

## 107. Experimentelle Bestimmung der dynamischen Viskosität und Elastizität sowie des Relaxationszeitspektrums von Kautschuk

von Werner Kuhn und Othmar Künzle.

(22. III. 47)

### A. Einleitung.

In Teil I und II einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass wir das Relaxationszeitspektrum des Kautschuks angeben können, wenn die Fließkurve, d. h. die Abhängigkeit der Längenänderung von der Zeit bei konstanter Belastung, gemessen ist. Weiter wurde gezeigt, dass uns die Kenntnis des Relaxationszeitspektrums die Möglichkeit gibt, die dynamische Viskosität und die dynamische Elastizität des Versuchskörpers vorauszusagen. In der vorliegenden Arbeit soll über Versuche berichtet werden, durch welche diese theoretisch gefundenen Beziehungen geprüft und, wie vorweggenommen sei, bestätigt wurden<sup>2)</sup>.

In allen den Fällen und in dem Bereich, in welchem sich die Zeitabhängigkeit des Dehnungsgrades  $\alpha = L/L_0$  eines mit einer konstanten Spannung  $\sigma$  belasteten Versuchskörpers darstellen lässt durch die Gleichung

$$\frac{\alpha - 1}{\sigma} = \frac{1}{E'} = \frac{a + \ln t}{b} \quad (1)$$

lässt sich nach l. c. I und II das Relaxationszeitspektrum, d. h. die Dichte  $dE_0/d\tau$  der Teilelastizitätsmoduln in den verschiedenen Bereichen der Relaxationszeit  $\tau$  durch folgende Formel darstellen (l. c. I, Gleichung 50):

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

wobei

$$\ln c = a - 0,577 \quad (2a)$$

Umgekehrt ist, wie l. c. I und II ebenfalls gezeigt wurde, das gesamte, bei verschiedenster Beanspruchung zu erwartende elastisch-viskose Verhalten durch dieses Relaxationszeitspektrum festgelegt. Insbesondere ergab sich, dass die Spannungen an einem periodisch mit der Kreisfrequenz  $\omega$  deformierten Versuchskörper beschrieben werden können durch einen dynamischen Elastizitätsmodul

<sup>1)</sup> W. Kuhn, O. Künzle und A. Preissmann, *Helv.* **30**, 307 und 464 (1947), im folgenden als l. c. I und II bezeichnet.

<sup>2)</sup> Vgl. O. Künzle, *Diss.* Basel (1947).

$E(\omega)$  und die dabei erfolgende Wärmeentwicklung durch eine dynamische Viskosität  $\eta(\omega)$ :

$$E(\omega) = \frac{b}{\ln c - \ln \omega} \quad (3)$$

$$\eta(\omega) = \frac{b \cdot T}{4 \cdot 2(1 + \mu)} \cdot \frac{1}{[\ln(c/\omega - 1)]^2 + \pi^2} \quad (4)$$

Als Näherung folgte hieraus für die Abhängigkeit der Viskosität  $\eta$  von der Schwingungsdauer  $T = 2\pi/\omega$  die bemerkenswerte Beziehung (l. c. II, Gleichung 63):

$$\eta(T) = \frac{b}{a^2} \cdot \frac{T}{12} \quad (5)$$

Eine experimentelle Prüfung dieser für das Relaxationszeitspektrum ganz charakteristischen Beziehung ermöglicht auf besonders empfindliche Weise eine Entscheidung der Frage, ob die Verteilung (2) in der vorgegebenen Substanz tatsächlich verwirklicht ist oder nicht.

Wir beachten insbesondere die folgenden Punkte:

1. Die Viskosität, die wir bei einer mit der Schwingungsdauer  $T$  erfolgenden Schwingung beobachten, hängt vor allem von den Teilen des Spektrums ab, deren Relaxationszeiten nur wenig kleiner sind als die Schwingungsdauer  $T$ . Wie wir in l. c. II zeigten, wird nämlich der grösste Teil der bei der Schwingung entwickelten Reibungswärme durch diejenigen Zusammenhaltsmechanismen bewirkt, deren Relaxationszeit  $\tau$  etwas kürzer als  $T$  ist.

Aus dem Viskositätszuwachs ( $\Delta\eta$ ), welcher bei einer Verlängerung der Schwingungsdauer um  $\Delta T$  eintritt, können wir also direkt auf die Intensität derjenigen Bereiche des Relaxationszeitspektrums schliessen, deren Relaxationszeiten  $\tau$  zwischen  $T$  und  $T + \Delta T$  liegen. Dass der Quotient  $\Delta\eta/\Delta T$  nach Gleichung (5) konstant werden soll, hängt also fast nur davon ab, dass das Relaxationszeitspektrum in dem Bereich, in dem  $\tau$  gleich der verwendeten Schwingungsdauer ist, durch Gleichung (2) dargestellt werden kann. Es war also von Interesse, die durch Gleichung (5) geforderte Proportionalität von  $\eta(T)$  mit der Schwingungsdauer  $T$  experimentell zu prüfen. (Für normale Flüssigkeiten wäre  $\eta$  bekanntlich von der Schwingungsdauer  $T$  nicht abhängig.)

2. Wenn wir die Absolutwerte der mit Hilfe von Gleichung (3) und (4) berechneten Viskosität  $\eta(\omega)$  und des Elastizitätsmoduls  $E(\omega)$  mit dem Experiment vergleichen wollen, ist eine Kenntnis der in den Gleichungen vorkommenden Konstanten  $a$  (bzw.  $\ln c = a - 0,577$ ) und  $b$  notwendig. Diese Konstanten müssen gemäss Gleichung (1) aus der Fliesskurve (zeitlicher Verlauf der Deformation  $\alpha$  bei konstanter Spannung  $\sigma$ ) bestimmt werden.

3. Im Verlaufe der Untersuchung ergab sich eine Feststellung, die nicht ohne weiteres vorausszusehen war und welche eine Erweiterung der experimentellen Problemstellung notwendig machte: Es zeigte sich, dass die dynamische Viskosität  $\eta(T)$  bei gegebener Schwingungsdauer  $T$  und gegebener Temperatur noch vom Spannungszustand des Probekörpers abhängt. Es musste also die Viskosität von Kautschukproben untersucht werden, welchen vorgängig der zur Viskositätsmessung verwendeten periodischen Beanspruchung eine konstante Dehnung erteilt wurde.

## B. Messung der dynamischen Viskosität und des dynamischen Elastizitätsmoduls von Kautschuk.

### 1. Beschreibung der Apparatur.

Die zur Messung der dynamischen Viskosität benützte Anordnung ist in Fig. 1 skizziert. An einem dünnen Stahldrahte 1 (Durchmesser 0,1 resp. 0,2 mm, Länge 170 cm) ist eine Schwungmasse 3 befestigt. Das Trägheitsmoment  $J$  derselben kann durch Auflegen eiserner Scheiben zwischen 100 und 6000  $\text{g}\cdot\text{cm}^2$  verändert werden. Das zu untersuchende Kautschukstück 5 (Länge ca. 5 cm, rechteckiger Querschnitt von 5—10  $\text{mm}^2$ ) ist bei 4 an der Schwungmasse befestigt. Es wird an seinem untern Ende 6 so festgehalten, dass es keine Torsionsbewegung, wohl aber eine Vertikalverschiebung ausführen kann. Durch das Gewicht 7 resp. das Gegengewicht 8 kann dem Kautschukstück eine beliebige, aber konstante, in vertikaler Richtung wirkende Zugspannung erteilt werden. Zwecks Durchführung der Messung wird der Schwungmasse 3 ein Drehimpuls um die Vertikalachse erteilt, so dass sie eine gedämpfte Torsionsschwingung ausführt. Die Amplitude dieser Schwingung bzw. deren zeitlicher Verlauf wird mittels eines Lichtstrahles, der am Spiegel 2 reflektiert wird und auf eine in 1 m Entfernung befindliche Skala fällt, gemessen.

