

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen und dem Vierjahresplaninstitut für physikalische Chemie hochmolekularer Stoffe, Aachen.

Über die Geschwindigkeit des Abklingens der Spannung in gedehntem Buna S

Kautschuk als plastisch-elastisches System II*)

Von Ernst Jenckel und Josef Fühles

Mit 9 Abbildungen

A. Einleitung.

Dehnt man ein Stückchen Buna — oder einen anderen kautschukartigen Stoff — möglichst schnell durch Anlegen einer Spannung und hält es dann in der erzielten Länge fest, so beobachtet man, daß je nach der Temperatur die Spannung mehr oder weniger rasch abnimmt und entweder nach hinreichend langer Zeit ganz verschwindet oder einem gewissen Grenzwert zuzustreben scheint. Zum Verständnis des molekularen Vorgangs greifen wir auf die von E. Wöhlisch,¹⁾ K. H. Meyer²⁾ und W. Kuhn³⁾ begründete statistische Theorie der Kautschukelastizität zurück: danach bringt die angelegte Spannung die hochmolekularen Kettenmoleküle aus der Gestalt eines regellosen Knäuels in eine gestrecktere Form mit einer Vorzugsrichtung. Das Abklingen der Spannung mit der Zeit auf Null wäre dann als Abgleiten der ganzen Ketten gegeneinander zu verstehen. Um auch das Abklingen gegen einen (scheinbaren) Grenzwert zu verstehen, hat Kuhn mehrere molekulare Vorgänge (Bindungsmechanismen) nebeneinander angenommen, und insbesondere von makro-Brown'scher und mikro-Brown'scher Bewegung gesprochen, von denen die erstere den ganzen Ketten, die letztere dagegen den Grundmolekülen entspricht.

Um aus der Geschwindigkeit des Abklingens der Spannung auf die molekularen Vorgänge schließen zu können, in ähnlicher Weise etwa wie bei Untersuchungen der chemischen Reaktionskinetik, muß man

*) No. I, Z. Kautschuk, März 1943.

¹⁾ E. Wöhlisch, Verh. phys.-med. Ges. Würzburg N. F. 51, 53 (1926);
Ergebn. d. Physiologie 34, 406 (1932).

²⁾ K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. acta 18, 570 (1935).

³⁾ W. Kuhn, Angew. Chem. 51, 640 (1938).

offenbar zunächst einmal die Beobachtungen richtig und theoretisch verständlich beschreiben können. Mit dem Mangel einer zutreffenden Theorie mag es zusammenhängen, daß bisher nur einige wenige Abklingkurven⁴⁾ und keine, die sich systematisch über einen größeren Temperaturbereich erstrecken, mitgeteilt wurden.

Es wurden daher an Buna S solche Versuche ausgeführt, worüber im Folgenden berichtet wird. Der verwandte Spannungsmesser hält die Dehnung bis auf sehr kleine Beträge konstant. Zur theoretischen Auswertung erwies sich eine von E. Wiechert schon vor fünfzig Jahren angegebene Formel als sehr geeignet. Die Verknüpfung der Meßwerte mit der chemischen Konstitution soll jedoch jetzt nur sehr zurückhaltend versucht werden, solange nur ein einziger Stoff untersucht ist.

B. Theorie.

α) Die Spannungszeitkurve nach verschiedenen Ansätzen.

Wenn im Material über den ganzen Querschnitt die gleichen Kräfte wirken, wenn wir also absehen von den Unterschieden durch den Aufbau aus Atomen und Molekülen, so liegt es nahe, das Abklingen der Spannung mit der Zeit nach folgendem Ansatz darzustellen, in dem angenommen wird, daß die Geschwindigkeit der Spannungsabnahme der jeweilig noch vorhandenen Spannung proportional ist:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{S}{\tau} \text{ oder } \ln \frac{S}{S_0} = -\frac{t}{\tau} \text{ oder } S = S_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ für } \gamma = \text{const.} \dots \quad (1)$$

Hierbei bedeutet S und S_0 die jeweilige bzw. die Anfangsspannung, t die Zeit und γ die Verformung, z. B. die relative Verlängerung $\frac{l-l_0}{l_0}$ eines gedehnten Bandes. Die Konstante τ , die sogenannte Relaxationszeit (R. Z.), ist dabei ein Maß für die im Material wirkenden Kräfte. Nach hinreichend langer Zeit klingt S auf Null ab. Diese Formel wurde zuerst von Maxwell⁵⁾ aus einer allgemeineren Betrachtung, in der auch γ variiert wird, hergeleitet. Das Verhalten eines Stoffes nach dieser Theorie läßt sich modellmäßig durch eine Feder und einen in einem Zylinder gleitenden Kolben darstellen.

Nimmt man mit W. Kuhn⁶⁾ entsprechend dem atomaren Aufbau nebeneinander verschiedene Kräfte („Bindungsmechanismen“), ausge-

⁴⁾ K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie II, Leipzig 1940, S. 159.

⁵⁾ J. C. Maxwell, Phil. Mag. IV 35, 134 (1867); Phil. Trans. Roy. Soc. 157, 49, (1867).

⁶⁾ W. Kuhn, Z. phys. Chem. B 42, 1 (1939). — K. Bemeritz u. H. Rötger, Phys. Zs. 40, 416 (1939). — W. Holzmüller u. E. Jenckel, Z. phys. Chem. A 186, 359 (1940).

drückt durch verschiedene R. Z. τ_1, τ_2, \dots , an, die mit den Anteilen oder Querschnittelementen q_1, q_2, \dots ($q_1 + q_2 + \dots = 1$) wirksam sind, so erhält man aus der Maxwell'schen Gleichung (1)

$$S = q_1 S_{10} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + q_2 S_{20} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots \text{ und } S_0 = q_1 S_{10} + q_2 S_{20} + \dots \quad (2)$$

(Die Gesamtkraft $S \cdot (q_1 + q_2 + \dots)$ setzt sich aus Anteilen $q_1 S_1 = q_1 S_{10} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}}$ u. s. w. zusammen.⁷⁾) Die Spannung sollte also nach einer Summe von e -Funktionen abklingen und zwar, wenn τ_2 u. s. w. sehr groß ist, zunächst nur auf einen Grenzwert $S = q_2 S_{20}$. Eine entsprechende Gleichung verwandte auch K. H. Meyer.

Nun lassen sich jedoch die Beobachtungen weder mit Gl. (1) noch mit Gl. (2) richtig wiedergeben. In Abb. 1 ist als Beispiel eine auf Null und eine auf einen Grenzwert abfallende experimentelle Spannungskurve an vulkanisiertem Kautschuk eingetragen, und es ist versucht worden, sie nach Gl. (1) bzw. nach (2) mit sehr großem τ_2 bestmöglichst wiederzugeben. Das ist, wie man deutlich erkennt, nur als grobe Näherung möglich; die experimentellen Kurven sind stets viel schärfer durchgebogen als der e -Funktion entspricht.

Dagegen lassen sich nach Gl. (2) experimentelle Kurven natürlich wiedergeben, wenn man eine hinreichende Zahl von Konstanten $q_1, q_2 \dots$ und $\tau_1, \tau_2 \dots$ annimmt, wobei die Gl. (2) jedoch immer mehr zu einer empirischen Formel herabsinkt. Schon mit drei Summanden kann man einen einigermaßen befriedigenden Anschluß erreichen. Wie jedoch das Experiment lehrt, lassen sich in gewissen Temperaturbereichen, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spannungs-Zeitkurven durch Dehnung oder Schrumpfung der Zeitachse ineinander überführen. Das aber ist nur möglich, wenn das Verhältnis aller R. Z. τ bei verschie-

⁷⁾ Es wird also hier unter S_1 und später unter E_1 die Kraft K_1 dividiert durch den Querschnittsanteil q_1 bei dem äußerlich meßbaren Materialquerschnitt 1 verstanden. Gemessen werden kann nur $K_1 = q_1 S_1$, nicht aber die Faktoren q_1 und S_1 . Dennoch wird hier zwischen q_1 und S_1 deutlich unterschieden, weil diese Darstellung unmittelbar dem Federmodell entspricht, in dem ebenfalls zwischen einer harten und vielen weichen Federn experimentell nicht unterschieden werden kann, und weil die Zerlegung des Produktes für die molekulare Ausdeutung von Wichtigkeit sein kann. Bei Kuhn wird die Kraft K_1 auf den Gesamtquerschnitt 1 bezogen und mit S_1 bezeichnet, ein Wert, dem bei uns $q_1 S_1$ entspricht.

