dA}}{dt} = \frac{\omega^2 \alpha_0^2}{2} \sum_i \frac{E_{i0} \tau_i}{\omega^2 \tau_i^2 + 1} \quad (24)$$

bzw. für den Fall eines kontinuierlichen Relaxationszeitspektrums:

$$\frac{\overline{dA}}{dt} = \frac{\omega^2 \alpha_0^2}{2} \int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} d\tau \quad (25)$$

Im vorigen haben wir zunächst für jeden einzelnen Zusammenhaltsmechanismus die pro Sekunde in Wärme verwandelte Arbeit berechnet und daraus haben wir durch Summenbildung die gesamte Reibungsarbeit und daraus die Viskosität bestimmt.

Stattdessen können wir auch zuerst die Teilkräfte (16a) unter Berücksichtigung der Phasen zu einer Gesamtkraft zusammenfassen, nach der Phasenverschiebung φ der Gesamtkraft gegenüber der Bewegung (15) fragen und die Arbeitsleistung aus der Gesamtkraft und dieser Phasenverschiebung berechnen.

Für eine gemäss (15) erfolgende periodische Scherungsdeformation erhalten wir die Gesamtspannung durch Summation von (16a) über alle τ -Werte:

$$F_{t_1} = \frac{\omega \cdot \gamma_0}{2(1+\mu)} \sum_k E_{k0} \frac{\frac{1}{\tau_k} \cos \omega t_1 + \omega \sin \omega t_1}{\left(\frac{1}{\tau_k}\right)^2 + \omega^2} \quad (26)$$

oder für ein kontinuierliches Relaxationsspektrum

$$F_{t_1} = \frac{\omega \cdot \gamma_0}{2(1+\mu)} \int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\left(\frac{1}{\tau}\right) \cos \omega t_1 + \omega \sin \omega t_1}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega^2} d\tau \quad (26a)$$

Setzen wir in diesen Ausdruck die Scherung und die Schergeschwindigkeit gemäss (15) und (15a) ein, so erhalten wir

$$F_{t_1} = \gamma \cdot \frac{\omega^2}{2(1+\mu)} \int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} \frac{d\tau}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega^2} + \frac{d\gamma}{dt} \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\frac{1}{\tau} d\tau}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega^2} \quad (27)$$

Der erste, zur Deformation γ proportionale Summand lässt sich auffassen als ein dem *Hooke'schen* Gesetz (Proportionalität zwischen Spannung und Deformation) folgender Anteil; der zweite als ein dem *Newton'schen* Viskositätsgesetz (Proportionalität zwischen Spannung und Deformationsgeschwindigkeit) folgender Anteil. Die beiden Proportionalitätskonstanten stellen dabei nichts anderes dar als den (dynamischen) Torsions-, resp. Elastizitätsmodul und den Viskositätskoeffizienten, also

$$E(\omega) = 2(1 + \mu) G(\omega) = \omega^2 \int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau^2 d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (28)$$

$$\eta(\omega) = \frac{1}{2(1 + \mu)} \int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (29)$$

Beide sind natürlich Funktionen der Kreisfrequenz ω der Bewegung. (29) ist identisch mit der vorher auf etwas anderem Wege abgeleiteten Gleichung (22).

Die Spannung F_{t_1} , Gleichung (27), lässt sich auch darstellen als eine gegenüber der Deformation (15) in der Phase verschobene Sinusfunktion:

$$F_{t_1} = \frac{\gamma_0 \cdot \omega^2}{2(1 + \mu)} \sqrt{\frac{1}{\omega^2} \left(\int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2 + \left(\int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau^2 d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2} \sin(\omega + \varphi)t \quad (30)$$

Für die Phasenverschiebung φ zwischen der Deformation und der Spannung erhält man dabei:

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{1}{\omega} \frac{\int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}}{\int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} \frac{\tau^2 d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}} = - \frac{2(1 + \mu) \eta(\omega)}{E(\omega)} \quad (31)$$

Da nach diesen Beziehungen das elastische und das viskose Verhalten völlig überblickt werden kann, sobald das Relaxationszeitpektrum bekannt ist, stellt die praktische Bestimmung dieses Spektrums eine wichtige Aufgabe dar.

g) Ansätze zur Beschreibung des Verhaltens hochpolymerer Stoffe mit Hilfe einer beschränkten Zahl von Zusammenhaltungsmechanismen.

