

57. Relaxationszeitspektrum, Elastizität und Viskosität von Kautschuk II

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

(1. I. 47.)

In Teil I der vorliegenden Arbeit¹⁾ wurde das Auftreten eines ausgedehnten Relaxationszeitspektrums bei Stoffen, wie Kautschuk, welche hochmolekulare Fadenmolekeln enthalten, begründet. Es wurden die Beziehungen angegeben, welche das mechanische und viskoelastische Verhalten einer Substanz beschreiben, wenn das Relaxationszeitspektrum gegeben ist; schliesslich wurde auf Grund der an Kautschuk und ähnlichen Stoffen beobachteten Fliesskurve (Abhängigkeit der Längenänderung eines Versuchskörpers von der Zeit bei konstanter Belastung) ein quantitativer Ausdruck für die Dichteverteilung der Teilelastizitätsmoduln auf die Teile des Relaxationszeitspektrum angegeben (Gleichung 50 und Fig. 1).

Im vorliegenden zweiten Teil der Arbeit soll die gefundene Dichteverteilung der Teilelastizitätsmoduln diskutiert werden, und es sollen die Schlüsse gezogen werden, welche sich daraus für das elastische und viskose Verhalten ergeben. Dabei werden namentlich bei der Diskussion des viskosen Verhaltens neue Tatsachen zutage treten. Ausserdem soll versucht werden, die gefundenen Aussagen über das Relaxationszeitspektrum modellmässig zu interpretieren.

Die Numerierung von Abschnitten und Formeln schliesst sich an die in Teil I gegebene an.

3. Beschreibung des elastisch-viskosen Verhaltens auf Grund des Relaxationszeitspektrums.

Sobald das Relaxationszeitspektrum gemäss Gleichung (50) bekannt ist, können wir das elastische und viskose Verhalten völlig überblicken. Genau werden aber nur diejenigen Aussagen sein, welche sich auf den Verlauf des Relaxationszeitspektrums im Bereich (33a), also im Bereich $10^{-2} < \tau < 10^4$ sek. stützen.

a) Spannungsrelaxation nach rasch erfolgter Dehnung.

Für den zeitlichen Verlauf des Elastizitätsmoduls $E(t)$ (Gleichung 3), welcher experimentell bestimmt werden kann durch Messung der Rückstellkraft im Zeitpunkte t nach rasch vorgenommener Dehnung, erhalten wir durch Einsetzen von (50) in (3) die Beziehung (49).

¹⁾ Helv. **30**, 307 (1947).

Der daraus folgende genaue Verlauf der Funktion $E(t)$ kann dadurch erhalten werden, dass das Integral (49) für verschiedene vorgegebene Werte von t graphisch ausgewertet wird.

Wir haben anderseits gesehen, dass die Auswertung nur für den Bereich (33a), also für verhältnismässig grosse Werte von t praktisches Interesse haben kann. Für diesen Fall können wir uns mit einer Näherungslösung begnügen. Wir erhalten eine solche Näherung, indem wir anstelle des in (49) vorkommenden Faktors $e^{-t/\tau}$ setzen:

$$f(t, \tau) = \begin{cases} 0 & \text{für } \frac{t}{\tau} > 1 \text{ bzw. für } t > \tau \\ 1 & \text{für } \frac{t}{\tau} < 1 \text{ bzw. für } t < \tau \end{cases} \quad (56)$$

Da sich der Nenner von (49) in dem Bereich, in dem der Wert von $e^{-t/\tau}$ von 0 auf 1 übergeht, nicht stark ändert und da der Beitrag dieses Bereiches zugleich klein ist gegenüber dem absoluten Betrag des gesamten Integrals, fällt der durch Einführung der Näherung (56) begangene Fehler nicht stark ins Gewicht. Die Integration von (49) lässt sich nunmehr leicht durchführen. Falls die Zeit t , für welche wir den Wert E gemäss (49) bestimmen wollen, grösser als $1/c$ ist, gilt $1/t < c$; das Integral (49) wird in diesem Falle, unter Berücksichtigung von (56):

$$\begin{aligned} E(t) &= \int_{\frac{1}{c}}^{\infty} \frac{b \cdot e^{-t/\tau} d\tau}{\tau \{[\ln(c\tau-1)]^2 + \pi^2\}} \cong b \int_t^{\infty} \frac{1 \cdot d\tau}{\tau \{[\ln(c\tau-1)]^2 + \pi^2\}} = b \int_{\ln t}^{\infty} \frac{d \ln \tau}{[\ln(c\tau-1)]^2 + \pi^2} \\ &\cong b \int_{\ln t}^{\infty} \frac{d \ln \tau}{(\ln c + \ln \tau)^2} = \frac{b}{\ln c + \ln t} \quad (\text{Näherung}) \quad (57) \end{aligned}$$

Setzen wir noch auf Grund von (35a) und (35b) $\ln c \cong a$, so geht dies über in

$$E(t) = \frac{b}{a + \ln t} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{E(t)} = \frac{a + \ln t}{b} \quad (\text{Näherung}) \quad (58)$$

b) Vergleich der aus der Spannungsrelaxation einerseits, aus der Fliesskurve anderseits bestimmten Elastizitätsmoduln E bzw. E' .

Die rechte Seite von Beziehung (58) stimmt nun genau überein mit der rechten Seite der von *Brenschede* gefundenen empirischen Beziehung (33), auf Grund derer wir das Relaxationszeitspektrum berechnet haben. Dabei ist aber die linke Seite von (58), d. h. $E(t)$, inhaltlich verschieden von der linken Seite von (33), d. h. von $E'(t)$. Der Vergleich von (58) und (33) besagt also, dass die beiden bisher auseinandergehaltenen Grössen $E(t)$ gemäss Gleichung (2) und $E'(t)$ gemäss Gleichung (32) innerhalb der jetzt betrachteten Näherung miteinander übereinstimmen. Mit andern Worten heisst das: Der zeit-

liche Verlauf des reziproken Wertes der Spannung σ , welche anschliessend an eine rasch erzeugte und anschliessend konstant gehaltene Deformation beobachtet wird, stimmt überein mit dem zeitlichen Verlauf der relativen Längenänderung, welche unter Wirkung einer plötzlich einsetzenden und anschliessend konstant gehaltenen Spannung beobachtet wird; oder noch einfacher: Die Elastizitätsmoduln, welche aus der Spannungsrelaxation einerseits (Gleichung 3), aus der Fliesskurve andererseits (Gleichung 32) berechnet werden, stimmen einschliesslich des zeitlichen Verlaufs näherungsweise überein.

Der Grad der Übereinstimmung ist in Wirklichkeit sehr weitgehend. Er wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Als Kurve 1 (ausgezogen) ist E' für den Fall des Kautschuks gemäss Gleichung (33) mit den aus Tab. 1 (4. Zeile) ersichtlichen Werten von a und b aufgetragen. Als Kurve 2 (gestrichelt) ist der auf Grund der genauen Beziehung (49) berechnete Wert $E(t)$ angegeben. Die beiden Kurven lassen sich in dem Bereiche 10^{-2} sek $< t < 10^4$ sek, also in dem Bereich, in dem sie Anspruch auf die Wiedergabe der tatsächlichen Verhältnisse erheben können, nicht unterscheiden. Ein merklicher Unterschied zwischen beiden Kurven tritt erst weit ausserhalb des genannten praktisch interessierenden Bereiches (33a), etwa unterhalb $t = 10^{-24}$ sek auf.

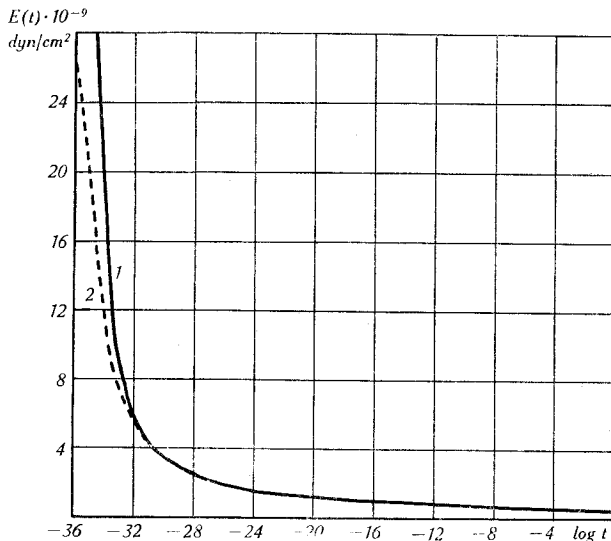


Fig. 3.

Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Zeit für vulkanisierten, gefüllten Kautschuk (zweitletzte Zeile von Tab. 1).

Ausgezogene Kurve: Näherung gemäss Gleichung (33).