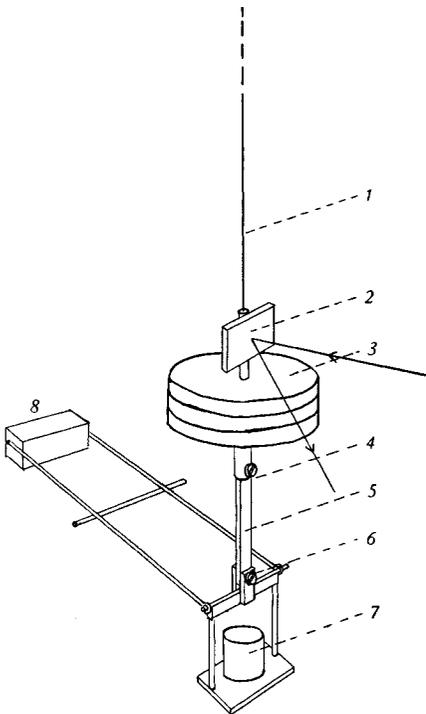


Fig. 1.

Apparatur zur Messung der Schwingungsviskosität und des dynamischen Elastizitätsmoduls von Kautschuk.

### 2. Berechnung der dynamischen Viskosität und des dynamischen Elastizitätsmoduls aus den Versuchen.

Das eingespannte Kautschukstück der Länge  $L$ , Breite  $A$  und Dicke  $B$  besitze die dynamische Viskosität  $\eta(\omega)$  (definiert auf Grund der Wärmeentwicklung pro Volumeneinheit bei gegebener Deformationsgeschwindigkeit) und den dynamischen Elastizitäts-

modul  $E(\omega)$ . Das sich selbst überlassene schwingende System (1, 3, 5 in Fig. 1) führt dann eine gedämpfte harmonische Schwingung aus. Der Winkel  $\gamma$ , um den das System im Zeitpunkt  $t$  von der Ruhelage entfernt ist, kann in diesem Falle dargestellt werden durch die Formel

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t \cdot e^{-k t} \quad (6)$$

wobei

$$\omega^2 = \omega_0^2 + E(\omega) \cdot \frac{J_p}{J \cdot L(2 + 2\mu)} - k^2 \quad (7)$$

und

$$k = k_0 + \eta(\omega) \cdot \frac{J_p}{2 J \cdot L} \quad (8)$$

ist. Dabei ist

$$J_p = \frac{1}{12} \cdot (A^3 B + A B^3) \quad (9)$$

das polare Flächenträgheitsmoment der Querschnittfläche  $A \times B$  des Kautschukstückes,  $J$  das axiale Trägheitsmoment des ganzen schwingenden Systems. Mit  $\omega_0$  und  $k_0$  bezeichnen wir die Frequenz und die Dämpfungskonstante der Schwingung

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega_0 t \cdot e^{-k_0 t} \quad (10)$$

welche beobachtet wird, wenn das Kautschukstück 5 in Fig. 1 aus dem System weggelassen wird.  $\mu$  ist die *Poisson'sche* Zahl (= 0,50 bei Kautschuk). Aus (7) und (8) erhält man

$$\eta(\omega) = (k - k_0) \cdot 2 \frac{J L}{J_p} \quad (11)$$

$$E(\omega) = (\omega^2 - \omega_0^2 + k^2) \frac{J \cdot L(2 + 2\mu)}{J_p} \quad (12)$$

Zur Bestimmung von  $k$  und  $\omega$  werden die beidseitigen maximalen Ausschläge sowie die zugehörigen Zeiten gemessen. Aus (6) folgt für die nach Ablauf von  $n$  Perioden verbleibende Amplitude  $\gamma_n$ <sup>1)</sup>

$$\gamma_n = \gamma_0 \cdot \cos 2 n \pi \cdot e^{-k \frac{2 n \pi}{\omega}} = \gamma_0 \cdot e^{-k \frac{2 n \pi}{\omega}} \quad (13)$$

oder

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_0 - \frac{2 n \pi}{\omega} \cdot k \quad (14)$$

Trägt man also  $\ln \gamma_n$ , den Logarithmus des  $n$ -ten Amplitudenwertes, gegen  $n$ , die Nummer der Schwingungsperiode, auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung man  $k$  bestimmen kann.

Es wurden Versuche an ungedehnten und an in der Richtung der Torsionsachse auf die  $\alpha$ -fache Länge gedehnten Kautschukstäben gemacht. Für die Berechnung gilt dabei, wenn mit dem Index 0 die Grössen im ungedehnten Zustand bezeichnet werden:

$$J_p = J_{p_0} \cdot \frac{1}{\alpha^2} \quad (15)$$

$$L = L_0 \cdot \alpha \quad (16)$$

<sup>1)</sup> Die Amplitude (13) ist wegen der Dämpfung streng genommen nicht identisch mit dem zu beobachtenden maximalen Ausschlag, der sog. Pseudoamplitude. Die beiden unterscheiden sich aber nur um einen konstanten Faktor, der sich im folgenden herausheben würde. Gleichung (14) gilt also streng auch bei Anwendung auf die Pseudoamplitude. Für Genaueres hierüber vgl. die eingangs erwähnte Diss. von O. Künzle.

und folglich

$$\eta(\omega) = (k - k_0) \cdot \frac{2 \cdot J \cdot L_0}{J_{p_0}} \cdot \alpha^3 \quad (11a)$$

$$E(\omega) = (\omega^2 - \omega_0^2 + k^2) \cdot \frac{J \cdot L_0 (2 + 2\mu)}{J_{p_0}} \cdot \alpha^3 \quad (12a)$$

### 3. Allgemeine Versuchsbedingungen.

Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Lamellen ausgeführt, die aus demselben vulkanisierten Kautschukstück ausgeschnitten waren.

Wir verwendeten ein Kautschukplättchen, das uns in freundlichster Weise von den *Schweizerischen Draht- und Gummiwerken* in Altdorf zur Verfügung gestellt worden war. Dieses bestand zu 95% aus hochwertigem Para-Kautschuk. Der Rest setzte sich zusammen aus Zinkoxyd, Alterungsschutzmittel, Beschleuniger und Schwefel. Es war während 25 Minuten bei 127° C vulkanisiert worden.

Sämtliche Versuche wurden in einem Raume für konstante Temperatur bei (20,0 ± 0,1) °C ausgeführt.

Die Dimensionen des Apparates (Fig. 1) wurden so gewählt, dass die Dämpfung ziemlich klein war. So konnten jeweils etwa 10 bis 20 Schwingungen beobachtet werden, so dass zur Bestimmung der Dämpfungskonstanten  $k$  nach Gleichung (14) ebensoviele Messpunkte zur Verfügung standen. Die Amplitude der Schwingung nahm im beobachteten Bereiche jeweils von ca. 10° auf 0,5°, also insgesamt um einen Faktor 20 ab. Bei noch kleineren Amplituden wirkten Luftströmungen störend. Die Scherungsdeformation im Kautschuk war natürlich viel kleiner; der Scherungswinkel betrug im Maximum (in der Nähe der Oberfläche des Probekörpers) ca. 0,5°.

### 4. Ergebnisse der Schwingungsversuche.

#### a) Unabhängigkeit der Viskosität von der Amplitude.

Nach Angaben von *A. J. A. van der Wyk*<sup>1)</sup> sollte die Viskosität mit zunehmender Amplitude sehr rasch grösser werden. In diesem Falle müssten nach Gleichung (6) die  $k$ -Werte von der Amplitude abhängen und sich deshalb im Laufe eines Versuches ändern; sie wären zu Beginn grösser als gegen das Ende. Die Kurven  $\ln \gamma_n$  gegen  $n$  (Gleichung 14) müssten also am Anfang steiler sein als am Ende.

In allen unseren Versuchen zeigte sich jedoch nie eine systematische Abweichung von der Geraden. Abgesehen von gelegentlichen Störungen durch Luftströmungen liegen die Punkte sehr genau auf einer Geraden (Fig. 2). Die Streuung der Werte  $\ln \gamma_n$  um die Gerade beträgt bei den einzelnen Versuchen etwa 0,003 bis 0,01. Das entspricht einer mittleren Abweichung der  $\gamma_n$ -Werte von 0,4 bis 1%.