Alle bisher in konkreten Fällen unternommenen Ansätze zur Festlegung des Relaxationszeitpektrums bestanden in dem Versuch, das elastische und viskose Verhalten etwa des Kautschuks durch Angabe einiger diskreter Werte E_{i0} mit zugehörigen Relaxationszeiten zu beschreiben. Wir nennen beispielsweise den im Jahre 1939 von *W. Kuhn* gemachten Ansatz, wonach für schwach vulkanisierten Kautschuk in erster Näherung gelten würde (l. c. I und II):

$$\begin{array}{ll} E_{10} = 10^6 - 10^7 \text{ dyn/cm}^2 & \tau_1 = \infty \\ E_{20} = 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 & \tau_2 = 10^{-5} \text{ sec} \end{array}$$

Er trägt der Tatsache Rechnung, dass schwach vulkanisierter Kautschuk einen statisch (d. h. lange nach Erzeugung der Defor-

mation) gemessenen Elastizitätsmodul von der Grösse 10^6 – 10^7 Dyn/cm² besitzt, während ΣE_{10} nach Gleichung (4) und (4a) etwa gleich 10^{11} Dyn/cm² und η nach *Van der Wyk*¹⁾ etwa gleich 10^6 Poisen sein soll. Die Beschreibung mit Hilfe nur zweier Teilelastizitätsmoduln ist sehr roh. Die beispielsweise von *Hauk* und *Neumann*²⁾ gemachte Beobachtung, wonach die am Kautschuk beobachtete Spannung im Laufe einiger Sekunden nach Erzeugung der Deformation merklich durch Relaxation abnimmt, zeigt, worauf schon l. c. I und II hingewiesen wurde, dass neben den beiden genannten Relaxationszeiten auch Relaxationszeiten von der Grösse einiger Sekunden vorkommen.

Ein besserer Ansatz, welcher dieser und weiteren Beobachtungen Rechnung trägt und das Verhalten des Kautschuks durch vier Gruppen von Relaxationszeiten beschreibt, ist von *J. Haegel*³⁾ angegeben worden. Für Kautschuk würden wir hiernach setzen:

$$\begin{array}{ll} E_{10} = 10^6 \text{—}10^7 \text{ dyn/cm}^2 & \tau_1 = \infty \\ E_{20} = 10^2 \text{—}10^6 \text{ dyn/cm}^2 & \tau_2 = 10 \text{—}10^{-4} \text{ sek} \\ E_{30} = 10^7 \text{—}10^8 \text{ dyn/cm}^2 & \tau_3 = 10^{-3} \text{—}10^{-4} \text{ sek} \\ E_{40} = 10^{11} \text{—}10^{12} \text{ dyn/cm}^2 & \tau_4 = 10^{-13} \text{ sek} \end{array}$$

Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von *F. Grün* und *J. Haegel* über die Geschwindigkeit, mit der die Doppelbrechung an rasch gedehnten Kautschukproben abklingt, würden wir das Verhalten noch etwas genauer beschreiben können, wenn wir die Gruppe $E_{20} = 10^2$ – 10^6 dyn/cm², $\tau_2 = 10$ – 10^{-4} sek in zwei Untergruppen mit $E'_{20} = 2 \times 10^3$ dyn/cm², $\tau'_2 = 1,6 \times 10^{-2}$ sek; $E''_{20} = 1 \times 10^6$ dyn/cm², $\tau''_2 = 4 \times 10^{-3}$ sek auflösen.

Auch bei dieser Gelegenheit wurde betont, dass die Beschreibung durch ein diskretes E_{10} - τ_1 -Spektrum unter allen Umständen ein Behelf ist und dass eine genaue Beschreibung nur durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion nach Art von Gleichung (3) zu erreichen wäre.

2. Bestimmung des Relaxationszeitspektrums aus der Fliesskurve⁴⁾.

a) Empirisches über die Fliesskurve.

Eine Möglichkeit, eine solche kontinuierliche Verteilungsfunktion für den Fall des Kautschuks und einiger weiterer hochelastischer

¹⁾ *A. J. A. Van der Wyk*, Proc. Rubber Technol. Conf. 1938, p. 985.

²⁾ *V. Hauk* und *W. Neumann*, Naturwiss. **26**, 365 (1938).

³⁾ *J. Haegel*, Helv. **27**, 1669 (1944).

⁴⁾ Auf die Möglichkeit einer Berechnung des Relaxationszeitspektrums aus der Fliesskurve wurde schon mehrfach hingewiesen: *R. Simha*, J. App. Phys. **13**, 201 (1942), z. B. gibt das Verfahren für die Umrechnung an, ohne es allerdings auf experimentell bestimmte Fliesskurven anzuwenden; *T. Alfrey* und *P. Doty*, J. App. Phys. **16**, 700 (1945) geben darüber hinaus noch eine Näherungsmethode. Zugleich weisen sie auf die prinzipielle Gleichwertigkeit der Beschreibung des visko-elastischen Verhaltens durch die Fliesskurve, das Relaxationsspektrum oder andere Methoden hin.

Substanzen aufzufinden, ergibt sich auf Grund einer von *W. Brenschede*¹⁾ vor einiger Zeit gemachten Beobachtung. In den Versuchen von *Brenschede* wurde die relative Längenänderung $\Delta l/l$ als Funktion der Zeit t festgestellt, wenn der Probekörper von $t = 0$ an einer konstanten Belastung σ ausgesetzt wurde.