Während wir früher in alten Federn (Bindungsmechanismen, Index 1, 2...) den gleichen Modul bei verschiedenen $q_1, q_2 \dots$ annahmen und dann für $t = 0$ (Index 0) $S_0 = S_{10} = S_{20} = \dots$ bzw. $E_0 = E_{10} = E_{20} = \dots$ erhielten, unterscheiden wir hier auch zwischen $S_{10}, S_{20} \dots$ bzw. $E_{10}, E_{20} \dots$. Es ist das nötig, weil die beobachteten Änderungen der Kraft $q_1 S_{10}$, bzw. $q_1 E_{10}$, mit der Temperatur (vergl. w. u.) vermutlich nicht auf eine Änderung $q_1, q_2 \dots$ sondern auf eine solche von S_{10} , bzw. E_{10} zurückzuführen ist.

denen Temperaturen das Gleiche bleibt, was wiederum bei verschiedenen Bindungsmechanismen nur als sehr seltener Zufall vorkommen kann. Vielmehr handelt es sich um eine Gruppe von zusammengehörigen R. Z.,

die sämtlich, zu dem gleichen Bindungsmechanismus gehören. Es liegt dann auch kein Grund mehr vor, sich auf einige wenige, beispielsweise 3 R. Z. zu beschränken, sondern man hat unendlich viele um einen häufigsten Mittelwert kontinuierlich, wenn auch mehr oder weniger breit verteilte R. Z. anzunehmen. Eine derartige „Verschmierung“ einer diskreten R. Z. ist bereits von W. Kuhn und K. H. Meyer angedeutet worden, jedoch bislang weder weiter berechnet und noch viel weniger zur quantitativen Auswertung von Versuchen verwandt worden. Nun ist die ganze Theorie schon vor langer Zeit nicht nur für eine Gruppe, sondern auch für mehrere diskrete Gruppen von verschmierten R. Z. bereits von E. Wiechert,⁸⁾ angegeben worden. Seine Arbeit ist jedoch in Vergessenheit geraten und nur zur

Berechnung dielektrischer Verluste von K. W. Wagner⁹⁾ weiter verwendet worden. Die in Abb. 1 ausgezogenen Kurven sind nach der Wiechert'schen Formel, die im Folgenden kurz abgeleitet sei, wiedergegeben.

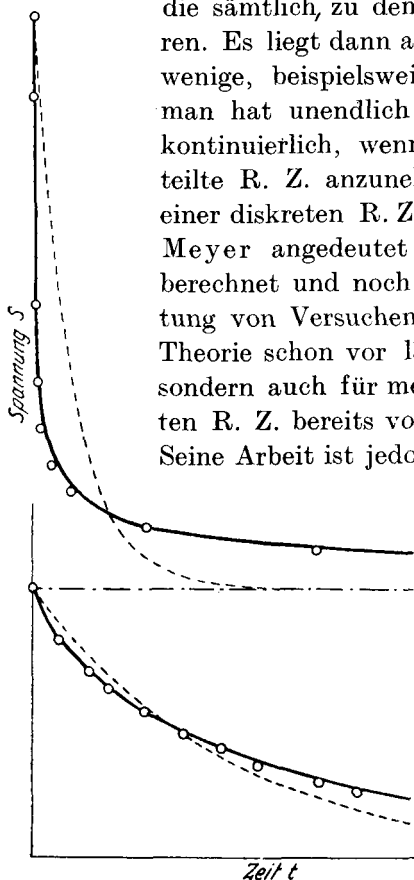


Abb. 1. Entspannungsversuche an einem vulkanisierten Kautschuk unbekannter Zusammensetzung; ausgezogene Kurve berechnet mit einer verschmierten Relaxationszeit, gestrichelte Kurve berechnet mit einer diskreten Relaxationszeit.

β) Entwicklung der Wiechert'schen Formel.

Entsprechend der angedeuteten molekularen Vorstellung ersetzen wir die eine e -Funktion der Maxwell'schen Gleichung durch eine Summe von e -Funktionen mit verschiedenen τ -Werten.

$$S = q'_\alpha \cdot S_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + q'_\beta \cdot S_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots \quad (3)$$

mit der Nebenbedingung $q'_\alpha + q'_\beta + \dots = 1$. Diese Gleichung ähnelt in der Form der Gl. (2) ist aber grundsätzlich von ihr verschieden, indem wir nun weiter, um die Schwankung der τ -Werte um einen Mittelwert τ^*

⁸⁾ E. Wiechert, Wied. Ann. Phys. u. Chem. 50, 335, 546 (1893).

⁹⁾ K. W. Wagner, Ann. Phys. [4], 40, 817 (1913); Elektrotechn. Zs. 34 1279, (1913).

auszudrücken, eine ganz bestimmte Beziehung zwischen den τ und q' -Werten annehmen, derart, daß ein mittlerer τ -Wert zwischen τ^* und $\tau^* + d\tau$ mit dem größten Anteil dq' , kleinere und größere τ -Werte aber nur mit einem kleineren Anteil dq' an der Gesamtspannung beteiligt sind.^{9a)} Wir wollen Gauss'sche Verteilung der Werte dq' annehmen, jedoch nicht in Abhängigkeit vom Absolutwert von τ und dem Bereich $d\tau$, sondern von den relativen Werten

$$\frac{d\tau}{\tau} = dz \text{ oder } \ln \frac{\tau}{\tau^*} = z \quad (4)$$

Man erhält dann

$$dq' = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-b^2 z^2} \cdot dz \quad (5)$$

Dabei hängt b eng mit der Breite zwischen den Wendepunkten der Gauss'schen Kurve $y = \frac{dq'}{dz}$ zusammen, sie beträgt nämlich $\frac{\sqrt{2}}{b}$. Ein kleiner b -Wert bedeutet daher große „Verschmierung“ und umgekehrt. Während die τ -Werte zwischen 0 und $+\infty$ liegen können, variiert z zwischen $-\infty$ und $+\infty$, wie es für eine vollständige Gauss'sche Kurve nötig ist.

Schreiben wir jetzt anstelle einer unendlichen Summe in Gl. (3) ein Integral, so wird

$$S = S_0 \int_{q'=0}^{q'=t} e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot dq' \quad (6)$$

und eliminieren wir weiter τ nach Gl. (4) und dq' nach Gl. (5), so erhalten wir

$$S = S_0 \cdot \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b^2 z^2 - \frac{t}{\tau^*}} \cdot e^{-z} dz = S_0 \frac{b}{\sqrt{\pi}} \cdot w\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right) \quad (7)$$

Dieser Ausdruck enthält als unabhängige Variable neben b die Zeit in der Form $\frac{t}{\tau^*}$; daher lassen sich Kurven von S gegen t mit gleichem b , aber verschiedenem τ^* durch Dehnen oder Schrumpfen der t -Achse zur Deckung bringen. Das Integral $w\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right)$ ist nicht aufzulösen, es ist nur tabellarisch mit den Argumenten b und $\frac{t}{\tau^*}$ anzugeben, was in Tafel 1 geschehen ist.

Die Werte der Tafel wurden aus einem ähnlichen Integral

^{9a)} Wir schreiben hier τ^* anstatt τ_0 wie in einer früheren Darstellung, um dem Index 0 die Zeit $t = 0$ vorzubehalten.

$$i\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b^2\delta^2 - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-\delta} - \delta} d\delta \quad (8)$$

berechnet, das von K. W. Wagner⁹⁾ tabellarisch angegeben ist. Es gelingt, das Integral w auf das Integral i zurückzuführen, sodaß zur Auswertung des ersteren die Wagner'sche Tabelle verwandt werden kann.¹⁰⁾ — Die Werte für $b = 0,15$ wurden durch graphische Integration selbst ermittelt.

Wir formen hierzu den Exponenten u in Gl. (8) um, indem wir quadratisch zunächst mit $\frac{1}{4b^2}$ und später mit $\frac{1}{2b^2}$ ergänzen.

$$\begin{aligned} u &= -b^2\delta^2 - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-\delta} - \delta = -b^2\delta^2 - \delta - \frac{1}{4b^2} + \frac{1}{4b^2} - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-\delta} = \\ &= -b^2\left(\delta + \frac{1}{2b^2}\right)^2 + \frac{1}{4b^2} - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-\delta - \frac{1}{2b^2} + \frac{1}{2b^2}} \end{aligned}$$

Setzen wir nun $\delta + \frac{1}{2b^2} = z$; $dz = d\delta$ so wird

$$u = -b^2z^2 + \frac{1}{4b^2} - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-z + \frac{1}{2b^2}} = -b^2z^2 + \frac{1}{4b^2} - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{\frac{1}{2b^2}} \cdot e^{-z}$$

$$\text{und mit } t \cdot e^{\frac{1}{2b^2}} = t, \quad u = -b^2z^2 + \frac{1}{4b^2} - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-z}$$

Schließlich ergibt sich für das Integral i

$$i\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right) = \int e^u dz = e^{\frac{1}{4b^2}} \int e^{-b^2z^2 - \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-z}} dz = e^{\frac{1}{4b^2}} \cdot w\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right)$$

oder

$$e^{-\frac{1}{4b^2}} \cdot i\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right) = w\left(b, \frac{t}{\tau^*}\right) \quad (9)$$

Um daher das Wiechert'sche Integral w für b und $\frac{t}{\tau^*}$ zu finden, muß man das Wagner'sche Integral i für b und $\frac{t}{\tau^*} = \frac{t}{\tau^*} \cdot e^{-\frac{1}{2b^2}}$ in dessen Tabelle aufsuchen und den Tabellenwert noch mit $e^{-\frac{1}{4b^2}}$ multiplizieren. Die so berechneten Werte w sind in Tafel 1 für verschiedene b und $\frac{t}{\tau^*}$ -Werte angeführt.

