

208. Mechanische und optische Eigenschaften von gequollenem Kautschuk

von Werner Kuhn, R. Pasternak und Hans Kuhn.

(21. VIII. 47.)

1. Einleitung.

Es ist bekannt, dass wir die mechanischen und optischen Eigenschaften des lösungsmittelfreien, elastisch festen Kautschuks auf Grund der Vorstellung verstehen können, dass im vulkanisierten Kautschuk ein dreidimensionales Netzwerk statistisch geknäuelter Fäden vorliegt, dass die Vulkanisierungspunkte relativ zu ihrer Umgebung praktisch genommen fest liegen, während die zwischen den Vulkanisierungspunkten verlaufenden Fadenstücke (die Netzbogen) ihre Gestalt durch *Brown'sche* Bewegung (*Mikro-Brown'sche* Bewegung) weitgehend ändern können.

Die erste auf Grund dieses Bildes durchgeführte Berechnung der Rückstellkraft bei der Dehnung von elastisch festem Kautschuk wurde im Jahre 1936 von *W. Kuhn*¹⁾ gemacht. Später hat sich eine Reihe weiterer Autoren mit dem Problem befasst. Die Endergebnisse, die bei Vornahme gewisser Änderungen in der Art der Durchführung der Berechnung erhalten wurden, stimmten dabei mit dem von *W. Kuhn* für den Elastizitätsmodul gefundenen Ergebnis quantitativ überein oder unterschieden sich davon um einen konstanten Zahlenfaktor. Der letztere Umstand hat zu einigen Diskussionen Anlass gegeben, welche als abgeklärt gelten dürfen. Auf einige dieser Punkte muss hingewiesen werden, weil sie bei einer Verfeinerung der Betrachtung, wie jetzt, beim Übergang zum gequollenen System, wichtig sind.

Bei der ersten von *W. Kuhn* im Jahre 1936 gegebenen Aufstellung eines quantitativen Ansatzes für den Elastizitätsmodul von Kautschuk wurde der Einfachheit halber angenommen, dass die den Netzbogen zuzuordnenden Vektoren h (Vektoren, welche den Anfangspunkt mit dem Endpunkt des Netzbogens verbinden) je zu einem Drittel in der x , y und z -Richtung orientiert seien, wobei die nachfolgende Dehnung in der z -Richtung angenommen wurde (Fig. 1). Wenn der Anfangspunkt eines Netzbogens, welcher aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m besteht, in den Nullpunkt eines x , y , z -Koordinatensystems gelegt wird, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Endpunktskoordinaten zwischen x und $x+dx$, y und

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **76**, 258 (1936), im folgenden als l. c. I bezeichnet.

$y+dy$, z und $z+dz$ liegen, und wenn $x^2+y^2+z^2=h^2$ gesetzt wird, gleich

$$W \cdot dx dy dz = \left(\frac{3}{2 \pi N_m A_m^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} dx dy dz \quad (1)$$

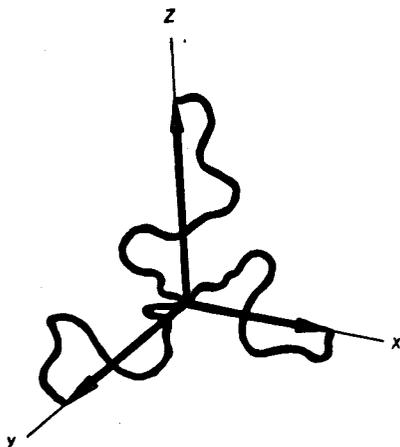


Fig. 1.

Ursprüngliches Modell von *W. Kuhn* zur Berechnung des Elastizitätsmoduls von Kautschuk. Man denkt sich die Vektoren h (Verbindungsstrecken zwischen Anfangspunkt und Endpunkt der Netzbögen) zu je einem Drittel in der x , y und z -Richtung orientiert.

Auf Grund hiervon und zufolge der *Boltzmann'schen* Beziehung wurde den einzelnen Netzbögen, bei welchen der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt den Betrag h besitzt, eine Entropie

$$s = \text{const} - k \cdot \frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2} \quad (2)$$

zugeordnet. Es wurde ferner die Gesamtentropie der Volumeneinheit gleich der Summe der Entropien der in der Volumeneinheit enthaltenen Netzbögen gesetzt. Bei der 1936 von *W. Kuhn* gegebenen Betrachtung wurde weiter berücksichtigt, dass bei der Dehnung der Netzbögen in der z -Richtung eine durch die umgebenden Netzbögen erzwungene Verminderung der Querausdehnung eines hervorgehobenen Netzbogens und damit eine zusätzliche Entropieänderung bewirkt wird.

Bei Berücksichtigung der Verminderung der Querabmessungen ergab sich so für die Entropieänderung pro Volumeneinheit eines Probekörpers, welcher G Netzbögen pro cm^3 enthält und welcher auf das α -fache gedehnt wird

$$S - S_0 = -7 G k \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3 \alpha} + \frac{\alpha^2}{3} - 1 \right) \quad (3)$$

Diese Formel wurde l. c. I nur für den Fall $\alpha = 1 + \gamma$ und $\gamma \ll 1$ angegeben.

Falls die beim Dehnen erfolgende Veränderung der Querausdehnung der Netzbogen vernachlässigt wird, wird anstatt (3)

$$S - S_0 = -3 G k \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3\alpha} + \frac{\alpha^2}{3} - 1 \right) \quad (4)$$

Es wurde hierauf kurz von *W. Kuhn* und *F. Grün*¹⁾ und dann ausführlich von *R. L. G. Treloar*²⁾ hingewiesen.

Das Modell Fig. 1 ohne Berücksichtigung der Veränderung der Querausdehnung der Netzbogen beim Dehnen ist später auch von *E. Guth* und *H. M. James*³⁾ benutzt worden.

In der eben erwähnten Arbeit von *W. Kuhn* und *F. Grün* wurde die der Fig. 1 zugrunde liegende vereinfachende Annahme, dass die Vektoren *h* der Netzbogen nach den 3 Koordinatenrichtungen orientiert seien, aufgegeben. Es wurde berücksichtigt, dass im ungedehnten Zustande alle Orientierungen von Vektoren *h* vorkommen und dass beim Dehnen sowohl eine teilweise Orientierung als auch eine von der jeweiligen Orientierung abhängige Längenänderung der Vektoren *h* eintritt. Neben der Rückstellkraft wurde hier auch die Dehnungsdoppelbrechung behandelt. Da das Volumen des Kautschuks beim Dehnen konstant bleibt, wurde angenommen, dass die Lageänderung der Vulkanisierungspunkte beim Dehnen von Kautschuk durch eine affine volumentreue Transformation dargestellt wird. Wenn der Anfangspunkt eines Netzbogens wiederum in den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt wird und wenn der Endpunkt vor dem Dehnen die Koordinaten *x*, *y*, *z* besass, so heisst dies, dass der Endpunkt nach dem Dehnen (Längenänderung um einen Faktor α in der *z*-Richtung) die Koordinaten

$$x' = \frac{x}{\sqrt{\alpha}}; \quad y' = \frac{y}{\sqrt{\alpha}}; \quad z' = z \cdot \alpha \quad (5)$$

besitzt.

Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass man für die Entropieänderung beim Dehnen den Ausdruck (4) erhält, wenn für die Entropieänderung des einzelnen Netzbogens wiederum der Ansatz (2) benutzt wird, d. h. wenn der Dehnungs-Permutationsanteil, auf den wir sogleich zu sprechen kommen, sowie die Änderung der Querausdehnung der Netzbogen vernachlässigt wird. Ausserdem zeigte sich, dass mit der Orientierung der Netzbogen sowohl ein Anteil der elastischen Rückstellkraft als auch ein Anteil der Dehnungsdoppelbrechung verknüpft ist in dem Sinne, dass eine Rückstellkraft und eine Dehnungs-

¹⁾ *W. Kuhn* und *F. Grün*, Koll. Z. **101**, 249 (1942), im folgenden als l. c. II bezeichnet.

²⁾ *R. L. G. Treloar*, Trans. Faraday Soc. **39**, 36, 241 (1943).

³⁾ *E. Guth* und *H. M. James*, Ind. Eng. Chem. **33**, 624 (1941); Phys. Rev. **59**, 111 (1941); Ind. Eng. Chem. **34**, 1365 (1941); J. chem. Phys. **11**, 455, 531 (1943); J. appl. Phys. **15**, 294 (1944).

doppelbrechung auch dann vorhanden wären, wenn bei der Dehnung des Versuchskörpers nur eine Orientierung, aber keine Längenänderung der Netzbogen erfolgen würde.

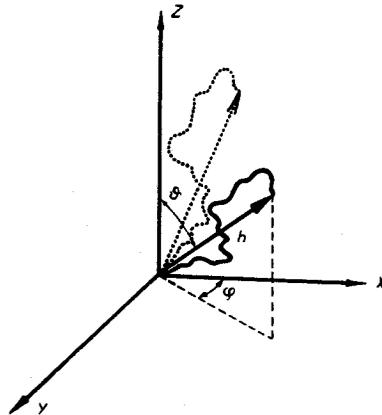


Fig. 2.

Modell von *W. Kuhn* und *F. Grün*. Im ungedehnten Zustand kommen alle Orientierungen der Vektoren h (Verbindungsstrecken zwischen Anfangspunkt und Endpunkt der Netzbögen) gleich häufig vor. Bei der Dehnung (welche in der z -Richtung erfolgt) tritt eine teilweise Orientierung und gleichzeitig eine von der Orientierung abhängige Längenänderung der Vektoren h ein (Übergang von der ausgefüllt zur punktiert gezeichneten Lage des herausgegriffenen Netzbogens). Die Netzverknüpfungspunkte (Anfangs- und Endpunkte der Vektoren h) erfahren bei der Dehnung eine affine Transformation. Das Modell berücksichtigt (im Gegensatz zum Modell Fig. 1) die bei der Dehnung von Kautschuk eintretende Orientierung der Vektoren h .

Man erkennt, dass das Modell Fig. 1 den in Wirklichkeit recht wesentlichen Orientierungsanteil nicht geben kann. Das Modell versagt also dann, wenn es sich darum handelt, die mechanischen und die optischen Verhältnisse vollständig zu erfassen. Wir werden daher die Modellvorstellung gemäss Fig. 2 bevorzugen.

Von *P. J. Flory* und *J. Rehner*¹⁾ sowie von *R. L. G. Treloar*²⁾ ist anstatt der Modelle Fig. 1 und 2 ein weiteres Modell zur Berechnung der statistischen Rückstellkraft des Kautschuks benützt worden (Fig. 3). Zur Veranschaulichung der beim Dehnen des Kautschuks erfolgenden Vorgänge sieht das Modell vier Netzbogen vor, welche ungefähr vom Mittelpunkt eines Tetraeders aus nach den Ecken des (regulären) Tetraeders gespannt sind. Beim Dehnen des Kautschuks erfahren die Tetraederecken die affine Transformation (5), während die Lage des „Mittelpunktes“, an welchem die vier Netzbogen zusammengeführt sind, sich so verschieben kann, dass die Summe der vier den Netzbogen gemäss (2) zuzuordnenden Entropien ein Maxi-

¹⁾ *P. J. Flory* und *J. Rehner*, *J. chem. Phys.* **11**, 512 (1943).

²⁾ *R. L. G. Treloar*, *Trans. Farad. Soc.* **42**, 83 (1946).

zum wird. Die mit Hilfe dieses Modells berechnete Abhängigkeit der Entropie vom Dehnungsgrade ist mit Gleichung (4) identisch; dabei ist weder ein Orientierungsanteil noch ein Dehnungspermutationsanteil berücksichtigt. Die beim Modell Fig. 1 festgestellten Unsicherheiten hinsichtlich Vollständigkeit der bei

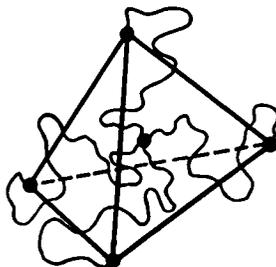


Fig. 3.

Modell von *P. J. Flory* und *J. Rehner*. Die Endpunkte der Vektoren h der vier Netzboegen, welche von einem herausgegriffenen Netzverknüpfungspunkt ausgehen, denkt man sich in den Ecken eines regulären Tetraeders festgehalten; der herausgegriffene Netzverknüpfungspunkt, welcher nicht festgehalten ist, befindet sich dann ungefähr in der Tetraedermitte. Bei der Dehnung erfahren die Tetraederecken eine affine Transformation; der herausgegriffene Netzverknüpfungspunkt stellt sich so ein, dass die Summe der Entropien der vier Netzboegen ein Maximum wird. *Flory* und *Rehner* versuchen durch dieses Modell einer nicht vollständigen Festlegung der Vulkanisierungspunkte Rechnung zu tragen.

Berechnung der Doppelbrechung und der Rückstellkraft zu berücksichtigenden Orientierungs- und andern Anteile übertragen sich also auf dieses Modell, welches sich von den Modellen Fig. 1 und 2 wesentlich durch die nicht völlige Festlegung des Tetraedermittelpunktes unterscheidet. Nach Angaben der Autoren, welche das Modell in Vorschlag gebracht haben, soll versucht werden, damit einer nicht vollständigen Festlegung der Vulkanisierungspunkte Rechnung zu tragen; wir vermuten, dass dieser Ansatz richtiges enthält; auf Grund von neulich erschienenen Arbeiten über das Relaxationszeitspektrum des Kautschuks¹⁾ möchten wir allerdings glauben, dass diese Art Berücksichtigung der Verschiebbarkeit von Vulkanisationspunkten nicht ganz befriedigen kann, indem eine Verschiebbarkeit sozusagen aller Vulkanisationspunkte anzunehmen ist, jedoch eine Verschiebbarkeit, welche, um wirksam zu werden, Zeit und zwar für verschieden geartete Punkte extrem verschieden viel Zeit benötigt.

Die Frage des Quellungsgleichgewichts für vulkanisierten Kautschuk ist unter Benützung des Modells Fig. 3, sowie von Ansatz (2) und eines von *M. L. Huggins*²⁾ und gleichzeitig von *P. J. Flory*³⁾

¹⁾ *W. Kuhn, O. Künzle* und *A. Preissmann*, *Helv.* **30**, 307 und 464 (1947); *W. Kuhn* und *O. Künzle*, *Helv.* **30**, 839 (1947).