In unserem Falle ist also die Schwingungsviskosität in einem Bereiche von 1 bis 30 Winkelminuten vom Scherungswinkel unabhängig.

Im Laufe eines Versuches nimmt die Temperatur im Innern des Kautschuks zu, da durch die Reibung Wärme entwickelt wird. Die gesamte zur Verfügung stehende Energiemenge reicht aber nur zu einer Temperaturerhöhung um ca. 10<sup>-5</sup> Grad aus.

<sup>1)</sup> *A. J. A. van der Wyk*, Proc. Rubber Technol. Conf. London 1938, p. 985.

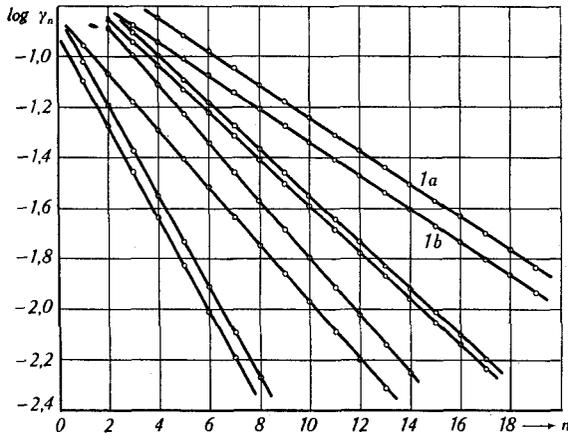


Fig. 2.

## Dämpfung der Torsionsschwingung.

Der Logarithmus der Amplitude des Torsionswinkels,  $\log \gamma_n$ , ist aufgetragen gegen  $n$ , die Nummer der Schwingungsperiode. Auswertung gemäss Gleichung (14). Je zwei Kurven, z. B. die Kurven 1a und 1b, entsprechen zwei Versuchen mit verschiedener Anfangsamplitude  $\gamma_0$ , aber sonst gleichen Versuchsbedingungen. Die mittlere Abweichung der Ordinate der Punkte von der Geraden beträgt (im Maßstab der Figur) 0,025–0,1 mm, die maximale Abweichung 0,1–0,4 mm.

## b) Reproduzierbarkeit.

Die  $k$ -Werte von Versuchen, die unmittelbar hintereinander ohne Änderung der Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, stimmten sehr gut überein. Die mittlere Differenz zwischen solchen zusammengehörigen  $k$ -Werten beträgt ca. 1%. Die absolute Reproduzierbarkeit ist geringer; denn erstens ist die Bestimmung der wirksamen Länge des Kautschukstückes und seines Spannungszustandes mit einer Unsicherheit behaftet; zweitens spielen sich, z. B. nach einer stärkeren Dehnung des Stückes, Relaxations- und Krystallisationsvorgänge ab, die noch nach Stunden einen gewissen Einfluss auf die Viskosität ausüben können. Für Messungen an ungedehntem Kautschuk beträgt insgesamt die Unsicherheit im absoluten Zahlenwert der Viskosität ca. 5%, bei gedehntem Kautschuk ca. 10%.

## c) Abhängigkeit der Viskosität von der Schwingungsdauer.

Wie in der Einleitung im Anschluss an Gleichung (5) unter Punkt 1 hervorgehoben wurde, war auf eine Prüfung der gemäss (4) und (5) geforderten Proportionalität von  $\eta(T)$  mit der Schwingungsdauer  $T$  besonderes Gewicht zu legen.

Fig. 3 gibt das Ergebnis von Versuchen an ungedehntem Kautschuk. Bei diesen Versuchen wurde die Schwingungsdauer  $T$  durch Veränderung der Schwungmasse zwischen 5 und 35 sek geändert. Die erhaltenen  $\eta$ -Werte zweier verschiedener (aber aus demselben Stück geschnittener) Lamellen sind gegen  $T$  aufgetragen. Jeder der Punkte entspricht dem Mittel aus zwei bis drei einzelnen Versuchen,

wurde also aus der Neigung von zwei oder drei Abklingungskurven, wie sie in Fig. 2 dargestellt sind, berechnet. Zum Vergleich der experimentellen Werte mit dem aus der Theorie zu erwartenden Verlauf wurden zwei nach Gleichung (4) berechnete Kurven in Fig. 3 mit-eingetragen.

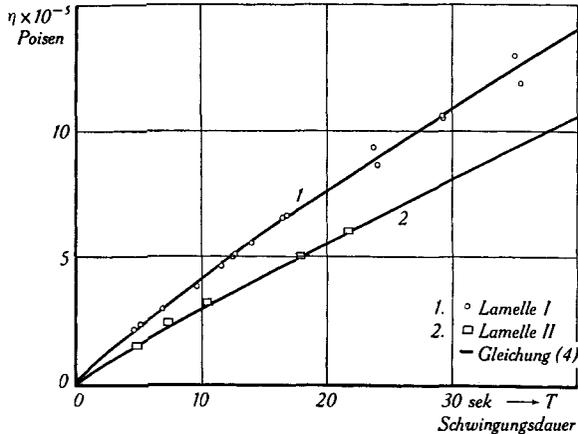


Fig. 3.

Die aus Dämpfungsmessungen zu bestimmende Viskosität  $\eta$  von Kautschuk ist ungefähr proportional zur Schwingungsdauer  $T$ . Versuche mit Lamellen I und II. Die mit Lamelle I beobachteten experimentellen Werte sind als Kreise bei Kurve 1, die mit Lamelle II beobachteten als Rechtecke bei Kurve 2 eingetragen. Die ausgezogenen Kurven geben den theoretisch gemäss Gleichung (4) berechneten Verlauf, wobei gesetzt wurde

bei Kurve 1:  $a = 14,2$ ;  $b = 10,5 \times 10^7 \text{ dyn cm}^{-2}$

bei Kurve 2:  $a = 18,5$ ;  $b = 12,6 \times 10^7 \text{ dyn cm}^{-2}$

Im Falle von Kurve 1 wurde dabei  $a = 14,2$ ,  $b = 10,5 \times 10^7 \text{ dyn cm}^{-2}$  gesetzt, für Kurve 2 entsprechend  $a = 18,5$ ,  $b = 12,6 \times 10^7 \text{ dyn cm}^{-2}$ . Die eben genannten  $a$ -Werte sind, wie ein Vergleich mit der weiter unten zu besprechenden Tabelle 3 zeigt, gleich den aus der Dehnungsflusskurve (Längenänderung bei konstanter Belastung) an denselben Lamellen experimentell gefundenen Werten; für die  $b$ -Werte wurden dagegen Zahlen eingesetzt, welche ungefähr 15% grösser sind als die aus der Dehnungsflusskurve berechneten Werte. Wir werden auf diesen Punkt sofort zurückkommen.

Aus Fig. 3 erkennt man, dass die experimentell bestimmten Punkte innerhalb der Fehlergrenzen mit den so berechneten Kurven zusammenfallen. Damit ist gezeigt, dass die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität  $\eta$  von der Schwingungsdauer  $T$  tatsächlich durch Gleichungen wie (4) oder (5) wiedergegeben werden kann. Insbesondere wird die vorausgesagte näherungsweise Proportionalität von  $\eta$  mit der Schwingungsdauer  $T$  bestätigt.

Wie wir sehen, erhalten wir auch den Absolutwert des Proportionalitätsfaktors in Gleichung (5) bzw. (4) nahezu (aber nicht ganz) genau, wenn wir in diesen Gleichungen, welche sich auf eine periodische Torsionsbeanspruchung des Kautschuks beziehen, die Zahlenwerte  $a$  und  $b$ , welche aus der Dehnungsfließkurve (Gleichung 1) bestimmt sind, einsetzen. Die Tatsache, dass der Absolutwert der Schwingungsviskosität  $\eta(T)$ , z. B. bei der Schwingungsdauer  $T = 20$  sek mit einem Absolutbetrag von  $\eta = 7 \times 10^5$  Poisen aus der Dehnungsfließkurve mit einer Genauigkeit von 15% berechnet werden kann, darf als Beweis für die grundsätzliche Richtigkeit der l. c. I und II durchgeführten Betrachtung gelten. Die 15-proz. Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentell gefundenen Absolutwert von  $\eta$  dürfte, wie wir weiter unten sehen werden, teilweise darauf zurückzuführen sein, dass die Dichte  $dE_0/d\tau$  der Teilelastizitätsmoduln im Relaxationszeitspektrum im Bereiche sehr kleiner  $\tau$ -Werte etwas grösser ist als durch Gleichung (2) angegeben wird. Wir haben hierauf schon l. c. II hingewiesen.