Die Gl. (7) bezog sich ausdrücklich auf das Wirken eines einzigen Bindungsmechanismus mit verschmierten Kräften. Wenn mehrere Bindungsmechanismen wirksam sind, so werden sie wie in Gl. (2) nebeneinander zur Gesamtkraft beitragen.

Man erhält dann entsprechend

$$\frac{d\tau_1}{\tau^*} = dz_1 \text{ u. s. w. und } \frac{\ln \tau_1}{\tau_1^*} = z_1 \text{ u. s. w.} \quad (4a)$$

$$dq'_1 = q_1 \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b_1^2 z_1^2} dz_1 \quad (5a)$$

¹⁰⁾ Herrn Dr. J. Breuer danken wir für freundliche Hilfe.

Die Summe aller Anteile am Mechanismus 1 ergibt q_1 ; jedoch ist $q_1 + q_2 + \dots = 1$.

$$q_1 S_1 = S_{10} \int_{q'_1=0}^{q'_1=1} e^{-\frac{t}{\tau_1^*}} dq'_1 \quad (6a)$$

Die gesamte Kraft pro 1 mm² Querschnitt S setzt sich aus den Kraftanteilen $q_1 S_1, q_2 S_2, \dots$ zusammen, es gilt

$$S = q_1 S_{10} \cdot \frac{b_1}{\sqrt{\pi}} \cdot w\left(b_1, \frac{t}{\tau_1^*}\right) + q_2 S_{20} \frac{b_2}{\sqrt{\pi}} w\left(b_2, \frac{t}{\tau_2^*}\right) + \dots \quad (7a)$$

Die Summe kann nur eine begrenzte Anzahl von Gliedern enthalten, und es besteht kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen q_1, b_1, τ_1^* und q_2, b_2, τ_2^* , usw.

Alle hier gebrachten Gleichungen beziehen sich nur auf den Entspannungsversuch, bei dem die Spannung abklingt, während die Verformung konstant gehalten wird. Selbstverständlich sollte aber das gesamte plastisch-elastische Verhalten, insbesondere auch der Verformungsversuch, das ist die Zunahme der Verformung mit der Zeit unter konstanter Spannung und auch der periodische Versuch, das ist die bei periodisch wechselnder Verformung auftretende Änderung der Spannung mit den gleichen Konstanten darzustellen sein. In letzterem Versuch sollen die Konstanten zur Berechnung der mechanischen Verluste genügen und zwar für alle Temperaturen und Frequenzen. Die genauere Berechnung,^{9b)} die an anderer Stelle mitgeteilt ist, stößt beim Verformungsversuch noch auf große mathematische Schwierigkeiten, während beim periodischen Versuch nur noch die tabellarische Auswertung eines dem Gauss'schen ähnlichen Integrals nötig ist.

Nach der vorgetragenen Theorie entsteht die Abklingkurve der Spannung durch Überlagerung mehrerer w -Funktionen; umgekehrt ist es wenigstens im Prinzip verhältnismäßig einfach eine beobachtete Kurve in ihre einzelnen Glieder zu zerlegen und aus diesen dann die Materialkonstanten q_1, b_1, τ_1^* usw. zu entnehmen. Hierzu ist der Verformungsversuch wegen der noch ungelösten mathematischen Schwierigkeiten z. Zt. nicht geeignet.

C. Versuchsergebnisse (nach Versuchen mit Fr. Gertrud Leonn).

Im Folgenden werden zunächst Spannungs-Zeitkurven mitgeteilt Um diese zerlegen zu können, und um ferner über die Temperaturabhängigkeit Aufschluß zu erhalten, wurden weiterhin Spannungs-Temperaturkurven aufgenommen.

^{9b)} E. Jenckel, Kautschuk, März (1943).

α) Spannung-Zeit-Kurven.

Die Probe wird praktisch momentan gedehnt und dann bei festgehaltener Verformung das Absinken der Spannung mit der Zeit beobachtet („Entspannungsversuch“).

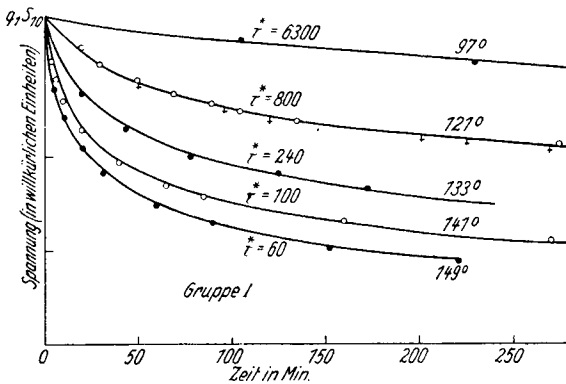


Abb. 2. Spannungszeitkurven bei konstanter Verformung an vulkanisiertem Buna S; ausgezogene Kurve berechnet nach Wiechert. Hohe Temperaturen (Gruppe I).

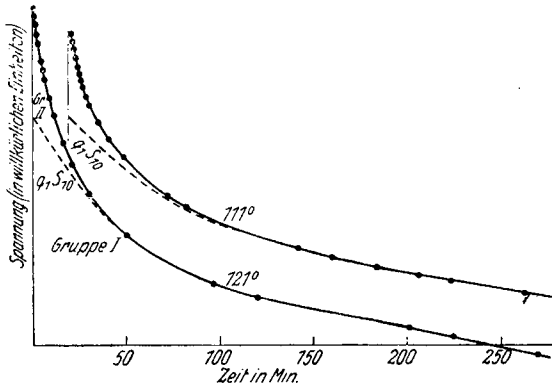


Abb. 3. Spannungszeitkurven bei konstanter Verformung an vulkanisiertem Buna S; Extrapolation auf $t = 0$ nach Wiechert.

150° (Gruppe I). Die in verschiedenen Versuchen gemessenen Kurven sind sämtlich des besseren Vergleichs wegen proportional auf dieselbe Anfangsspannung $q_1 S_{10}$ umgerechnet und dann in die Abb. 2 und 3 eingetragen. Die beobachteten Kurven gehören, abgesehen von einem anfänglichen Kurvenstück, worüber noch zu sprechen sein wird, augenscheinlich zu einer Gruppe und lassen sich daher auch durch Schrumpfen oder Dehnen der Zeit-Achse zur Deckung bringen. Die ausgezogenen gut übereinstim-

1. Temperaturen oberhalb 150°. Bei diesen Temperaturen erleidet Buna S auch ohne mechanische Verformung eine chemische Umwandlung, die die Materialkonstanten verändert. So steigt bei 173° die zunächst abgefallene Spannung bei längerem Erhitzen wieder an, vielleicht durch weitere Vulkanisation oder durch Cyklisierung. Diese Versuche werden hier nicht weiter behandelt. — Die Veränderung des Materials kommt auch ohne Verformung schon deutlich nach 8—10 stündigem Erhitzen auf 160—175° zum Ausdruck; die Proben sehen nach dem Abkühlen gewellt aus und sind hart, unbiegsam und spröde geworden.

2. Temperaturgebiet zwischen 80° und

Tafel I.
 Werte der Funktion $w(b, \frac{t}{\tau^*})$.

$\frac{t}{\tau^*}$ b	0	0,003	0,008	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,5	3,0	5,0	10	25	100	1000	10000
0,15	11,82	8,90	7,99	7,24	6,22	5,42	4,27	3,82	3,13	2,68	2,04	1,69	1,40	1,27	0,759	0,200	0,0364	
0,20	8,87	6,95	6,70	6,34	5,62	5,13	4,58	3,99	3,48	3,14	2,76	2,08	1,70	1,27	0,777	0,316	0,0489	0,00427
0,25	7,09	5,77	5,73	5,46	4,88	4,47	3,93	3,28	2,75	2,44	2,11	1,56	1,22	0,809	0,439	0,139	0,0114	0,000417
0,30	5,91	4,94	4,86	4,70	4,27	3,93	3,52	2,93	2,40	2,09	1,75	1,23	0,895	0,550	0,252	0,0618	0,00229	
0,35	5,07	4,40	4,28	4,17	3,89	3,55	3,16	2,64	2,13	1,82	1,48	0,986	0,697	0,388	0,153			
0,40	4,43	3,92	3,89	3,78	3,56	3,21	2,81	2,30	1,83	1,57	1,26	0,813	0,528	0,275	0,0908			
0,45	3,94	3,53	3,51	3,40	3,21	2,88	2,50	2,04	1,66	1,42	1,10	0,661	0,412	0,199	0,0561			
0,50	3,225	3,22	3,17	3,10	2,95	2,69	2,33	1,91	1,48	1,26	0,957	0,537	0,320	0,169	0,0329			
0,55	2,955	2,90	2,89	2,82	2,72	2,50	2,19	1,78	1,38	1,12	0,855	0,477	0,273	0,125	0,0199			
0,60	2,73	2,72	2,69	2,63	2,53	2,34	2,04	1,66	1,31	1,04	0,782	0,416	0,219	0,0778	0,0117			
0,65	2,535	2,51	2,48	2,43	2,34	2,19	1,95	1,58	1,20	0,973	0,710	0,363	0,182	0,0603	0,00759			
0,70	2,365	2,35	2,34	2,30	2,21	2,07	1,83	1,46	1,11	0,908	0,662	0,323	0,158	0,0476	0,00513			
0,75	2,22	2,22	2,20	2,16	2,09	1,95	1,74	1,39	1,06	0,849	0,618	0,277	0,127	0,0356	0,00358			
0,80	2,09	2,08	2,06	2,04	1,95	1,82	1,65	1,36	1,01	0,805	0,576	0,251	0,110	0,0286	0,00264			
0,85	1,97	1,96	1,95	1,94	1,85	1,75	1,55	1,30	0,959	0,759	0,537	0,229	0,089	0,0215	0,00182			
0,90	1,866	1,86	1,85	1,82	1,74	1,66	1,48	1,23	0,904	0,706	0,499	0,205	0,080	0,0171	0,00132			
0,95	1,773	1,76	1,75	1,74	1,66	1,55	1,36	1,12	0,834	0,652	0,458	0,180	0,071	0,0135	0,00103			

Tafel 2.