Gestrichelte Kurve: Genaue Lösung gemäss Gleichung (49).

c) Der E-Modul im Zeitpunkt t als Funktion sämtlicher Teile des Relaxationszeitspektrums; Einfluss von Unrichtigkeiten in der Wiedergabe des Relaxationszeitspektrums auf die im Zeitpunkt t berechneten Werte von E .

Nach (49) ist der E-Modul im Zeitpunkt t eine Summe, zu der sämtliche Teile des Relaxationszeitspektrums beitragen. Nach dem eben Gesagten dürfen wir dabei erwarten, dass das Relaxationszeitspektrum [Abhängigkeit des Integranden in (49) von τ] für τ -Werte, welche dem Gebiete (33a) entsprechen, gut stimmt, weniger gut aber für τ -Werte, welche ausserhalb (33a) liegen. Die durch (49) gegebene Funktion $E(t)$ enthält also teilweise Beiträge, über deren Richtigkeit wir Vorbehalte machen müssen. Es ist daher die Frage berechtigt, wie die mögliche Unrichtigkeit des Integranden von (49) für τ -Werte, welche ausserhalb des Gebietes (33a) liegen, den Funktionswert $E(t)$ für Werte von t , welche innerhalb (33a) liegen, praktisch beeinflussen wird.

Wir sehen sofort, dass sich eine im Gebiet $\tau < t$ bzw. $\tau < 10^{-2}$ sek liegende Unrichtigkeit der Dichtefunktion auf die $E(t)$ -Werte des Bereiches (33a) nur schwach auswirkt. Die aus dem Gebiete $\tau < t$ stammenden Beiträge werden ja gemäss (3) und (49) mit $e^{-t/\tau}$ multipliziert, also mit einer Grösse, welche mit $t > \tau$ rasch klein wird. Die Beiträge zum Integral (49), welche aus dem Gebiete $\tau < t$ stammen, sind also unter allen Umständen klein. Bei der Herleitung der Beziehung (58) haben wir sie sogar gleich Null gesetzt.

Die Beiträge zum Integral (49), die aus Gebieten stammen, in denen τ grösser ist als die in (33a) angegebene Grenze, also grösser als 10^4 sek, können sich dagegen erheblich auswirken. Die Änderung im Wert des Integrals (49), die sich ergibt, falls $dE_0/d\tau$ im Gebiete $\tau > 10^4$ sek in Wirklichkeit durch eine andere Funktion als Gleichung (50) gegeben sein sollte, ist dabei im ganzen Gebiet (33a) praktisch genommen die gleiche: d. h. falls $E'(t)$ ausserhalb des Gebietes (33a) nicht mehr durch (33) dargestellt wird, ist die aus (50) zu berechnende Grösse $E(t)$ im Gebiet (33a) bis auf eine additive Konstante korrekt.

d) Elastizitätsmodul bei periodischer Beanspruchung.

Der Elastizitätsmodul $E(t)$, bestimmt aus der im Zeitpunkte t nach rascher Erzeugung der Deformation vorhandenen Rückstellkraft, war durch (49) bzw. näherungsweise durch (58) gegeben. Er ist also eine Funktion der Zeit t . Wie wir in Abschnitt 1f sahen, können wir einer Substanz, deren Relaxationszeitspektrum bekannt ist, einen bestimmten, von der Versuchsdauer unabhängigen Elastizitätsmodul zuordnen, falls wir den Versuchskörper periodisch

beanspruchen. (Gleichung 23.) Der Elastizitätsmodul hängt dann grundsätzlich von der Kreisfrequenz ω , welche bei der periodischen Beanspruchung angewendet wird, ab (Gleichung 28). Wenn das Relaxationszeitspektrum durch (50) gegeben ist, erhalten wir für den bei der periodischen Beanspruchung auftretenden Elastizitätsmodul durch Einsetzen in (28):

$$E(\omega) = \frac{b}{\ln c - \ln \omega} \quad \text{für } (\ln c - \ln \omega) \gg 1 \quad (59)$$

Wenn die Schwingungsdauer ($T_s = 2\pi/\omega$) bei der betrachteten periodischen Beanspruchung dem Bereich (33a) (Bereich zwischen 10^{-2} und 10^4 sek) angehört, ist für die meisten der in Tab. 1 zusammengestellten Gummisorten $|\ln c| \gg \ln \omega$. (59) geht in diesem Falle über in

$$E(\omega) \cong \frac{b}{a} \quad \text{für } |\ln c| \gg |\ln \omega| \quad (59a)$$

Es heisst dies, dass der dynamische Elastizitätsmodul im Bereiche (33a) von der Frequenz ω praktisch genommen nicht abhängt. Das bedeutet weiter, dass die Intensität der Verteilungsfunktion in jenem Gebiete so klein ist, dass der Beitrag der Zusammenhaltsmechanismen, deren Relaxationszeit ins Gebiet (33a) fällt, für das elastische Verhalten (Elastizitätsmodul) keine wesentliche Rolle spielt.

Wir werden sogleich sehen, dass die Verhältnisse bei der Viskosität in dieser Hinsicht anders liegen.

e) Viskosität.

Wir haben in Abschnitt 1 gesehen, dass es nicht möglich ist, einer Substanz, deren Relaxationszeitspektrum sich bis $\tau = \infty$ erstreckt, eine Viskosität im gewöhnlichen Sinne zuzuordnen. Wir zeigten aber anschliessend, dass die Definition einer Viskosität auch in diesem Falle dann möglich wird, wenn wir die Substanz einer periodischen Beanspruchung aussetzen. Die Viskosität hängt dann von der Frequenz ω der periodischen Beanspruchung ab. (Gleichung 22.)

Indem wir $dE_0/d\tau$ aus (50) und (50a) in (22) einsetzen, erhalten wir

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \int_{\frac{1}{c}}^{\infty} \frac{b}{\tau} \frac{1}{[\ln(c\tau-1)]^2 + \pi^2} \cdot \frac{\tau \cdot d\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (60)$$

Besonders übersichtlich und einfach wird der Ausdruck für η , wenn wir anstatt des genauen Ausdruckes (50) die Näherung (55) in (22) einsetzen. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^{\infty} \frac{b}{a^2} \frac{d\tau}{\omega^2\tau^2+1} = \frac{1}{2(1+\mu)} \cdot \frac{b}{a^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega} \cdot \frac{dz}{z^2+1} \\ &= \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{b}{a^2} \frac{1}{\omega} \left[\text{arc tg } z \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2(1+\mu)} \cdot \frac{b}{a^2} \cdot \frac{\pi}{2\omega} \end{aligned} \quad (61)$$

Bei dieser Auswertung wurde vorübergehend $z = \omega \tau$ gesetzt.

Ist also

$$\frac{2\pi}{\omega} = T_s \quad (62)$$

die Schwingungsdauer in Sekunden, so ist

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \cdot \frac{b}{a^2} \cdot \frac{T_s}{4} \quad (63)$$

Die Viskosität ist also, wenn die Substanz einer periodischen Beanspruchung ausgesetzt ist, direkt proportional der Schwingungsdauer T_s der die Substanz beanspruchenden Schwingung. Diese Beziehung gilt für alle Substanzen, deren Fließkurve durch Gleichung (33) gegeben ist.

Setzen wir die Zahlenwerte für b und a aus der 4. Zeile von Tabelle 1 ein, setzen die *Poisson'sche* Zahl $\mu = 0,5$ und $T_s = 10$ sek, so wird

$$\eta = \frac{4,0 \cdot 10^9}{80^2 \cdot 3} \cdot \frac{10}{4} = 5,2 \times 10^5 \text{ Poisen } (T_s = 10 \text{ sek}) \quad (63a)$$

als Viskosität des von *Brenschede* untersuchten, gefüllten Kautschuks. Für den von uns untersuchten reinen Kautschuk (Tab. 1 letzte Zeile) wird analog:

$$\eta = 3,7 \times 10^5 \text{ Poisen } (T_s = 10 \text{ sek}) \quad (63b)$$

und für die Bunasorten (Tab. 1)

$$\eta = (3-5) \times 10^6 \text{ Poisen } (T_s = 10 \text{ sek}) \quad (63c)$$

Von *Van der Wyk*¹⁾ war durch Messung der im Kautschuk hervorgerufenen Dämpfung einer mechanischen Schwingung nicht genauer angegebener Frequenz eine Viskosität von einigen Millionen Poisen gefunden worden. Es steht dies mit dem soeben gefundenen Ergebnis in Übereinstimmung.