²⁾ *M. L. Huggins*, *J. Phys. Chem.* **46**, 151 (1942); *J. Am. chem. Soc.* **64**, 1712 (1942).

³⁾ *P. J. Flory*, *J. chem. Phys.* **10**, 51 (1942).

angegebenen Ausdrucks für die Mischungsentropie vor einiger Zeit von *P. J. Flory* und *J. Rehner*¹⁾ behandelt worden. Da wir auch die Dehnungsdoppelbrechung mitbehandeln wollen und da ein quantitativer Vergleich dann besonders wertvoll ist, wenn die einzelnen Punkte der Berechnung klar überblickt werden können, werden wir eine solche Berechnung unter Zugrundelegung des Modells Fig. 2 durchführen. Es wird sich zeigen, dass sich das Ergebnis für das Quellungsgleichgewicht von dem von *Flory* und *Rehner* erhaltenen etwas, wenn auch nicht stark, unterscheidet. Es wird sich bei dem Unterschiede um das erwähnte, auch bei der Dehnung von Kautschuk auftretende Dehnungspermutationsglied handeln. Wir werden uns daher in einem nächsten Abschnitt mit der Natur und mit der Berechtigung eines Permutationsgliedes befassen.

2. Permutationsglied.

Wir erhalten ein Permutationsglied für die beim Dehnen von Kautschuk auftretende Entropieänderung dann, wenn wir die Vielzahl der in der Substanz vorliegenden Netzbogen zusammen als eine statistische Gesamtheit betrachten. Es ist eine Betrachtungsweise, welche hinsichtlich der Orientierung der Netzbogen von *W. Kuhn*²⁾, sowie von *W. Kuhn* und *F. Grün*³⁾ als notwendig erkannt wurde und welche in allgemeiner Formulierung zuerst von *F. T. Wall*⁴⁾ angegeben wurde. Eine weitgehende Klarlegung, welche aber im nachstehenden noch ergänzt werden soll, ist in zwei vor einiger Zeit erschienenen Arbeiten gegeben worden^{5) 6)}. Wir werden uns daher im ersten Teil dieser Betrachtung kurz fassen.

Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst den eindimensionalen Fall: Der Fadenanfangspunkt werde in den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt; es befinde sich ferner bei $z=0$ eine Wand, welche dafür sorgt, dass der Fadenendpunkt nur bei positiven Werten von z liegen kann. Es ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Fadenendpunkt eine z -Koordinate, welche zwischen z und $z+dz$ liegt, besitzt, gleich

$$W(z)dz = \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z^2}{2N_m A_m^2}} dz \quad (6)$$

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion (6) besitzt ein Maximum für $z=0$; ebenso wie im dreidimensionalen Fall die Funktion (1) für $h=0$ ein Maximum hat.

¹⁾ *P. J. Flory* und *J. Rehner*, *J. chem. Phys.* **11**, 521 (1943), **12**, 412 (1944).

²⁾ *W. Kuhn*, *Koll. Z.* **87**, 3 (1939).

³⁾ *W. Kuhn* und *F. Grün*, *l. c.* II.

⁴⁾ *F. T. Wall*, *J. chem. Phys.* **10**, 132, 485 (1942), **11**, 528 (1943).

⁵⁾ *W. Kuhn* und *F. Grün*, *J. Polymer Sci.* **1**, 183 (1946).

⁶⁾ *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **29**, 1615, 1634 (1946); im folgenden als *l. c.* III bezeichnet.

Betrachten wir jetzt eine Gesamtheit von g Fadenmolekeln; teilen wir ferner die z -Achse in n -kleine Abschnitte $dz_1, dz_2, dz_3 \dots dz_n$ ein, so ist die apriori-Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Endpunkt einer herausgegriffenen Molekel in den bei z_1 gelegenen Abschnitt dz_1 entfällt, gleich

$$w_1 = \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3 z_1^2}{2 N_m A_m^2}} dz_1 \quad (7)$$

Entsprechend ordnen wir einer Molekel, deren Endpunkt in dieses Intervall entfällt, eine Entropie

$$s_1 = k \ln w_1 = \frac{k}{2} \ln \frac{6}{\pi N_m A_m^2} - k \frac{3 z_1^2}{2 N_m A_m^2} + k \ln dz_1 \quad (8)$$

zu. Wenn die Intervalle dz_1 alle gleich gross gemacht werden, haben wir zufolge von (8) allgemein

$$s_1 = \text{const} - k \frac{3 z_1^2}{2 N_m A_m^2}, \quad (8a)$$

eine Beziehung, die genau der Beziehung (2) entspricht. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Endpunkte von ν_1 ganz bestimmten Fadenmolekeln (z. B. die Endpunkte der dritten, zwölften und neunzehnten Molekel) in das Intervall dz_1 , die Endpunkte von ν_2 andern, ebenfalls bestimmten Fadenmolekeln in das Intervall dz_2 fallen usw., ist dann gleich

$$W = w_1^{\nu_1} \cdot w_2^{\nu_2} \dots \quad (9)$$

wobei

$$\sum_i \nu_i = g \quad (10)$$

ist.

Wenn $z_1=0$ ist, $z_2, z_3 \dots z_n$ dagegen von 0 verschieden sind, so ist (nach 8a) s_1 der grösste unter den vorkommenden s_i -Werten, w_1 der grösste unter den vorkommenden w_i -Werten. Nach (9) ist dann weiter die Wahrscheinlichkeit W am grössten, wenn $\nu_1=g, \nu_2=\nu_3 \dots \nu_n=0$ gemacht werden, also dann, wenn alle Fadenenden in das bei $z=0$ liegende Intervall fallen. Nach dem Gesagten ist das eine Konsequenz, welche nur dann eintritt, wenn alle dz_i gleich gross gemacht werden.

Wenn wir nach der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines durch die Besetzungszahlen $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_n$ gekennzeichneten Zustandes fragen, so meinen wir damit die Wahrscheinlichkeit dafür, dass unter den vorhandenen g Molekel-Endpunkten irgendwelche ν_1 Endpunkte in den Bereich dz_1 , irgendwelche ν_2 Endpunkte in den Bereich dz_2

entfallen usw. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ergibt sich bekanntlich aus (9) durch Anfügen eines Permutationsfaktors

$$\frac{g!}{\prod_i v_i!} \quad (11)$$

also

$$W = w_1^{v_1} w_2^{v_2} \dots \frac{g!}{\prod_i v_i!} \quad (12)$$

Die Entropie dieses Zustandes ist nach dem *Boltzmann'schen* Ansatz

$$S = k \ln W = k \sum_i v_i \ln w_i + kg \ln g - k \sum_i v_i \ln v_i \quad (13)$$

Wir haben das erste Glied

$$S_{\text{innerer Zustand}} = k \sum_i v_i \ln w_i = \sum_i v_i s_i \quad (13a)$$

als das dem innern Zustand der einzelnen Netzbogen entsprechende Glied, und die Grösse

$$S_{\text{Permut}} = kg \ln g - k \sum_i v_i \ln v_i \quad (13b)$$

als das Permutationsglied der Entropie bezeichnet.

Für die Besetzungszahlen, welche (12) bzw. (13) zu einem Maximum machen und welche wir mit v_{10} , v_{20} , ... v_{n0} bezeichnen, erhält man in bekannter Weise:

$$v_{10} = g w_1; \quad v_{20} = g w_2, \dots \quad v_{n0} = g w_n \quad (14)$$

Die wahrscheinlichste Besetzungszahl v_{10} ist also gleich der apriori-Wahrscheinlichkeit für das Entfallen einer beliebig herausgegriffenen Molekel in das Intervall dz_1 , multipliziert mit der Zahl g der auf die Intervalle zu verteilenden Molekeln. Man erkennt, dass dieser notwendige Sachverhalt wesentlich durch Mitberücksichtigung des Permutationsfaktors in (12) bedingt wurde; das Ergebnis (14) würden wir aus (9) nicht erhalten.

Bezeichnen wir mit W_0 die Wahrscheinlichkeit, bzw. mit S_0 die Entropie des wahrscheinlichsten Zustandes, also desjenigen Zustandes, der durch die wahrscheinlichsten Besetzungszahlen v_{10} ... v_{n0} gekennzeichnet ist, so erhalten wir beispielsweise aus (13) unter Berücksichtigung von (14):

$$\begin{aligned} S_0 &= k \ln W_0 = k \sum_i v_{i0} \ln w_i + kg \ln g - k \sum_i v_{i0} \ln v_{i0} \\ &= k \sum_i v_{i0} \ln w_i + kg \ln g - k \sum_i v_{i0} \ln w_i - k \sum_i v_{i0} \ln g = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Wegen $S_0=0$ wird die Differenz $S-S_0$, also die Entropieänderung beim Übergang vom wahrscheinlichsten, durch die v_{i0} gekennzeichneten Zustände zu einem durch beliebige Besetzungszahlen v_i definierten Zustande einfach gleich dem Ausdrucke (13), also gleich:

$$S - S_0 = k \left(\sum_i v_i \ln w_i - \sum_i v_i \ln v_i \right) + kg \ln g \quad (16)$$

Da wegen (14) $\ln w_i = \ln v_{i0} - \ln g$ ist und unter Berücksichtigung von (10), kann dafür auch geschrieben werden

$$S - S_0 = k \left(\sum_i v_i \ln v_{i0} - \sum_i v_i \ln v_i \right) \quad (16a)$$

In Gleichung (16) rühren, genau wie bei (13), die beiden Summanden (13b) vom Permutationsfaktor (11) her und die Beziehung (16) gilt also unter der Voraussetzung, dass sowohl im Ausgangszustande (S_0) als auch im Endzustande (S) völlige Permutierbarkeit aller Netzbogen verwirklicht sei.

Denken wir an vulkanisierten Kautschuk, so sehen wir sofort, dass die Permutierbarkeit aller Netzbogen zwar im Ausgangszustande S_0 gewährleistet ist, indem beim Vulkanisieren einfach die Netzbogen auf den zufällig gerade vorliegenden Wert von h festgelegt wurden; es würden sich beim Lösen der Vulkanisierungspunkte die Verteilungsfunktion (6) bzw. die v_{i0} nicht ändern; ändern würde sich nur die individuelle Art der Verwirklichung der Besetzungszahl v_{i0} . Betrachten wir andererseits den Übergang zum gedehnten Zustande des vulkanisierten Kautschuks, so sehen wir, dass jeder Netzbogen von dem h -Werte, auf den er beim Vulkanisieren der nichtgedehnten Probe festgelegt worden war, in eine bestimmte andere Endlage übergeführt wird. Es ist infolgedessen unklar, ob beim Dehnen des vulkanisierten Kautschuks die Permutationsglieder (13b) überhaupt eine Berechtigung behalten, ein Punkt, auf den der eine von uns gesprächsweise durch Herrn *P. J. Flory* aufmerksam gemacht wurde. Es stellt sich also die Frage, ob wir für den Fall des vulkanisierten Kautschuks vom Ausdruck (12) zu (9) bzw. vom Ausdruck (16) zu (13a) zurückkehren müssen. Wir werden sehen, dass diese Frage grundsätzlich mit ja, hinsichtlich des Endergebnisses mit nein beantwortet werden muss.

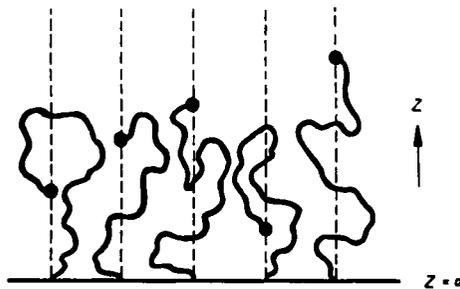


Fig. 4.

Gesamtheit von Fadenmolekülen, bei welchen der Anfangspunkt bei $z = 0$ festgehalten ist. Der Endpunkt kann sich auf einer Parallelen zur z -Achse im Bereiche positiver Werte von z bewegen.

Betrachten wir gemäss Fig. 4 eine Gesamtheit von Fadenmolekülen, bei welchen der Anfangspunkt bei $z=0$ festgehalten ist,

während der Endpunkt sich auf einer Parallelen zur z -Achse im Bereiche positiver Werte von z frei verschieben kann. Wenn wir den Bereich der Variablen z in Intervalle dz einteilen, so haben wir gesehen, dass die wahrscheinlichsten Besetzungszahlen durch Gleichung (14) gegeben sind. Diese Verteilung erhält sich dadurch stationär aufrecht, dass einzelne Fäden ihren z -Wert vergrössern, andere ihn infolge *Brown'scher* Bewegung verringern. Die Entropie der Gesamtheit ist dabei durch (15) gegeben.

Denken wir uns nun plötzlich jeden der Fadenendpunkte festgehalten und die Bewegung der Fadenendpunkte relativ zueinander mechanisch so gekoppelt, dass alle Fäden sich entweder gleichzeitig dilatieren oder gleichzeitig (etwa um einen Faktor τ) in der z -Richtung kontrahieren müssen. Offenbar geht dadurch, ähnlich wie beim Vulkanisieren von Kautschuk, die Permutierbarkeit der Fäden verloren. Es kommt jetzt nicht mehr vor, dass ein Faden, welcher einen kleinen z -Wert besitzt, sich dilatiert, während sich dafür ein Faden mit grossem z -Wert statistisch kontrahieren würde.

Auf der einen Seite möchte man nun erwarten, dass in dem so gekoppelten System eine Kontraktion eintritt, indem ja gemäss (8a) die Entropie jedes einzelnen Fadens abnimmt, wenn der zugehörige z -Wert verringert wird. Andererseits müssen wir sagen, dass die Gleichgewichtsverteilung im nichtgekoppelten System dadurch zustande kam, dass einzelne Fäden ihren z -Wert freiwillig vergrösserten, andere ihn freiwillig verringerten und dass diese Tendenz auch bleiben muss, nachdem der Koppelungsmechanismus in Funktion gesetzt wurde. Es ist dann schwer einzusehen, wie sich die kinetische Expansions- und Kontraktionstendenz in der stationären Verteilung (Gleichung 6) zwar in Abwesenheit der Koppelung im Mittel von selbst kompensieren soll, sich bei Hinzufügung der Koppelung aber nicht mehr wegheben soll. Dabei ist weiter klar, dass die Expansions- und Kontraktionstendenzen der einzelnen Fäden, welche sich in der normalen Verteilung (Gleichung 6) kompensieren, im Zeitmittel an jedem einzelnen Faden festzustellen sind und dass diese Tendenzen und ihre Kompensation eigentlich mit einer Permutierbarkeit der Fäden in der Gesamtheit nichts zu tun haben. Jeder Faden wird, auch wenn er ganz allein ist, im Laufe der Zeit seinen z -Wert manchmal vergrössern, manchmal verkleinern, so dass sich im Zeitmittel die Verteilungsfunktion (6) ergibt.