Analog zu (2) können wir der dem Fließversuch unterworfenen Substanz einen Elastizitätsmodul E' zuordnen:

$$E' = \frac{\sigma}{\frac{\Delta l}{l}} = \frac{\sigma}{\alpha} \tag{32}$$

Während bei der Definition (2) $\Delta l/l$ nach rascher Erzeugung der Dehnung zeitlich konstant zu halten ist, und die Spannung σ von der Zeit abhängt (Gleichung 1), ist bei der Definition (32) die dehnende Spannung σ konstant zu halten, während $\Delta l/l$ von der Zeit abhängt. Die beiden Definitionen stimmen also miteinander nicht genau überein.

Brenschede hat nun festgestellt, dass $\Delta l/l \cdot \sigma$, also der reziproke Wert des in (32) definierten Moduls E' über einen etwa 6 Zehner-Potenzen umfassenden Bereich der Zeit t , nämlich für

$$10^{-2} \text{ sek} < t < 10^4 \text{ sek} \tag{33a}$$

dargestellt werden kann durch den Ausdruck

$$\frac{1}{E'} = \frac{a + \ln t}{b} \tag{33}$$

Dabei sind a und b konstante Größen; ihre Werte sind für einige der von *Brenschede* untersuchten Substanzen in Tabelle 1 angegeben²⁾.

Tabelle 1.

Die Konstanten a , b und c nach den Messungen von *Brenschede*.

	a	b dyn/cm ²	$\ln c$	c sek ⁻¹
Perbunan	13,4	$0,9 \times 10^9$	12,8	3×10^5
Buna SS	21	$1,7 \times 10^9$	20,4	10^9
Buna S/SS	21	$2,2 \times 10^9$	20,4	10^9
Naturgummi vulk. gefüllt . .	80	$4,0 \times 10^9$	79,4	10^{35}
Naturgummi vulk. rein . . .	15	$0,1 \times 10^9$	14,4	3×10^6
(nach eigenen Messungen)				

In der Einleitung haben wir festgestellt, dass das mechanisch-elastische Verhalten durch das Relaxationszeitspektrum bestimmt

¹⁾ *W. Brenschede*, Koll. Z. **104**, 1 (1943).

²⁾ Das gleiche Verhalten ergibt sich auch aus Beobachtungen anderer Autoren, z. B. aus den Messungen von *A. V. Tobolsky* und *R. D. Andrews*, J. Chem. Phys. **13**, 3 (1945) an natürlichem und synthetischem Kautschuk, und von *P. Kobeko*, *E. Kwshinskij* und *G. Gurevich*, Techn. Phys. U.S.S.R. **4**, 622 (1937) (zitiert nach *A. Tobolsky* und *H. Eyring*, J. Chem. Phys. **11**, 125 (1943)).

ist. Anschliessend an Gleichung (33) stellt sich die umgekehrte Aufgabe, aus dem gemäss (33) als bekannt anzusehenden mechanisch-elastischen Verhalten das Relaxationszeit-spektrum zu berechnen. Es ist dies eine im wesentlichen mathematische Aufgabe.

b) Beschreibung der Fließkurve durch eine von $t = 0$ an endlich bleibende Funktion der Zeit t .

Zunächst bemerken wir, dass der Ausdruck (33) die Grösse $1/E'$ in dem praktisch untersuchten Bereich gut wiedergibt, dass er aber in der Grenze $t = 0$ sicher versagt. Um durch das bei $t = 0$ auftretende Unendlichwerden der Funktion (33) nicht gestört zu werden, ergänzen wir diese in solcher Weise, dass sie für $t = 0$ endlich und stetig wird, indem wir setzen:

$$\frac{1}{E'} = \frac{a + \ln t - \text{Ei}(-ct)}{b} \quad (34)$$

oder nach (32):

$$\alpha = \frac{\sigma}{E'} = \frac{\sigma}{b} [a + \ln t - \text{Ei}(-ct)] \quad (34a)$$

wobei

$$-\text{Ei}(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad (\text{Integral-Logarithmus}) \quad (35)$$

und

$$\ln c = a - \ln \varepsilon \quad (35a)$$

sowie

$$\varepsilon = 1,781 \ln \varepsilon = 0,577 \quad (\text{Euler'sche Konstante}) \quad (35b)$$

gesetzt ist.

Die Funktion (34) bleibt auch für $t = 0$ endlich, wovon man sich durch Reihenentwicklung der Funktion $\text{Ei}_1(-ct)$ überzeugen kann. Ausserdem geht (34) schon für kleine Werte von t und jedenfalls im gesamten Bereich (33a), in welchem praktische Messungen vorliegen, in (33) über.