Die Beziehung (63) zeigt indessen, dass die Angabe einer irgendwie genauen Viskosität für Kautschuk ganz sinnlos ist, solange die Schwingungsdauer T_s , welche bei der Messung angewendet wird, nicht gleichzeitig mitangegeben wird. Nach (63) muss die Viskosität, welche ein und dasselbe Präparat zeigt, um so grösser sein, je grösser

¹⁾ *A. J. A. Van der Wyk*, Proc. Rubber Technol. Conf. 1938, p. 985. Aus den von *Van der Wyk* angegebenen Apparatedimensionen lässt sich eine Schwingungsdauer von etwa 100—200 sek abschätzen. Setzt man diesen Wert in (63) ein, so erhält man für Kautschuk anstelle von (63a) und (63b) eine Viskosität von etwa $(4-10) \times 10^6$ Poisen.

die Schwingungsdauer T_s ist, also um so grösser, je langsamer die Schwingung ist. Je höher frequent die Schwingung ist, desto kleiner wird der vom Kautschuk der Deformation entgegengesetzte viskose Widerstand (wobei gleichzeitig der Elastizitätsmodul mit wachsender Schwingungsfrequenz etwas zunimmt, Gleichung (59)).

Wäre die Viskosität von der Frequenz nicht abhängig, so wäre die bei einer periodischen Scherungsdeformation (15) pro cm^3 pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie durch (20) gegeben, also proportional ω^2 . Wie wir soeben sahen, müssen wir aber für Kautschuk und kautschukähnliche Substanzen anstatt eines frequenzunabhängigen Wertes den gemäss (61) von ω abhängigen η -Wert in (20) einsetzen. Tun wir dies, so erhalten wir als Wärmeentwicklung pro cm^3 und pro Sekunde

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\omega \pi}{2(1+\mu) \cdot 4} \cdot \frac{b}{a^2} \cdot \gamma_0^2 \quad (64)$$

Diese Wärmeentwicklung nimmt also nicht mehr proportional ω^2 , sondern nur noch proportional ω zu.

Es nimmt die Viskosität mit steigender Kreisfrequenz ω ab (Gleichung 61), die pro Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge aber zu, jedoch nur noch proportional ω gemäss (64), nicht mehr quadratisch, wie man nach (20) erwarten sollte.

Da die *Poisson'sche* Zahl μ für Kautschuk recht genau gleich 0,5 ist, erhalten wir, indem wir dies in (64) einsetzen:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\pi}{24} \cdot \frac{b}{a^2} \cdot \gamma_0^2 \omega \quad (64a)$$

als Wärmeentwicklung pro cm^3 in einem Kautschukstück, welches mit der Kreisfrequenz ω ($\omega/2\pi$ Schwingungen pro Sekunde) und mit einer Amplitude γ_0 auf Scherung beansprucht wird.

Wird der Versuchskörper anstatt auf Scherung periodisch auf Dehnung oder Kompression beansprucht, indem die relative Längenänderung $\Delta l/l = \alpha_0 \sin \omega t$ gesetzt wird, so wird entsprechend die Wärmeentwicklung pro cm^3 in einem Kautschukstück, welches mit der Kreisfrequenz ω und mit der Amplitude α_0 auf Dehnung oder Kompression beansprucht wird

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{b}{a^2} \alpha_0^2 \omega \quad (64b)$$

Die Beziehungen (64a und b) dürften sowohl von theoretischem als insbesondere auch von praktischem Interesse sein; sie geben ja die pro cm^3 im Versuchskörper in Wärme verwandelte Energie in Funktion der Frequenz und der Amplitude der erzwungenen Deformation an. Dabei kann der in

(64a) und (64b) vorkommende Proportionalitätsfaktor b/a^2 in einfachster Weise dadurch gefunden werden, dass b und a aus der Fliesskurve des Versuchskörpers bestimmt werden, also aus der Zeitabhängigkeit der beobachteten Deformation bei konstanter Belastung gemäss Gleichung (33); Tab.1.

Über eine Bestätigung der Beziehung (63) durch hiezu angestellte Versuche werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

Für genauere Versuche und insbesondere beim Übergang zu Versuchen mit hohen Kreisfrequenzen ω wird die Näherung (61) bzw. (63) nicht mehr ausreichen. Wir gehen daher auf die Beziehung (60) zurück, um dieselbe genauer, als dies in (61)ff. geschehen ist, auszuwerten. Wir bemerken sofort, dass die Ersetzung des Ausdrucks $[\ln(c\tau - 1)]^2 + \pi^2$ durch a^2 , welche (60) in (61) überführte, im allgemeinen den Nenner von (60) unter den tatsächlichen Wert erniedrigt, dass also die Viskosität η gemäss (61) etwas zu gross ausfällt.

Um eine etwas bessere Näherung zu finden, substituieren wir in (60):

$$\ln c\tau = x; \quad \tau = \frac{e^x}{\omega} \tag{65}$$

Es wird dann

$$\eta = \frac{b}{2(1+\mu)} \int_{\ln \frac{\omega}{c}}^{\infty} \frac{e^x}{\omega} \cdot \frac{1}{\left[\ln \left(c \frac{e^x}{\omega} - 1 \right) \right]^2 + \pi^2} \cdot \frac{dx}{e^{2x} + 1} \tag{66}$$

Da wir $c/\omega \gg 1$ vorausgesetzt haben, wird hieraus

$$\eta = \frac{b}{2(1+\mu)} \frac{1}{\omega} \int_{\ln \frac{\omega}{c}}^{\infty} \frac{1}{\left(\ln \frac{c}{\omega} + x \right)^2 + \pi^2} \cdot \frac{dx}{2 \mathfrak{Cof} x} \tag{66a}$$

Wegen $\omega \ll c$ ist die untere Grenze $\ln \omega/c \ll 0$. Dabei nimmt der Faktor $1/\mathfrak{Cof} x$ sowohl für $x > 0$ als auch für $x < 0$ ungefähr wie e^{-x} ab. In dem Bereich, in welchem $1/\mathfrak{Cof} x$ nicht sehr klein ist, d. h. etwa in dem Bereich $-2 < x < +2$ wird sich daher der Ausdruck $(\ln c - \ln \omega + x)^2 + \pi^2$ in (66a) nur wenig ändern, so dass wir ihn annähernd konstant gleich dem Werte, den er für $x = 0$ annimmt, setzen können. Es wird dann

$$\eta = \frac{b}{2(1+\mu)} \frac{1}{\omega} \frac{1}{(\ln c - \ln \omega)^2 + \pi^2} \int_{\ln \frac{\omega}{c}}^{\infty} \frac{dx}{2 \mathfrak{Cof} x} = \frac{b}{2(1+\mu)} \frac{1}{\omega} \frac{1}{(\ln c - \ln \omega)^2 + \pi^2} \left[\text{arc tg } e^x \right]_{\ln \frac{\omega}{c}}^{\infty} \tag{66b}$$

Wegen $\omega \ll c$ können wir für die untere Grenze des rechtsstehenden Integrals Null setzen. Wir erhalten dann

$$\eta = \frac{b}{2(1+\mu)} \cdot \frac{\pi}{2\omega} \cdot \frac{1}{(\ln c - \ln \omega)^2 + \pi^2} \tag{66c}$$

Der letzte der in (66c) rechts angeschriebenen Faktoren ist, wie ein Vergleich mit (54) zeigt, gleich

$$h \left(\frac{1}{\omega} \right) = \frac{1}{(\ln c - \ln \omega)^2 + \pi^2} = h \left(\frac{T_s}{2\pi} \right) \tag{67}$$

so dass wir anstatt (66c) auch schreiben können

$$\eta = \frac{b}{2(1+\mu)} \frac{T_s}{4} h\left(\frac{T_s}{2\pi}\right) \quad (68)$$

Der Wert des Faktors $h(T_s/2\pi)$ als Funktion von $T_s/2\pi$ kann dabei der Fig. 2 entnommen werden.

In der bei (54c) angegebenen Näherung geht $h(T_s/2\pi)$ in $1/a^2$ und damit (68) in (63) über.

f) Die Viskosität für die Deformationsfrequenz ω als Funktion sämtlicher Teile des Relaxationszeitspektrums; Einfluss von Unrichtigkeiten in der Wiedergabe des Relaxationszeitspektrums auf die Viskosität für periodische Vorgänge, deren Schwingungsdauer T_s dem Intervall (33a) entspricht.

Auch die Viskosität, welche die Substanz zeigt, wenn sie mit einer Frequenz ω (oder Schwingungsdauer $T_s = 2\pi/\omega$) deformiert wird, ist nach Gleichung (22) eine Summe, zu der sämtliche Teile des Relaxationszeitspektrums beitragen.

Es ist daher von Interesse, auch hier die Frage zu stellen, wie gross der relative Anteil der verschiedenen Teile des Relaxationszeitspektrums am Zustandekommen der Viskosität (66c) bzw. (63) ist. Da es sich um eine qualitative Feststellung handeln soll, legen wir dieser Betrachtung die Näherung (61) zugrunde.