Andererseits ist auch zu bedenken, dass die zur Messung der Konstanten  $a$  und  $b$  aus der Dehnungsfließkurve benötigte Dehnung bzw. die zur Messung der dynamischen Viskosität durch periodische Torsionsbeanspruchung benötigte Torsion bereits eine Anisotropie im Probekörper erzeugt, und zwar nicht dieselbe Anisotropie für den Fall der Dehnungsfließkurve einerseits, wie für die Torsionsschwingung andererseits. Wie weiter unten besprochen wird, haben wir aus diesem Grunde die Konstanten  $a$  und  $b$  ausser aus der Dehnungsfließkurve auch aus einer Torsionsfließkurve bestimmt und dabei, wie vorweggenommen sei, am selben Versuchskörper deutlich verschiedene  $a$ - und  $b$ -Werte gefunden. (Siehe unten, Tabelle 1, insbesondere zweitletzte und letzte Zeile.)

Mit besonderer Deutlichkeit tritt die am Probekörper durch eine Dehnung hervorgerufene Anisotropie hervor in der jetzt zu besprechenden

#### d) Abhängigkeit der Viskosität vom Dehnungsgrad.

Die Art und Weise, wie der Ordnungszustand der im Kautschuk vorhandenen Netzbögen durch die Dehnung beeinflusst wird und wie sich dieser Ordnungszustand seinerseits auf die Viskosität auswirken wird, überlegen wir uns an Hand von Fig. 4. Sie veranschaulicht schematisch den Einfluss einer Dehnung des Probekörpers in der  $x$ -Richtung auf den Reibungswiderstand bei einer nach der Dehnung ausgeführten Scherungsdeformation. Durch eine bevorzugte Orientierung der einzelnen Fadenstücke in der  $x$ -Richtung wird die Gleit-

bewegung der x-y-Ebenen in der x-Richtung erleichtert, die Viskosität sinkt<sup>1)</sup>.

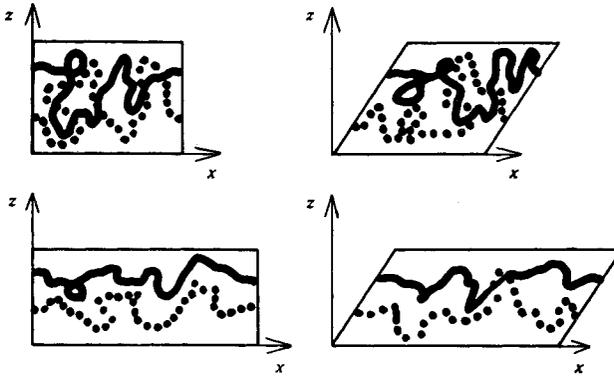


Fig. 4.

Modellvorstellung zur Abhängigkeit der Viskosität vom Dehnungsgrad.

Oben: ungedehnt. Die ineinander verflochtenen Molekelketten können bei der Scherungsdeformation nicht übereinander gleiten.

Unten: gedehnt. Die mehrheitlich parallel ausgerichteten Teile der Ketten gleiten leicht übereinander.

Wird der Versuchskörper anschliessend an die Dehnung auf konstanter Länge gehalten, so wird der Ordnungszustand (Parallelagerung der Netzbögen) durch Relaxation teilweise verlorengehen. Dies bedeutet, dass die Viskosität des gedehnten Versuchskörpers besonders klein sein wird, wenn sie unmittelbar im Anschluss an die Dehnung gemessen wird, und dass sie später bei dem auf konstanter Länge gehaltenen Versuchskörper allmählich etwas zunimmt.

Beide Erscheinungen, die Abnahme der Viskosität bei der Dehnung des Versuchskörpers und die Zeitabhängigkeit des Ausmasses dieser Abnahme wurden bei den Versuchen festgestellt:

In Fig. 5 a und b sind die Werte von  $\eta/T$  (die von T praktisch nicht mehr abhängen) gegen den Dehnungsgrad  $\alpha$  aufgezeichnet. Wie man erkennt, nimmt die Viskosität schon bei kleinen Dehnungsgraden stark ab und erreicht bei grösseren Dehnungsgraden vermutlich einen konstanten Wert, der ungefähr halb so gross ist wie die Viskosität des ungedehnten Versuchskörpers. Die genaue Festlegung des Anfangswertes (Viskosität des ungedehnten Versuchskörpers) ist nicht möglich, da offenbar schon kleinste Spannungen, wie sie z. B. durch das Eigengewicht hervorgerufen werden, stören können.

<sup>1)</sup> Bei der periodischen Torsion eines in der x-Richtung gedehnten Probekörpers um die x-Richtung als Achse erfolgt die Scherbewegung nicht parallel zur ursprünglichen Dehnungsrichtung, sondern unter 45° dazu. Dies ist aber für diese qualitative Betrachtung ohne Belang.

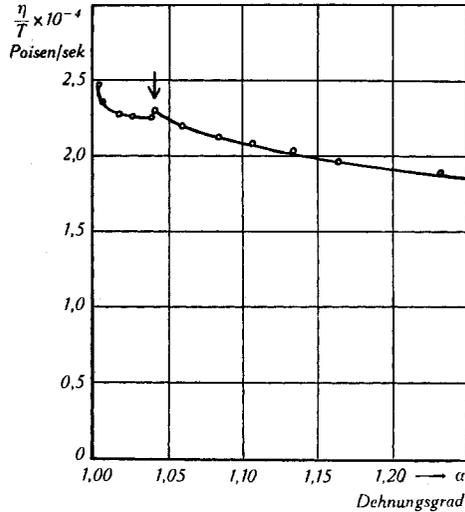


Fig. 5a.

Abhängigkeit der Viskosität vom Dehnungsgrad  $\alpha$ . Versuche mit Lamelle III; Schwingungsdauer  $T$  ungefähr 20 sek. Beim Pfeil: Zunahme der Viskosität durch teilweise Relaxation während einer Stunde.

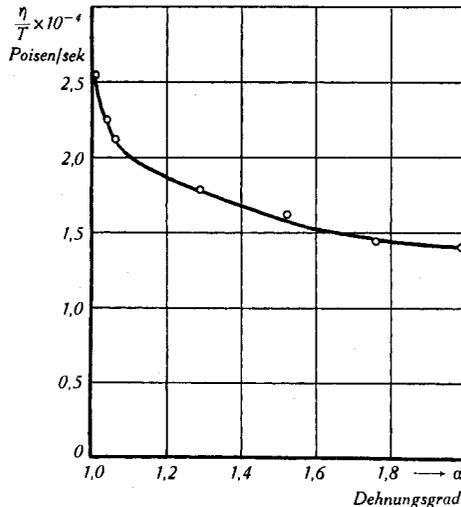


Fig. 5b.

Abhängigkeit der Viskosität vom Dehnungsgrad  $\alpha$ , in einem grösseren Bereich von  $\alpha$ . Versuche mit Lamelle III;  $T = 20$  sek.

Die zeitliche Zunahme der Viskosität bei einem auf konstantem Dehnungsgrade gehaltenen Versuchskörper (Einfluss der Relaxation des Ordnungszustandes der Netzbögen) erkennt man aus Fig. 5a. Während die Versuche in der Regel so durchgeführt wurden, dass

der Dehnungsgrad des Kautschuks 5 in Fig. 1 durch Vergrößerung des Gewichtes 7 zunehmend gesteigert wurde, wobei die Viskositätsmessung je 10 Minuten nach Erzeugung des jeweiligen Dehnungsgrades vorgenommen wurde, liessen wir bei dem durch den Pfeil markierten Dehnungsgrad die Spannung während einer Stunde konstant. Wie man sieht, nahm die Viskosität während dieser Zeit um etwa 2% zu.