Es ist hiernach zu vermuten, dass bei einer der Vulkanisierung von Kautschuk ähnlichen Kopplung der einzelnen z -Werte des Systems Fig. 4 das Gleichgewicht erhalten bleibt, jedoch in solcher Weise, dass das Gleichgewicht aus dem Verhalten des einzelnen Fadens und ohne Annahme der nicht mehr vorhandenen Permutierbarkeit erklärt wird.

Um zu zeigen, dass dies der Fall ist, betrachten wir zunächst den Spezialfall der Dilatation (oder Kontraktion) aller z -Werte in Fig. 4 um einen Faktor τ .

Zuerst suchen wir die Entropieänderung, welche sich auf Grund der Gleichung (16) ergeben würde, einer Gleichung, welche von der Voraussetzung der Permutierbarkeit Gebrauch macht und welche wir daher ablehnen möchten. Nach der Dehnung um einen Faktor τ befinden sich bei z_i in einem Intervall von der Grösse dz_i diejenigen Fadenendpunkte, welche sich vor der Dehnung bei z_i/τ in einem Intervall von der Grösse dz_i/τ befunden hatten; d. h. es ist nach der Dehnung

$$v_1 = g \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3 z_i^2}{\tau^2 2 N_m A_m^2}} \frac{dz_i}{\tau} \tag{17a}$$

während vor der Dehnung gewesen war

$$v_{10} = g \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3 z_i^2}{2 N_m A_m^2}} dz_i \tag{17}$$

Einsetzen in (16a) ergibt für die unter Voraussetzung der Permutierbarkeit berechnete Entropieänderung beim Dehnen:

$$S - S_0 = kg \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} \sum_i e^{-\frac{3 z_i^2}{\tau^2 2 N_m A_m^2}} \frac{dz_i}{\tau} \left[-\frac{3 z_i^2}{2 N_m A_m^2} + \ln dz_i + \frac{3 z_i^2}{\tau^2 2 N_m A_m^2} - \ln dz_i + \ln \tau \right] \tag{18}$$

[unter Voraussetzung von Permutierbarkeit aus (16a)].

Wenn wir die Summe durch ein Integral ersetzen, können wir hierfür auch schreiben

$$S - S_0 = kg \ln \tau + kg \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\frac{3 z^2}{2 \tau^2 N_m A_m^2}} \left[-\frac{3 z^2}{2 N_m A_m^2} + \frac{3 z^2}{2 \tau^2 N_m A_m^2} \right] \frac{dz}{\tau} \tag{18a}$$

[unter Voraussetzung von Permutierbarkeit aus (16a)].

Andererseits betrachten wir die Entropie im vulkanisierten System vor und nach der Dehnung unter Ausschluss der Permutierbarkeit. Vor der Dehnung liegen im Intervall dz_i irgendwelche v_{10} Molekelendpunkte. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass gerade diese bestimmten Fadenendpunkte in dieses Intervall fallen, ist entsprechend Gleichung (9) und unter Berücksichtigung von (7):

$$w = w_1^{v_{10}} = \left[\left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3 z_i^2}{2 N_m A_m^2}} dz_i \right]^{v_{10}} \tag{19}$$

Nach der Dehnung befinden sich die Endpunkte derselben Fäden bei $z_i \cdot \tau$ in einem Intervall von der Grösse $dz_i \cdot \tau$. Die Wahr-

scheinlichkeit dafür, dass der Endpunkt einer vorgegebenen Fadennmolekel in das bei $z_1\tau$ liegende Intervall $dz_1\tau$ fällt, ist offenbar nach (7) gleich

$$w' = \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z_1^2\tau^2}{2N_m A_m^2}} dz_1\tau \quad (19a)$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass gerade die vorgegebenen ν_{10} Fadenendpunkte in dem neuen Intervall liegen, gleich

$$w' = w'^{\nu_{10}} = \left[\left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z_1^2\tau^2}{2N_m A_m^2}} dz_1\tau \right]^{\nu_{10}} \quad (19b)$$

Der Beitrag zur Entropieänderung, welcher davon herrührt, dass die ursprünglich im Intervall dz_1 befindlichen Fadenenden individuell in das bei $z_1\tau$ liegende Intervall $dz_1\tau$ übergeführt werden, ist infolgedessen gleich

$$s' - s = k \ln w' - k \ln w = k \nu_{10} \left[\frac{3z_1^2}{2N_m A_m^2} - \frac{3z_1^2\tau^2}{2N_m A_m^2} + \ln \tau \right] \quad (19c)$$

Sie ist einfach proportional der Anzahl ν_{10} der Fadenenden, welche sich im normalen Zustande im Intervall dz_1 befanden. Die Gesamtentropieänderung $S - S_0$ ergibt sich aus (19c) durch Summierung über alle ν_{10} -Werte zu

$$\begin{aligned} S - S_0 &= k \sum_i \nu_{10} \left[\frac{3z_1^2}{2N_m A_m^2} - \frac{3z_1^2\tau^2}{2N_m A_m^2} + \ln \tau \right] \\ &= k g \ln \tau + k g \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} \sum_i e^{-\frac{3z_1^2}{2N_m A_m^2}} \left[\frac{3z_1^2}{2N_m A_m^2} - \frac{3z_1^2\tau^2}{2N_m A_m^2} \right] dz_1 \end{aligned}$$

Ersetzen wir auch hier die Summe durch ein Integral, so wird

$$S - S_0 = k g \ln \tau + k g \left(\frac{6}{\pi N_m A_m^2} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\frac{3z^2}{2N_m A_m^2}} \left[\frac{3z^2}{2N_m A_m^2} - \frac{3z^2\tau^2}{2N_m A_m^2} \right] dz \quad (20)$$

(Entropieänderung für Übergang aus dem Normalzustand zur individuellen Verteilung im gedehnten Zustand unter Ausschluss von Permutierbarkeit.)

Wir brauchen in (18a) nur die Variable z/τ durch z zu ersetzen (was die Integrationsgrenze in [18a] ungeändert lässt) und sehen, dass dann (18a) mit (20) identisch wird. Die Gültigkeit der Beziehung (18a) oder (20) ist also in Wirklichkeit frei von der Voraussetzung einer Vertauschbarkeit der Netzbogen.

Indem wir auf die Einzelheiten der Begründung von (18a) zurückgehen, stellen wir fest, dass der Permutationsanteil (13b) bei der Bildung von $(S - S_0)$ das Glied

$$(S - S_0)_{\text{Permut}} = k g \ln \tau \quad \text{Permutationsanteil von (18a)} \quad (21)$$

liefert.

Bei der ohne Annahme einer Permutabilität durchgeführten Betrachtung sehen wir andererseits aus (19a, b, c) und (20), dass der in (20) auftretende Summand $kg \ln \tau$ davon herrührt, dass das Intervall dz_i bei der Dehnung in das grössere Intervall $dz_i \tau$ übergeführt wird. Dieser Summand rührt also nur davon her, dass das dem vorgegebenen Faden zur Verfügung stehende Intervall bei einer parallel zur z-Richtung der Fig. 4 erfolgenden Dilatation um einen Faktor τ vergrössert wird. Aus (7) ersieht man, dass eine Vergrösserung des Intervalls dz sofort eine Vergrösserung der auftretenden apriori-Wahrscheinlichkeit zur Folge hat. Es ist dies eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, welche mit Permutierbarkeit nichts zu tun hat und welche in ganz analoger Weise auch bei Gasen oder verdünnten Lösungen auftritt:

Wenn das einer einzelnen Gasmolekel zur Verfügung gestellte Volumen von v_1 auf $v_2 = \tau v_1$ vergrössert wird, so ändert sich die Entropie von $k \ln v_1$ auf $k \ln v_2 = k \ln v_1 + k \ln \tau$. Ist nicht eine einzige, sondern sind g Molekel in dem Volumen v_1 enthalten, welches nachher auf $v_2 = \tau v_1$ vergrössert wird, so ist die Entropieänderung g mal so gross, also gleich $S - S_0 = kg \ln \tau$.

Den in (20) vorkommenden Summanden $kg \ln \tau$ müssen wir demnach als Intervalldilationsanteil der Entropieänderung deuten. Er tritt bei der Ermittlung der individuellen, beim Dehnen von vulkanisiertem Kautschuk erfolgenden Entropieänderung qualitativ und quantitativ an die Stelle des Permutationsanteils, welcher bei der entsprechenden Deformation einer nicht vulkanisierten Gesamtheit auftreten würde.

Verallgemeinerung: Wir haben vorhin die Äquivalenz des Intervalldilationsanteils mit dem sogenannten Permutationsanteil nachgewiesen für den Spezialfall, dass die apriori Wahrscheinlichkeiten durch (7) gegeben waren und dass die Störung der wahrscheinlichsten Verteilung in einer parallel zur z-Achse in Fig. 4 erfolgenden Dilatation aller z-Werte um einen Faktor τ besteht. Die Betrachtung lässt sich aber weitgehend verallgemeinern: Es sei im allgemeinen Fall

$$w_1 = \varphi(z_1) dz_1 \quad (22)$$

wobei

$$\int_0^{\infty} \varphi(z_1) dz_1 = 1 \quad (22,1)$$

Die wahrscheinlichsten Besetzungszahlen v_{10} sind dann, falls das Gesamtsystem wiederum aus g Teilchen besteht:

$$v_{10} = g \cdot \varphi(z_1) dz_1 \quad (22,2)$$

Wir führen jetzt eine Zustandsänderung durch, bei welcher der Wert der Endpunktskoordinate z_1 übergeführt wird in

$$z_{e,1} = f(z_1) \quad (22,3)$$

und das Intervall dz_1 in

$$dz_{e,1} = f'(z_1) dz_1 \quad (22,4)$$

Die Zahl v_1 von Endpunktskoordinaten, welche nach der Zustandsänderung in dem bei z_1 gelegenen Intervall dz_1 liegen wird, ist gleich der Anzahl von Endpunkts-

koordinaten, welche vor der Zustandsänderung in einem bei ζ_1 gelegenen Intervall $d\zeta_1$ gelegen hatte, wobei

$$z_1 = f(\zeta_1) \quad (22,5)$$

$$dz_1 = f'(\zeta_1) d\zeta_1 \quad (22,6)$$

ist. Diese Anzahl ist (nach 22,2)

$$v_1 = g\varphi(\zeta_1) d\zeta_1 \quad (22,7)$$

Auf Grund der eine Permutierbarkeit voraussetzenden Formel (16a) erhalten wir daher für die bei der Zustandsänderung auftretende Entropiedifferenz

$$S - S_0 = kg \sum_i \varphi(\zeta_i) d\zeta_i \left\{ \ln [\varphi(z_i) dz_i] - \ln [\varphi(\zeta_i) d\zeta_i] \right\} \quad (22,8)$$

(unter Voraussetzung von Permutierbarkeit aus (16a))

oder, als Integral geschrieben:

$$S - S_0 = kg \int_0^\infty \varphi(\zeta) \left\{ \ln [\varphi\{f(\zeta)\} f'(\zeta) d\zeta] - \ln [\varphi(\zeta) d\zeta] \right\} d\zeta \quad (22,9)$$

Führen wir anderseits, unter Ausschluss der Permutation eine Molekel individuell aus dem bei z_1 gelegenen Intervall dz_1 in das bei $z_{e,1}$ gelegene Intervall $dz_{e,1}$ (Gleichung 22,3 und 22,4), so ist die individuelle Entropieänderung gleich

$$k \ln [\varphi(z_{e,1}) dz_{e,1}] - k \ln [\varphi(z_1) dz_1] \quad (22,10)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Anzahl von Teilchen, die sich vor der Zustandsänderung im Intervall dz_1 befanden, durch (22,2) gegeben ist.

Der Beitrag der Teilchen, welche vor der Zustandsänderung im Intervall dz_1 gelegen hatten, zu der bei der Zustandsänderung erfolgenden Entropieänderung ist daher

$$g\varphi(z_1) dz_1 \left\{ k \ln [\varphi(z_{e,1}) dz_{e,1}] - k \ln [\varphi(z_1) dz_1] \right\} \quad (22,11)$$

und wir erhalten für die gesamte bei der Zustandsänderung erfolgende Entropieänderung (Summe der an den einzelnen Molekeln hervorgebrachten Entropieänderungen):

$$S - S_0 = kg \sum_i \varphi(z_i) dz_i \left\{ \ln [\varphi(z_{e,1}) dz_{e,1}] - \ln [\varphi(z_i) dz_i] \right\} \quad (22,12)$$

Ersetzen wir die Summe durch ein Integral, so wird

$$S - S_0 = kg \int_0^\infty \varphi(z) \left\{ \ln [\varphi\{f(z)\} f'(z) dz] - \ln [\varphi(z) dz] \right\} dz \quad (22,13)$$

(für Zustandsänderung der individuellen Molekel, unter Ausschluss der Permutierbarkeit.)

Nun ist (22, 13) mit (22,9) bis auf die Bezeichnung identisch. Es ist damit endgültig gezeigt, dass das bei Zustandsänderung einer permutierenden Verteilung auftretende Permutationsglied der Entropie bei der gleichen Zustandsänderung einer nicht permutierenden Verteilung in derselben Grösse und mit denselben Vorzeichen als Intervall dilatationsanteil auftritt.

Die Übertragung von der eindimensionalen auf die mehrdimensionale Verteilung ist, da sich die Entropien addieren, einfach und soll daher nicht im Einzelnen ausgeführt werden.

Wir haben in dieser und in früheren Arbeiten schon darauf hingewiesen, dass bei der Dehnung von elastisch festem Kautschuk die Frage, ob Permutationsanteile bei der Entropieberechnung in Rech-

nung zu stellen seien oder nicht, insofern eine rein mathematische Frage ist, als sich der Dehnungspermutationsanteil gegen den Orientierungsanteil exakt weghebt.

Wie eine Betrachtung der für den Orientierungsanteil gegebenen Berechnung zeigt, handelt es sich auch bei der Orientierung der Netzbogen im vulkanisierten Kautschuk um einen Intervalldilationsanteil, so dass es zwei Intervalldilationsanteile sind, welche sich bei der Dehnung des vulkanisierten Kautschuks kompensieren. Wir werden nun sehen, dass eine solche Kompensation im Falle des Quellungsgleichgewichts nicht stattfindet, so dass der Ausdruck für dieses Gleichgewicht etwas, wenn auch wenig verschieden ausfällt, je nachdem der Intervalldilationsanteil berücksichtigt wird oder nicht.