Auf Grund von (34a) gilt

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\sigma}{b} \frac{1 - e^{-ct}}{t} \quad (36)$$

eine Beziehung, aus der man ebenfalls sofort erkennt, dass $d\alpha/dt$ für $t = 0$ endlich bleibt und für grosse Werte von t in die aus (32) und (33) folgende Beziehung

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\sigma}{b} \cdot \frac{1}{t} \quad (\text{für grosse Werte von } t) \quad (37)$$

übergeht.

c) Berechnung des Relaxationszeitspektrums.

Wir setzen die Deformationsgeschwindigkeit (36) in (8) ein und erhalten für die Spannung, die sich an einem mit dieser Geschwindigkeit deformierten Körper einstellt:

$$\sigma(t_1) = \int_0^{t_1} \frac{\sigma}{b} \frac{1 - e^{-ct}}{t} \left[\int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} e^{-\frac{t_1-t}{\tau}} d\tau \right] dt \tag{38}$$

Falls wir die Beziehung (36) als genauen Ausdruck für die Deformationsgeschwindigkeit des konstant belasteten Versuchskörpers ansehen, so muss also die Spannung $\sigma(t_1)$ in Gleichung (38) eine von der Zeit t_1 unabhängige Grösse werden, also:

$$\int_0^{t_1} \frac{\sigma}{b} \frac{1 - e^{-ct}}{t} \left[\int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} e^{-\frac{t_1-t}{\tau}} d\tau \right] dt = \text{konst.} \tag{38a}$$

Der Wert des Integrals (38) hängt ganz wesentlich von der Wahl der Funktion $dE_0/d\tau(\tau)$ ab und wird im allgemeinen von t_1 abhängen. Es lässt sich aber eine ganz bestimmte Funktion $dE_0/d\tau(\tau)$ finden, bei der das Integral (38) von t_1 nicht mehr abhängt, die Gleichung (38a) also erfüllt ist. Diese Bedingung gestattet uns daher die Bestimmung dieser Funktion, also die Festlegung des Relaxationszeitspektrums.

Um diese Aufgabe zu lösen, setzen wir zunächst allgemein

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha'(t) \tag{39}$$

wobei in unserem Falle $\alpha'(t)$ die in (36) angegebene Funktion ist. Ferner schreiben wir auf Grund von (3):

$$\int_0^\infty \frac{dE_0}{d\tau} e^{-\frac{t_1-t}{\tau}} d\tau = E(t_1 - t) \tag{40}$$

Die Beziehung (38) lautet dann allgemein:

$$\sigma(t_1) = \int_0^{t_1} \alpha'(t) E(t_1 - t) dt \tag{41}$$

Sobald $\sigma(t_1)$ und $\alpha'(t)$ zwischen $t = 0$ und $t = t_1$ experimentell bestimmt sind, muss es möglich sein, $E(t)$, d. h. das Relaxationszeitspektrum (3) zu bestimmen.

Zur besseren Unterscheidung der Variablen schreiben wir x an Stelle von t in (41). Die Beziehung lautet dann

$$\sigma(t_1) = \int_0^{t_1} \alpha'(x) E(t_1 - x) dx \tag{41a}$$

Wir multiplizieren jetzt (41a) mit $e^{-t_1 s}$, wobei s eine neu eingeführte Hilfsvariable ist; dann integrieren wir von 0 bis ∞ über t_1 . Es wird dann

$$\int_0^\infty e^{-t_1 s} \sigma(t_1) dt_1 = \int_0^\infty e^{-t_1 s} \left[\int_0^{t_1} \alpha'(x) E(t_1 - x) dx \right] dt_1 \tag{42}$$

Da $\sigma(t_1)$ konstant ist, erhalten wir für die linke Seite von (42)

$$\sigma \int_0^{\infty} e^{-t_1 s} dt_1 = \frac{\sigma}{s} \quad (43)$$

Der auf der rechten Seite von (42) stehende Ausdruck lässt sich umformen in

$$\int_0^{\infty} e^{-t_1 s} \int_0^{t_1} \alpha'(x) E(t_1 - x) dx dt_1 = f(s) \cdot g(s) \quad (43a)$$

wobei

$$f(s) = \int_0^{\infty} e^{-t_1 s} E(t_1) dt_1 \quad (43b)$$

und

$$g(s) = \int_0^{\infty} e^{-t_1 s} \alpha'(t_1) dt_1 \quad (43c)$$

Wir erhalten also durch Gleichsetzen von (43) und (43a):

$$\frac{\sigma}{s} = f(s) \cdot g(s) \quad \text{oder} \quad f(s) = \frac{\sigma}{s \cdot g(s)} \quad (44)$$