α) Beiträge aus dem Gebiet $\tau > T_s$. Wir sehen sofort, dass die Gebiete, in welchen $\omega\tau \gg 1$ bzw. auf Grund von (62) $\tau \gg T_s$ ist, praktisch genommen keinen Beitrag zur Viskosität liefern. Es tragen also diejenigen Zusammenhaltsmechanismen, deren Relaxationszeit τ grösser ist als die bei der periodischen Beanspruchung des Versuchskörpers angewandte Schwingungsdauer, praktisch nicht zur Viskosität bei. Jene Mechanismen tragen, wie wir bei Gleichung (28) sahen, im wesentlichen zur Elastizität bei.

Falls jetzt die wirkliche Verteilungsfunktion im Bereiche $\tau \gg T_s$ von der gemäss (50) berechneten und unter Umständen extrapolierten Verteilung abweicht, wirkt sich dies auf die gemäss (60) oder (61) berechnete Viskosität praktisch genommen überhaupt nicht aus.

β) Beiträge aus dem Gebiete $\tau < T_s$. In dem Gebiete, in welchem $\omega\tau \ll 1$ bzw. $\tau \ll T_s$ ist, wird sehr bald $\omega^2\tau^2+1$ ungefähr gleich 1. Es wird dann

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} \frac{b}{a^2} \int_0^{T_s} d\tau \quad (69)$$

wobei nach (63) die obere Grenze τ_m ungefähr gleich $\pi/2\omega = T_s/4$ zu setzen ist.

Wir entnehmen der Beziehung (69) die folgende einfache Aussage: Im Bereiche $\tau \ll T_s$ ist der Beitrag, den die Zusammenhaltsmechanismen, deren Relaxationszeit zwischen τ und $\tau+d\tau$ liegt, zur Viskosität $\eta(T_s)$ liefern, einfach proportional $d\tau$. Er ist unabhängig davon, in welchem Teile des Bereiches $\tau < T_s$ das Intervall $d\tau$ gewählt ist. Gleich breite Intervalle $d\tau$ des Spektrums liefern gleich grosse Beiträge zur Viskosität.

Es folgt daraus, dass beispielsweise für eine Schwingungsdauer von 10 sek etwa 90 % der auftretenden Reibung von Zusammenhaltsmechanismen herrühren, deren Relaxationszeit zwischen 1 und 10 sek liegt, während nur 1⁰/₁₀₀ aus dem Relaxationsintervall $0-10^{-1}$ sek herrührt.

Allgemein rührt der Hauptteil der bei einer Schwingungsdauer T_s beobachteten Viskosität von den Zusammenhaltsmechanismen her, deren Relaxationszeit τ etwas, aber verhältnismässig wenig kleiner als T_s ist. Die Verhältnisse sind hier gerade umgekehrt wie beim dynamischen Elastizitätsmodul: dort hatten wir festgestellt, dass diejenigen Zusammenhaltsmechanismen, deren Relaxationszeiten im Bereiche von T_s liegen oder kleiner als T_s sind, zu $E(T_s)$ praktisch genommen nichts beitragen. (Abschnitt 3d, Gl. 59a.)

Nach (69) tragen die Zusammenhaltsmechanismen, deren Relaxationszeit kürzer als z. B. $T_s \times 10^{-3}$ bzw. kürzer als $T_s \times 10^{-6}$ ist, zusammen genommen nur etwa ein Tausendstel bzw. ein Millionstel der gesamten bei der Schwingungsdauer T_s beobachteten Viskosität bei. Genau stimmt diese Behauptung dann, wenn $dE_0/d\tau$ wirklich durch (50) gegeben ist. Praktisch stimmt sie aber auch dann, wenn $dE_0/d\tau$ im Gebiete $\tau \ll T_s$ mehr oder weniger von (50) abweicht. Das heisst aber:

Abweichungen der tatsächlichen Verteilungsfunktion von der Funktion (50) im Gebiete $\tau \ll T_s$ machen sich, wenn die Abweichungen nicht sehr gross sind, in der Viskosität überhaupt nicht bemerkbar. In dem Masse, als sie sich trotzdem geltend machen, äussern sie sich darin, dass die gemäss (60) berechnete Viskosität im ganzen Gebiet (33a) um einen konstanten additiven Betrag geändert wird.

g) Phasenverschiebung zwischen Deformation und Spannung; Verlustwinkel.

Indem wir die Ausdrücke für die Viskosität und den Elastizitätsmodul, (66c) und (59), in (31) einsetzen, erhalten wir für die Phasenverschiebung zwischen der Deformation und der Spannung:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\pi}{2\omega} \frac{\ln c - \ln \omega}{(\ln c - \ln \omega)^2 + \pi^2} \quad (70)$$

oder, wenn $(\ln c - \ln \omega) \gg \pi$ ist:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\pi}{2\omega} \frac{1}{\ln c - \ln \omega} \quad (70a)$$

Unter Verwendung der Näherungen (59a) und (63) ergibt sich

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{T_s}{4a} \quad (\text{Näherung}) \quad (70b)$$

4. Aussagen über das Relaxationszeitspektrum im Bereiche sehr grosser und sehr kleiner τ -Werte.

Wir haben mehrmals betont, dass wir genaue Aussagen über das Relaxationszeitspektrum nur in dem Bereich (33a) (für 10^{-2} sek $< \tau < 10^4$ sek) machen können und dass Aussagen über den Verlauf der Funktion $dE_0/d\tau$ etwa gemäss Gleichung (50) für den Bereich ausserhalb dieses Gebietes Extrapolationen darstellen. Wir zeigen jetzt, dass wir konkrete Angaben darüber machen können, wie sich die wirkliche Verteilungsfunktion $dE_0/d\tau$ in den an (33a) beiderseits angrenzenden Gebieten von dem gemäss (50) extrapolierten Verlaufe unterscheiden dürfte.

a) Bereich sehr grosser τ -Werte.

Abweichungen im Bereiche grosser τ -Werte machen sich, wie wir an Hand von Gleichung (49) sahen, im Verhalten des Elastizitätsmoduls geltend. Wäre (49) streng gültig, so müsste in der Grenze grosser Werte von t die Beziehung (57) bzw. (58) gelten; d. h. es würde $E(t)$ für $t = \infty$ gleich Null. Es ist wahrscheinlich, dass dies nicht richtig ist; da aber $E(t)$ nach (58) mit wachsendem t nur langsam abnimmt, müsste man bis zu sehr grossen Werten von t genau beobachten, um wirkliche Abweichungen festzustellen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass $dE_0/d\tau$ bei sehr grossen Werten von τ schwächer als gemäss (50) absinkt, in solcher Weise, dass beim Einsetzen in (3) für $t = \infty$ ein endlicher Elastizitätsmodul verbleibt.

b) Bereich kleiner τ -Werte.

Wir haben gesehen, dass sich Abweichungen von (50) im Bereiche sehr kleiner τ -Werte beim Elastizitätsmodul überhaupt nicht, bei der Viskosität nur wenig bemerkbar machen. Trotzdem können wir mit Bestimmtheit sagen, dass (50) bei sehr kleinen τ -Werten nicht mehr gültig sein wird. Es geschieht dies auf Grund der Beziehung (4a), welche zwar eine nur grössenordnungsmässige, aber trotzdem zuverlässige Feststellung ist. Sie hat mit der Analyse des Spektrums nichts zu tun. Erfahrungsgemäss können wir (4a) dahin weiter ergänzen, dass sich das Relaxationszeitspektrum bei niedrig molekularen Flüss-

sigkeiten bis zu etwa 10^{-13} sek erstreckt, indem hier $\eta = 1/3 E_0 \cdot \tau = 10^{-2}$ Poisen ist, während E_0 etwa gleich 10^{10} – 10^{12} dyn/cm² ist. Bei hochmolekularen Substanzen, bei denen das Relaxationszeitspektrum im Vergleich zu dem bei niedrig molekularen Flüssigkeiten stark auseinander gezogen ist, können wir annehmen, dass wenigstens die untere Grenze des Relaxationszeitspektrums nicht tiefer als bei den niedrig molekularen Flüssigkeiten ist; wir können ja Gründe dafür angeben, dass die Relaxationszeiten bei den hochmolekularen Stoffen z. T. gross sind; dagegen ist nicht einzusehen, warum sie wesentlich kleiner als bei niedrig molekularen Stoffen werden sollen. Bei hoch- und niedrig-molekularen Stoffen dürfen wir daher für die untere Grenze im Integral (49) ungefähr 10^{-13} sek setzen. Wir erhalten also:

$$\int_{10^{-13}}^{\infty} \frac{dE_0}{d\tau} d\tau = E_0 = 10^{10}\text{--}10^{12} \text{ dyn/cm}^2 \quad (71)$$