3. Quellung und Quellungs-gleichgewicht.

Der zunächst lösungsmittelfreie, ungedehnte, vulkanisierte Kautschuk wird durch Zugabe eines Lösungs- oder Quellungsmittels auf das q -fache seines ursprünglichen Volumens gequollen. Offenbar findet hierbei eine allseitige isotrope Dilatation um einen Faktor

$$\tau = q^{1/3} \quad (23)$$

statt. Die Zustandsänderungen, welche sich dabei abspielen, beziehen sich dabei einerseits auf den Zustand der Netzbogen des Kautschuks, andererseits auf die Vermischung bzw. Verdünnung der den Kautschuk aufbauenden Substanz mit dem Lösungsmittel. Dementsprechend suchen wir die beim Quellen auftretende Entropieänderung als Summe von zwei Anteilen zu bestimmen, von denen der eine die Entropieänderung der Netzbogen des Kautschuks, der andere die Vermischung mit dem Lösungsmittel behandelt. Wir werden allerdings sehen, dass sich die beiden Anteile nicht ganz voneinander trennen lassen.

Bemerkung: Wir weisen daraufhin, dass wir bei dieser Betrachtung bewusst eine Reihe von Effekten vernachlässigen, welche das Bild bei Betrachtung der höheren Näherungen, bzw. im Bereiche starker Dehnungen oder Quellungen, etwas verschieben würden. Nicht berücksichtigt bleiben nämlich 1. die bei starken Dehnungen der Netzbogen erfolgende Wanderung von Vulkanisierungspunkten, 2. das Auftreten energie-elastischer Anteile der Rückstellkraft (bzw. der freien Energie) bei starker Dehnung der Netzbogen und 3. das schliessliche Zerreißen stark gedehnter Netzbogen. Die genannten Effekte sind in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *W. Kuhn* und *H. Kuhn* (l. c. III) für den Fall starker Dehnung von ungequollenem Kautschuk behandelt worden. Der Einfluss dieser Effekte auf das Verhalten gequollener Systeme soll in einer späteren Arbeit untersucht werden.

a) Entropieänderung der Netzbogen beim Quellen des Kautschuks.

Die Entropieänderung, welche eintritt, wenn eine dreidimensionale Gesamtheit G von Netzbogen, die sich zunächst in der normalen Verteilung

$$dG_{h, h+dh} = G B e^{-\Phi(h)} h^2 dh \quad (24)$$

befindet, isotrop um einen Faktor τ gedehnt, d. h. der Transformation

$$x' = x \cdot \tau; \quad y' = y \cdot \tau; \quad z' = z \cdot \tau \quad (25)$$

unterworfen wird, ist l. c. III angegeben worden.

Für die erste Näherung käme dabei

$$B = \left(\frac{3}{2 N_m A_m^2} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \quad (24a)$$

und

$$\Phi(h) = \frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2} \quad (24b)$$

Für höhere Näherungen sei auf jene Arbeit verwiesen. Durch die Transformation (25) werden alle Werte von h in $h \cdot \tau$ übergeführt. Die dabei auftretende Entropieänderung beträgt nach Gleichung (41) der genannten Arbeit (wenn wir im dort aufgezeichneten Integral die Variable h/τ durch h ersetzen):

$$(S - S_0)_{\text{Dilatation}} = 3 k G \ln \tau - k G B \int_0^{\infty} e^{-\Phi(h)} [\Phi(h \cdot \tau) - \Phi(h)] h^2 dh \quad (26)$$

oder, wenn wir auf Grund von (23) anstatt des Dilatationsparameters τ den Quellungsgrad q einführen:

$$(S - S_0)_{\text{Dilatation}} = k G \ln q - k G B \int_0^{\infty} e^{-\Phi(h)} [\Phi(h \cdot q^{1/3}) - \Phi(h)] h^2 dh \quad (26a)$$

Dabei stellt der Summand $3 k G \ln \tau$ in (26) bzw. der Summand $k G \ln q$ in (26a) das Dehnungspermutationsglied, oder wie wir jetzt besser sagen, das Intervalldilationsglied dar. Es trägt also der Tatsache Rechnung, dass das Volumen $4 \pi h^2 dh$ der zwischen h und $h + dh$ liegenden Kugelschale bei der Transformation (25) eine Vergrößerung um einen Faktor τ^3 erfährt. Wenn wir uns die Anfangspunkte der Netzbogen in den Nullpunkt eines x, y, z -Koordinatensystems gelegt denken, so berücksichtigt also der Summand $k G \ln q$ in (26a) die Tatsache, dass sich die Molekelendpunkte und damit auch die Molekelmittelpunkte nach der Quellung auf ein um einen Faktor q größeres Volumen als vor der Quellung verteilen. Wir werden diesem letzteren Umstände Rechnung zu tragen haben, wenn wir uns mit dem Entropieanteil befassen, welcher die beim Quellen stattfindende Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Kautschuk berücksichtigt.

b) Entropieänderung als Folge der Verdünnung der den Kautschuk aufbauenden Substanz mit dem Lösungsmittel.

Von *M. L. Huggins* (l. c.), sowie von *P. J. Flory* (l. c.) ist auf Grund statistischer Betrachtungen die Entropieänderung berechnet worden, welche eintritt, wenn 1 cm^3 einer hochpolymeren Substanz

(also G Einzelfäden) mit $(q-1)$ cm^3 eines niedrig molekularen Lösungsmittels vermischt werden.

Ist M_f das Molgewicht der Netzbogen, ρ die Dichte der hochpolymeren Substanz im ungequollenen Zustande, N_L die Loschmidt'sche Zahl pro Mol, so ist die pro cm^3 des nicht gequollenen Hochpolymeren vorhandene Anzahl von Netzbogen gleich

$$G = \frac{\rho N_L}{M_f} \quad (27)$$

Ist ferner ρ_1 die Dichte des Lösungsmittels, M_1 dessen Molgewicht oder

$$\varphi_1 = \frac{M_1}{\rho_1} \quad (28)$$

das Molvolumen des Lösungsmittels, so ist offenbar die in $(q-1)$ cm^3 des niedrig molekularen Lösungsmittels enthaltene Anzahl von Lösungsmittelmolekeln gleich

$$g_1 = (q-1) \frac{N_L}{\varphi_1} \quad (29)$$

Bei Benützung dieser Bezeichnungen lautet der Ausdruck für die Mischungsentropie von G Einzelfäden bzw. von 1 cm^3 der ungequollenen Substanz mit $(q-1) \text{ cm}^3$ Lösungsmittel

$$S_{\text{Mischg}} = k g_1 \ln \frac{q}{q-1} + k G \ln q \quad (30)$$

Er setzt sich also aus zwei Summanden zusammen. Der erste ist proportional der Anzahl g_1 der Molekel des Quellungsmittels, und trägt gewissermassen der Änderung der Verteilung der Lösungsmittelmolekel beim Quellen Rechnung, während der andere Summand proportional der Anzahl G der Netzbogen ist und der Tatsache Rechnung trägt, dass das Volumen, über welches sich die Schwerpunkte der Netzbogen verteilen können, beim Quellen um den Faktor q zunimmt.

c) Gesamte Quellungsentropie.

Hierzu stellen wir nun fest, dass sich die eben gegebene Begründung für den zweiten Summanden in (30), also für $k G \ln q$, inhaltlich deckt mit der Begründung, die wir für den gleichlautenden ersten Summanden in Gleichung (26a) angegeben haben. Bei der Besprechung von (26a) haben wir ja festgestellt, dass das Glied $k G \ln q$ davon herrührt, dass sich die Fadenendpunkte nach dem Quellen über ein um den Faktor q grösseres Volumen als vor dem Quellen verteilen können.

Da aber die Verteilung der Molekelschwerpunkte mit der der Molekelendpunkte gekoppelt ist, so ergibt sich, dass wir den Summanden $k G \ln q$ bei Bildung der beim Quellen auftretenden gesamten Entropieänderung nur

einmal berücksichtigen dürfen. Wir erhalten also für die gesamte Quellungsentropie aus (26a) und (30) unter Weglassung des einen der Summanden $kG \ln q$:

$$(S - S_0)_{\text{Quellung total}} = kG \ln q - kGB \int_0^{\infty} e^{-\Phi(h)} [\Phi(h \cdot q^{1/3}) - \Phi(h)] h^2 dh + k g_1 \ln \frac{q}{q-1} \quad (31)$$

Setzen wir für die Auswertung des in dieser Formel vorkommenden Integrals die Näherungswerte für B und für $\Phi(h)$ aus (24a und b) ein, so erhalten wir

$$-kGB \int_0^{\infty} e^{-\Phi(h)} [\Phi(h \cdot q^{1/3}) - \Phi(h)] h^2 dh = -kG \frac{3}{2} (q^{2/3} - 1) \quad (32)$$

und somit

$$(S - S_0)_{\text{Quellung total}} = kG \ln q - kG \frac{3}{2} (q^{2/3} - 1) + k g_1 \ln \frac{q}{q-1} \quad (33)$$

Wenn wir (27) und (29) berücksichtigen und $N_L \cdot k = R$ (universelle Gaskonstante) setzen, können wir für (33) auch schreiben:

$$(S - S_0)_{\text{Quellung total}} = R \frac{\rho}{M_f} \ln q - \frac{3}{2} R \frac{\rho}{M_f} (q^{2/3} - 1) + \frac{R}{\varphi_1} (q-1) \ln \frac{q}{q-1} \quad (34)$$

Der von *Flory* und *Rehner* für die Quellungsentropie durch eine im übrigen ähnliche Betrachtung unter Benützung des Modells Fig. 3 erhaltene Ausdruck unterscheidet sich hiervon durch das Fehlen des ersten Summanden rechts und lautet also

$$(S - S_0)_{\text{Quellung total}} = -\frac{3}{2} R \frac{\rho}{M_f} (q^{2/3} - 1) + \frac{R}{\varphi_1} (q-1) \ln \frac{q}{q-1} \quad (34a)$$

(berechnet von *P. J. Flory* und *J. Rehner* für Modell Fig. 3)

Ein Überblick über die für die Beziehung (34) gegebene Begründung zeigt, dass (34) in (34a) übergehen würde, wenn wir sowohl in (26a) als auch in (30) das Intervall-Dilatationsglied $kG \ln q$ weglassen.

Benützen wir an Stelle von (24a) und (24b) die besseren Näherungen [vergleiche l. c. III Gleichung (3) und (4)]:

$$\frac{1}{B} = \int_0^{\infty} e^{-\Phi(h)} h^2 dh \quad (35)$$

und

$$\Phi(h) = \frac{3}{2} \frac{h^2}{N_m A_m^2} + N_m \left\{ \frac{9}{20} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^6 + \frac{1539}{7000} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^8 + \dots \right\} \quad (36)$$

so wird zunächst, wenn wir zur Abkürzung

$$h_0^2 = \frac{2}{3} N_m A_m^2 \quad (36a)$$

und nachher

$$\frac{h^2}{h_0^2} = x^2 \tag{36b}$$

setzen:

$$e^{-\Phi(h)} = e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} \left[1 - \frac{1}{5 N_m} \frac{h^4}{h_0^4} - \frac{44}{525 N_m^2} \frac{h^6}{h_0^6} - \frac{38}{875 N_m^3} \frac{h^8}{h_0^8} + \frac{1}{50 N_m^2} \frac{h^8}{h_0^8} + \frac{44}{2625 N_m^3} \frac{h^{10}}{h_0^{10}} + \dots \right]$$

und (37)

$$\frac{1}{B} = h_0^3 \int_0^\infty e^{-x^2} \left[x^2 - \frac{1}{5 N_m} x^6 - \frac{44}{525 N_m^2} x^8 - \frac{38}{875 N_m^3} x^{10} + \frac{1}{50 N_m^2} x^{10} + \frac{44}{2625 N_m^3} x^{12} + \dots \right] dx$$

$$= h_0^3 \sqrt{\pi} \left\{ \frac{1}{4} - \frac{3}{16 N_m} + \frac{13}{640 N_m^2} + \frac{18}{25 N_m^3} + \dots \right\}$$

bzw.

$$B = \frac{4}{h_0^3 \sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{3}{4 N_m} + \frac{77}{160 N_m^2} - \frac{129}{50 N_m^3} + \dots \right\} \tag{38}$$

In ähnlicher Weise wird [bei der teilweisen Auswertung von (26)]:

$$\int_0^\infty e^{-\Phi(h)} \Phi(h) h^2 dh = h_0^3 \sqrt{\pi} \left\{ \frac{3}{8} - \frac{15}{32 N_m} + \frac{91}{1280 N_m^2} + \frac{68499}{12800 N_m^3} + \dots \right\} \tag{39}$$

Das andere bei der Auswertung von (26) zu bestimmende Integral

$$\int_0^\infty e^{-\Phi(h)} \Phi(h \cdot \tau) h^2 dh \tag{40}$$

lässt sich in ähnlicher Weise behandeln. Wir brauchen nur in (36) h durch h · τ zu ersetzen und die Reihenentwicklung (37) zu beachten. Wir erhalten dann für (26) insgesamt:

$$(S - S_0)_{\text{Dilatation}} = 3 k G \ln \tau + k G \frac{\frac{3}{8} - \frac{1}{N_m} \frac{15}{32} + \frac{1}{N_m^2} \frac{91}{1280} + \frac{1}{N_m^3} \frac{68499}{12800} + \dots}{\frac{1}{4} - \frac{1}{N_m} \frac{3}{16} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{640} + \frac{1}{N_m^3} \frac{18}{25} + \dots} \tag{41}$$

$$- k G \frac{\tau^2 \left[\frac{3}{8} - \frac{1}{N_m} \frac{21}{32} + \frac{1}{N_m^2} \frac{99}{256} + \frac{1}{N_m^3} \frac{4257}{800} \right] + \tau^4 \left[\frac{1}{N_m} \frac{3}{16} - \frac{1}{N_m^2} \frac{189}{320} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9603}{12800} \right] + \tau^6 \left[\frac{1}{N_m^2} \frac{11}{40} - \frac{1}{N_m^3} \frac{1089}{800} \right] + \tau^8 \frac{1}{N_m^3} \frac{513}{800} + \dots}{\frac{1}{4} - \frac{1}{N_m} \frac{3}{16} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{640} + \frac{1}{N_m^3} \frac{18}{25}}$$