#### e) Dynamischer Elastizitätsmodul.

Mit Hilfe der zur Messung der Viskosität getroffenen Anordnung (Fig. 1) lässt sich der dynamische Elastizitätsmodul nicht mit grosser Genauigkeit bestimmen. Da aber  $E(\omega)$  wenig von  $\omega$  abhängt, ist seine genaue Bestimmung in unserem Zusammenhang nicht von grossem Interesse.

Für eine Schwingungsdauer von 20 sek ergaben sich die folgenden Werte:

Lamelle I	$E_{\text{dyn}} = 4,8 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$
Lamelle II	$E_{\text{dyn}} = 4,1 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$
Lamelle III	$E_{\text{dyn}} = 3,3 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$

Im Gegensatz zur Viskosität ist der dynamische Elastizitätsmodul praktisch nicht vom Dehnungsgrad abhängig. Bei grösseren Dehnungsgraden muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Kraft, die zur vertikalen Dehnung notwendig ist, bei der Torsion der Lamelle auch horizontale Komponenten erhält, die ein zusätzliches Drehmoment um die vertikale Achse erzeugen. Dieser Anteil wurde bei der Berechnung von  $E_{\text{dyn}}$  eliminiert. (Vgl. Gleichung 19a weiter unten.)

#### C. Messung der Fliesskurve.

Wir haben bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, dass ein Relaxationszeitspektrum gemäss Gleichung (2) und die daraus folgenden Beziehungen (3), (4) und (5) dann verwirklicht sein müssen, wenn die Fliesskurve der untersuchten Substanz durch Gleichung (1) dargestellt werden kann. Ob bzw. wie genau dies bei einer gegebenen Substanz der Fall ist, muss durch Versuche entschieden werden; ebenso müssen die Zahlenwerte der Konstanten a und b in Gleichung (1), deren Kenntnis zur genauen Prüfung der Beziehungen (4) und (5) notwendig ist, von Fall zu Fall experimentell bestimmt werden.

Wir haben oben auf die Notwendigkeit hingewiesen, die bei periodischer Torsionsbeanspruchung auftretenden Effekte nur mit Vorbehalt aus der Dehnungsfliesskurve zu berechnen, weil die im Versuchskörper hervorgebrachten Anisotropien bei den beiden Versuchsarten nicht übereinstimmen. Wir haben es aus diesem Grunde für wesentlich erachtet, neben dem Dehnungsfliessvorgang,

wie er der Gleichung (1) zugrunde gelegt ist, auch den dazu analogen Torsionsfliessvorgang zu untersuchen. Wir haben schon darauf hingewiesen, dass die Konstanten  $a$  und  $b$  tatsächlich für den Dehnungs- und den Torsionsfliessvorgang nicht identisch gefunden wurden.

### 1. Beschreibung der Apparatur.

a) Dehnungsflusskurve: Zur Bestimmung der Dehnungsflusskurve wurde die geeignet eingespannte Kautschuklamelle durch Anhängen eines Gewichtes mit konstanter Kraft gedehnt; der zeitliche Verlauf der Dehnung wurde mit Hilfe eines Fernrohrs mit Fadenmikrometer visuell gemessen.

b) Torsionsfliessvorgang: Für die quantitative Untersuchung des Torsionsfliessvorganges wurde mit einigen Abänderungen die Apparatur nach Fig. 1 verwendet: während der untere Teil der Apparatur (Teil 2, 3, 4 und 5) zunächst in der Ruhelage festgehalten war, wurde das obere Ende des Stahldrahtes 1 ( $\varnothing$  0,1 mm) um einen bestimmten Winkel (z. B. um 5 ganze Umdrehungen) aus der Ruhelage heraus um die Längsrichtung des Drahtes als Achse gedreht. An Stelle der Schwungmasse 3 in Fig. 1 war in diesem Falle eine Arretierungsvorrichtung angebracht, welche auf elektrischem Wege gelöst werden konnte. Um Schwingungen zu vermeiden, wurde das Trägheitsmoment der nach Lösung der Arretierung in Bewegung gelangenden Apparateile bei diesem Versuche möglichst klein gemacht. Nach Lösung der Arretierung war das Gummistück 5 einer (praktisch konstanten) Torsionsbeanspruchung ausgesetzt. Von diesem Zeitpunkt an war der Winkel, um den sich das obere Ende 4 der Gummilamelle aus der Ruhelage entfernt hatte, in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  zu messen. Durch passende Wahl des Gewichtes 7 (Fig. 1) konnte die auf den Torsionsfliessvorgang zu untersuchende Lamelle 5 vorgängig der Torsionsbeanspruchung um einen beliebigen Faktor  $\alpha$  in der Längsrichtung gedehnt werden.

Zur Messung des Torsionswinkels verwendeten wir die Anordnung Fig. 6. Das Licht einer Spaltlampe 4 wurde über den halbdurchlässigen Spiegel 5 auf den am oberen Ende des Gummis befestigten Spiegel 3 geworfen. Von hier aus fiel es auf einen um die Achse 3 drehbaren weiteren Spiegel 2, der auf einem Teilkreis 1 befestigt war. Dieser wurde so gedreht, dass das Licht in sich zurückgeworfen wurde. Durch den halbdurchlässigen Spiegel 5 fiel es auf den Faden 7 vor dem Okular des Fernrohrs 6. Anhand von Fig. 6 sieht man sofort, dass der Spalt der Lampe 4 nur dann immer auf den Faden 7 abgebildet wird, wenn der Teilkreis 1 mit dem daran befestigten Spiegel 2 genau um den doppelten Winkel gedreht wird, um den sich der Spiegel 3 dreht. Dieser Winkel wurde auf dem Teilkreis 1 mit einem Mikroskop und Interpolation mit einem Fadenmikrometer auf  $\frac{1}{100}^{\circ}$  genau abgelesen. Bei den Versuchen wurde jeweils der Spiegel 2 etwas vorverstellt. Da sich der Spiegel 3 langsam drehte, wanderte das Bild der Spaltlampe durch das Gesichtsfeld des Fernrohrs 6. Die Zeit der Koinkidenz mit dem festen Faden 7 konnte dann auf  $\frac{1}{2}$  Sekunde genau bestimmt werden.

Bei der beschriebenen Anordnung spielen parallele Verschiebungen des Spiegels 3 in der Zeichenebene, die bei dessen loser Aufhängung schwer zu vermeiden sind, gar keine Rolle.

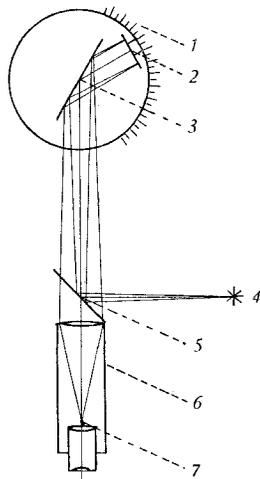


Fig. 6.

Optische Anordnung zur Messung kleiner Drehungen bei der Aufnahme der Torsionsflusskurve.

## 2. Berechnung der Fliesskurve.

### a) Aus den Dehnungsversuchen.

Nach der Definition gibt die Fliesskurve die Längenänderung bei konstanter Spannung an. Bei unsern Dehnungsversuchen, wie auch bei den Versuchen von *Brenschede*<sup>1)</sup>, wurde eine konstante Kraft angewandt. Die Spannung (= Kraft: aktueller Querschnitt) nimmt dabei im Verlaufe eines Versuches, entsprechend der Verringerung des Querschnittes, zu. Da die Änderung aber klein ist, wurde sie nur dadurch berücksichtigt, dass bei der Berechnung von  $1/E'$  die aktuelle Spannung eingesetzt wurde, also

$$\frac{1}{E'} = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (17)$$

(Die Definition (17) von  $E$  weicht von einer oft benützten ab, bei der die Spannung auf den ursprünglichen Querschnitt bezogen wird, wo also

$$\frac{1}{E} = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0} \cdot (1-\alpha)$$

definiert wird.)