Versuchs-Nr.	Vorerhitzungs-zeit, Min.	Temperatur t °C	b -Wert	τ -Wert Min.
				(Buna S,
21	30	97	0,275	6300
27	30	121	0,275	800
84	15	121	0,275	800
73	15	133	0,275	240
68	15	141,5	0,275	100
69	15	149	0,275	60
				(Buna S,
59	—	—10,2	0,15	700000
36	—	18,6	0,15	1150
50	—	18,7	0,15	1150
41	—	31,6	0,15	350
38	—	39,6	0,15	16
53	—	45,1	0,15	10

menden Kurven sind deshalb berechnet mit einem Summanden der Wiechert'schen Gl. (7a). Diese Kurven fallen nach sehr langer Zeit auf Null ab; daraus ergibt sich, daß die zugehörige mittlere R. Z. τ^* die größte von allen mittleren R. Z. sein muß. Wir wollen hier von der Gruppe I sprechen und die zugehörigen Werte durch den Index 1 kennzeichnen. Der zur Berechnung nötige Anfangswert der Spannung $q_1 S_{10}$ wurde bei den Kurven 149° und 141° aus den Meßpunkten nach 15 und 30 Sek. geradlinig, der der übrigen mit Hilfe der Wiechert'schen Formel aus den Meßpunkten nach späteren Zeiten extrapoliert. In Abb. 3 ist an 2 Beispielen mit besonders weiter Extrapolation das Verfahren verdeutlicht (vergl. auch Abb. 6). Bei noch tieferer Temperatur wird das Verfahren zu ungenau, weil eine weitere Gruppe von R. Z., die Gruppe II zu stark hervortritt.

Aus den beobachteten Werten von S und t wurde b_1 und τ_1^* durch Probieren wie folgt bestimmt: für einen angenommenen b -Wert sucht man aus Tabelle 1 für einzelne $\frac{t}{\tau_1^*}$ den w -Wert auf und errechnet nach Gl. (9) $q_1 S_1$. Dieser Wert $q_1 S_1$ wird in der experimentellen Kurve zu einer Zeit t erreicht, woraus sich dann bei dem angewandten $\frac{t}{\tau_1^*}$ der Wert τ_1^* ergibt. Führt man dieses Verfahren mit anderen $\frac{t}{\tau_1^*}$ -Werten durch, so erhält man τ_1^* -Werte für die verschiedensten Punkte der Kurve. Der b -Wert ist jetzt so zu variieren, daß sämtliche Punkte der experimentellen

Tafel 2.

Q_2 mm	l_0 mm	Verlänge- rung $l - l_0$ mm	$q_1 \cdot S_{10}$ willkürliche Einheiten	Modul $q_1 \cdot E_{10}$ kg pro 1 mm^2 Gesamtquerschnitt
Gruppe I)				
—	—	—	Der Anfangsspannung der Gruppe I überlagert sich die der Gruppe II. $q_1 \cdot S_{10}$ ist nur durch Extrapolation nach Wiechert zu bestimmen. Die extrapolierten E -werte $q_1 E_{10}$ siehe in Abb. 6.	
6,63	42,8	5,3		
6,60	43,4	6,1		
6,95	43,0	5,4		
5,90	42,6	5,3		
Gruppe II)				
6,91	40,5	10,2	Der Wert $q_1 S_{10} + q_2 S_{10}$ bzw. $q_1 E_{10} + q_2 E_{20}$ ist der Abb. 6 zu entnehmen.	
5,13	43,0	13,5		
4,32	43,0	24,0	1206	$25,5 \cdot 10^{-2}$
5,49	42,0	13,7	1740	$25,7 \cdot 10^{-2}$
5,26	42,2	13,8		
5,31	41,8	13,9		

Kurve zum gleichen τ_1^* -Wert führen. In Tafel 2 sind die so ermittelten b_1 - und τ_1^* -Werte und außerdem der E -Modul $q_1 E_{10}$ angegeben.

Während die Breite der Verschmierung bei allen Temperaturen den gleichen Wert $b_1 = 0,275$ beibehält, nimmt τ_1^* mit sinkender Temperatur stark zu. Ebenso wie die Geschwindigkeitskon-

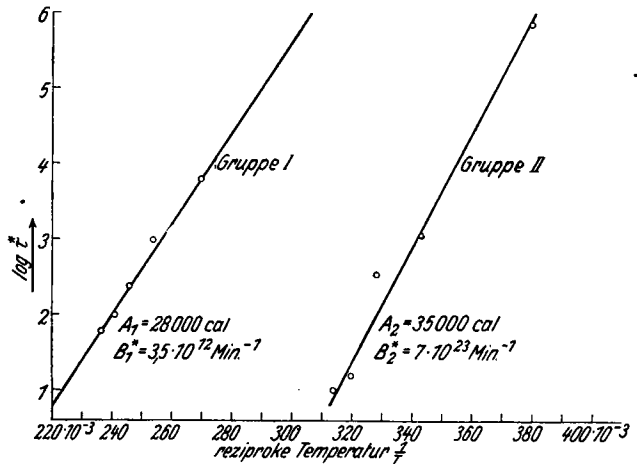


Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten der Gruppen I und II.

stanten der chemischen Reaktionen ändert sich τ_1^* mit der Temperatur sehr stark und zwar nach

$$\frac{1}{\tau_1^*} = B_1^* \cdot e^{-\frac{A_1}{RT}} \text{ oder } -\ln \tau_1^* = \ln B_1^* - \frac{A_1}{RT}$$

Man erhält also eine Gerade im $\ln \tau_1^*, \frac{1}{T}$ Diagramm (Abb. 4), aus der sich $B_1^* = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ Min.}^{-1}$ und $A_1 = 28000 \text{ cal}$ ergibt.

3. Temperaturgebiet von 0—100° (Gruppe II). Wie schon erwähnt, macht sich schon ab 120° auf den Meßkurven eine zweite Gruppe bemerkbar, die wir als Gruppe II bezeichnen. In Abb. 3 stellen die Differenzen gegenüber der für die Gruppe I berechneten Kurve die Spannungen der reinen Gruppe II dar. Bei diesen beiden Kurven kann man die zur Berechnung von b_2 und τ_2^* nötige Anfangsspannung $q_2 S_{20}$, da die Spannung anfänglich zu steil abfällt, nicht durch Extrapolation finden, sondern nur nach Messung der Verformung aus dem E -Modul, vergl. weiter unten.

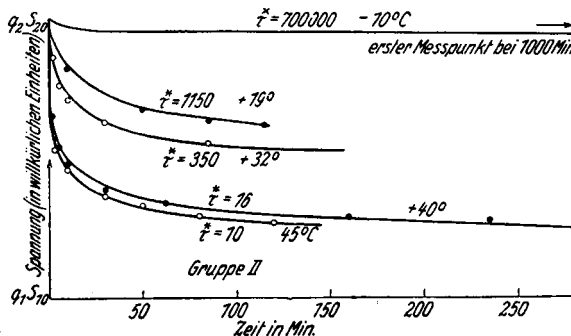


Abb. 5. Spannungszeitkurven bei konstanter Verformung; ausgezogene Kurven berechnet nach Wiechert. Mittlere Temperaturen (Gruppe II).

Unterhalb etwa 60° klingt die Spannung $q_2 S_{20}$ auf den Grenzwert $q_1 S_{10}$ ab, da $q_1 S_{10}$ sich in den 100—200 Min. Meßzeit wegenger bei diesen Temperaturen sehr großen R. Z. ($> 10^4$ Min.) nicht merklich ändert. Die Anfangsspannung $q_2 S_{20}$ läßt sich hier meist schon durch geradlinige Extrapolation gewinnen.