Unter Beachtung von (23) erhalten wir für die totale Quellungs-entropie aus (41) und (30) zusammen wiederum unter Weglassung des einen der Summanden k G ln q unter Beachtung von (27) und (29):

$$\begin{aligned}
 (S-S_0)_{\text{Quellung total}} &= R \frac{\rho}{M_r} \ln q + R \frac{\rho}{M_r} \frac{\frac{3}{2} - \frac{1}{N_m} \frac{15}{8} + \frac{1}{N_m^2} \frac{91}{320} + \frac{1}{N_m^3} \frac{68499}{3200} + \dots}{1 - \frac{1}{N_m} \frac{3}{4} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{160} + \frac{1}{N_m^3} \frac{72}{25} + \dots} \\
 &= \frac{R \rho}{M_r} \frac{q^{2/3} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{N_m} \frac{21}{8} + \frac{1}{N_m^2} \frac{99}{64} + \frac{1}{N_m^3} \frac{4257}{200} \right] + q^{4/3} \left[\frac{1}{N_m} \frac{3}{4} - \frac{1}{N_m^2} \frac{189}{80} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9603}{3200} \right] + q^2 \left[\frac{1}{N_m^2} \frac{11}{10} - \frac{1}{N_m^3} \frac{1089}{200} \right] + q^{8/3} \frac{1}{N_m^3} \frac{513}{200}}{1 - \frac{1}{N_m} \frac{3}{4} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{160} + \frac{1}{N_m^3} \frac{72}{25} + \dots} \\
 &\quad + \frac{R}{\varphi_1} (q-1) \ln \frac{q}{q-1} \tag{42}
 \end{aligned}$$

Zu den Näherungen (40) bis (42) ist zu bemerken, dass das Integral (40) für $\tau > 1$ zunächst nicht konvergiert, indem $\Phi(h \cdot \tau)$ für $h \cdot \tau > N_m A_m$ unendlich wird, $e^{-\Phi(h)}$ dagegen endlich bleibt. Dadurch dass für $\Phi(h)$ bzw. $\Phi(h \cdot \tau)$ bei der Auswertung von (40) die Reihenentwicklung (36) benützt wird, wird das Unendlichwerden des Ausdrucks (40) vermieden, und zwar in einer physikalisch sinnvollen Weise: Die Tatsache, dass $\Phi(h \cdot \tau)$ für $h \tau > N_m A_m$ unendlich wird, entspricht (vergleiche l. c. III) der Tatsache, dass der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt eines Netzbogens nicht grösser als dessen hydrodynamische Länge $N_m A_m$ werden kann ohne dass energieelastische Kräfte auftreten und schliesslich ein Zerreißen der Netzbogen eintritt. Das Abbrechen der Reihenentwicklung der Funktion $\Phi(h \cdot \tau)$ entspricht nun einer Berücksichtigung der eben genannten Tatsache, dass infolge der energieelastischen Dehnbarkeit der Fadenelemente die Entropie der fast gestreckten Netzbögen auch für $h \tau = N_m A_m$ nicht unendlich wird und selbst für $h \tau > N_m A_m$ endlich bleibt. Es ist vor kurzem gezeigt worden¹⁾, dass infolge der energieelastischen Dehnung die Entropie der einzelnen Netzbogen bis zum endgültigen Zerreißen grob angenähert in solcher Weise anwächst, wie es einem Abbruch der Reihenentwicklung der Funktion $\Phi(h \tau)$ beim vierten Glied entspricht.

Nicht berücksichtigt in den Ausdrücken (40) bis (42) sind dagegen die an der Entropie des Gesamtsystems durch das schliesslich eintretende Zerreißen der stark gedehnten Netzbogen hervorgerufenen Auswirkungen. Diese Auswirkungen würden darin bestehen, dass die zerrissenen Netzbogen (ähnlich wie im ungequollenen Kautschuk [siehe l. c. III]), in die wahrscheinlichste Konstellation zurückkehren, zur Entropie $S-S_0$ also nichts beitragen. Auf die beim starken Dehnen der Netzbogen auftretende Energieelastizität, welche in den Ausdrücken ebenfalls nicht berücksichtigt ist, haben wir schon hingewiesen. Wir werden auch nachstehend nochmals hierauf zurückkommen.

d) Quellungsgleichgewicht.

Zur Bestimmung des Quellungsgrades q_{max} , welcher sich einstellt, wenn vulkanisierter Kautschuk mit einer grossen Menge von reinem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird, benützen wir die Forderung, dass im Quellungsmaximum

$$\frac{\partial F}{\partial q} = \frac{\partial U}{\partial q} - T \frac{\partial S}{\partial q} = 0 \tag{43}$$

sei, wenn F die freie Energie, U die Gesamtenergie bedeutet.

¹⁾ *W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. 29, 1095 (1946).*

Für die Abschätzung der Grösse $\partial U/\partial q$ schliessen wir uns den Betrachtungen von *Huggins* (l. c.) und *Flory* (l. c.) an, welche für die Lösung einer hochpolymeren Verbindung in einem niedrig molekularen Lösungsmittel auf halbempirischem Wege die Beziehung finden

$$\frac{\partial U}{\partial q} = \frac{B}{q^2} \tag{44}$$

Hierin ist B eine von der Konzentration unabhängige Konstante, welche in Wirklichkeit sowohl den Abweichungen der Entropie reeller Systeme von der unter idealisierenden Voraussetzungen berechneten Entropie als auch der Existenz einer endlichen Verdünnungswärme Rechnung trägt.

Wenn die Mischungsentropie genau z. B. durch (30) gegeben wäre, so wäre $(B/q^2)dq$ die Wärmemenge, welche dem Systeme zuzuführen ist, wenn einer Lösung, welche einen cm^3 der hochpolymeren Substanz und $q-1 \text{ cm}^3$ Lösungsmittel enthält, bei konstanter Temperatur $dq \text{ cm}^3$ Lösungsmittel zugesetzt werden.

Einen weitem hier nicht berücksichtigten Beitrag zur freien Energie bzw. zum Glied $\partial U/\partial q$ in Gl. (43) liefern diejenigen Netzbogen, welche im gequollenen System energieelastisch beansprucht werden. Wir haben auf diese Tatsache schon zu Beginn von Abschnitt 3 und sodann nochmals am Ende von Abschnitt 3c hingewiesen. Es handelt sich um den Beitrag derjenigen Netzbogen, welche zufällig schon vor der Quellung einen grossen Wert des Parameters h (Abstand zwischen Anfangspunkt und Endpunkt) aufwiesen und welche nach der Quellung auf einen Endpunktsabstand $h\tau$ gebracht werden, welcher gleich $N_m A_m$ oder etwas grösser als $N_m A_m$ ist. Wie erwähnt, verzichten wir in der vorliegenden Arbeit auf eine Berücksichtigung dieser durch energieelastische Beanspruchungen von Netzbogen hervorgerufenen Auswirkungen. Die Berücksichtigung würde, wie man qualitativ leicht erkennt, bei mässigem Quellungs- und Dehnungsgrade eine Herabsetzung des Quellungsgrades im Quellungsmaximum, sowie eine Steigerung der Rückstellkraft am gequollenen und zusätzlich gedehnten Versuchskörper bewirken.

Die Beziehungen (43, 44) liefern eine gute Übereinstimmung mit der an einer Reihe von Kautschuklösungen in einem weiten Konzentrationsbereich experimentell bestimmten freien Energie. Sie sind auch von *Flory* und *Rehner* (l. c.) zusammen mit dem von letzterem für die Quellungsentropie gefundenen Ausdruck (34a) zur Berechnung des Quellungsgleichgewichts benützt worden. Benützen wir für die Quellungsentropie den Ausdruck (34), so liefert die Bedingung (43), unter Berücksichtigung von (44):

$$RT \frac{\varrho}{M_r} \frac{1}{q} - RT \frac{\varrho}{M_r} q^{-1/3} + \frac{RT}{\varphi_1} \left[\ln \frac{q}{q-1} + (q-1) \left\{ \frac{1}{q} - \frac{1}{q-1} \right\} \right] = \frac{B}{q^2} \tag{45}$$

und dies wird, wenn wir nach M_r auflösen und gleichzeitig den dem Quellungsgleichgewicht entsprechenden q -Wert mit q_{max} bezeichnen:

$$M_r = (q_{\text{max}}^{5/3} - q_{\text{max}}) \frac{\varphi_1 \cdot \varrho}{q_{\text{max}}^2 \ln \frac{q_{\text{max}}}{q_{\text{max}}-1} - q_{\text{max}} - \frac{\varphi_1 B}{RT}} \left[\text{für } \frac{q_{\text{max}}^{2/3}}{N_m} \ll 1 \right] \tag{46}$$

Setzen wir näherungsweise

$$\ln \frac{q_{\max}}{q_{\max} - 1} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{2} \frac{1}{q_{\max}^2} + \frac{1}{3} \frac{1}{q_{\max}^3} + \frac{1}{4} \frac{1}{q_{\max}^4} + \dots$$

so folgt an Stelle von (46):

$$M_f = (q_{\max}^{5/3} - q_{\max}) \frac{2 \varphi_1 \varrho}{1 - \frac{2 B \varphi_1}{RT} + \frac{2}{3 q_{\max}} + \frac{1}{2 q_{\max}^2} + \dots} \left[\text{für } \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} \ll 1 \right] \quad (47)$$

Der von *P. J. Flory* und *J. Rehner* an Stelle von (46) auf Grund von (34a) gefundene Ausdruck für M_f lautet:

$$M_f = q_{\max}^{5/3} \frac{\varphi_1 \varrho}{q_{\max}^2 \ln \frac{q_{\max}}{q_{\max} - 1} - q_{\max} - \frac{\varphi_1 B}{RT}} \quad (46a)$$

(Ausdruck von *Flory* u. *Rehner*)

Er unterscheidet sich, wie man sieht, etwas von (46). Der Unterschied (Auftreten des Gliedes $-q_{\max}$ neben $q_{\max}^{5/3}$ in [46]) ist aber so beschaffen, dass eine experimentelle Prüfung an der Erfahrung auf Schwierigkeiten stösst: ist nämlich q_{\max} relativ klein, z. B. gleich 2 oder 3, so ist zwar der Unterschied zwischen (46) und (46a) beträchtlich; gleichzeitig wird aber, wie wir sogleich sehen werden, der Ausdruck (46) in diesem Gebiet unbrauchbar; bei grossen Werten von q_{\max} andererseits sollten (46) bzw. (47) gut brauchbar sein; doch wird hier der Unterschied zwischen (46) und (46a) so geringfügig, dass ein Entscheid durch Vergleich mit der Erfahrung ebenfalls kaum durchführbar ist.

Gültigkeitsgrenzen.

Eine weitere teilweise Verbesserung der Beziehung (46) und im Zusammenhang damit eine wichtige Begrenzung von deren Gültigkeit ergibt sich daraus, dass die Näherung (34) für die beim Quellen auftretende Entropieänderung bei relativ starker Dehnung der Netzbögen ungültig wird. Tatsächlich muss ja (34) bei relativ starker Entknäuelung der Netzbögen durch (42) ersetzt werden.

Setzen wir diese Beziehung an Stelle von (34) in (43) ein, wobei wir gleichzeitig $N_m \gg 1$ voraussetzen, während wir hinsichtlich der übrigen Grössen die bei (47) benützte Näherung anwenden, so erhalten wir:

$$M_f = \frac{q_{\max}^{5/3} - q_{\max} + \frac{q_{\max}^{7/3}}{N_m} + \frac{11}{5} \frac{q_{\max}^3}{N_m^2} + \frac{513}{200} \frac{8}{3} \frac{q_{\max}^{11/3}}{N_m^3} + \dots}{1 - \frac{2 B \varphi_1}{RT} + \frac{2}{3 q_{\max}} + \frac{1}{2 q_{\max}^2} + \dots} 2 \varphi_1 \varrho \quad (48)$$

oder auch

$$M_f = q_{\max}^{5/3} \frac{\left[1 - \frac{1}{q_{\max}^{2/3}} + \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} + \frac{11}{5} \left(\frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} \right)^2 + \frac{171}{25} \left(\frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} \right)^3 + \dots \right] 2 \varphi_1 \varrho}{1 - \frac{2 B \varphi_1}{RT} + \frac{2}{3 q_{\max}} + \frac{1}{2 q_{\max}^2} + \dots} \quad (49)$$

Aus Gleichung (49), welche ihrerseits schon eine Näherung darstellt (Voraussetzung $N_m \gg 1$) ersehen wir mit besonderer Deutlichkeit, dass der Gültigkeitsbereich von (47) und (46) vorsichtig beurteilt werden muss.

Zunächst ist ersichtlich, dass (49) unter der Voraussetzung:

$$\frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} \ll 1 \quad (47a)$$

in (47) übergeht. Nun wachsen aber Zähler und Nenner des in (47a) auf der linken Seite stehenden Ausdrucks beim Übergang zu schwach vulkanisierten Proben gleichzeitig an; tatsächlich tritt ein grosses q_{\max} bei schwachen Vulkanisationsgraden und damit bei grossen Werten von N_m (der Anzahl von statistischen Fadenelementen in einzelnen Netzbogen) auf. Es ist daher näher zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Voraussetzung (47a) erfüllt ist.