Bilden wir nun für den Fall des Kautschuks das Integral (71) unter der Annahme, dass (50) bis hinunter zu $\tau = 10^{-13}$ sek gültig sei (was auf Grund des Wertes von c , Tabelle 1 durchaus denkbar wäre) so erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{10^{-13}}^{\infty} \frac{b}{\tau} \frac{d\tau}{[\ln(c\tau-1)]^2 + \pi^2} &\cong \int_{10^{-13}}^{\infty} \frac{b}{\tau} \frac{d\tau}{(\ln c + \ln \tau)^2} = -b \left[\frac{1}{\ln c + \ln \tau} \right]_{-13 \cdot 2,3}^{\infty} \\ &= \frac{4 \cdot 10^9}{80 - 30} \cong 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \quad (72) \end{aligned}$$

Das ist eine Zahl, welche hinter dem Wert (71) um mindestens 2 Grössenordnungen zurücksteht. Es liegt dies ausserhalb der durch die Versuchsfehler und die Ungenauigkeit der Näherungen bedingten Fehlergrenze. Es ist daher anzunehmen, dass (50) und demzufolge auch die Beziehung (33) im Bereiche $10^{-13} < \tau < 10^{-2}$ sek ungenau ist, und zwar in dem Sinne, dass $dE_0/d\tau$ beim Übergang zu kürzeren Relaxationszeiten stärker als die Funktion (50) zunimmt. Die Aussage wird durch experimentelle Feststellungen, welche wir selbst gemacht haben, bestätigt, indem die Fliesskurven von Kautschuk im Gebiete kleinerer Zeiten vom Verlauf gemäss (33) in Richtung etwas grösserer E' -Werte abwichen.

5. Deutung des Relaxationszeitspektrums.

Um das Relaxationszeitspektrum zu finden, war nur die Annahme der Existenz eines Spektrums sowie die empirische Beziehung (33) notwendig. Über die Art und Weise, wie das Spektrum zustande kommt, waren keine Voraussetzungen notwendig (siehe Abschnitt 1d, β). Umgekehrt ist es, ohne dass weitere Argumente beige-

bracht werden, nicht möglich, die Beziehung (50) für modellmässige Aussagen zu benutzen. Gewisse Aussagen für Kautschuk und kautschukähnliche Stoffe ergeben sich indessen, wenigstens für einen Teil des Relaxationszeitspektrums, auf Grund der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität¹⁾.

a) Vorliegen von Wahrscheinlichkeitselastizität bei grossen und mittleren Relaxationszeiten.

Bei schwach vulkanisiertem Kautschuk rührt der Zusammenhaltsmechanismus mit $\tau_1 = \infty$ und E_{10} etwa gleich 10^5 – 10^6 dyn/cm² daher, dass die zwischen den Vulkanisierungspunkten liegenden Netzbogen beim Dehnen des Versuchskörpers teils orientiert, teils entknäuel werden. Dabei ist

$$E_{10} = 7 \frac{RTg}{M'_f} \quad (73)$$

wobei M'_f das mittlere Molgewicht des zwischen zwei Vulkanisierungspunkten liegenden Fadenstückes, welches wir als Netzbogen bezeichnet haben, bedeutet. Wenn man berücksichtigt, dass eine Festlegung der Netzbogengestalt nicht nur durch die die Enden des Bogens festhaltenden chemischen Vulkanisierungspunkte bewirkt wird, sondern auch teilweise durch die sterische Wirkung fremder Vulkanisierungspunkte²⁾, so erhält man (anstelle von 73)

$$E_{10} = 3 \frac{RTg}{M_f} \quad (74)$$

wobei M_f das Molgewicht eines durch chemische und „physikalische“ Vulkanisierung gemeinsam bestimmten Netzbogens bedeutet.

Bei schwach vulkanisiertem Kautschuk ist also der Zusammenhaltsmechanismus, welcher den grossen Relaxationszeiten zuzuordnen ist, die Orientierung und Konstellation der Netzbogen. Es handelt sich, wenigstens bei mässigem Dehnungsgrade, praktisch genommen um eine reine Wahrscheinlichkeitselastizität.

Bei Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen dürften indessen nicht nur die Zusammenhaltsmechanismen, für die $\tau = \infty$ ist, auf Wahrscheinlichkeitselastizität zurückzuführen sein, sondern überdies alle Mechanismen, für welche τ grösser als etwa 10^{-2} sek ist.

Zur Begründung können wir z. B. auf einige in der Einleitung gegebene Hinweise zurückgreifen. Wir haben dort angedeutet, dass

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **78**, 258 (1936); Z. angew. Ch. **49**, 858 (1936); **51**, 640 (1938); Kautschuk **14**, 182 (1938) und spätere Arbeiten. Siehe dort auch Hinweise auf frühere qualitative Betrachtungen von *E. Wöhlisch*, sowie von *K. H. Meyer* und von *E. Guth* und *H. Mark*.

²⁾ Vgl. *W. Kuhn*, J. Polymer Sci. **1**, 380 (1946).

dann, wenn eine grosse statistisch geknäuelte Fadenmolekel mitsamt der sie einbettenden Masse deformiert wird, sowohl kleine Teile des Fadenknäuels als auch das Fadenknäuel als Ganzes eine Formänderung erfahren. Wir haben darauf hingewiesen, dass kleine Teile der Fadenmolekel nach der Dehnung rasch durch *Brown'sche* Bewegung in der sie einbettenden Masse in einen „normalen“ Zustand zurückkehren, weil hierfür die Zurücklegung nur kleiner Wege erforderlich ist, während grössere Fadenstücke oder der Faden als Ganzes mehr Zeit benötigen. Wir haben das Auftreten des Relaxationszeitpektrums hiermit in Zusammenhang gebracht, weil mit der Rückkehr des Fadens oder Fadenteiles in den „normalen“ Zustand der entsprechende Spannungsbeitrag verschwindet.

Die energetischen Spannungsanteile, welche auf Deformation von Valenzwinkeln und Atomabständen beruhen, verschwinden am schnellsten, weil die hier beteiligten Atome oder Atomgruppen zwecks Rückkehr aus dem deformierten in den „normalen“ Zustand nur ganz kleine Wege zurückzulegen brauchen, wogegen die Änderung der Konstellation von Fadenteilen mehr Zeit beansprucht.

Wenn ich daher einen Teil des Gesamtfadens, etwa ein Stück vom Molgewicht M^* betrachte, so wird es bei einer rasch herbeigeführten Deformation des Fadens seine Konstellation ändern und das Fadenstück wird die geänderte Konstellation praktisch genommen während einer Zeit t^* (welche mit M^* anwächst) behalten. Messen wir die Rückstellkraft gerade im Zeitpunkte t^* nach Erzeugung der Deformation, so werden sich also die in der Substanz enthaltenen Fadenstücke vom Molgewicht M^* gerade etwa so verhalten, als ob sie durch die Wirkung physikalischer und chemischer Vulkanisierungspunkte daran verhindert gewesen wären, zur „normalen“ Konstellation zurückzukehren. Fadenstücke von einem Molgewicht, welches wesentlich kleiner als M^* ist, wären dagegen im Zeitpunkte t^* bereits als wieder „normal“ zu betrachten. Wenn wir daher den E-Modul, den wir jetzt mit E^* bezeichnen wollen, im Zeitpunkte t^* nach Erzeugung der Deformation feststellen, so müssen wir in Analogie zu (74) erwarten, dass

$$E^*(t^*) = 3 \frac{RT}{M^*} \quad (75)$$

sein wird. M^* ist dann, wie gesagt, das Molgewicht derjenigen Fadenstücke, welche ungefähr eine Zeit t^* brauchen, um im elastisch festen Einbettungsmedium durch *Brown'sche* Bewegung ihre Konstellation merklich zu ändern. Nach dieser Auffassung nimmt der E-Modul E^* deswegen mit wachsender Zeit t^* ab, weil das Molgewicht M^* , welches zur Änderung seiner Konstellation gerade die Zeit t^* benötigt, mit

wachsender Zeit zunimmt. Wir werden auf diese Abhängigkeit so gleich zurückkommen.

Bevor wir das tun, wollen wir einige Feststellungen hinsichtlich der möglichen Werte von M^* und dann Hinweise auf einige experimentelle Tatsachen anfügen.

α) Vergleich der möglichen Werte von M^* bei vulkanisierten und nicht vulkanisierten Proben; sogenannte Springelastizität der letzteren.

Aus dem Gesagten ist klar, dass M^* als kleiner Teil einer Fadenmolekel notwendigerweise kleiner sein muss als das gesamte Molgewicht des Fadens oder Netzbogens. Wenn wir t^* genügend klein machen, ist es überdies wahrscheinlich, dass das zu t^* gehörige (kleine) M^* für vulkanisierte und nicht vulkanisierte Proben derselben Substanz einigermassen übereinstimmt. Es würde dies nach (75) bedeuten, dass $E^*(t^*)$ im Bereiche genügend kleiner Werte von t^* für vulkanisierte und nicht vulkanisierte Proben einen sehr ähnlichen Verlauf haben dürfte. Unterschiede müssen dann eintreten, wenn M^* mit zunehmender Zeit t^* in der nicht vulkanisierten Substanz ungefähr gleich dem wahren Molgewicht M der vorhandenen Fadenmolekel, in der vulkanisierten gleich dem Netzbogengewicht M_r wird.