Wir setzen $\alpha'(t_1)$ aus (36) in (43c) ein und erhalten

$$g(s) = \int_0^{\infty} e^{-t_1 s} \cdot \frac{\sigma}{b} \frac{1 - e^{-c t_1}}{t_1} dt_1 = \frac{\sigma}{b} \ln \left(1 + \frac{c}{s} \right) \quad (45)$$

Setzen wir dies in (44) ein, so wird

$$f(s) = \int_0^{\infty} e^{-t_1 s} E(t_1) dt_1 = \frac{b}{s \cdot \ln \left(1 + \frac{c}{s} \right)} \quad (46)$$

Wenden wir hierauf die Formel für die Umkehrung der *Laplace*-Transformation an, so erhalten wir für $E(t_1)$

$$E(t_1) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta - i\infty}^{\beta + i\infty} e^{t_1 s} \cdot f(s) ds \quad (47)$$

Die Integration ist in der komplexen Ebene über eine Parallele zur imaginären Achse zu erstrecken, wobei der Abstand β von der imaginären Achse beliebig ist, jedoch so gross sein muss, dass die Funktion $e^{t_1 s} \cdot f(s)$ auf ihrer positiven Seite keine singuläre Stelle mehr hat. Die Integration im Komplexen ergibt

$$E(t) = \int_0^c \frac{b}{s \left\{ \left[\ln \left(\frac{c}{s} - 1 \right) \right]^2 + \pi^2 \right\}} e^{-ts} ds \quad (48)$$

Setzen wir $s = 1/\tau$, so erhalten wir:

$$E(t) = \int_{\frac{1}{c}}^{\infty} \frac{b}{\tau \left\{ \left[\ln(c\tau - 1) \right]^2 + \pi^2 \right\}} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (49)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der in Abschnitt Ib eingeführten Funktion (3), so sehen wir sofort, dass (49) mit (3) übereinstimmt, wenn gesetzt wird

$$\frac{dE_0}{d\tau} = \frac{b}{\tau} \frac{1}{[\ln(c\tau-1)]^2 + \pi^2} \quad \text{für } \tau > \frac{1}{c} \quad (50)$$

und

$$\frac{dE_0}{d\tau} = 0 \quad \text{für } 0 < \tau < \frac{1}{c} \quad (50a)$$

Die Gleichungen (50) und (50a) stellen die gesuchte Funktion $dE_0/d\tau(\tau)$ dar, d. h. das Relaxationszeitspektrum, das der experimentell bestimmten Fliesskurve (33), resp. (34) entspricht.

c) Diskussion des Relaxationszeitspektrums; Näherungen.

Nach (50a) besitzt das Relaxationszeitspektrum eine untere Grenze bei $\tau = 1/c$, indem die Verteilungsdichte $dE_0/d\tau$ der Teilelastizitätsmoduln für Relaxationszeiten, welche kleiner als $1/c$ sind, nach (50a) verschwindet. Für Kautschuk ist dabei (siehe Tabelle 1) $c = 10^{35} \text{ sec}^{-1}$. Die Grenze, unterhalb derer die Verteilungsdichte der Teilelastizitätsmoduln verschwindet, liegt hiernach bei $t = 10^{-35} \text{ sek}$.

Der Abbruch des Spektrums bei $\tau = 1/c$ ist durch die willkürliche Art, wie die Funktion (33) zu der bei $t = 0$ endlich bleibenden Funktion (34) ergänzt wurde, bedingt und somit ohne physikalische Bedeutung. Es ist überhaupt zu sagen, dass uns die empirische Beziehung (33) nur gestattet, Schlüsse zu ziehen auf die Beschaffenheit des Relaxationszeitspektrums in dem Bereich, in welchem (33) experimentell sichergestellt ist, also für $10^{-2} \text{ sek} < t < 10^4 \text{ sek}$.

Wir stellen also fest, dass der Bereich des Relaxationszeitspektrums, für welchen die Beziehung (50a), formal wenigstens, eine Aussage liefert, so weit entfernt ist von dem Gebiet, für welches wir berechtigt sind, die erhaltenen Gleichungen anzuwenden, dass es gar keinen Sinn hat, auf Grund der vorliegenden Beobachtungen irgendeine Aussage in dem durch (50a) abgegrenzten Bereich machen zu wollen.

Dasselbe gilt in Wirklichkeit auch für einen grossen Teil des für (50) angegebenen Bereiches. Für $\tau < 10^{-2} \text{ sek}$ und für $\tau > 10^4 \text{ sek}$ ist nämlich schon die Angabe (50) eine Extrapolation, welche sachlich nicht richtig zu sein braucht. Wir werden sehen, dass (50) für Relaxationszeiten, welche kleiner als etwa 10^{-4} sek sind, wahrscheinlich unrichtig wird und dass es Gründe gibt, anzunehmen, dass dort die Dichte der Teilelastizitätsmoduln grösser als gemäss (50) ist.