Würde sich die aktuelle Spannung im Laufe eines Versuches stark ändern, so müsste die ganze Berechnung des Relaxationszeitspektrums, bei der die Voraussetzung konstanter Spannung wesentlich ist, abgeändert werden.

Die Werte von  $1/E'$ , aufgetragen gegen  $\ln t$ , ergeben die Fliesskurve.

### b) Aus den Torsionsversuchen.

Für die Berechnung der Torsionsversuche ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{3G} = \frac{J_p \cdot \gamma}{3M \cdot L} = \frac{J_{p_0} \cdot \gamma}{3M \cdot L_0 \cdot \alpha^3} \quad (18)$$

wo  $\gamma$  der Torsionswinkel ist,  $M$  das auf den Gummi wirkende Drehmoment,  $L_0$  die Länge und  $J_{p_0}$  das Flächenträgheitsmoment der Querschnittfläche des ungedehnten Kautschukstabes.  $\alpha = L/L_0$  bedeutet die durch das Gewicht 7 bewirkte relative Verlängerung der Gummilamelle in der Achsenrichtung.  $G$  ist der Torsionsmodul.

Auch hier musste berücksichtigt werden, dass das Drehmoment  $M$  nicht ganz konstant ist. Einerseits hängt  $M$  ganz wenig von  $\gamma$  ab, andererseits wirkt bei dem sowohl gedehnten als auch tordierten Kautschuk eine Komponente der vom Gewicht 7 herrührenden vertikalen Kraft in Richtung von  $M$  und erzeugt einen Zusatz zum Torsionsmodul. Dieser hat mit den zu untersuchenden Relaxationserscheinungen nichts zu tun und muss hier deshalb eliminiert werden. Es ergibt sich für das resultierende Moment in (18)

$$M = (\beta - \gamma) \cdot f - \gamma \cdot f' \quad (19)$$

$$f' = \frac{J_{p_0} \cdot K}{L_0 \cdot F_0 \cdot \alpha^2} \quad (19a)$$

Dabei ist  $\beta$  der Winkel, um den der Stahldraht vor dem Versuche gedreht wurde,  $f$  dessen Torsionskonstante (Drehmoment: Drehwinkel),  $K$  die zur Längsdehnung der Lamelle 5 um den Betrag  $\alpha$  notwendige Kraft und  $F_0$  der ursprüngliche Querschnitt des Kautschukstabes.

## 3. Ergebnisse.

Einige Torsionsfliesskurven, die nach Abschnitt C, 1 und 2b bei verschiedenen Dehnungsgraden erhalten wurden, sind in Fig. 7, entsprechende Dehnungsfliesskurven in Fig. 8 wiedergegeben.

<sup>1)</sup> *W. Brenschede*, Koll. Z. **104**, 1 (1943).

Die Messpunkte in Fig. 7 (Torsionsmessungen) liegen sehr genau auf Geraden. Die mittlere Abweichung der Messpunkte von den einzelnen Geraden beträgt bei mässigen Dehnungsgraden ( $\alpha$  bis ca. 1,4) 0,1—0,3 % des mittleren Wertes von  $1/E'$ .

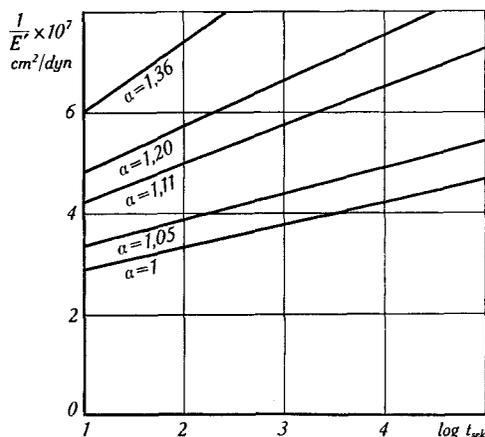


Fig. 7.

## Torsionsfliesskurve.

Abhängigkeit der Lage der Kurven von einer vorgängig der Torsion vorgenommenen Dehnung des Versuchskörpers in Richtung der Torsionsachse um einen Faktor  $\alpha$ . Versuche mit Lamelle III. Als Ordinate ist  $1/E'$ , d. h. der reziproke E-Modul, der sich aus dem zur Zeit  $t$  beobachteten Torsionswinkel ergibt (Gleichung 18), aufgetragen; als Abszisse der Logarithmus der (in Sekunden gemessenen) zugehörigen Zeit  $t$ .

Die Abhängigkeit der Relaxationserscheinungen vom Dehnungsgrad kommt dadurch zum Ausdruck, dass sich die Kurven für verschiedene Belastungen nicht decken. Das Torsionsmoment war in allen Fällen gleich gross.

Die Kurven der Dehnungsmessungen (Fig. 8) weichen dagegen in ihrem Verlauf merklich von der Geraden ab. Das hat, mindestens teilweise, folgende Ursache:

Die Messungen wurden hintereinander mit ein und demselben Stück gemacht, wobei zwischen den einzelnen Versuchen die Lamelle nur ca. 1 Stunde unbelastet war (bei den Torsionsmessungen ca. 12 Stunden). In dieser Zeit sind offenbar die Veränderungen, die mit grossen Relaxationszeiten behaftet sind, noch nicht völlig rückgängig gemacht worden. Bei der erneuten Belastung wirken diese Mechanismen bis zu einer gewissen Deformation in Richtung der angewandten Spannung und erst nachher in der entgegengesetzten Richtung, beschleunigen also im ersten Teil die Dehnung und verzögern sie im zweiten. Der erste Teil der Kurve wird steiler sein als bei völlig „ausgeruhtem“ Kautschuk, der zweite gleich steil oder flacher. Diesen

Einfluss sieht man deutlich an Kurve 3, die nach nur 25 Minuten Ruhepause aufgenommen wurde. Die Krümmung ist also, mindestens teilweise, eine Folge der Vorgeschichte des verwendeten Kautschukstückes.

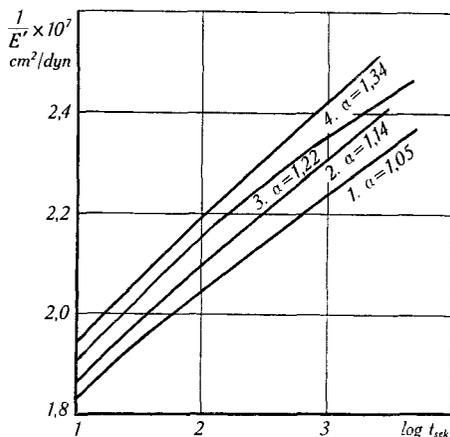


Fig. 8.

Dehnungsfließkurve. Versuche mit Lamelle III. Als Ordinate ist  $1/E'$ , d.h. der reziproke E-Modul, der sich aus der zur Zeit  $t$  beobachteten Längenänderung  $\Delta L$  ergibt (Gleichung 17), aufgetragen; als Abszisse der Logarithmus der (in Sekunden gemessenen) zugehörigen Zeit  $t$ . Bei Kurve 1 war die für diese Kurve konstante Belastung klein, so dass der nach  $10^3$  sek beobachtete Wert  $\alpha = L_t/L_0 = 1,05$  betrug; bei den andern Kurven war die Belastung grösser, so dass der nach  $t = 10^3$  sek beobachtete  $\alpha$ -Wert gleich 1,14 (Kurve 2) bzw. 1,22 (Kurve 3) bzw. gleich 1,34 (Kurve 4) war.

Es ist aber wahrscheinlich, dass nicht die ganze beobachtete Krümmung auf diese Weise zu deuten ist, sondern dass in Wirklichkeit eine gewisse Abweichung im Verlauf des Relaxationszeit-spektrums von dem durch Gleichung (2) angegebenen Verlaufe vorliegt, und zwar in dem Sinne, dass  $E'$  beim Übergang zu kurzen Zeiten  $t$  rascher als gemäss Gleichung (2) zunimmt.