Wenn M^* in der nicht vulkanisierten Substanz gleich dem wahren Molgewicht M der Molekel geworden ist, so bedeutet dies, dass in der zum Molgewicht M gehörigen Zeit t alle Konstellationsänderungen, welche bei der raschen Dehnung im Zeitpunkte $t = 0$ erzeugt worden waren, verschwunden sind und dass nach dieser Zeit der Elastizitätsmodul E^* auf Null absinkt.

Bei der nicht vulkanisierten Substanz werden wir also bei passender Wahl des Zeitpunktes t jeden beliebigen Wert des Elastizitätsmoduls feststellen können. Bei polymer-homologen nicht vulkanisierten Substanzen wird aber insofern eine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad festzustellen sein, als der Zeitpunkt t , welchen ich wählen muss, damit gerade noch ein erheblicher Elastizitätsmodul festgestellt werden kann, etwa gleich der Konstellationswechselzeit der Molekel vom Molgewicht M ist, wobei diese Zeit t mit M anwachsen wird. Bei der nicht vulkanisierten Substanz ist also die Zeit nach erfolgter Deformation, innerhalb deren wir die Rückstellkraft feststellen müssen, damit überhaupt eine messbare Kraft gefunden werden kann, umso kürzer, je kleiner der Polymerisationsgrad ist. Es ist dies eine Feststellung, welche mit dem beobachteten Verhalten polymer-homologer nicht vulkanisierter Stoffe in Übereinstimmung steht und auf welche schon vor Jahren hingewiesen wurde¹⁾.

¹⁾ W. Kuhn, Z. angew. Ch. 51, 640 (1938), insbesondere S. 647.

So ist ein niedrig molekulares Buna eine dickflüssige Masse ohne Kautschukelastizität. Bei steigendem Polymerisationsgrade erhält man eine Masse, welche sehr langsam, z. B. im Laufe von Tagen, fließt und welche sich z. B. durch leichten, aber dauernden Druck in beliebige Gestalt bringen lässt. Dieselbe Substanz reagiert aber auf sehr rasche Formänderungen bereits wie Kautschuk (sog. Springelastizität).

Lassen wir den Polymerisationsgrad weiter ansteigen, so erhalten wir Präparate, welche bei kurzem Ziehen vollständig reversibel elastisch sind, bei langdauerndem und starkem Ziehen dagegen allmählich fließen.

Der Hinweis darauf, dass vulkanisierte und nicht vulkanisierte Präparate eines hochpolymeren Stoffes im Bereiche sehr kurzer Beobachtungszeiten einen ähnlich zu deutenden Verlauf der Spannungsrelaxation aufweisen, spricht sicher für die in Gleichung (75) zum Ausdruck gebrachte Auffassung, dass in beiden Fällen eine ähnliche Ursache vorliegt, nämlich die, dass zu jedem Molgewicht M^* eines Fadenstückes, welches kleiner als der Gesamtfaden oder Netzbogen ist, eine Relaxationszeit t^* gehört; ein Hinweis darauf, dass diese rasch abklingenden Spannungen einer Wahrscheinlichkeitselastizität entsprechen, ist aber aus diesem gleichartigen Verhalten von vulkanisiertem und nicht vulkanisiertem Präparat zunächst nicht zu entnehmen.

β) Bedeutung des Quotienten aus Dehnungsdoppelbrechung und Spannung für Rückschlüsse über das Vorliegen von Wahrscheinlichkeitselastizität oder Energieelastizität.

Wir erhalten einen solchen Hinweis durch Aufzeigung der bei der Deformation auftretenden Doppelbrechung. Es zeigt sich, dass beim vulkanisierten Kautschuk der Quotient aus Dehnungsdoppelbrechung und Spannung vom Vulkanisationsgrade nicht abhängt und dass der Quotient auch beim nicht vulkanisierten Kautschuk denselben Wert wie beim vulkanisierten besitzt¹). Das letztere schliesst in sich, dass Doppelbrechung und Spannung beim nicht vulkanisierten Kautschuk nach dem selben Zeitgesetz abklingen²).

¹) *P. Rossi*, Rend. Napoli [3] **16**, 125, 142, 207 (1910); Il nuovo cimento [5] **20**, 226 (1910). Theoretische Begründung siehe *W. Kuhn* und *F. Grün*, Koll. Z. **101**, 248 (1942). Siehe auch *W. E. Thibodeau* und *A. T. Mc. Pherson*, J. Research Nat. Bureau of Standards **13**, 887 (1934).

²) Das Konstantbleiben des Quotienten aus Doppelbrechung und Spannung ist in den Versuchen von *Rossi* in einem nicht näher beschriebenen zeitlichen Bereich sichergestellt worden. Im weiteren ist die Relaxation der Doppelbrechung in noch nicht veröffentlichten Versuchen von *F. Grün* und *J. Haegel* im Zeitintervall von etwa 10^{-3} sek bis 1 sek gemessen worden. Der zeitliche Verlauf ist annähernd derselbe wie bei der Relaxation des Elastizitätsmoduls; doch ist die Proportionalität in diesem Bereiche nicht mit grosser Genauigkeit geprüft worden.

Eine genaue Prüfung der Konstanz oder Nichtkonstanz des Quotienten aus Doppelbrechung und Rückstellkraft bis zu kleinen Zeiten dürfte eine Möglichkeit geben, um die Frage experimentell zu entscheiden, bei welchen Werten von τ reine Wahrscheinlichkeitselastizität bzw. eine Mischung von Wahrscheinlichkeits- und Energieelastizität vorliegt. Nach dem Gesagten ist aber anzunehmen, dass von $\tau = \infty$ an bis zu τ -Werten von etwa 10^{-2} sek beim Kautschuk im wesentlichen Wahrscheinlichkeitselastizität vorliegt.

Wenn nun im vulkanisierten Kautschuk sowohl die Doppelbrechung, als auch die Rückstellkraft beide durch Orientierung und Längenänderung der Netzbogen bestimmt sind und der Quotient im nicht vulkanisierten Präparat denselben für den Wahrscheinlichkeitsursprung der Effekte charakteristischen Zahlenwert besitzt, so folgt daraus, dass die zeitlich veränderliche Rückstellkraft im nicht vulkanisierten Kautschuk (im betrachteten Zeitintervall) auch nichts anderes als eine Wahrscheinlichkeitselastizität sein kann. Dasselbe überträgt sich auf die entsprechenden zeitabhängigen Anteile der Rückstellkraft im vulkanisierten Kautschuk, also auf die den grossen und mittleren τ -Werten des Relaxationszeitspektrums entsprechenden Zusammenhaltsmechanismen.

b) Die von Fadenstücken vom Molgewicht M^* zur „völligen“ Konstellationsänderung benötigte Zeit t^* ; Abhängigkeit der Viskosität η^* des Einbettungsmediums vom Molgewicht M^* der im Medium zu bewegendenden Fadenstücke.

Nach dem Vorigen und innerhalb der genannten Grenzen sind wir berechtigt, die Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls gemäss (75) mit der Konstellationswechselzeit t^* , welche einem Fadenstück des Molgewichts M^* zuzuordnen ist, in Zusammenhang zu bringen. Wir hätten zu setzen

$$M_r^*(t) = \frac{3 RT \rho}{E^*(t)} \quad (76)$$

Die Konstellationswechselzeit t^* hängt ihrerseits von der Diffusionskonstante D^* und diese von der Viskosität η^* ab, welche das Einbettungsmedium der *Brown'schen* Bewegung eines Fadenstückes vom Molgewicht M_f^* entgegengesetzt. Es wäre falsch, η^* als von M_f^* unabhängig anzusehen, denn Versuche über die Diffusion von Fremdmolekeln in elastisch festem Kautschuk haben gezeigt, dass η^* mit M_f^* sehr rasch anwächst¹⁾. Wir können die Beziehung (76) dazu benutzen, um nun umgekehrt aus dem empirischen Verhalten (33) bzw. (58) auf die Abhängigkeit der Grösse η^* von M_f^* zu schliessen.

Hierzu überlegen wir folgendes: Ein Fadenstück vom Molgewicht M^* besteht aus

$$Z = \frac{M_f^*}{M_g} \quad (77)$$

monomeren Resten, wenn M_g das Molgewicht der Grundmolekel bedeutet. Ist s_m der Vorzugswert der Anzahl der in einem statistischen Fadenelement enthaltenen monomeren Reste, A_m die Länge des statistischen Vorzugselementes, so besteht das Fadenstück vom Molgewicht M_f^* aus

$$\frac{M_f^*}{M_g} \cdot \frac{1}{s_m} = N_m^* \quad (78)$$

¹⁾ W. Kuhn, H. Suhr und K. Ryffel, Helv. phys. acta **14**, 497 (1941).