In Abb. 5 sind die so erhaltenen Abklingkurven der Spannung $q_2 S_{20}$ dargestellt. Die Wiedergabe durch die Wiechert'sche Formel ist wiederum sehr befriedigend. Die einzelnen Daten dieser Gruppe sind in Tafel 2 zusammengefaßt. Der kleine b -Wert entspricht einer besonders großen Verschmierung.

Mit der Temperatur nimmt τ_2^* nach der gleichen Formel ab wie τ_1^* (Abb. 4). Die A_2 - und B_2^* -Werte betragen $B_2^* = 7 \cdot 10^{23}$ Min. $^{-1}$ und $A_2 = 35\,000$ cal. Die etwas größere Streuung der Meßpunkte ist auf den größeren experimentellen Fehler in dieser Gruppe zurückzuführen. Auf dem besonders großen Fehler bei 100 und 110°, wo sich die Gruppe II nur eben am Anfang der Abklingkurve bemerkbar macht, mag es beruhen, daß hier die τ_2^* -Werte um etwa eine Zehnerpotenz größer beobachtet werden, wie aus der Abb. 4 zu entnehmen wäre; diese Werte wurden nicht eingezeichnet.

4. Temperaturgebiet unterhalb 0° (Gruppe III). Auf dem anfänglichen Teil der Abklingkurve macht sich schon unterhalb 20° eine dritte Gruppe bemerkbar, wiederum daran erkennbar, daß die Spannung anfänglich unverhältnismäßig rasch abfällt, und die Kurve sich daher nicht durch Schrumpfung der Zeit-Achse mit den anderen Kurven zur

Deckung bringen läßt. Mit sinkender Temperatur tritt dieser Kurventeil über immer längere Zeiten hervor, während natürlich die Abklingkurve der Gruppe II immer flacher wird. Infolgedessen wird bei gleicher Verformung bei der ersten Messung nach 15 Sek. eine immer höhere Spannung beobachtet und zwar bei dieser Gruppe in besonders ausgeprägtem Masse (vergl. Abb. 6). Wegen des starken Abfalls der Kurven läßt sich der $q_3 E_{30}$ -Wert nicht durch Extrapolation finden; wir nehmen an, daß er sehr hoch liegt, und daß auch bei -40° noch der größte Teil der Abklingkurve in die ersten 15 Sek. fällt. Um die Konstanten der Gruppe III ermitteln zu können, müßte man noch unterhalb -40° messen, wo sich jedoch noch nicht überwundene experimentelle Schwierigkeiten zeigten.

β) Spannungs-Temperatur-Kurven und E-Moduli.

Die Probe wird verformt; darauf läßt man bei der gleichen Temperatur (bis herauf auf 60°) ihre Spannung abklingen, bis sie sich nur noch sehr wenig ändert. Dann bringt man auf verschiedene tiefere Temperaturen und beobachtet die Spannung, die sich innerhalb der verwendeten Meß-Zeiten nicht merklich ändert, und aus der sich der E -Modul nach $E = \frac{S}{\gamma}$ errechnet. Messungen dieser Art sind von E. Wöhlisch,¹¹⁾

K. H. Meyer,²⁾ V. Hauk und W. Neumann¹²⁾ u. a. schon früher mitgeteilt worden. Drei Beispiele solcher E -Modul-Temperatur-Kurven sind in Abb. 6 eingetragen (+, gestrichelte Geraden). In völliger Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen nimmt in jedem dieser Versuche der E -Modul mit sinkender Temperatur auf einer Geraden ab. Alle diese Geraden sind parallel zueinander verschoben, im allgemeinen zu umso höheren Spannungen, bei je tieferer Temperatur man verformte und die Spannung abklingen ließ. Sie gehorchen der Formel $E = c \cdot T + a$, wobei T die abs. Temperatur bedeutet. In Tafel 3 sind die Steigung c , der Abschnitt auf der Spannungs-Achse a und die Verformungs temperatur für insgesamt 5 Versuche angegeben.

In Abb. 6 u. 7 sind weiterhin die E -Moduli $q_1 E_{10}$ der Gruppe I eingetragen, wie sie sich aus γ und $q_1 S_{10}$, ermittelt aus den oben besprochenen Spannungs-Zeit-Kurven ergaben. Diese Punkte (\oplus) streuen ein wenig, weil sie durch eine Extrapolation gewonnen wurden. Legt man jedoch durch sie und den Nullpunkt der abs. Temperatur eine Gerade (Gerade I, Abb. 6 u. 7) so verläuft sie parallel den Spannungs-Temperatur-Kurven; ihre Neigung ($\frac{dq_1 E_{10}}{dT} = 0,00063$) stimmt mit dem Mittel der Tafel 3 überein.

¹¹⁾ E. Wöhlisch, Koll.-Zs.

¹²⁾ V. Hauk u. W. Neumann, Z. phys. Chem. A 182, 285 (1938).

Tafel 3.

Steigungen der Geraden im E, T -Diagramm (Buna S) durch Abkühlung einer Probe gewonnen, die bei T^0 verformt und abgeklingen ist.

T	Steigung	$a = \frac{1}{Q \cdot l_0 \cdot \gamma} \left(\frac{dU}{dl} \right)_T$
325	0,00060	$-0,7 \cdot 10^{-2}$ kg pro 1 mm ² Gesamt-
293	(0,00073)	querschnitt
269	0,00063	$0,2 \cdot 10^{-2}$
269	0,00065	$2,5 \cdot 10^{-2}$
242	0,00063	$3,3 \cdot 10^{-2}$
244	0,00063	$11,8 \cdot 10^{-2}$
	Mittel: 0,00063	$10,5 \cdot 10^{-2}$

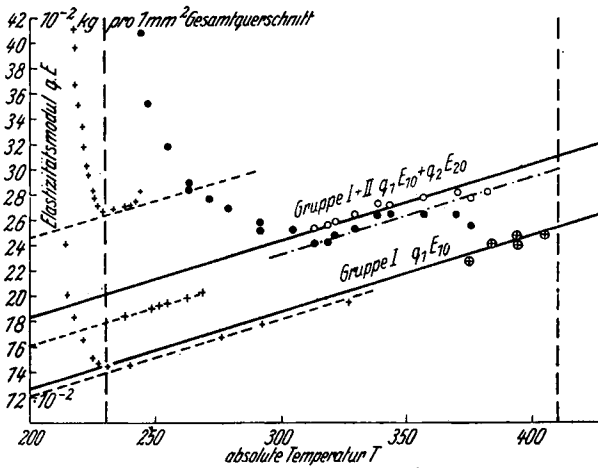


Abb. 6. Die Temperaturabhängigkeit der E -Moduli nach $t = 15$ Sek (\bullet). Extrapolierte Werte für $t = 0$ $q_1 E_{10}$ (\oplus) und $q_1 E_{10} + q_2 E_{20}$ (\odot). Änderung des Moduls nach Abkühlung von verschiedenen Ausgangstemperaturen ($+$).

Bekanntlich wird gerade diese Proportionalität zwischen T und der Spannung bzw. dem E -Modul schlechthin von einem sog. idealen Kautschuk verlangt. Es ist das ein Kautschuk, der beim Dehnen gerade so viel Wärme abgibt, als er mechanische Arbeit aufgenommen hat, sodaß seine innere Energie sich nicht ändern kann. Allgemein gilt nämlich

$$E = T \cdot \left(\frac{dE}{dT} \right)_l + \frac{1}{Q \cdot l_0 \cdot \gamma} \left(\frac{dU}{dl} \right)_T \quad (18)$$

mit dem Probenquerschnitt Q , der ursprünglichen Länge l_0 und der inneren Energie U . Setzt man beim idealen Kautschuk $\frac{dU}{dl} = 0$ so folgt $E = c \cdot T$ mit $c = \left(\frac{dE}{dT} \right)_l = \text{const.}$, unabhängig von der Temperatur. Bislang hat man unter dem idealen Kautschuk nur einen Grenzfall verstanden, der bei einigen wenigen gerade richtig vulkanisierten Präparaten nahezu,¹³⁾ ²⁾ bei anderen Präparaten jedoch viel schlechter erfüllt war.¹¹⁾

¹³⁾ W. B. Wiegand u. J. W. Snyder, Trans. Rubb. Inst. 10, 234 (1934).

Aus Abb. 6 geht jetzt hervor, daß der E -Modul der Gruppe I $q_1 E_{10}$ sich streng ideal verhält, sodaß $c = \frac{d(q_1 E_{10})}{dT}$ wird, jedenfalls bei dem hier untersuchten Buna S; wir möchten meinen, daß dieses Ergebnis verallgemeinert werden darf.