Wir stellen hierzu fest, dass das Molgewicht M_f des Netzbogens mit der Anzahl N_m der statistischen Fadenelemente im Netzbogen, sowie mit s_m , der Anzahl monomerer Reste im statistischen Fadenelement, und M_g , dem Molgewicht des monomeren Restes verknüpft ist:

$$M_f = N_m s_m M_g \quad (50)$$

Für Kautschuk in Benzol haben wir beispielsweise¹⁾

$$s_m = 2,8; M_g = 68, \text{ also } s_m M_g = 190 \text{ oder } N_m = \frac{M_f}{190}$$

Falls nun die Glieder, welche (49) von (47) unterscheiden, einigermaßen klein sind, und $q_{\max} \gg 1$ (also etwas grösser als 5) ist, wird in erster Näherung

$$M_f = q_{\max}^{5/3} \frac{2 \varphi_1 \varrho}{1 - \frac{2 B \varphi_1}{RT}}$$

Wenn die beim Verdünnen zuzuführende Wärme (proportional B) nicht gross ist, kann der Nenner in dieser Beziehung für eine Abschätzung gleich eins gesetzt werden. Gleichsetzung dieser Beziehung mit (50) gibt dann

$$N_m = \frac{2 \varphi_1 \varrho}{s_m M_g} q_{\max}^{5/3} \quad \text{oder} \quad \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} = \frac{s_m M_g}{2 \varphi_1 \varrho} \cdot \frac{1}{q_{\max}} \quad (51)$$

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

Nun ist für Benzol φ_1 (das Molvolumen des Lösungsmittels) ungefähr gleich $88 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$. Mit den weiter angegebenen Zahlen wird dann

$$N_m = \frac{176}{190} q_{\max}^{5/3} \quad \text{oder} \quad \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} = \frac{190}{176} \frac{1}{q_{\max}} \approx \frac{1}{q_{\max}} \quad (\text{Näherung für Kautschuk}) \quad (52)$$

Aus (51) bzw. (52) folgt, dass die Bedingung (47a), welche die Gültigkeitsgrenze von (47) festlegt, nur bei einigermaßen grossen Werten von q_{\max} erfüllt ist. Im Falle von Kautschuk muss q_{\max} auf Grund von Gleichung (52) und (49) mindestens etwa 7 oder 10 sein, damit (47) angewendet werden darf. Gleichung (47) kann auf Grund des Gesagten nur etwa im Bereiche

$$\frac{s_m M_g}{2 \varrho \varphi_1} \frac{1}{q_{\max}} \leq 6 \quad \text{bzw.} \quad q_{\max} \geq \frac{s_m M_g}{12 \varrho \varphi_1} \quad (52a)$$

und unter gleichzeitiger Voraussetzung der Bedingung

$$q_{\max} \geq 5 \quad (52b)$$

verwendet werden.

Um für (49) einen übersichtlicheren Ausdruck zu erhalten, setzen wir für genügend grosse Werte von q_{\max} z. B. für $q_{\max} \geq 5$, auf Grund von (52) für Kautschuk näherungsweise

$$\frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} = \frac{1}{q_{\max}}$$

Durch Einsetzen hiervon in (49) erhalten wir als für Kautschuk einigermaßen gültige Näherung:

$$M_f = q_{\max}^{5/3} \frac{1 - \frac{1}{q_{\max}^{2/3}} + \frac{1,1}{q_{\max}} + \frac{2,6}{q_{\max}^2} + \frac{9}{q_{\max}^3} + \dots}{1 - \frac{2 B \varphi_1}{RT} + \frac{2}{3 q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}^2} + \dots} \quad (\text{Näherung für Kautschuk}) \quad (53)$$

Gleichung (53) bzw. die Ausdrücke (48) und (49) gelten unter Vernachlässigung der energieelastischen Beanspruchung von stark gedehnten Netzbogen sowie unter Vernachlässigung des Zerreiens von Netzbogen. Auf Grund von l. c. III kann überlegt werden, dass die beiden hier vernachlässigten Effekte nur im Bereiche relativ kleiner Beträge des Quellungsmaximums q_{\max} (d. h. bei stark vulkanisierten Proben) zu berücksichtigen sind, nämlich nur dann, wenn der Quotient $q_{\max}^{2/3}/N_m$ nicht klein gegen 1 ist. Solange die Grenzbedingung (47a) erfüllt ist, tritt also keine Störung durch die beiden hier nicht berücksichtigten Effekte in Erscheinung. Es folgt, dass (47) in dem oben angegebenen Bereich auch unter Berücksichtigung der Energieelastizität und des Zerreiens der Netzbogen gültig bleibt.

Die besagte Unempfindlichkeit erstreckt sich nicht mehr auf Gleichung (48), (49) bzw. (53). Da sich jedoch die beiden hier nicht berücksichtigten Effekte (Zerreiens von Netzbogen und Auftreten von Energieelastizität) nach dem l. c. III Gesagten teilweise kompensieren, dürften die Beziehungen (48), (49) und (53) auch ausserhalb des Gültigkeitsbereiches von (47) wenigstens für qualitative oder halbquantitative Aussagen brauchbar sein.

4. Rückstellkraft beim Dehnen von gequollenem Kautschuk.

Es ist klar, dass die Beziehung (22,13) bzw. deren Verallgemeinerung auf den dreidimensionalen Fall, auch dann anwendbar bleibt, wenn anschliessend an eine Quellung (Transformation Gleichung [25]) eine Dehnung ohne zusätzliche Quellung (Transformation Gleichung [5]) angeschlossen wird.

Die Gesamttransformation, welche Quellung und Dehnung umfasst lautet dann:

$$x' = \frac{x}{\sqrt{\alpha}} \tau \quad y' = \frac{y}{\sqrt{\alpha}} \tau \quad z' = z \cdot \alpha \cdot \tau \tag{54}$$

Man sieht sofort, dass $dx' \cdot dy' \cdot dz' = dx \cdot dy \cdot dz \cdot \tau^3$ wird. Dabei ist die Anzahl von Netzbogen, deren Endpunkte vor der Transformation im Intervalle x bis $x+dx$, y bis $y+dy$, z bis $z+dz$ lagen, gemäss (24) gleich

$$dG_{\substack{x, x+dx \\ y, y+dy \\ z, z+dz}} = G \frac{B}{4\pi} e^{-\Phi(h)} dx dy dz \tag{55}$$

Die zufolge der Transformation (54) auftretende Entropieänderung wird dann gemäss (22,13):

$$\begin{aligned} & (S - S_0)_{\substack{\text{Dilatation} \\ + \text{Dehnung}}} \\ & = k G \frac{B}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Phi(h)} [-\Phi(h') + \ln dx' dy' dz' - \Phi(h) - \ln dx dy dz] dx dy dz \\ & = 3 k G \ln \tau - k G \frac{B}{4\pi} \int \int \int e^{-\Phi(h)} [\Phi(h') - \Phi(h)] dx dy dz \end{aligned} \tag{56}$$

Dabei ist

$$h'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 \tag{57}$$

gesetzt. Es gilt dabei

$$h' = h \cdot t \tau \tag{57a}$$

wobei

$$t = \sqrt{\frac{\sin^2 \vartheta}{z} + z^2 \cos^2 \vartheta} \tag{57b}$$

wenn ϑ der Winkel ist, welchen der Vektor h (vor der Dehnung) mit der Dehnungsrichtung einschloss. Wir stellen fest, dass der in (56) vorkommende Summand

$$3 k G \ln \tau = k G \ln q \tag{58}$$

den Intervalltransformationsanteil der Entropieänderung darstellt und dass dieser Anteil genau gleich gross ist wie der Intervalltransformationsanteil der Dilatation ohne Dehnung (Gleichung 26a).

Es hängt dies damit zusammen, dass sich bei der Dehnung des gequollenen Kautschuks ebenso wie bei der des ungequollenen die Intervalltransformationsanteile welche von der Orientierung einerseits, von der Längenänderung der Netzbogen andererseits herühren, gegenseitig kompensieren.

Fügen wir zum Ausdruck (56), welcher die Zustandsänderung der Netzbogen berücksichtigt, den Mischungsanteil (30) (wobei wir wieder bei der Summation den einen der Summanden $k G \ln q$ wegzulassen haben), fassen wir gleichzeitig in (56) diejenigen Volumenelemente dx , dy , dz zusammen, bei welchen der Vektor h vor der Dehnung Werte, die zwischen h und $h+dh$ liegen, besitzt und bei welchen dieser Vektor vor der Dehnung mit der Dehnungsrichtung einen Winkel bildet, der zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ liegt, so erhalten wir als Gesamtentropieänderung für den Übergang aus dem ungedehnten nicht gequollenen zu dem gedehnten gequollenen Zustande

$$\left. \begin{array}{l} (S - S_0)_{\text{Quellung}} \\ \text{Dehnung} \end{array} \right\} \text{total} = k G \ln q - k G B \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{h=0}^{\infty} e^{-\Phi(h)} [\Phi(hq^{1/3}t) - \Phi(h)] \frac{\sin \vartheta}{2} h^2 dh d\vartheta + k g_1 \ln \frac{1}{q-1} \quad (59)$$

Subtrahieren wir hiervon die der blossen Quellung entsprechende Entropieänderung (31), so erhalten wir die Entropieänderung, welche auftritt, wenn ein Probekörper von $q \text{ cm}^3$ von gequollenem Kautschuk, (in welchem 1 cm^3 lösungsmittelfreier Kautschuk und $[q-1] \text{ cm}^3$ Lösungsmittel enthalten sind), auf das α -fache gedehnt wird (Transformation Gleichung 5):

$$(S - S_0)_{\text{Dehnung}} = -k G B \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{h=0}^{\infty} e^{-\Phi(h)} [\Phi(hq^{1/3}t) - \Phi(hq^{1/3})] h^2 \frac{\sin \vartheta}{2} d\vartheta dh \quad (60)$$

für $q \text{ cm}^3$ von gequollenem Kautschuk

wobei t die durch (57b) gegebene Funktion von ϑ bedeutet. Wir haben diese Grösse durch q zu teilen, um die Dehnungsentropie von 1 cm^3 des gequollenen Probekörpers zu erhalten. Benützen wir ausserdem für B und Φ die Näherungen (24a) und (24b), so wird

$$(S - S_0)_{\text{Dehnung}} = k \frac{G}{q} q^{2/3} \left[\frac{3}{2} - B \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{h=0}^{\infty} e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \frac{3h^2 t^2}{2N_m A_m^2} \frac{\sin \vartheta}{2} h^2 dh d\vartheta \right] \quad (61)$$

für 1 cm^3 von gequollenem Kautschuk

Hierbei ist offenbar G/q die Anzahl der pro cm^3 des gequollenen Körpers vorhandene Anzahl von Netzbogen, welche wir mit G' bezeichnen wollen. t ist wiederum aus (57b) einzusetzen. Durch Auswertung des Integrals in (61) erhält man dann

$$(S - S_0)_{\text{Dehnung}} = k G' q^{2/3} \left[\frac{3}{2} - \left\{ \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha^2}{2} \right\} \right] \quad (62)$$

für 1 cm^3 von gequollenem Kautschuk

Die Rückstellkraft \mathcal{R} , welche auf den um den Faktor α gedehnten Probekörper wirkt, wenn dessen Querschnitt im ungedehnten Zustande gleich 1 cm^2 gewesen war und dessen Querschnitt im gedehnten

Zustände $1/\alpha \text{ cm}^2$ beträgt, erhalten wir, indem wir (62) nach α differenzieren und mit $-T$ multiplizieren:

$$R = -T \frac{\partial S}{\partial \alpha} = k G' T q^{2/3} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \tag{63}$$

Die Spannung pro cm^2 des gedehnten Versuchskörpers wird hieraus:

$$\sigma = R \cdot \alpha = k T G' q^{2/3} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) = k T G q^{-1/3} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \tag{64}$$

Hierin ist G die Anzahl von Netzbogen pro cm^3 der nicht gequollenen Substanz, G' die pro cm^3 der gequollenen Substanz, q der Quellungsgrad (Definition Gleichung 23).

Die Beziehung (64) stimmt mit der von *Flory* und *Rehner* (l. c.) erhaltenen überein. Der Umstand, dass hier völlige Übereinstimmung vorliegt, während bei den Formeln für das Quellungsgleichgewicht ein kleiner Unterschied vorlag (Gleichungen 46 und 46a), geht darauf zurück, dass sich das bei uns vorhandene Intervall-dilatationsglied $k G \ln q$ bei der Bildung der Differenz zwischen (59) und (31) weghebt.

Sollen Entropie und Rückstellkraft in höherer als der ersten Näherung angegeben werden, so ist B und Φ in (60) aus (38) und (36) einzusetzen.

Das in (60) vorkommende Integral

$$k G B \int_0^\infty e^{-\Phi(h)} (\Phi(h \cdot q^{1/3}) h^2 dh \int_{\vartheta=0}^\pi \frac{\sin \vartheta}{2} d\vartheta = k G B \int_{h=0}^\infty e^{-\Phi(h)} \Phi(h \cdot q^{1/3}) h^2 dh$$

ist als Teil von Gleichung (42) angegeben worden. Um den Wert des Integrals

$$-k G B \int_{\vartheta=0}^\pi \int_{h=0}^\infty e^{-\Phi(h)} \Phi(h \cdot q^{1/3} \sqrt{\frac{\sin^2 \vartheta}{\alpha} + \alpha^2 \cos^2 \vartheta}) h^2 \frac{\sin \vartheta}{2} dh d\vartheta$$

zu finden, benützen wir für $e^{-\Phi(h)}$ die Reihenentwicklung (37), und setzen $h \cdot q^{1/3} \cdot t$ als Argument anstatt h in (36) ein. Ausserdem beachten wir (38). Für die Entropieänderung pro cm^3 des auf dem Quellungsgrade q befindlichen, um den Dehnungsparameter α gedehnten Kautschuks, ergibt sich dann insgesamt

$(S - S_0)_{\text{Dehnung}}$

für einen cm^3 von gequollenem Kautschuk

$$= -k G' \frac{q^2 \cdot 3 \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{N_m} \frac{21}{8} + \frac{1}{N_m^2} \frac{99}{64} + \frac{1}{N_m^3} \frac{4257}{200} \right] + q^{4/3} \left[\frac{1}{N_m} \frac{3}{4} - \frac{1}{N_m^2} \frac{189}{80} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9603}{3200} \right] + q^2 \left[\frac{1}{N_m^2} \frac{11}{10} - \frac{1}{N_m^3} \frac{1089}{200} \right] + q^{8/3} \frac{1}{N_m^3} \frac{513}{200} + \dots}{1 - \frac{1}{N_m} \frac{3}{4} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{160} + \frac{1}{N_m^3} \frac{72}{25} + \dots}$$

$$\begin{aligned}
& -3kG' \left\{ \left(\frac{2}{3\alpha} + \frac{\alpha^2}{3} \right) q^{2/3} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N_m} \frac{7}{8} + \frac{1}{N_m^2} \frac{33}{64} + \frac{1}{N_m^3} \frac{1419}{200} \right) + \frac{1}{5} \left(\frac{8}{3\alpha^2} + \frac{4}{3}\alpha + \alpha^4 \right) q^{4/3} \left(\frac{1}{N_m} \frac{1}{4} - \frac{1}{N_m^2} \frac{63}{80} + \frac{1}{N_m^3} \frac{3201}{3200} \right) \right. \\
& + \frac{1}{7} \left(\frac{16}{5\alpha^3} + \frac{24}{15} + \frac{6}{5}\alpha^3 + \alpha^6 \right) q^2 \left(\frac{1}{N_m^2} \frac{11}{30} - \frac{1}{N_m^3} \frac{363}{200} \right) \\
& \left. + \frac{1}{9} \left(\frac{128}{35\alpha^4} + \frac{64}{35\alpha} + \frac{48}{35}\alpha^2 + \frac{8}{7}\alpha^5 + \alpha^8 \right) \frac{1}{N_m^3} q^{8/3} \frac{171}{200} \right\} \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{N_m} \frac{3}{4} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{160} + \frac{1}{N_m^3} \frac{72}{25}} \right)
\end{aligned}$$