Vorzugselementen. Das mittlere Abstandsquadrat h^{*2} zwischen Anfangs- und Endpunkt des betrachteten Fadenstückes ist dann

$$h^{*2} = N_m^* \cdot A_m^2; \quad h^* = \sqrt{N_m^*} \cdot A_m \tag{79}$$

Denken wir uns zwecks Abschätzung des hydrodynamischen Widerstandes, welcher bei einer Bewegung des Endpunktes des betrachteten Fadenstückes in einem Medium von der Viskosität η^* auftritt, $\frac{1}{4}$ des Fadenstückes im Endpunkt lokalisiert, so ist die Kraft, welche notwendig ist, um den Fadenendpunkt relativ zu seiner Umgebung mit einer Geschwindigkeit u zu bewegen¹⁾, ungefähr gleich

$$K = \frac{N_m^* \cdot A_m}{4} \cdot \frac{3 \pi}{2} \cdot u \cdot \eta^* \tag{80}$$

Die Geschwindigkeit, welche der Fadenendpunkt unter Wirkung einer Kraft von 1 Dyn erhält, wird also

$$\mu = \frac{8}{3 \pi} \cdot \frac{1}{N_m^* \cdot A_m} \cdot \frac{1}{\eta^*} \tag{81}$$

Die Diffusionskonstante D^* des Fadenendpunktes erhalten wir hieraus durch Multiplikation mit kT , also:

$$D^* = \frac{8 kT}{3 \pi} \cdot \frac{1}{\eta^*} \cdot \frac{1}{N_m^* \cdot A_m} \tag{82}$$

Die Zeit t' , welche der Fadenendpunkt benötigt, um durch Diffusion eine Strecke vom Betrage x zurückzulegen, wird auf Grund von (82)

$$t' = \frac{x^2}{2 D^*} = \frac{3 \pi}{16 kT} \cdot \eta^* \cdot N_m^* \cdot A_m \cdot x^2 \tag{83}$$

Die Zeit, welche das Fadenstück vom Molgewicht M^* benötigt, um seine Konstellation durch *Brown'sche* Bewegung vollständig zu ändern, erhalten wir offenbar, wenn wir x^2 in (83) durch h^{*2} aus (79) ersetzen. Diese Zeit wird also

$$t = \frac{3 \pi}{16 kT} \cdot \eta^* \cdot N_m^{*2} \cdot A_m^3 \tag{84}$$

Indem wir N_m^* auf Grund von (78) durch M_f^* oder auf Grund von (79) durch h^* ersetzen, können wir hierfür auch schreiben:

$$t = \frac{3 \pi}{16 kT} \cdot \eta^* \cdot \frac{M_f^{*2}}{M_g^2 \cdot s_m^2} \cdot A_m^3 \tag{85}$$

oder

$$t = \frac{3 \pi}{16 kT} \cdot \eta^* \cdot \frac{h^{*4}}{A_m} \tag{86}$$

Wir setzen in Gleichung (76) für $1/E^*(t)$ den Ausdruck (58) ein und erhalten

$$M_f^*(t) = 3 RT \varrho \cdot \frac{a + \ln t}{b} \tag{87}$$

¹⁾ Vgl. hierzu: *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943).

In dieser Gleichung substituieren wir t aus (86).

$$M_f^* = \frac{3 RT \rho}{b} \left[a + \ln \eta^* + 2 \ln M_f^* + \ln \frac{3 \pi A_m^3}{16 k T M_g^2 s_m^2} \right] \quad (88)$$

Diese Gleichung lässt sich nach η^* auflösen:

$$\eta^* = \frac{16 k T M_g^2 s_m^2}{3 \pi A_m^3 M_f^{*2} e^a} \cdot e^{\frac{b M_f^*}{3 RT \rho}} \quad (89)$$

Es müsste hiernach η^* exponentiell mit M_f^* zunehmen. Ein derartiger Zusammenhang ist auf Grund der l. c. erhaltenen Ergebnisse durchaus plausibel.

Ebenso wichtig wie die Beziehung (89) selbst ist allerdings die Einschränkung ihres Gültigkeitsbereiches. Die vorhin gegebene Begründung von (89) ist nur dann durchführbar, wenn einerseits die empirische Beziehung (33) erfüllt ist und wenn ausserdem M_f^* wenigstens etwa 3mal kleiner als M_f ist und demgemäss $E^*(t)$ etwa 3mal grösser als der bei grossen Werten von t gemessene statische Elastizitätsmodul. Ist nämlich M_f^* nicht wesentlich kleiner als M_f , so ist es unzulässig, die Zeit, welche M_f^* benötigt, um die Konstellation wirklich zu ändern, unter Annahme einer freien Diffusion des Endpunktes von M_f^* zu berechnen.

Es ist ausserdem darauf hinzuweisen, dass sich das Relaxationszeitspektrum im Bereiche sehr kurzer Relaxationszeiten fortsetzen wird und dass es auch dort grundsätzlich experimentell ausgemessen werden kann, dass es aber nicht mehr zulässig sein wird, die mit kurzen Relaxationszeiten versehenen Zusammenhaltsmechanismen weiterhin ausschliesslich als Mechanismen mit Wahrscheinlichkeitselastizität gemäss Gleichung (76) zu betrachten. Im Bereiche sehr kurzer Relaxationszeiten, vermutlich für $\tau < 10^{-3}$ sek wird also die durch Gleichung (75) verkörperte Deutung von E^* und damit auch die Berechnung von η^* hinfällig.

Im Zusammenhang mit (76) bemerken wir noch, dass es im Gültigkeitsbereich dieser Beziehung dieselben Fäden sind, welche für kurze Zeiten t ein kleines M_f^* und damit ein grosses $E^*(t)$ und für grössere Zeiten t ein grosses M_f^* und damit ein kleines $E^*(t)$ liefern. [An den rasch deformierten Fadenmolekeln verschwinden zunächst die an kurzen Fadenstücken (Molgewicht $M^*(t)$) entstandenen unwahrscheinlichen Konstellationen, während sich die analogen Unwahrscheinlichkeiten an grossen Stücken desselben Fadens länger halten, so dass die letzteren bleiben, während die erstern schon verschwunden sind.]

Dieses an einem und demselben Faden sich abwickelnde Geschehen wirkt sich qualitativ als zeitliches Absinken des Elastizitätsmoduls $E^*(t)$ aus. Wir haben andererseits dieses empirische Absinken

(gemäss Formel 58) durch ein Relaxationszeitspektrum (50) bzw. (2a) beschrieben und dabei gelegentlich von parallel zueinander wirkenden Zusammenhaltsmechanismen gesprochen. Tatsächlich lässt sich der Verlauf (2a) bzw. (50) durch entsprechende parallel zueinander und unabhängig voneinander wirkende Zusammenhaltsmechanismen erhalten. Wie in Abschnitt 1d nachdrücklich betont wurde, sind aber parallel wirkende Zusammenhaltsmechanismen nicht die einzige Möglichkeit, den Verlauf (2a) zu erhalten; es gibt daneben sehr viele andere, komplizierte Kombinationen, welche dasselbe leisten. Wir haben allen Anlass, an dieser Stelle auf jene Bemerkung zurückzukommen: Die vorhin für das Zustandekommen von (76) gegebene Deutung gibt tatsächlich den Verlauf (58), geht aber nicht von parallel zueinander und unabhängig voneinander wirkenden Mechanismen aus, sondern von einem komplizierten Gesamtmechanismus, in welchem die rasch relaxierenden Elemente in interessanter Weise als Bausteine der langsam relaxierenden Elemente verwendet sind. Es ist jedenfalls bei dem in Anschluss an (76) erläuterten Mechanismus ein Parallelwirken unabhängiger Mechanismen in höchstens symbolischer Weise verwirklicht.

Es war besonders aus diesem Grunde wichtig, dass die Beziehungen zwischen dem elastischen und viskosen Verhalten in dieser Arbeit so gewonnen wurden, dass nur die Tatsache der Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls gemäss (2a) bzw. (3) vorausgesetzt wurde, jedoch nichts über die Art und Weise, wie diese Zeitabhängigkeit erzeugt wird. Da wir uns hiervon unabhängig gemacht haben, sind alle Ergebnisse, wie beispielsweise die Berechnung der Viskosität aus dem zeitlichen Verlauf des Elastizitätsmoduls unabhängig von den besonderen Betrachtungen des vorliegenden Abschnittes, durch die wir den zeitlichen Verlauf des Elastizitätsmoduls modellmässig begründen.

c) Die Relaxationszeit eines einzelnen Zusammenhaltsmechanismus mitbestimmend für und zugleich bestimmt durch die Relaxationszeiten der übrigen in der Substanz vorkommenden Zusammenhaltmechanismen.