Die beobachteten Spannung-Temperaturkurven liegen im allgemeinen über der Geraden I. Offenbar war in ihnen der Spannungsanteil der II. und III. Gruppe noch nicht völlig abgeklungen (das bedeutet $a = q_2 E_2 + q_3 E_3$), immerhin umso vollständiger bei je höheren Temperaturen

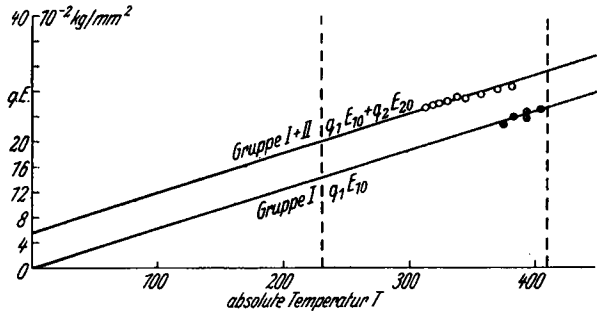


Abb. 7. Proportionalität von $q_1 E_{10}$ (Gruppe I) mit der absoluten Temperatur; Temperaturunabhängigkeit von $q_2 E_{20}$ (Gruppe II).

man vor dem Abkühlen abklingen ließ. Bei einem der in Abb. 6 eingetragenen Versuche ließ man zwei Tage bei 52°C abklingen; daher sind nicht nur die Gruppen II und III völlig abgeklungen, sondern auch die Gruppe I hat damit eben merklich begonnen, sodaß die beobachteten Werte ein wenig unter der Geraden I liegen. Aus der Parallelität aller Spannungstemperaturkurven zur Geraden I folgt weiter, daß auch die E -Moduli für $t = 0$ $q_2 E_{20}$ und $q_3 E_{30}$ sich mit der Temperatur nicht ändern können.

Aus dem Vergleich der Formel

$$E = c \cdot T + a$$

mit Gl. (11) ergibt sich $a = \frac{1}{Q \cdot l_0 \cdot \gamma} \left(\frac{dU}{dl} \right)_T$. Der Spannungsanteil der Gruppen II und III $q_2 E_2 + q_3 E_3$ ist also mit einer Zunahme der inneren Energie U verknüpft.¹⁴⁾

In Abb. 6 sind weiter die in den Spannungs-Zeitkurven nach 15 Sek. gemessenen E -Moduli E als Punkte (●) eingetragen. Die Werte steigen von $375\text{—}350^\circ$ abs. langsam an, um dann bis etwa 300° auf einer Geraden abzufallen, die wiederum ungefähr die gleiche Neigung $\frac{dE}{dT} = 0,00062$ hat. Unterhalb 300° steigt der E -Modul dann sehr stark an.

¹⁴⁾ Zuerst bei Hauck und Neumann l. c. jedoch ohne Bezugnahme auf die Gruppen II und III.

Diese Beobachtungen sind wie folgt zu verstehen: Oberhalb ungefähr 385° sind nach 15 Sek. schon alle Spannungen abgeklungen bis auf die der Gruppe I, die bei dieser Temperatur noch verhältnismäßig langsam abklingen. Gehen wir jetzt zu tieferen Temperaturen, so macht sich bei 15 Sek. nach und nach die Spannung der nächsten Gruppe bemerkbar. Wir kommen bei tieferen Temperaturen zu größeren R. Z. und unterhalb etwa 360° , wo dann $E_{t=15}$ nicht mehr allzu sehr von $E_{t=0}$ verschieden ist, kann man sicher auf $t=0$ extrapolieren. Diese Werte (\circ) geben also die E -Moduli der Gruppen I und II $q_1E_{10} + q_2E_{20}$ bei $t=0$ wieder. Durch die sicheren Punkte läßt sich ohne Zwang die Gerade I + II legen. Aus ihrer Parallelität zur Geraden I geht dann wieder hervor, daß q_2E_{20} temperatur unabhängig ist, aus dem Abstand folgt $q_2E_{20} = 5,8 \cdot 10^{-2}$ kg pro 1 mm Gesamtquerschnitt.

Der Anstieg unter 300° abs. in den Werten $E_{t=15}$ zeigt, daß bei dieser Temperatur nach 15 Sek. noch restliche Spannungen einer dritten Gruppe vorhanden sind, die noch nicht ganz abgeklungen sind. Der sehr starke Anstieg läßt auf eine entsprechend starke Temperaturabhängigkeit der R. Z. dieser Gruppe schließen. Der E -Modul q_3E_{30} konnte nicht bestimmt werden, da auch bei den tiefsten Temperaturen die Spannungszeitkurven immer noch zu steil abfallen, um eine richtige Extrapolation auf $t=0$ zu erlauben. Da, wie aus den Spannungs-Temperaturkurven folgt, der E -Wert dieser dritten Gruppe temperaturunabhängig ist (was auch nach den bisherigen Überlegungen von W. Kuhn zu erwarten war) so sollten bei genügend tiefer Temperatur die $E_{t=0}$ -Werte ebenfalls auf einer Parallelen zu den Geraden I und I+II liegen. Leider war die Messung unter -40° C wegen experimenteller Schwierigkeiten noch nicht zuverlässig möglich.

Versucht man nämlich, die Spannungs-Temperatur-Kurve unter -40° zu verfolgen, so beobachtet man, wie auch schon von anderer Seite festgestellt wurde, ein ziemlich starkes Ansteigen der Spannung. Alle Kurven zeigen bei -40° den gleichen Knick. Wie der Augenschein lehrt, wird das Material unterhalb dieser Temperatur hart und unelastisch, und die bei höherer Temperatur hervorgebrachte Dehnung geht auch bei Entfernen der Last nicht zurück. Es mag hier das Temperaturgebiet unterhalb -40° einstweilen als Einfrierbereich bezeichnet werden, obwohl ein Vergleich mit der Volumeneinfriertemperatur noch nicht durchgeführt wurde.

Zur Erklärung des starken Anstiegs des E -Moduls bei -40° wird Folgendes angenommen: Bei der Abkühlung tritt wegen des positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine Verkürzung der Probe ein. Wird wie in unserem Fall die Länge konstant gehalten, so tritt eine ent-

sprechende Spannung auf. Bei Temperaturen oberhalb -40° klingt die so erhaltene Spannung sehr schnell ab. Unterhalb -40° wird die R. Z. so groß, daß die durch Abkühlung bei konstanter Länge auftretende Spannung nicht mehr innerhalb der Zeit, die zur Abkühlung benötigt wird, abklingen kann. Der Anstieg des E -Moduls wäre also nur ein scheinbarer. Würde man lange genug warten, so müßte die E, T -Gerade in ihrer ursprünglichen Richtung weiterverlaufen. Daß man auf der Spannungs-Temperatur-Kurve erst unterhalb -40° , auf der Spannungs-Zeit-Kurve aber schon unterhalb 25° ein nicht vollständiges Abklingen der Spannung der Gruppe III beobachtet, könnte daher rühren, daß in erstem Fall höchstens um 0,001 mm, in letzterem aber um mehrere mm gedehnt wird.

γ) Anschauliche Darstellung der „Verschmierung“ der R. Z.

Die ermittelten Materialkonstanten seien zusammengefaßt:

$$q_1 E_{10} = 0,00063 \cdot T \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2} \qquad q_2 E_{20} = 5,9 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$$

$$\frac{1}{\tau_1^*} = 3,5 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{28000}{2T}} \text{ Min}^{-1} \qquad \frac{1}{\tau_2^*} = 7 \cdot 10^{23} \cdot e^{-\frac{35000}{2T}} \text{ Min}^{-1}$$

$$b_1 = 0,275, \qquad b_2 = 0,15.$$

Es sei noch in Abb. 8 bei einer Temperatur (40° C) eine anschauliche Darstellung über das Ausmaß der Kraftanteile, die zu den verschiedenen R. Z. gehören, für den Beginn der Verformung ($t=0$) gebracht.

Für eine Gruppe von R. Z. erhält man durch Differentiation aus Gl. (6) bei $t=0$ für den Querschnittsanteil dq' den Kraftanteil

$$dS_0 = S_0 \cdot dq' \text{ oder } dE_0 = E_0 \cdot dq'$$

und mit Gl. (5)

$$dE_0 = E_0 \frac{b}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-b^2 z^2} dz$$

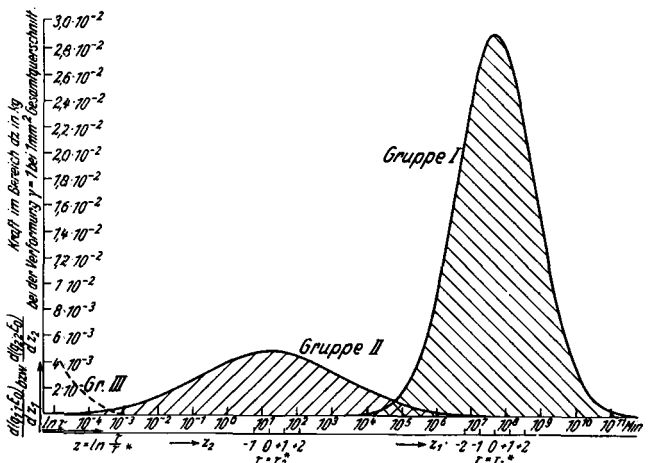


Abb. 8. Verteilung der Relaxationszeiten der Gruppen I und II bei 40° C .