Da (50) und (50a) sachlich betrachtet eine Extrapolation über den empirisch sichergestellten Gültigkeitsbereich (33a) hinaus in sich schliesst, wird es notwendig sein, im folgenden auch zu zeigen, dass die gemäss (50) angenommenen, mit ausserhalb des Bereiches (33a) liegenden Relaxationszeiten behafteten Zusammenhaltsmechanismen für das praktische Verhalten der Substanz im Bereiche (33a) keine bedeutende Rolle spielen.

Für den auf der rechten Seite von (50) vorkommenden Faktor wollen wir, um die Diskussion jener Beziehung fortzusetzen, die Bezeichnung $h(\tau)$ einführen:

$$h(\tau) = \frac{1}{[\ln(c\tau - 1)]^2 + \pi^2} \quad (51)$$

Die für die Beschreibung des Relaxationszeitspektrums praktisch allein zur Diskussion stehende Beziehung (50) lautet dann

$$\frac{dE_0}{d\tau} = \frac{b}{\tau} h(\tau) \quad (52)$$

Bei einem von uns selbst untersuchten schwach vulkanisierten Kautschuk war c etwa gleich 10^7 sek^{-1} (siehe Tab. 1). Infolgedessen gilt für den uns hauptsächlich interessierenden Bereich (33a) sowie für daran angrenzende Werte von τ

$$c\tau \gg 1 \quad (53)$$

(51) geht dann über in

$$h(\tau) = \frac{1}{(\ln c + \ln \tau)^2 + \pi^2} \quad \text{für } c\tau \gg 1 \quad (54)$$

oder weiter, unter Berücksichtigung von (35a)

$$h(\tau) = \frac{1}{(a - \varepsilon + \ln \tau)^2 + \pi^2} \quad (54a)$$

Für den interessierenden Bereich gilt aber ausserdem

$$|\ln c| \gg |\ln \tau| \quad \text{und} \quad \ln c \gg \pi \quad (53a)$$

so dass (54) übergeht in

$$h(\tau) = \frac{1}{a^2} \quad \text{für } c\tau \gg 1; |\ln c| \gg |\ln \tau|; \ln c \gg \pi \quad (54b)$$

oder, wenn wir ausser $\ln \tau$ und π^2 auch die Grösse ε im Nenner von (54a) gegenüber a vernachlässigen:

$$h(\tau) = \frac{1}{a^2} \quad \text{für } c\tau \gg 1; |\ln c| \gg |\ln \tau|; \ln c \gg \pi \quad (54c)$$

In diesem praktisch wichtigen Fall geht das Relaxationszeitspektrum (50) über in

$$\frac{dE_0}{d\tau} = \frac{b}{a^2} \cdot \frac{1}{\tau} \quad \text{für } c\tau \gg 1; |\ln c| \gg |\ln \tau|; \ln c \gg \pi \quad (55)$$

In erster Näherung ist also die Funktion $dE_0/d\tau$, welche die Verteilungsdichte der Teilelastizitätsmoduln beschreibt, eine Hyperbel; die Verteilungsdichte $dE_0/d\tau$ ist nach (55) umgekehrt proportional dem Werte von τ , in dessen Umgebung die Verteilungsdichte gesucht wird. Der Proportionalitätsfaktor b/a^2 kann dabei aus dem durch (33) gegebenen Verlauf der Längenänderung $\Delta l/l$ in Abhängigkeit von der Zeit t bei konstant gehaltener Spannung σ , d. h. aus der Fliesskurve entnommen werden (vgl. Tab. 1).

In Fig. 1a und b ist der genaue Verlauf des Relaxationszeit-spektrums (Gleichung (50)) sowohl im natürlichen (1a) als auch im doppeltlogarithmischen Masstabe (1b) aufgetragen (ausgezogene Kurve). In Fig. 1b ist dazu noch die Näherung (55) als gestrichelte Kurve eingezeichnet (Im Masstabe von Fig. 1a fallen die beiden Kurven praktisch zusammen). Für a und b wurden die von uns an einem reinen, schwach vulkanisierten Kautschuk ermittelten Werte (Tab. 1, letzte Zeile) eingesetzt.

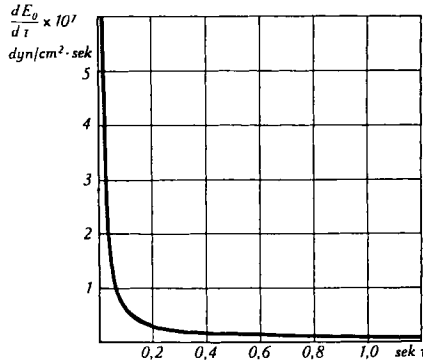


Fig. 1a.