Im Zusammenhang mit Figg. 7 und 8 sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei schwach vulkanisiertem Kautschuk Angaben über den Elastizitätsmodul ohne Angabe des Zeitpunktes der Messung nur einen beschränkten Wert haben. Misst man z. B. die Verlängerung 1 Minute nach Beginn der Belastung, so erhält man bei unserm Kautschuk einen Elastizitätsmodul, der um ca. 15% grösser ist, als wenn man sie erst nach 1 Stunde gemessen hätte!

In Tabelle 1 sind in Kolonne 3 und 4 einige der aus den Dehnungs- bzw. Torsionsfließkurven erhaltenen Werte für  $a$  und  $b$  angegeben. Aus diesen Werten wurde die Viskosität bzw. die Grösse

Tabelle 1.

Die Konstanten a und b für ungedehnten Kautschuk; Vergleich der berechneten mit der gemessenen Viskosität ( $T = 20$  sek)

Lamelle	Art der Fließkurve zur Messung der Konstanten a und b	a	b dyn/cm <sup>2</sup>	$\eta/T$ Poisen/sek Formel (4)	$\eta/T$ Poisen/sek Formel (5)	$\eta/T$ Poisen/sek Experiment. aus Dämpfung der Torsionsschwing.
I	Dehnung	14,2	$9 \times 10^7$	$3,4 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$
II	Dehnung	18,5	$11,1 \times 10^7$	$2,53 \times 10^4$	$2,70 \times 10^4$	$2,75 \times 10^4$
III	Dehnung	20,5	$12,5 \times 10^7$	$2,33 \times 10^4$	$2,47 \times 10^4$	$2,55 \times 10^4$
	Torsion	13,2	$5,3 \times 10^7$	$2,23 \times 10^4$	$2,55 \times 10^4$	$2,55 \times 10^4$

$\eta/T$  nach Gleichung (4) und nach der Näherung (5) berechnet (Kolonnen 5 und 6) und dem experimentell aus der Dämpfung von Torsionsschwingungen bestimmten Werte gegenübergestellt (Kolonne 7). Man sieht dabei folgendes:

1. Die Werte von a und b, die man aus der Dehnungsfließkurve einerseits, aus der Torsionsfließkurve andererseits erhält, weichen erheblich voneinander ab (siehe die beiden letzten Zeilen in Tabelle 1). Wie wir weiter oben schon bemerkt haben, ist die mechanische Beanspruchung in bezug auf den anisotrop gewordenen Kautschuk bei den beiden Messmethoden stark verschieden. Offenbar treten infolgedessen verschieden geartete Relaxationsmechanismen in Funktion.

2. Auch wenn wir die aus den Dehnungsfließkurven für die drei Lamellen bestimmten a- und b-Werte unter sich vergleichen (Zeilen 1, 2 und 3 von Tabelle 1), so stellen wir beträchtliche Unterschiede fest, obwohl die drei Lamellen aus derselben Kautschukplatte (allerdings in verschiedenem Abstände von der Oberfläche der Platte, parallel zur Oberfläche) ausgeschnitten waren. Da Lamelle III aus der Oberfläche des verwendeten Kautschukplättchens stammt, Lamelle I und II dagegen aus dem Innern, so ist es möglich, dass der Vulkanisationszustand für diese Platten etwas verschieden war. Auch die Alterung kann an der Oberfläche einen grösseren Einfluss gehabt haben als im Innern.

3. Trotz der Verschiedenheit der a- und b-Werte stimmt die daraus berechnete Viskosität innerhalb der Fehlergrenzen ( $\pm 5\%$ ) mit der experimentell bestimmten überein. Dass dabei die aus der Näherung (5) berechneten Werte besser stimmen, ist als zufällige Kompensation verschiedener Abweichungen zu werten. Festzuhalten ist im Gegenteil eher, dass die nach der genauen Formel berechneten Werte allgemein etwas zu tief ausfallen. Das lässt gewisse Schlüsse zu auf den Verlauf des Relaxationszeitpektrums im Bereiche der ganz kurzen Relaxationszeiten, auf die wir noch zu sprechen kommen werden.

In Tabelle 2 wird der experimentell bestimmte dynamische Elastizitätsmodul dem nach Formel (3) berechneten gegenübergestellt. Die Werte, die aus den Torsionsmessungen berechnet wurden, stimmen einigermaßen mit den Experimenten überein (letzte Zeile). Dass dagegen die aus den Dehnungsfließkurven berechneten Werte stark von dem aus Torsionsmessungen ermittelten E-Wert abweichen, zeigt wiederum, dass es nicht möglich ist, die bei verschiedenen Beanspruchungsarten auftretenden Konstanten mit den bis jetzt angewandten Formeln genau ineinander umzurechnen. Eine in dieser Hinsicht vollständigere Beschreibung des elastisch-viskosen Verhaltens liesse sich in tensorieller Form durchführen.

Tabelle 2.

Dynamischer Elastizitätsmodul; Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten ( $T = 20$  sek)

Lamelle	Art der Fließkurve zur Messung der Konstanten a und b	$E_{\text{dynam}}$ dyn/cm <sup>2</sup> ber. nach Formel (3)	$E_{\text{dynam}}$ dyn/cm <sup>2</sup> Experimentell aus Torsions- schwingung
I	Dehnung	$6,1 \times 10^6$	$4,8 \times 10^6$
II	Dehnung	$6,0 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$
III	Dehnung	$6,1 \times 10^6$	$3,3 \times 10^6$
	Torsion	$3,9 - 3,2 \times 10^6$	$3,3 \times 10^6$

In Tabelle 3 wird die Abhängigkeit der Grössen a, b,  $\eta_{\text{dynam}}$  und  $E_{\text{dynam}}$  vom Dehnungsgrad angegeben. Es stellte sich vor allem die Frage, ob sich die starke Abhängigkeit der Viskosität vom Dehnungsgrad aus einer Änderung der a- und b-Werte erklären lässt. Bei kleinen Dehnungsgraden ergibt sich tatsächlich aus diesen Werten nach Tabelle 3 eine Abnahme der Viskosität, die dem experimentell

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Viskosität und des Elastizitätsmoduls vom Dehnungsgrad. Lamelle III.  $T = 20$  sek

Dehnungsgrad	a	b dyn/cm <sup>2</sup>	$\eta/T$ Poisen/sek Formel (5)	$\eta/T$ Poisen/sek Experiment.	$E_{\text{dynam}}$ dyn/cm <sup>2</sup> Formel (3)	$E_{\text{dynam}}$ dyn/cm <sup>2</sup> Experiment.
1,00	13,2	$5,32 \times 10^7$	$2,55 \times 10^4$	$2,55 \times 10^4$	$3,90 \times 10^6$	$3,26 \times 10^6$
1,02	13,0	4,55	2,25	2,35	3,36	3,30
1,05	13,1	4,38	2,12	2,20	3,20	3,28
1,11	10,8	3,11	2,22	2,00	2,73	3,24
1,20	10,1	2,56	2,12	1,85		
1,35	9,5	2,50	2,30	1,75		
2,00				1,40		

ermittelten Verlauf ungefähr entspricht. Für die grösseren Dehnungen wird die Fehlerbreite infolge der Einführung bedeutender Korrekturglieder bei der Berechnung von  $a$  und  $b$  (Gleichung 19 und 19a) zu gross.

Der dynamische Elastizitätsmodul hängt vom Dehnungsgrad nicht oder nur sehr wenig ab.