Es ist dE_0 (bei dem Querschnitt $Q = 1$) der Kraftanteil, der auf diejenigen R. Z. entfällt, die zu dem Bereich von z bis $z + dz$ gehören. Das Integral $\int dE_0$ d. h. die Fläche unter der Gauss'schen Kurve muß gleich der ganzen Kraft sein; daraus ergibt sich die Höhe dieser Kurve zu $\frac{b}{\sqrt{\pi}} \cdot E_0$.

Für mehrere Gruppen von R. Z. erhält man entsprechend aus Gl. (6a)

$$q_1 dS_{10} = S_{10} \cdot dq'_1 \text{ oder } q_1 dE_{10} = E_{10} \cdot dq'_1 \text{ usw.}$$

und mit Gl. (5a)

$$q_1 dE_{10} = q_1 E_{10} \frac{b_1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-b_1 z_1^2} dz_1.$$

$q_1 dE_{10}$ ist ein Kraftanteil der Gruppe I, die insgesamt die Kraft $q_1 E_{10}$ liefert. Die Höhe der Gauss-Kurve beträgt daher $\frac{b_1}{\sqrt{\pi}} q_1 E_{10}$.

In Abb. 8 sind die Kurven $q_1 dE_{10}$ und $q_2 dE_{20}$ über z aufgetragen; die gestrichelte Kurve $q_3 dE_{30}$ konnte nur roh geschätzt werden. Die Verteilungskurven lassen erkennen, daß z. B. in Gruppe I neben der häufigsten R. Z. $\tau_1^* = 7,2 \cdot 10^7$ auch R. Z. mit $\tau_1 = 2 \cdot 10^5$ und $\tau_1 = 1 \cdot 10^{10}$ Minuten, wenn auch zehnmal seltener noch vorkommen. Die Verteilungskurve der Gruppe II erstreckt sich über noch größere Bereiche, ist also noch verschmierter. Die Kurven überlappen sich etwas; in diesem Gebiet geben die R. Z. die Zeiten an, bei denen die Spannung merklich in beiden Gruppen abklingt. Das ist in dem Beispiel der Abb. 8 etwa zwischen 10^4 und 10^6 Minuten der Fall.

Mit steigender Temperatur rücken beide Kurven nach kleineren R. Z., die der Gruppe II wegen der größeren Aktivierungswärme etwas stärker als die der Gruppe I. Die Höhe der Kurve II bleibt dabei konstant, die der Gruppe I nimmt proportional mit der absoluten Temperatur zu.

δ) Die Unabhängigkeit der Konstanten von der Spannung.

Es wurden einzelne Spannungs-Zeit-Kurven, die der Gruppe I angehören, mit wesentlich veränderter Anfangsspannung aufgenommen. Dabei ergibt sich bei Spannungsänderungen innerhalb 50—100%, daß die Kurven sich proportional der Anfangsspannung ändern, sich also durch Dehnung oder Schrumpfung der Spannungsachse zur Deckung bringen lassen. Das ist nur möglich, wenn b_1 und τ_1^* sich mit der Spannung nicht ändern. Ob auch der E -Modul unverändert bleibt, ist noch nicht ganz sicher, da die Verformung hier nicht hinreichend genau gemessen wurde. An Hand von Gl. (8) läßt sich hierüber keine Aussage machen.

Zur Spannungsabhängigkeit von b und τ^* in Gruppe II und III wurden bislang noch zu wenig Versuche angestellt:

D. Versuch einer molekularen Deutung.

Es ist selbstverständlich, daß eine Zurückführung der einzelnen Konstanten auf molekulare Vorgänge nur nach Untersuchung einer Vielzahl von verschiedenartigen Hochmolekularen experimentell zu klären ist. An dieser Stelle sollen nur folgende Aussagen versucht werden.

Die Beobachtung, daß der E -Modul der Gruppe I proportional der absoluten Temperatur ansteigt, weist darauf hin, daß diese elastische Kraft von den Maschen des weit vernetzten Materials im Sinne der oben besprochenen statistischen Theorie herrührt. Die Spannung klingt ab, wenn die Netzglieder wieder in den ungeordneten Zustand übergehen, wobei sie gegeneinander abgleiten unter Zerreißen der vernetzenden Bindung. Die große Aktivierungswärme läßt den Schluß zu, daß dabei echte Hauptvalenzen, vielleicht die $S - S$ -Brücken zerreißen.

Die Gruppe III dürfte als Beanspruchung von $C - C$ oder anderen Bindungen auf Biegung oder Dehnung zu verstehen sein. Der wahrscheinlich sehr große E -Modul weist darauf hin. Es würde sich also um eine Elastizität handeln, die etwa derjenigen des Stahls in ihrem Wesen entspricht.

Bei der Gruppe II kann es sich trotz des kleinen Wertes von $q_2 E_2$ nicht um einen statistisch erklärbaren Vorgang handeln, weil dieser Wert nicht mit der Temperatur zunimmt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Messung nur das Produkt $q_2 E_2$ liefert, es könnte sich also auch um Mechanismen mit hohem E -Modul z. B. um die Beanspruchung von Valenzabständen oder Winkeln handeln, wenn sie nur hinreichend selten vorkommen.^{14a)}

Über den Vorgang bei der Lösung der Bindungskräfte läßt sich aber noch folgendes sagen. Wenn, wie beobachtet, die Abklingkurven einer Gruppe bei verschiedenen Temperaturen durch Dehnen der Zeitachse sich ineinander überführen lassen, d. h. wenn sie den gleichen b -Wert besitzen,

^{14a)} Anmerkung bei der Korrektur. Ein Mischpolymerisat kann, wie an anderer Stelle (E. Jenckel, Z. phys. Chem. A 190, 24 (1941); Kunstst. 1942) gezeigt wurde, im allgemeinen nicht aus gleichartigen Ketten bestehen, sondern nur aus solchen, die vorwiegend die eine oder die andere Komponente enthalten. Wenn wir eine solche Verteilung auch an Buna S annehmen, obwohl das an diesem Material nicht experimentell geprüft wurde, so darf man vielleicht auch folgende molekulare Deutung der Gruppen II und III versuchen: Die Gruppe II entspricht den durch Einbau von etwas Butadien weichgemachten Polystyrolketten, die Gruppe III den mit Styrol hartgemachten Polybutadienketten. Mit dieser Auffassung stände jedenfalls die an Polystyrol in der Volumentemperaturmessung beobachtete Einfriertemperatur von 70—80°, der eine Relaxationszeit von etwa 10 Minuten entsprechen mag, nicht in Widerspruch, denn der gleiche Wert τ_2^* wird in der Gruppe II bei etwa 40° erreicht.

und wenn andererseits die häufigste R. Z. τ^* sich exponentiell mit der Temperatur ändert,

$$\frac{1}{\tau^*} = B^* \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$$

so müssen sich auch sämtliche übrigen R. Z. nach derselben Formel ändern,

$$\frac{1}{\tau} = B \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$$

in der A überall den gleichen, B aber jedes Mal einen anderen Zahlenwert besitzen muß. Bei konstantem A ist B ebenso wie τ über einen weiten Bereich verschmiert.

Unter Übertragung bekannter Vorstellungen aus der Kinetik monomolekularer Reaktionen darf man dann sagen: die zur Erzeugung einer angeregten Bindung nötige Mindestenergie A bleibt dieselbe, unabhängig von dritten Atomen. Die Zerfallswahrscheinlichkeit B oder deren Reziprokes, die mittlere Lebensdauer $\frac{1}{B}$ einer angeregten Bindung wird dagegen durch die zufällige Lage der umgebenden Atome stark verändert, sodaß sie um einen häufigsten Wert schwankt. Die Aktivierungswärme A sollte daher kennzeichnend sein für die chemische Natur der betrachteten Bindung, der Mittelwert B^* daneben auch für die Natur der Umgebung und b für deren Uneinheitlichkeit.

E. Experimenteller Teil.

α) Spannungsmessung.

Die Spannung wird mit einer Art Federwaage gemessen, bei der durch eine große Übersetzung die zur Messung nötige Verformung der Probe sehr klein, die der Feder jedoch hinreichend groß gehalten wird. Die von Herrn Dr. Heinz Dührkop¹⁵⁾ entworfene Anordnung ist in Abb. 9 schematisch wiedergegeben.

Die zu untersuchende Probe P wird zwischen zwei Klemmen K_1 und K_2 eingespannt. An der unteren Klemme K_1 ist des Gestänge G , das durch ein Glasrohr R zur Wärmeisolation unterbrochen ist, und eine Waagschale W zum Auflegen von Gewichten angebracht. Die Waagschale ruht im nichtarretierten Zustand mit der Schneide S_1 auf dem kurzen Ende des Waagebalkens B . Der Drehpunkt des Waagebalkens liegt bei der Schneide S_2 . Der lange Arm des Balkens ruht in E auf einer Blattfeder F . Die Schneide S_3 bewegt einen kleinen Hebel H , dem ein Spiegel Sp ange-
 setzt ist. Dieser wird von einer Lichtquelle mit einem Fadenkreuz be-

¹⁵⁾ Gefallen Anfang 1942 am Wolchow.

leuchtet. Die Ablenkung des Lichtzeigers zeigt eine in etwa zwei Meter Entfernung aufgestellte Glasskala an. Der Abstand zwischen S_1 und S_2 beträgt 3 mm, der zwischen S_2 und S_3 300 mm. Die Bewegung von S_3 wird durch den Lichtzeiger noch einmal 1 : 1000 übersetzt, sodaß die Gesamtübersetzung 1 : 100 000 beträgt.