Ein weiteres Problem, welches durch die vorstehenden Betrachtungen nahegelegt und einer Behandlung teilweise zugänglich gemacht ist, sei im nachstehenden kurz besprochen: Wir wollen das Relaxationszeitspektrum, d. h. $dE_0/d\tau$ in Gleichung (3) als bekannt voraussetzen. Damit ist das gesamte viskose und elastische Verhalten der Substanz, wie wir sahen, völlig bestimmt. Die Mechanismen, deren Relaxationszeiten zwischen τ und $\tau+d\tau$ liegen und denen zusammen ein Grundwert des Teilelastizitätsmoduls von der Grösse $d\tau \cdot dE_0/d\tau$ zukommt, können dabei einem bestimmten in dem Medium sich ab-

spielenden Vorgang, beispielsweise der Konstellationsänderung bestimmter Netzbogenteile zugeordnet werden. Diese Bewegung der Netzbogenteile relativ zu ihrer Umgebung ist eine Art Diffusionsvorgang, wie er in Gleichungen (77ff) beschrieben wurde; er hängt also von der Viskosität, den das Einbettungsmedium diesem speziellen Vorgang entgegengesetzt, ab und ist also selber durch das Relaxationszeitspektrum bestimmt. D. h. jeder Teil des Relaxationszeitspektrums ist durch die übrigen Teile des Relaxationszeitspektrums bestimmt. Die Relaxationszeit eines jeden Zusammenhaltsmechanismus ist sowohl via Viskosität bestimmend für die übrigen in der Substanz vorkommenden Relaxationszeiten, als auch via Viskosität selbst bestimmt durch diese übrigen Relaxationszeiten.

Als Besonderheit, auf welche zuerst *J. Haegel* (l. c.) aufmerksam gemacht hat, tritt dabei der Umstand auf, dass die Fadenteile bei der Relaxation eines bestimmten Zusammenhaltsmechanismus, dem die Relaxationszeit τ zukommt, einen Weg etwa von der Länge h^* zurücklegen müssen, wobei sie durch andere Zusammenhaltsmechanismen gehemmt werden, und wobei nur diejenigen fremden Mechanismen, deren Maschenweite kleiner oder ungefähr gleich h^* ist, auf den hervorgehobenen Mechanismus hemmend wirken.

Wäre beispielsweise die Relaxationszeit eines Mechanismus, bei welchem die Fadenteile, um zu relaxieren, den Weg h^* zurücklegen müssen, durch (86) gegeben, so wäre η^* , d. h. die Viskosität, welche das Medium für den hervorgehobenen Mechanismus besitzt, auf Grund von (13) gegeben durch

$$\eta^* = \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^{\tau_{\max}} \frac{dE_0}{d\tau} \tau d\tau \quad (90)$$

wobei für τ_{\max} der aus (86) berechnete Wert von t einzusetzen wäre, also

$$\eta^* = \frac{1}{2(1+\mu)} \int_0^{\frac{3\pi}{16kT} \eta^* \frac{h^{*2}}{A_{in}}} \frac{dE_0}{d\tau} \tau d\tau \quad (91)$$

Die Auswertung dieser Beziehung, beispielsweise unter Benützung der wenigstens annähernd zutreffenden Gleichung (50) für $dE_0/d\tau$ wird dadurch erschwert, dass der Wert des Integrals (91) gegen eine Änderung des für τ_{\max} einzusetzenden Wertes sehr empfindlich ist, während es gleichzeitig schwierig erscheint, hierfür eine begründete genaue Festsetzung zu treffen. Es ist aber klar, dass Beziehungen von der Art der Beziehung (90) bestehen müssen und dass deren Aufsuchung und Auswertung weitgehenden Einblick in Einzelheiten der Entstehung des elastisch-mechanischen Verhaltens hoch- und niedrigmolekularer Substanzen geben wird.

Zusammenfassung von Teil II.

In Teil I wurde das Auftreten eines Relaxationszeitspektrums bei hochmolekularen Stoffen begründet und es wurde auf Grund der an Kautschuk oder verwandten Stoffen beobachteten Fließkurve ein quantitativer Ausdruck für das Relaxationszeitspektrum dieser Stoffe gefunden. D. h. es wurde die Verteilungsdichte angegeben, mit der sich die Teilelastizitätsmoduln auf die Relaxationszeiten verteilen.

In der vorliegenden Arbeit werden umgekehrt aus dem so ermittelten Relaxationszeitspektrum Schlüsse auf das elastische und viskose Verhalten der Stoffe gezogen.

Es wird gefunden, dass die an einem solchen Stoff zu erwartende Fließkurve, d. h. der zeitliche Verlauf der Längenänderung bei konstant gehaltener Spannung praktisch genommen identisch sein muss mit dem reziproken Wert des Elastizitätsmoduls E , welcher letzterer als Zeitfunktion aus dem Spannungsabfall nach rasch erfolgter Dehnung bestimmt werden kann.

Der im Zeitpunkt t nach rasch erzeugter Deformation beobachtete E -Modul ist eine Funktion sämtlicher Teile des Relaxationszeitspektrums, doch sind für $E(t)$ diejenigen Teile des Spektrums, für welche die Relaxationszeit τ grösser als t ist, ausschlaggebend.

Die Genauigkeit, mit welcher aus den zugrunde gelegten Versuchsdaten auf die Verteilung der Teilelastizitätsmoduln über die Relaxationszeiten geschlossen werden kann, ist nicht für alle Bezirke des Relaxationszeitspektrums gleich gross. Die möglichen Ungenauigkeiten liegen im Gebiete sehr grosser Relaxationszeiten τ einerseits, sehr kleiner Zeiten andererseits. Es zeigt sich aber, dass der Beitrag zum E -Modul einerseits, zur Viskosität andererseits, welcher von den ungenau bekannten Teilen des Spektrums herrührt, in allen Fällen klein ist und dass diese Ungenauigkeiten im praktisch interessierenden Gebiet nur einen kleinen konstanten additiven Beitrag zum E -Modul bzw. zur Viskosität darstellen.

Der dynamische Elastizitätsmodul hängt, wenn die Schwingungsdauer zwischen 10^{-2} bis 10^4 sek geändert wird, auf Grund des gefundenen Relaxationszeitspektrums nur wenig von der Schwingungsdauer ab.

Dagegen nimmt die dynamische Viskosität proportional der Schwingungsdauer zu.

Für eine Schwingungsdauer T_s sind für die Grösse der dynamischen Viskosität diejenigen Zusammenhaltsmechanismen praktisch massgebend, deren Relaxationszeit etwas, aber nicht viel kleiner als T_s ist.

Die bei periodischer Beanspruchung pro cm^3 und pro Sekunde im Versuchskörper entwickelte Wärmemenge nimmt proportional der

Frequenz der angewandten Schwingung zu, wobei der Proportionalitätsfaktor aus der bei konstanter Belastung auftretenden Deformations-Zeitkurve berechnet werden kann.

Es ist wahrscheinlich, dass die Verteilungsdichte im Relaxationszeitspektrum im Bereiche $\tau < 10^{-4}$ sek etwas rascher ansteigt, als es die Extrapolation der für das Gebiet 10^{-2} bis 10^4 sek gültigen Formel angibt.

Es wird gezeigt, dass diejenigen Zusammenhaltsmechanismen, bei welchen die Relaxationszeit grösser als etwa 10^{-2} sek ist, auf Wahrscheinlichkeitselastizität beruhen dürften, während bei kürzeren Relaxationszeiten in zunehmendem Masse neben oder an Stelle der Wahrscheinlichkeitselastizität eine Energieelastizität tritt.

Das Zustandekommen von Mechanismen mit Wahrscheinlichkeitselastizität und einer Relaxationszeit t^* ist dahin zu deuten, dass Fadenteile von einem Molgewicht M^* , welches kleiner als das Molgewicht M_f des Gesamtfadens bzw. Netzbogens sein muss, im Innern der Masse, in welcher sie eingebettet sind, eine Zeit t^* benötigen, um ihre Konstellation oder Orientierung merklich zu ändern. Es kann demgemäss eine Beziehung zwischen t^* und M^* angegeben werden. t^* hängt von der Viskosität η^* ab, welche das Einbettungsmedium einer *Brown'schen* Bewegung von Fadenteilen vom Molgewicht M^* entgegengesetzt.

Es kann geschlossen werden, dass η^* mit M^* rasch, z. B. exponentiell ansteigt.

Im weiteren ist, wie gezeigt wird, die Relaxationszeit eines jeden Zusammenhaltsmechanismus sowohl via Viskosität bestimmend für die übrigen in der Substanz vorkommenden Relaxationszeiten, als auch via Viskosität selbst bestimmt durch diese übrigen Relaxationszeiten.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.