Verteilungsdichte $dE_0/d\tau$ der Teilelastizitätsmoduln in Abhängigkeit von der Relaxationszeit τ für schwach vulkanisierten reinen Kautschuk. (Beispiel letzte Zeile der Tabelle 1 mit $b = 10^8$ Dyn/cm² und $\ln c = 14,5$). Die genaue Lösung (Gleichung 50) und die Näherung (55) sind in dieser Wiedergabe nicht unterscheidbar.

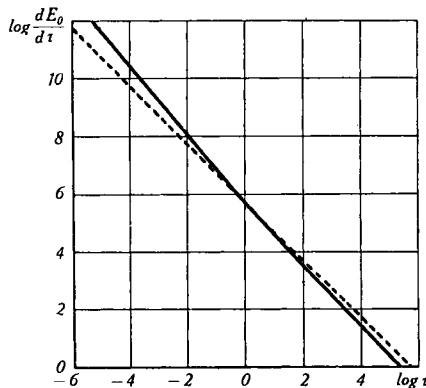


Fig. 1b.

Verteilungsdichte $dE_0/d\tau$ der Teilelastizitätsmoduln als Funktion der Relaxationszeit τ für dasselbe Beispiel wie Fig. 1a, für einen grösseren Bereich des Relaxationszeit-spektrums, aufgetragen in doppelt logarithmischem Masstabe.

Ausgezogene Kurve: genaue Lösung gemäss Gleichung (50).
 Gestrichelte Kurve: Näherung gemäss Gleichung (55).

Wollen wir die Abhängigkeit der Verteilungsdichte genauer als durch die Näherung (55) beschreiben, so ist einfach der Wert (54c) durch (51) zu ersetzen. Dabei sehen wir, dass $h(\tau)$, anstatt, wie die Näherung (54c) angibt, konstant zu sein, mit wachsendem τ abnimmt; d. h. dass auch $dE_0/d\tau$ nach (52) mit wachsendem τ rascher als proportional zu $1/\tau$ abnimmt.

Der Verlauf der Funktion $h(\tau)$, die nach (54c) gleich $1/a^2$ wäre, ist für das Beispiel des von *W. Brenschede* untersuchten Kautschuks in Fig. 2a und b dargestellt. Dabei ist die Funktion $h(\tau)$ als Ordinate, der Logarithmus der Relaxationszeit τ als Abszisse aufgetragen. Aus der Figur sowie aus Gleichung (51) ersieht man, dass $h(\tau)$ von der untern Grenze des Spektrums bei $\tau = 1/c$ an rasch zunimmt und bei $\tau = 2/c$ ein Maximum besitzt. Für grössere Werte von τ nimmt h , gegen $\log \tau$ aufgetragen, ungefähr hyperbolisch ab, jedoch so langsam, dass es im ganzen praktisch bedeutsamen Intervall (33a) (siehe Fig. 1b) ungefähr den Wert $1/a^2$ hat. Für sehr grosse τ schliesslich nähert es sich dem Werte:

$$h(\tau) = \frac{1}{(\ln \tau)^2} \text{ für } \tau \gg c \quad (54d)$$

Die Funktion $h(\tau)$ ist in Fig. 2a nicht nur im Bereich (33a), sondern der Übersicht halber auch ausserhalb desselben aufgetragen. Nach dem Gesagten sind wir zunächst nur im Bereiche (33a) berechtigt, der Funktion $h(\tau)$ bzw. der Funktion (52) eine für die untersuchten Substanzen reale Bedeutung beizumessen.

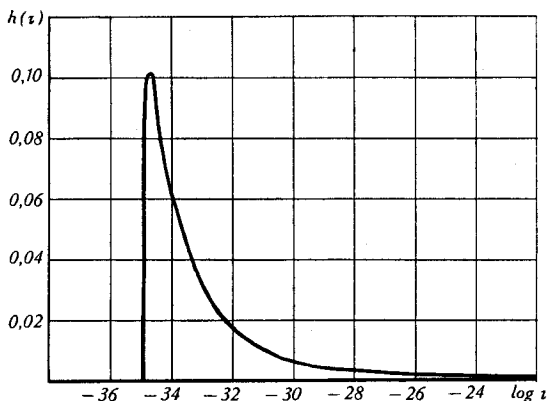


Fig. 2a.

Die Funktion $h(\tau)$ (Gleichung 51) als Ordinate aufgetragen gegen den Logarithmus der Relaxationszeit τ (τ in sek.) für vulkanisierten gefüllten Kautschuk [Beispiel: zweitletzte Zeile von Tabelle 1 mit $c = 10^{35} \text{ sek}^{-1}$]. Die für andere (z. B. kleinere) Werte von c gültigen Kurven $h(\tau)$ erhält man, indem man die hier wiedergegebene Kurve parallel zur $\log \tau$ -Achse um einen Betrag von der Grösse $35 - \log c$ nach rechts verschiebt.