Die obere Klemme K_2 ist an einem Gewindestab befestigt. Soll die Klemme angehoben werden, so geschieht dies entweder durch Drehen der Mutter M (Feineinstellung) oder durch schnelles Emporziehen und Festklemmen mit der seitlichen Feststellschraube A . Die Dehnung wird durch einen Zeiger mit Nonius auf einer Skala angezeigt. Sie kann so auf 0,05 mm genau bestimmt werden. Die Probe behält während des Versuchs ihre Verformung, denn die mit dem

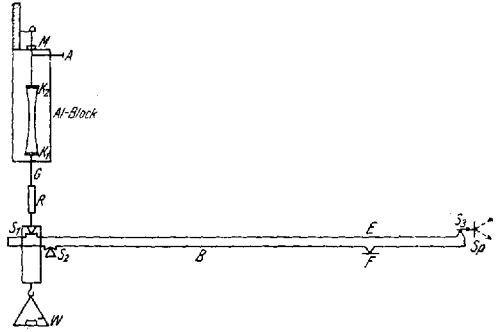


Abb. 9. Meßanordnung.

Abklingen der Spannung verbundene Bewegung ist so gering (maximal 0,001 mm, meist nur 0,0001 mm), daß sie gegenüber der vorherigen Dehnung von rund 10 mm völlig vernachlässigt werden kann.

Die Probe ist in einen zweiteiligen, nach vorn aufklappbaren Aluminiumblock mit eingebohrten Heizschlangen eingesetzt, der mit einem Höppler Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird.

Als Thermostatenflüssigkeit bewährte sich Methanol von -60 bis 20° , Wasser von 20 bis 90° und Maschinenöl von 90 bis 150° . Für die tiefen Temperaturen wurde der sog. Kältespeicher von Höppler verwandt, der aus einem feste Kohlensäure enthaltenden Gefäß besteht, das von einem Teilstrom des Methanols umspült wird. Um eine Temperatur von -60° zu erreichen, muß man für gute Wärmeisolation sorgen, wozu sich gewöhnlicher Zellstoff ausgezeichnet eignet; auf den Aluminiumblock wurden etwa 1 cm dicke Korkplatten gekittet.

Um den Nullpunkt der Waage, bestimmt nach Anheben der Schneide S_1 durch eine in Abb. 9 nicht eingezeichnete Arretierung, auf 0,2 mm Lichtzeigerausschlag konstant zu halten, mußte die Raumtemperatur durch eine automatisch gesteuerte elektrische Raumheizung auf etwa $0,1^\circ$ konstant gehalten werden. Die Feder soll nicht zu großen Belastungsänderungen unterworfen sein; eine Arretierung, die die Schneide S_3 abhebt, hat sich durchaus nicht bewährt. Bei einer neu eingesetzten Feder muß man einige Zeit bis zur Konstanz warten. Es gelang, den Nullpunkt über 48 Stunden konstant zu halten.

Für die Brauchbarkeit der ganzen Anordnung ist die nachwirkungsfreie und proportionale Durchbiegung der Feder von größter Bedeutung. Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß bei Belastungsänderung nach 10 Sek. der Lichtzeiger vom Endwert nur noch höchstens 0,5 mm abweicht, und daß sich der Ausschlag linear mit der Belastung ändert.

Um Erschütterungen möglichst zu vermeiden, wurde das ganze Gerät, auf einer schweren Eisenplatte montiert, an einer Grundmauer in einem Kellerraum befestigt.

Das Dehnen der Probe kann bei einiger Übung im Bruchteil einer Sekunde vorgenommen werden. Der erste sichere Wert kann aber erst nach 10 Sek. abgelesen werden, da vorher zu starke Schwankungen durch Erschütterungen auftreten. Die Gewichte wurden immer so gewählt, daß die durch die Dehnung hervorgerufene Spannung nicht ausreicht, um die Schneide S_1 vom Waagebalken abzuheben. Die Spannung der Probe trägt dann einen Teil des Gewichtes, sodaß nur der Rest auf S_1 drückt und die Feder entsprechend entlastet wird. Anfangs oft, später in immer größeren Zeitabständen wurde dann die Spannung am Lichtzeiger abgelesen. Während der Messung kann nötigenfalls der Nullpunkt bestimmt werden, indem die Schneide S kurze Zeit um etwa 0,1 mm angehoben wird. Das ist erfahrungsgemäß aber nur ohne Einfluß auf die Meßkurve, wenn die Spannung um Beträge absinkt, die mindestens 10 mm Verformung entsprechen.

Von Versuch zu Versuch ändern sich sowohl die geometrischen Dimensionen der Probe als auch die vorgegebenen Verformungen. Um die Versuche miteinander vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, die gemessenen Kräftewerte auf E -Moduli umzurechnen nach der Formel

$$E = \frac{S}{\gamma} = \frac{L \cdot l_0}{Q(l-l_0)}$$

wobei L die Last, Q der Querschnitt, l und l_0 die jeweilige und die ursprüngliche Länge bedeuten.

Bei der Berechnung des Querschnitts wurde angenommen, daß die Substanz beim Dehnen ihr Volumen nicht ändert, was einer Poisson'schen Konstanten von 0,5 entspricht.

β) Material.

Das hier untersuchte Material war ein Vulkanisat aus dem styrolhaltigen Buna S, es enthielt keinen Naturkautschuk.¹⁶⁾

Es wurden uns Platten von etwa 1 mm Dicke zur Verfügung gestellt, aus denen wir uns zur Messung Streifen von 7 mm Breite und etwa 40 mm Länge heraus schnitten. Die Dicke wurde mit einer Mikrometerschraube auf 0,05 mm, die Breite mit einer Schublehre auf 0,1 mm festgestellt. Die Länge wurde wie folgt bestimmt: der Probestreifen wird in die Klemmen K_1 und K_2 bei etwas zu kurzem Abstand eingespannt, sodaß sich der Streifen wellt. Bei langsamem Heben der Klemme K_2 , durch Drehen der Mutter M beginnt der Lichtzeiger plötzlich vom Nullpunkt abzuweichen. In diesem Augenblick gibt der Abstand der Klemmen, auf 0,05 mm meßbar, die richtige Länge des ungedehnten Streifens an.

F. Zusammenfassung.

Es wurde an Buna S festgestellt, daß ein von E. Wiechert aufgestelltes Zeitgesetz das Abklingen der Spannung bei konstanter Verformung innerhalb der Fehlergrenze durch 2 Konstanten b und τ^* für einen Bindungsmechanismus zufriedenstellend wiedergibt. Nach dieser Darstellung gehören zu einem Bindungsmechanismus eine sehr große Zahl

¹⁶⁾ Für die freundliche Überlassung danken wir der Continental Hannover.

von Relaxationszeiten, die um einen Mittelwert schwanken. Bei der Untersuchung von Buna S über ein Temperaturgebiet von -40 bis $+140^\circ$ wurden drei Gruppen von „verschmierten“ Relaxationszeiten gefunden. Die E -Module der Gruppe I und II wurden bestimmt. Der E -Modul der Gruppe I steigt proportional der absoluten Temperatur an, verhält sich also wie der eines idealen Kautschuks derjenige der Gruppe II ist temperaturunabhängig. Die Konstanten b sind temperaturunabhängig, während sich τ^* in beiden Gruppen nach der Beziehung $\frac{1}{\tau^*} = B^* \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ mit der Temperatur ändert. Die Verteilungskurven der Relaxationszeiten der Gruppe I und II überlappen sich zum Teil.

Die Spannungen wurden in einem Gerät gemessen, in dem sich während der Messung die Verformung nur sehr wenig änderte.

Aachen, 5. VII. 1943.

Aus dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem

Zur formelmäßigen Erfassung der Zähigung organischer Hochpolymerer*)

Von H.-E. Krüger und W. Broser (Berlin)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Dez. 1943.)

Die Viskosität von Lösungen organischer Hochpolymerer steigt mit der Konzentration. Dieser Anstieg der Zähigkeit soll nach einem „Vorschlag zur Normung“ von H. Fromm¹⁾ als „Zähigung“ bezeichnet werden.

Als Kenngröße der Zähigung wurde in dem erwähnten Vorschlag der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \eta_{\text{rel}}}{\partial c} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}}$$

η_{rel} = relative Viskosität

c = Konzentration in beliebigen Einheiten

τ = Schubspannung

festgelegt; je nach der benutzten Konzentrationsangabe werden ihm

*) Mitteilung Nr. 6 des Instituts für Zellwollforschung.

Mitteilung Nr. 5: Kolloid-Z. 106, 187 (1944).

1) H. Fromm, Kolloid-Z. 102, 86 (1943).