Analog zu (63) und (64) erhalten wir hieraus für die Rückstellkraft, welche auf den um den Faktor α gedehnten Probekörper wirkt, wenn dessen Querschnitt im ungedehnten Zustande gleich 1 cm^2 gewesen war:

$$\begin{aligned}
R &= kG'T \left\{ \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) q^{2/3} \left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} + \dots \right) \right. \\
& + \left(6\alpha^3 + 2 - \frac{8}{\alpha^3} \right) \frac{1}{10} q^{4/3} \left(\frac{1}{N_m} - \frac{1}{N_m^2} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{53}{25} + \dots \right) \\
& \left. + \left(10\alpha^5 + 6\alpha^2 - \frac{16}{\alpha^4} \right) \frac{33}{350} q^2 \left(\frac{1}{N_m^2} - \frac{1}{N_m^3} \frac{21}{5} + \dots \right) + \dots \right\} \quad (65)
\end{aligned}$$

und für die Spannung σ pro cm^2 des gedehnten Versuchskörpers:

$$\begin{aligned}
\sigma &= kG' \cdot T \left\{ \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) q^{2/3} \left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} + \dots \right) \right. \\
& + \left(6\alpha^4 + 2\alpha - \frac{8}{\alpha^2} \right) \frac{1}{10} q^{4/3} \left(\frac{1}{N_m} - \frac{1}{N_m^2} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{53}{25} + \dots \right) \\
& \left. + \left(10\alpha^6 + 6\alpha^2 - \frac{16}{\alpha^3} \right) \frac{33}{350} q^2 \left(\frac{1}{N_m^2} - \frac{1}{N_m^3} \frac{21}{5} + \dots \right) + \dots \right\} \quad (66)
\end{aligned}$$

oder auch

$$\begin{aligned}
\sigma &= kG'T \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) q^{2/3} \left\{ 1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} \right. \\
& \left. + \frac{6\alpha^3 + 8}{\alpha} \frac{1}{10} \frac{q^{2/3}}{N_m} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{53}{25} \right) + \frac{10\alpha^6 + 16\alpha^3 + 16}{\alpha^2} \frac{q^{4/3}}{N_m^2} \frac{33}{350} \left(1 - \frac{21}{5N_m} \right) \right\} \quad (66a)
\end{aligned}$$

Man erkennt sofort, dass (63) und (64) als erste Näherung von (65) und (66) aufzufassen sind. Man erkennt, dass die Spannung bei steigendem Dehnungsparameter α bei einem Präparat, für welches $q > 1$ ist, relativ stärker zunimmt als bei einem nicht gequollenen Präparat, bei welchem $q = 1$ ist.

Zu den Beziehungen (65), (66) und (66a) ist wiederum zu bemerken, dass darin die Auswirkungen der energieelastischen Beanspruchung und des Zerreißens der Netzbogen nicht berücksichtigt sind. Auf Grund von l. c. III kann überlegt werden, dass die beiden nicht berücksichtigten Effekte nur unter der Voraussetzung

$$\frac{\alpha^2 q^{2/3}}{N_m} \ll 1 \quad (66b)$$

keine Rolle spielen. Wie im Falle der Beziehungen (46) bis (53) ist daher der Anwendungsbereich der Beziehungen (63) bis (66a) mit Vorsicht zu beurteilen. (Näheres hierüber siehe eine später zu veröffentlichende Arbeit.)

5. Optische Anisotropie.

a) Einfluss der Orientierung und Entknäuelung der Netzbogen beim Dehnen von gequollenem Kautschuk.

Nehmen wir an, dass die optische Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes durch ein Rotationsellipsoid dargestellt werden kann mit einer Polarisierbarkeit α_1' parallel zur Längsachse des Fadenelementes und mit einer Polarisierbarkeit α_2' senkrecht dazu, so ist wie von *W. Kuhn* und *F. Grün* (l. c. II) gezeigt wurde, auch die Polarisierbarkeit des Gesamtfadens, welcher aus N_m statistischen Fadenelementen besteht, dessen Enden im Abstände h voneinander festgehalten werden, durch ein Rotationsellipsoid dargestellt mit einer Polarisierbarkeit γ_1 parallel zur Richtung des Vektors h und einer Polarisierbarkeit γ_2 senkrecht dazu.

Dabei ist nach *W. Kuhn* und *F. Grün*

$$\gamma_1 = N_m \left[\frac{\alpha_1' + 2\alpha_2'}{3} + \frac{2}{3} (\alpha_1' - \alpha_2') \left(1 - \frac{3}{\beta} \frac{h}{N_m A_m} \right) \right] \quad (67a)$$

$$\gamma_2 = N_m \left[\frac{\alpha_1' + 2\alpha_2'}{3} - \frac{1}{3} (\alpha_1' - \alpha_2') \left(1 - \frac{3}{\beta} \frac{h}{N_m A_m} \right) \right] \quad (67b)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 - \gamma_2 &= N_m (\alpha_1' - \alpha_2') \left[1 - \frac{3}{\beta} \frac{h}{N_m A_m} \right] \\ &= N_m (\alpha_1' - \alpha_2') \left[\frac{3}{5} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^2 + \frac{36}{175} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^4 + \frac{108}{875} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^6 + \dots \right] \end{aligned} \quad (67c)$$

β ist die inverse *Langevin*'sche Funktion des Argumentes $h/N_m A_m$ und lautet, in eine Reihe entwickelt:

$$\beta = 3 \frac{h}{N_m A_m} + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^7 + \dots \quad (67d)$$

Auch der weitere Gang der Berechnung, durch welchen die beim Dehnen des Kautschuks erfolgende Orientierung und Längenänderung der Netzbogen festgestellt und zur Bestimmung der Polarisierbarkeit des Gesamtmediums benützt wird, ist in der erwähnten Arbeit von *W. Kuhn* und *F. Grün* für nicht gequollenen Kautschuk angegeben worden. (Es ist dort allerdings im Zahlkoeffizienten der höheren Näherungen ein Fehler unterlaufen.) Die Betrachtung ist sinngemäss auf die Doppelbrechung bei der Dehnung von gequollenem Kautschuk zu übertragen.

Wenn der Vektor h eines gegebenen Netzbogens mit der z -Richtung (der Dehnungsrichtung) einen Winkel ϑ' und wenn dessen Projektion auf die x - y -Ebene mit der x -Richtung einen Winkel φ

bildet, so ist der Beitrag, den dieser Netzbogen zur Polarisierbarkeit des Gesamtmediums nach der z-Richtung liefert, gleich

$$\beta_{\parallel} = \gamma_1 \cos^2 \vartheta' + \gamma_2 \sin^2 \vartheta' \quad (68)$$

und zur Polarisierbarkeit des Gesamtmediums nach der x-Richtung:

$$\beta_{\perp} = (\gamma_1 - \gamma_2) \sin^2 \vartheta' \cos^2 \varphi + \gamma_2 \quad (68a)$$

Wir beachten weiter, dass die Anzahl von Netzbogen pro cm^3 der ungequollenen Substanz, deren Vektor h einen zwischen h und $h+dh$ liegenden Betrag besitzt und mit der z-Richtung einen zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ liegenden Winkel einschliesst, während seine Projektion auf die x-y-Ebene mit der x-Achse einen zwischen φ und $\varphi+d\varphi$ liegenden Winkel bildet, in Verallgemeinerung von (24) unter Beachtung der gleichmässigen Richtungsverteilung im ungedehnten Zustande gleich ist:

$$dG_{\substack{h, h+dh \\ \vartheta, \vartheta+d\vartheta \\ \varphi, \varphi+d\varphi}} = G \frac{B}{4\pi} e^{-\Phi(h)} \sin \vartheta h^2 dh d\varphi d\vartheta \quad (68b)$$

Nach Quellung auf den Quellungsgrad q und nachheriger Dehnung des gequollenen Körpers um den Dehnungsparameter α ist die Länge dieser Vektoren h geändert auf

$$h' = h q^{1/3} \sqrt{\frac{\sin^2 \vartheta}{\alpha} + \alpha^2 \cos^2 \vartheta} = h \tau \cdot t \quad (68c)$$

wobei τ und t durch (23) bzw. durch (57b) definiert sind. Es ist dann weiter

$$\text{tg}^2 \vartheta' = \frac{\text{tg}^2 \vartheta}{\alpha^3} \quad (68d)$$

und

$$\sin^2 \vartheta' = \frac{\sin^2 \vartheta}{\alpha} \frac{1}{\frac{\sin^2 \vartheta}{\alpha} + \alpha^2 \cos^2 \vartheta} \quad (68e)$$

$$\cos^2 \vartheta' = \alpha^2 \cos^2 \vartheta \frac{1}{\frac{\sin^2 \vartheta}{\alpha} + \alpha^2 \cos^2 \vartheta} \quad (68f)$$

Den Beitrag, den die Netzbogen (68b) zur Anisotropie der Polarisierbarkeit der Volumeneinheit des gequollenen Körpers geben, erhalten wir, indem wir (68b) zunächst durch q teilen, also G durch G' ersetzen und mit $(\beta_{\parallel} - \beta_{\perp})$ multiplizieren. Bei der Berechnung von β_{\parallel} und β_{\perp} gemäss (68) und (68a) ist γ_1 und γ_2 aus (67a) und (67b) einzusetzen, wobei jedoch in (67a) und (67b) die Grösse h durch h' (Gleichung 68c) zu ersetzen ist.

Die gesamte Anisotropie der Polarisierbarkeit, welche wir in Anlehnung an früher benützte Bezeichnungen mit $G' (\bar{\beta}_{\parallel} - \bar{\beta}_{\perp})$ bezeichnen wollen, ergibt sich durch Integration zu

$$G'(\bar{\beta}_{\parallel} - \bar{\beta}_{\perp}) = G' \frac{B}{4\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{h=0}^{\infty} e^{-\Phi(h)} (\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}) h^2 \sin \vartheta \, dh \, d\varphi \, d\vartheta \quad (69)$$

Die Integration hinsichtlich φ lässt sich sofort durchführen. Es ist

$$\int_0^{2\pi} (\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}) \, d\varphi = 2\pi(\gamma_1 - \gamma_2) \left[\cos^2 \vartheta' - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta' \right] \quad (69a)$$

$$= 2\pi(\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\alpha^2 \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \frac{1}{\alpha} \sin^2 \vartheta}{\alpha^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{\alpha} \sin^2 \vartheta} \quad (69b)$$

Einsetzen dieses Ausdruckes in (69) unter Berücksichtigung von (67c) liefert jetzt:

$$G'(\bar{\beta}_{\parallel} - \bar{\beta}_{\perp}) = G' B \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{h=0}^{\infty} e^{-\Phi(h)} (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\alpha^2 \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2\alpha} \sin^2 \vartheta}{\alpha^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{\alpha} \sin^2 \vartheta} h^2 \frac{\sin \vartheta}{2} \, dh \, d\vartheta$$

Hierin ist $\gamma_1 - \gamma_2$ die Funktion (67c) in welcher h durch h' (Gleichung 68c) ersetzt ist.

Die Auswertung kann analog zur Auswertung von Gleichung (59) dadurch erfolgen, dass $e^{-\Phi(h)}$ aus (37) eingesetzt wird. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} G'(\bar{\beta}_{\parallel} - \bar{\beta}_{\perp}) &= G'(\alpha_1' - \alpha_2') \left\{ \frac{1}{5} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) q^{2/3} \left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} + \dots \right) \right. \\ &+ \frac{2}{175} \frac{1}{N_m} q^{4/3} \left(6\alpha^4 + 2\alpha - \frac{8}{\alpha^2} \right) \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{53}{25} \right) \\ &\left. + \frac{6}{875} \frac{1}{N_m^2} q^2 \left(10\alpha^6 + 6\alpha^3 - \frac{16}{\alpha^3} \right) \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{21}{5} \right) + \dots \right\} \quad (70) \end{aligned}$$

Für ungequollenen Kautschuk wäre hierin $q=1$ und $G'=G$ zu setzen. Wird dann zudem $\alpha=1+\gamma$ und $\gamma \ll 1$ gesetzt, sowie $N_m \gg 1$ angenommen, so geht diese Beziehung über in

$$G'(\bar{\beta}_{\parallel} - \bar{\beta}_{\perp}) = G'(\alpha_1' - \alpha_2') \frac{3}{5} \gamma \quad (\text{für nicht gequollene Substanz}) \quad (70a)$$

eine Beziehung, welche schon 1942 von *W. Kuhn* und *F. Grün* (l. c. II) angegeben wurde (dortige Gleichung 67).

b) Einfluss des Brechungsindex des Einbettungsmediums.

Wir haben im vorigen die Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Längsachse des Elementes mit α_1' und α_2' bezeichnet. Befänden sich die statistischen Fadenelemente weit getrennt voneinander im Vakuum, so wären α_1' und α_2' Größen, welche für das statistische Element ein für allemal bestimmt

werden könnten. Sind aber die Teilchen in einem isotropen oder nahezu isotropen Medium eingebettet, so ist das beispielsweise in Richtung der Teilchenachse unter Wirkung der Feldstärke $\mathcal{E}=1$ entstehende elektrische Moment sowohl von der Polarisierbarkeit des Teilchens als auch von der des Einbettungsmediums abhängig. Auch bei optisch isotropen aber geometrisch anisotropen Teilchen, z. B. bei Glasstäbchen, welche sich in einem Medium befinden, dessen Brechungsindex von dem des Teilchens verschieden ist, findet eine sogenannte Stäbchendoppelbrechung statt.