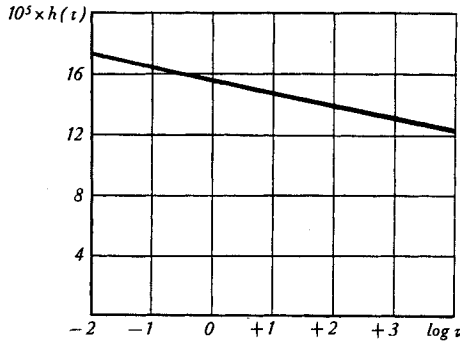


Fig. 2b.

Die Funktion $h(\tau)$ (Ordinate) als Funktion des Logarithmus der Relaxationszeit τ (Abszisse) für dasselbe Beispiel wie Fig. 2a, wiedergegeben für den praktisch wichtigen Bereich von $\tau = 10^{-2}$ sek bis $\tau = 10^4$ sek.

Die Kurven von Fig. 2 gelten für Kautschuk mit einem Werte von $\log c = 35$. Durch eine Parallelverschiebung in Richtung der τ -Achse erhält man daraus sofort die entsprechenden Kurven für die andern untersuchten Stoffe.

Zusammenfassung von Teil I.

Bei rascher Deformation eines Mediums, in welchem sich Fadennolekel befinden, werden an den letzteren gleichzeitig verschiedene Änderungen hervorgebracht. Die Änderungen sind voneinander mehr oder weniger unabhängig und können durch Neuordnung der Abstands- und Winkelverteilung ganz oder teilweise rückgängig gemacht werden. Zuzufolge solcher Relaxationsvorgänge verschwindet ein Teil der bei rascher Deformation zunächst entstandenen Spannungen, jedoch mit einem für die verschiedenen Spannungsanteile wechselnden Zeitbedarf. Es entsteht ein Relaxationszeitspektrum.

Das Relaxationszeitspektrum kann aus einer endlichen Zahl von Zusammenhaltsmechanismen mit zugehörigen Relaxationszeiten oder auch aus einem kontinuierlichen Spektrum bestehen.

Sowohl die Fliesskurven (Abhängigkeit der Längenänderung eines Körpers von der Zeit bei konstanter Belastung), als auch die Spannungsrelaxation (Abnehmen der Spannung anschliessend an eine rasche Deformation des Versuchskörpers), als auch das gesamte viskos-elastische Verhalten, insbesondere das Verhalten bei konstanter und bei periodischer Deformation des Versuchskörpers, sind durch das Relaxationszeitspektrum bestimmt.

Die entsprechenden quantitativen Beziehungen werden zusammengestellt.

Bei Vorliegen eines kontinuierlichen Relaxationszeitspektrums ist beispielsweise der im Zeitpunkt t nach Erzeugung einer raschen Deformation zu beobachtende E-Modul gleich

$$E(t) = \int_0^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

$dE_0/d\tau$ ist eine Funktion der Relaxationszeit τ und stellt die Dichte dar, mit welcher sich die Teilelastizitätsmoduln über die Teile des Relaxationszeitspektrums verteilen. Die Bestimmung dieser Funktion ist das eigentliche Problem der Arbeit.

Um das bei Kautschuk und verwandten Stoffen tatsächlich vorliegende Relaxationszeitspektrum zu finden und formelmässig darzustellen, wird an eine von *W. Brenschede* gefundene empirische Beziehung angeknüpft, wonach die Zeitabhängigkeit des aus der Fließkurve zu entnehmenden Elastizitätsmoduls in einem grossen Zeitintervall (etwa von $t = 10^{-2}$ sek bis 10^4 sek) dargestellt werden kann durch die Beziehung

$$E'(t) = \frac{b}{a + \ln t}.$$

Diese Beziehung wird so ergänzt, dass sie auch für $t = 0$ endlich bleibt und im experimentell untersuchten Bereich mit der von *Brenschede* angegebenen Funktion identisch ist. Mit Hilfe der so ergänzten, die Ergebnisse der Fließbeobachtungen darstellenden Funktion wird die im wesentlichen mathematische Aufgabe gelöst, aus dem viskos-elastischen Verhalten auf das Relaxationszeitspektrum von Kautschuk, bzw. verwandter Substanzen zu schliessen.

Es ergibt sich, dass die Verteilungsdichte der Teilelastizitätsmoduln in grober Näherung gegeben ist durch

$$\frac{dE_0}{d\tau} = \frac{b}{a^2} \cdot \frac{1}{\tau}.$$

Sie ist also näherungsweise umgekehrt proportional zur Relaxationszeit τ . Die Intensität des Relaxationszeitspektrums steigt daher bei kleinen Werten von τ kontinuierlich auf sehr hohe Beträge an.

Die Diskussion des daraus folgenden elastischen und namentlich des viskosen Verhaltens wird in Teil II durchgeführt.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.