#### D. Weitere Diskussion der Ergebnisse.

##### 1. Genauigkeit der Messungen.

Die grösste Schwierigkeit bei den Messungen bereitete es, den momentanen innern Zustand des verwendeten Körpers hinreichend festzulegen und bei verschiedenen Versuchen zu reproduzieren. Abgesehen von irreversiblen Änderungen, wie Alterung, Zerreißen von Netzbögen usw. (die nicht merklich in Erscheinung traten), spielen sich reversible Vorgänge ab, deren Ablauf man aus dem Grunde nicht in der Hand hat, weil er langsam ist gegenüber den Zeiten, die praktisch für die Versuche und zwischen den Versuchen zur Verfügung standen. Dazu gehören neben der Krystallisation und der Auflösung der Krystalle vor allem die mechanischen Relaxationsvorgänge im weitesten Sinne. Eine Verfeinerung der Messmethoden beseitigt diese Schwierigkeiten nicht, sondern lässt sie im Gegenteil noch schärfer hervortreten.

Eine Verkleinerung der Fehlerbreite könnte man erreichen durch eine genauere Erfassung und Normierung der Vorgeschichte der untersuchten Kautschukstücke; eine Erhöhung der Sicherheit der erhaltenen Werte wäre möglich durch eine Vermehrung der Anzahl der Versuche unter genau gleichen Bedingungen und deren statistische Auswertung.

##### 2. Aussagen über das Relaxationszeitspektrum auf Grund der $\eta$ -Werte.

Trotz diesen Einschränkungen lassen sich aus dem Vergleich der Messungen mit der Theorie gewisse allgemeine Schlüsse ziehen.

1. Die in Übereinstimmung mit der Theorie gefundene Proportionalität der Viskosität mit der Schwingungsdauer (Fig. 3 und Gleichung (5)) stützt die Annahme einer kontinuierlich und monoton ungefähr proportional  $1/\tau$  ansteigenden Dichte  $dE_0/d\tau$  des Relaxationszeitspektrums. Es kann also in einem grossen Bereiche von  $\tau$  keine Rede sein von einzelnen diskreten Relaxationszeiten und auch nicht von einzelnen Häufungsstellen in einem kontinuierlichen Spektrum. Dies gilt für Relaxationszeiten zwischen ca.  $10^{-1}$  und  $10^4$  sek. Es ist aber nicht anzunehmen, dass ausserhalb dieses Bereiches das Spektrum plötzlich wesentlich anders wird.

2. Die tatsächlichen Viskositäten sind etwas grösser als die aus dem Relaxationszeitspektrum folgenden. Das kann dahin gedeutet werden, dass die Teile des Spektrums mit den kurzen Relaxationszeiten einen stärkeren Beitrag liefern, als berechnet wurde. Diese Deutung würde auch ein rascheres Absinken der Fließkurve gegen die kürzeren Zeiten hin, also die nach oben konvexe Krümmung (Fig. 8) erklären. Zu der gleichen Schlussfolgerung sind wir l. c. II auf Grund der Summenbeziehung der  $E_0$ -Werte gekommen.

### 3. Praktische Bedeutung.

Angesichts der selbst bei sehr ähnlichen Gummiprüfungen gefundenen grossen Unterschiede der Viskositäten wird es sich in der Praxis derzeit kaum lohnen, eine Viskosität mit sehr grosser Genauigkeit zu messen, da sich die an einem Teil eines Stückes gemessenen Werte nicht einmal auf das ganze Stück übertragen lassen (vgl. Tabelle 1, letzte Kolonne). Dagegen ist es für viele Anwendungen ausserordentlich wichtig, die ungefähre Viskosität bei periodischer Beanspruchung mit bestimmter Frequenz zu kennen, da davon die innere Wärmeentwicklung abhängt. Eine direkte Messung der Viskosität (z. B. mit der Apparatur Fig. 1) erfordert einigen Aufwand. Dagegen ist die Messung der Fließkurve durch eine Dehnungsmessung ausserordentlich einfach. Für eine Orientierung über Lage und Steilheit der Fließkurve genügt eine Beobachtung der Länge eines belasteten Probekörpers zwischen z. B. 10 sek und 15 Min., gerechnet vom Beginn der Belastung an. Aus der Fließkurve lässt sich dann sofort nach Gleichung (5) die Viskosität für jede beliebige Frequenz berechnen.

### Zusammenfassung.

Zwecks Prüfung kürzlich erhaltener theoretischer Beziehungen wird die dynamische Viskosität und der dynamische Elastizitätsmodul von festem, schwach vulkanisiertem Kautschuk gemessen.

Das geschieht dadurch, dass eine Kautschuklamelle in die verlängerte Achse eines Torsionsschwingung ausführenden Systems so eingebaut wird, dass die Lamelle einer periodischen Torsionsbeanspruchung ausgesetzt wird. Infolge des Vorhandenseins eines dynamischen Elastizitätsmoduls des Kautschuks wird die Frequenz der resultierenden Schwingung, infolge Vorhandenseins einer Viskosität die Dämpfung beeinflusst.

1. Die Viskosität  $\eta$  ist (in dem von uns untersuchten Bereiche) unabhängig von der Amplitude der periodischen Deformation.

2. Die Viskosität  $\eta$  ist von der Dauer  $T$  der Schwingung, an welcher die Lamelle teilnimmt, abhängig, und zwar so, dass  $\eta$  praktisch genommen proportional zur Schwingungsdauer  $T$  wird. Es ist

also  $\eta/T$  nahezu konstant. Für diesen Quotienten ergeben sich bei den verschiedenen Proben Werte von der ungefähren Grösse  $\eta/T = (2,5 - 4) \times 10^4$  Poisen/sek.

3. Wird der Kautschuk vorgängig der Torsion in Richtung der späteren Torsionsachse gedehnt, so sinkt die Viskosität; bei um 100 % gedehntem Kautschuk ist  $\eta$  noch etwa halb so gross wie beim ungedehnten Versuchskörper. Die Erniedrigung der Viskosität ist, wenn sie bald nach Erzeugung der Längsdehnung gemessen wird, grösser als dann, wenn sie geraume Zeit nach Erzeugung der Längsdehnung gemessen wird. Die Erniedrigung der Viskosität und ihre Zeitabhängigkeit kann modellmässig plausibel gemacht werden.

4. Der dynamische Elastizitätsmodul ist von der Dauer der Schwingung, an welcher die Lamelle teilnimmt, sowie von einer vorgängig der Torsion erzeugten Dehnung des Versuchskörpers nahezu unabhängig. Es ergibt sich (für die von uns untersuchten Proben)

$$E_{\text{dynam}} = (3 - 5) \times 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Um eine noch genauere Prüfung theoretischer Beziehungen zu ermöglichen, wurde ausser der Viskosität und dem E-Modul an demselben Versuchskörper auch die Fliesskurve gemessen. Beobachtet wurde sowohl die Dehnungsfliesskurve, d. h. die Zeitabhängigkeit der bei konstanter Belastung erfolgenden Längenänderung, als auch die Torsionsfliesskurve, d. h. die Zeitabhängigkeit des bei konstantem Drehmoment zu beobachtenden Torsionswinkels.

Die Deformation, aufgetragen gegen den Logarithmus der Zeit, ist bei den Torsionsversuchen genau, bei den Dehnungsversuchen angenähert eine Gerade. Aus den beiden, die Lage und Neigung dieser Fliesskurven bestimmenden Konstanten a und b lässt sich der (beispielsweise für eine Schwingungsdauer von 20 sek) zu erwartende Absolutwert der Viskosität  $\eta$  vorausberechnen. Die so berechneten  $\eta$ -Werte stimmen gut mit den experimentell gefundenen Werten überein; vorhandene kleine Abweichungen lassen darauf schliessen, dass die Verteilungsdichte im Relaxationszeitspektrum im Bereiche kurzer Relaxationszeiten etwas rascher als proportional  $1/\tau$  ansteigt.

Die aus der Dehnungsfliesskurve einerseits, aus der Torsionsfliesskurve andererseits bestimmten Konstanten a und b weichen, obwohl ihre Kombination fast dieselben  $\eta$ -Werte liefert, erheblich voneinander ab. Es wird dies darauf zurückgeführt, dass der Kautschuk bei der Deformation anisotrop wird und dass sich diese Anisotropie auf die Rückstellkräfte und Relaxationsvorgänge bei der Dehnung einerseits, bei der Torsion andererseits verschieden auswirkt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.