Bei statistischen Fadenelementen, welche sowohl geometrisch als auch optisch anisotrop sind, überlagern sich Eigendoppelbrechung und Formdoppelbrechung. Eine strenge Berücksichtigung der optischen Wechselwirkung zwischen anisotropen Teilchen und umgebender Flüssigkeit wird, da in vielen Fällen spezifische Effekte auftreten werden, schwierig sein. Eine Möglichkeit, die Wechselwirkung zu berücksichtigen, ist von *W. Kuhn* und *H. Kuhn*¹⁾ in einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit angegeben worden. Sie stützt sich auf eine Arbeit von *R. Gans*²⁾, welche das Problem eines aus doppelbrechender Substanz bestehenden Rotationsellipsoids behandelt, wenn letzteres sich in einem isotropen Medium mit dem Brechungsindex n_0 befindet. Es wird dann angenommen, dass die optische Achse des doppelbrechenden Materials mit der Figurenachse des Rotationsellipsoids zusammenfällt, dass also der eine Hauptbrechungsindex n_a in der Figurenachse liegt, während der Brechungsindex senkrecht zur Rotationsachse des Ellipsoids gleich n_b ist.

Gans berechnet nun das elektrische Moment, welches an dem im isotropen Medium eingebetteten Ellipsoid zufolge Auftretens freier Ladungen an der Grenzfläche zwischen Ellipsoid und Medium auftritt, also die zusätzliche Polarisierbarkeit α'_1 in der Figurenachse und α'_2 senkrecht dazu. Für den Fall, dass das betrachtete Rotationsellipsoid sehr langgestreckt ist, gilt nach *Gans*:

$$\alpha'_1 = \frac{v}{4\pi} (n_a^2 - n_0^2); \quad \alpha'_2 = \frac{v}{4\pi} 2 n_0^2 \frac{n_b^2 - n_0^2}{n_b^2 + n_0^2} \quad (71)$$

Dabei ist v das Volumen des Rotationsellipsoids.

Es gilt also

$$\alpha'_1 - \alpha'_2 = \frac{v}{4\pi} \left[n_a^2 - n_0^2 - \frac{2 n_0^2 n_b^2 - 2 n_0^4}{n_b^2 - n_0^2} \right]$$

oder nach einiger Umformung:

$$\alpha'_1 - \alpha'_2 = \frac{v}{4\pi} \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \quad (71a)$$

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

²⁾ *R. Gans*, *Ann. Phys.* [4] **37**, 881 (1912).

Es ist also dieser Wert, der auch für $n_a=n_b$ aber $n_b \neq n_0$ (isotropes Stäbchen in isotropem Medium mit anderem Brechungsindex) nicht verschwindet, für $(\alpha_1' - \alpha_2')$ in (70) oder 70a) einzusetzen.

Im übrigen gelangen wir von (70) und (70a) in einfacher Weise zur Differenz $n_{||} - n_{\perp}$ der Brechungsindizes parallel und senkrecht zur Dehnungsrichtung nach l. c. II gilt nämlich:

$$n_{||} - n_{\perp} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4 \pi}{3} G' (\bar{\beta}_{||} - \bar{\beta}_{\perp}) \tag{72}$$

Es gilt also auf Grund von (70)

$$n_{||} - n_{\perp} = G' \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{v}{18} \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \left\{ \frac{1}{5} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) q^{2/3} \left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} \right) \right. \\ \left. + \frac{2}{175} \left(6\alpha^4 + 2\alpha - \frac{8}{\alpha^2} \right) q^{4/3} \frac{1}{N_m} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{53}{25} \right) + \frac{6}{875} \left(10\alpha^6 + 6\alpha^3 - \frac{16}{\alpha^3} \right) \frac{q^2}{N_m^2} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{21}{5} \right) \right\} \tag{73}$$

oder auch

$$n_{||} - n_{\perp} = G' \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{v}{18} \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \frac{1}{5} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) q^{2/3} \\ \left\{ \left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} \right) + \frac{2}{35} \frac{6\alpha^3 + 8}{\alpha} \frac{q^{2/3}}{N_m} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{53}{25} \right) \right. \\ \left. + \frac{6}{175} \frac{10\alpha^6 + 16\alpha^3 + 16}{\alpha^2} \frac{q^{4/3}}{N_m^2} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{21}{5} \right) + \dots \right\} \tag{73a}$$

Bei Benützung der ersten Näherung von (70), ohne Ersatz von $(\alpha_1' - \alpha_2')$ durch (71a) käme

$$n_{||} - n_{\perp} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{2 \pi}{45} G' (\alpha_1' - \alpha_2') \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) q^{2/3} \quad (\text{Näherung}) \tag{73b}$$

und für den Fall, dass $\alpha = 1 + \gamma$ und $\gamma \ll 1$ gesetzt wird:

$$n_{||} - n_{\perp} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{2 \pi}{15} G' (\alpha_1' - \alpha_2') q^{2/3} \cdot \gamma \tag{73c}$$

Diese Beziehung geht für $q=1$ (nicht gequollener Kautschuk) in eine von *W. Kuhn* und *F. Grün* angegebene Beziehung (l. c. II Gleichung 69) über.

In den Beziehungen (73) ist der Tatsache der energieelastischen Beanspruchung und des Zerreißens maximal gedehnter Netzbogen keine Rechnung getragen. Dieser Effekt tritt, wie bei Gleichung (66a) erwähnt, nur dann praktisch in Erscheinung, wenn der Quotient $q^{2/3} \alpha^2 / N_m$ nicht mehr klein gegen 1 ist. Er wirkt sich, sobald er in Erscheinung tritt, dahin aus, dass die Vektoren h der zerrissenen Netzbogen wie im ungedehnten Zustand beliebig orientiert sind, dass also die zerrissenen Netzbogen zur Doppelbrechung des Mediums nichts beitragen. Es folgt, dass die zu erwartende Doppelbrechung mit zunehmendem Dehnungsparameter α etwas schwächer ansteigt als man auf Grund von Beziehung (73) erwartet.

6. Quotient aus Doppelbrechung und Spannung.

In der bereits mehrmals zitierten Arbeit von *W. Kuhn* und *F. Grün* (l. c. II) war gezeigt worden, dass für vulkanisierten Kautschuk erwartet werden darf, dass das Verhältnis von Doppelbrechung zur Spannung in erster Näherung unabhängig vom Dehnungsgrad und vom Vulkanisationsgrad bzw. vom Elastizitätsmodul sei, eine Aussage, welche aus Literaturangaben, insbesondere auf Grund von Messungen von *P. Rossi* bestätigt werden konnte.

Es ist daher interessant zu sehen, was hinsichtlich dieses Quotienten vorauszusehen ist, wenn wir vom lösungsmittelfreien zum gequollenen Kautschuk übergehen. Für den allgemeinen Fall erhalten wir sofort aus (73) und (66):

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\sigma} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{v}{18} \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \frac{1}{5 \text{ kT}}$$

$$\frac{\left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} \right) + \frac{2}{35} \frac{6\alpha^3 + 8q^{2/3}}{\alpha N_m} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{53}{25} \right) + \frac{6}{175} \frac{10\alpha^6 + 16\alpha^3 + 16q^{4/3}}{\alpha^2 N_m^2} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{21}{5} \right)}{\left(1 - \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m^2} \frac{1}{5} + \frac{1}{N_m^3} \frac{9233}{800} \right) + \frac{1}{10} \frac{6\alpha^3 + 8q^{2/3}}{\alpha N_m} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{12}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{54}{25} \right) + \frac{33}{350} \frac{10\alpha^6 + 16\alpha^3 + 16q^{4/3}}{\alpha^2 N_m^2} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{21}{5} \right)}$$

(74)

oder auch

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\sigma} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{v}{18} \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \frac{1}{5 \text{ kT}} \left\{ 1 - \frac{3}{70} \frac{q^{2/3}}{N_m} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{7}{5} + \frac{1}{N_m^2} \frac{13}{25} \right) \frac{6\alpha^3 + 8}{\alpha} \right.$$

$$\left. - \frac{3}{50} \frac{q^{4/3}}{N_m^2} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{16}{5} \right) \frac{10\alpha^6 + 16\alpha^3 + 16}{\alpha^2} + \frac{3}{700} \frac{q^{4/3}}{N_m^2} \left(1 - \frac{1}{N_m} \frac{14}{5} \right) \frac{36\alpha^6 + 96\alpha^3 + 64}{\alpha^2} + \dots \right\} \quad (74a)$$

Bei Benützung von (73b) anstelle von (73) und von (64) anstelle von (66) käme entsprechend:

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\sigma} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{2\pi}{45} (\alpha_1' - \alpha_2') \frac{1}{\text{kT}} \quad (74b)$$

Es wäre also in erster Näherung der Quotient aus Doppelbrechung und Spannung nicht nur vom Vulkanisationsgrade, sondern auch vom Quellungsgrade des Kautschuks unabhängig.

Zu (74b) ist die Bemerkung anzufügen, dass der Faktor $(n^2 + 2)/n_0$ den Einfluss des Brechungsindex nicht vollständig wiedergibt, indem auch $(\alpha_1' - \alpha_2')$ nach (71a) oder ähnlichen Beziehungen, welche an deren Stelle treten, vom Brechungsindex des Einbettungsmediums abhängig ist. Für irgendwie genaue Prüfungen wird man auf (74) oder (74a) zurück greifen. Wir sehen, dass sowohl beim ungequollenen Kautschuk (für $q=1$) und in vermehrter Masse beim gequollenen Kautschuk ein Abfallen des Quotienten aus Doppelbrechung und

Spannung bei zunehmender Dehnung zu erwarten ist. Formeln für den ungequollenen Kautschuk, welche mit (74) und (74a) gleichbedeutend sind, sind bereits von *W. Kuhn* und *F. Grün* angegeben worden (l. c. II).

Es muss noch bemerkt werden, dass in vielen Fällen anstelle der Reihenentwicklung (74a) eine abgekürzte Formel, welche für schwache Dehnung (Dehnungsparameter α ungefähr gleich 1) gültig ist, verwendet werden kann:

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\sigma} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \nu \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \frac{1}{5 kT} \left\{ 1 - \frac{3}{5} \frac{q^{3/3}}{N_m} - \frac{42}{25} \frac{q^{4/3}}{N_m^2} \right\} \quad (74c)$$

Sie zeigt in besonders übersichtlicher Weise, dass der Quotient mit steigendem Quellungsgrad abnehmen sollte.

Dieser Effekt (Abnahme des Quotienten $(n_{\parallel} - n_{\perp})/\sigma$ für schwache Dehnungen mit wachsendem Quellungsgrad) sollte bei Berücksichtigung des Energieanteils der Rückstellkraft noch ausgeprägter sein als gemäss (74c), indem der Energieanteil der Rückstellkraft mit wachsendem q zunimmt, der Nenner σ von (74c) also gegenüber dem Zähler entsprechend verstärkt anwächst.

Ebenso ist zu erwarten, dass der Quotient $(n_{\parallel} - n_{\perp})/\sigma$ bei konstantem Quellungsgrad mit zunehmender Dehnung α stärker abfällt als man gemäss Gl. (74) erwartet, indem mit wachsendem Dehnungsgrade in zunehmendem Masse die energieelastischen neben den statistischen Rückstellkräfte auftreten, welche den Nenner von (74) vergrössern.

Die Erscheinung des Zerreißens von Netzbogen übt dagegen auf den Betrag des Quotienten $(n_{\parallel} - n_{\perp})/\sigma$ offenbar keinen merklichen Einfluss aus, indem die zerrissenen Netzbogen weder zur optischen Anisotropie noch zur Rückstellkraft einen Beitrag leisten.

Der Vergleich der erhaltenen Beziehungen mit der Erfahrung soll in einer anschliessenden Arbeit behandelt werden.

Zusammenfassung.

Das Quellungsgleichgewicht sowie das elastische und optische Verhalten von gequollenem Kautschuk und ähnlichen gequollenen Hochpolymeren wird in erster und höherer Näherung behandelt; durch Übergang zum nicht gequollenen Präparat ergibt sich ein Vergleich mit den für das elastische und optische Verhalten der lösungsmittelfreien Substanz geltenden Beziehungen.

In einem die grundsätzliche Frage der Permutationsglieder behandelnden Abschnitt wird darauf hingewiesen, dass eine Vertauschbarkeit der Netzbögen im vulkanisierten Kautschuk, welche in häufig benützten Ansätzen vorausgesetzt wird, den Tatsachen widerspricht. Es wird die Frage geprüft, wie sich die Nichtvertauschbarkeit der Netzbögen auf die für die Zustandswahrscheinlichkeit aufzustellenden Ansätze auswirkt.

Es wird dabei gezeigt, dass bei Berechnung der Entropieänderung, welche die einzelnen Netzbögen des Kautschuks beim Dehnen erfahren, die Tatsache berücksichtigt werden muss, dass die a priori-

Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Zustandsvariablen, welche die Knäuelung und die Orientierung eines herausgegriffenen Netzbogens beschreiben, in ein bestimmtes Intervall entfallen, proportional der Grösse des genannten Intervalls ist und dass die Grösse dieses Intervalls beispielsweise bei der Dehnung oder Quellung von Kautschuk mit verändert (d. h. dilatiert oder kontrahiert) wird. Berücksichtigt man den Intervalldilationsanteil bei der Dehnung oder Quellung von Kautschuk, so findet man als Summe der Entropieänderungen der individuellen Netzbögen in korrekter Weise denselben Betrag, welcher in der bisher üblichen Weise unter Benützung der unzulässigen Annahme einer Permutierbarkeit der Netzbögen erhalten worden war.

Infolge Berücksichtigung der Intervalldilataion ergibt sich bereits in erster Näherung ein kleiner Unterschied im Ausdruck für die Quellungsentropie und für das Quellungs-gleichgewicht gegenüber einem von *P. Flory* und *J. Rehner* berechneten Ausdruck.

Anschliessend wird die beim Dehnen der gequollenen kautschukartigen Stoffe auftretende elastische Rückstellkraft, sowie die mit dem Dehnen verbundene optische Anisotropie in erster und höherer Näherung berechnet.

Es wird gezeigt, dass sich der Quotient aus Doppelbrechung und Spannung für gequollenen Kautschuk einerseits, nichtgequollenen andererseits in erster Näherung nur von einem der Änderung des Brechungsindex des Einbettungsmediums Rechnung tragenden Proportionalitätsfaktor unterscheiden dürfte; bei Berücksichtigung der höheren Näherungen ist weiter zu erwarten, dass dieser Quotient mit steigendem Quellungsgrade absinkt und dass er, sowohl für gequollenen als auch für ungequollenen Kautschuk, bei zunehmender Dehnung abnimmt.

Der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie sei an dieser Stelle für die Erteilung eines Stipendiums an einen von uns (*R. Pasternak*) verbindlichst gedankt.

Basel, Physikalisch-Chem. Institut der Universität.
