

Zur statistischen Theorie der Kautschukelastizität

Von

H. DOSTAL

(Eingegangen am 12. 1. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 28. 4. 1938)

1. Einleitung.

Die theoretischen Untersuchungen verschiedener Autoren¹, denen zufolge die physikalischen Eigenschaften der kautschukartigen Körper als Folgewirkung der innermolekularen Statistik verständlich werden, blieben bisher in quantitativer Hinsicht hinter der kinetischen Gastheorie merklich zurück. Es läßt sich nur die Tatsache der Kautschukelastizität verständlich machen, nicht aber kann z. B. der Wert des Elastizitätskoeffizienten hergeleitet werden, von dem über die Proportionalität hinausreichenden Dehnungsgebiet ganz zu schweigen. Die Erklärung hierfür ist, daß zwar eine Statistik des einzelnen Kettenmoleküles von endlicher Größe betrieben werden kann, der Verband der Kettenmoleküle jedoch, sowie beispielsweise das Verhalten eines durch Vernetzungen entstandenen unendlichgroßen Moleküles konnten bisher nur sehr schablonenhaft erfaßt werden. Infolgedessen kann man das statistische Verhalten einzelner Kettenmoleküle besser überblicken als dasjenige eines Kautschukstückes und gelangt daher mit wesentlich geringeren Schwierigkeiten zu Theorien der Viscosität hochmolekularer Lösungen und ähnlicher Gegenstände, während auf dem Gebiete der Kautschukeffekte Fortschritte schwerer zu erzielen sind.

Der jetzige Stand der Kautschuktheorie wird durch eine Arbeit von W. KUHN² wiedergegeben. Dasselbst wird ein Versuch gemacht, die beobachtbaren Elastizitätsdaten quantitativ zu erfassen. Das Ergebnis der Berechnung ist, daß der Elastizitätskoeffizient etwa den Wert

$$(1) \quad \varepsilon = 7 G_0 \cdot k T$$

¹ K. H. MEYER und C. FERRI, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 570; E. GUTH und H. MARK, *Mh. Chem.* **64** (1934) 93.

² W. KUHN, *Kolloid.-Z.* **76** (1936) 258.

besitzt, worin G_0 die Anzahl der Kettenmoleküle pro Volumeinheit darstellt (der Zahlenfaktor 7 gilt vorbehaltlich kleiner Abweichungen).

Eine einfache Überlegung läßt den begrenzten Wert des Resultates erkennen: jedes durchvulkanisierte Kautschukstück kann (von Einschlüssen abgesehen) als ein großes Molekül angesehen werden, so daß es nach (1) eine verschwindend kleine Elastizität aufweisen müßte — es sei denn, daß (1) nur unter der Voraussetzung unverzweigter Ketten gelten soll. Dieser Vorbehalt kann jedoch nicht darüber hinweghelfen, daß die Abhängigkeit des ε von der Molekülgröße nach der Formel gerade im entgegengesetzten Sinne erfolgen müßte, als erfahrungsgemäß zu erwarten ist. Denn nach (1) wird der Elastizitätskoeffizient bei Unterteilung der Molekülgröße vergrößert. Im Bereich der kleinen Vulkanisationsgrade, welche noch einer endlichen mittleren Molekülgröße entsprechen, zeigt die Erfahrung das Gegenteil.

2. Die Einführung der Viscosität in die Kautschuktheorie.

Der gefundene Widerspruch gibt bereits Anhaltspunkte zur Auffindung eines richtigeren Verfahrens. Man wird die beiden folgenden Forderungen zugrundelegen können, welche naturgemäß noch idealisiert sind:

1. Die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit (das G_0) soll nicht mehr explicite in der Formel aufscheinen.

Damit steht das folgende Postulat in engem Zusammenhange:

2. Eine Unterteilung oder Vervielfachung der mittleren Kettenlänge soll in erster Näherung keinen Einfluß auf das zu beobachtende Verhalten haben.

Es ist ersichtlich, daß die erste Forderung nicht leicht erfüllbar ist. Denn bei der Berechnung der hier maßgebenden physikalischen Größe, nämlich der Entropie pro Volumeinheit, hat man stets über alle Moleküle der Volumeinheit zu summieren, wobei irgendwie das Erscheinen des G_0 erwartet werden muß.

Das Nebeneinanderbestehen einer Kristallphase und einer sogenannten „Schmelze“ legt nun den Gedanken nahe, in der zweitgenannten Phase, die uns ja allein interessiert, auf kleine Entfernungen die Wirksamkeit einer Viscosität anzunehmen, obgleich die Schmelze makroskopisch betrachtet nicht als Flüssigkeit erscheint. Diese Viscosität behindert nun die relative Be-

wegung benachbarter Kettenmolekülteile und dies hat zur Folge, daß die Gesamtausdehnung der Kettenmoleküle für das physikalische Verhalten in erster Näherung nicht in Frage kommt — vorausgesetzt, daß die Kettenlänge nicht ganz klein ist, so daß Plastizität herrscht. Insbesondere wird sich bei zunehmender Dichte der Vernetzungsstellen der Punkt, an welchem die mittlere Molekülgröße von endlichen Werten zum Unendlichen übergeht, in keiner Weise hervorheben.

Die Wirksamkeit der Viscosität kann durch einen Vergleich von Buna und Kautschuk besonders deutlich gemacht werden. Im ursprünglichen Zustande (aus der Lösung eingetrocknet) findet man ungeachtet der etwa gleichen Molekülgröße bei Buna Plastizität, bei Kautschuk Elastizität. Die beiden chemischen Formeln lassen erkennen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung etwaiger Vernetzungsstellen in beiden Fällen ungefähr die gleiche ist; denn die Kautschuk-Doppelbindung ist nur wenig reaktionsfähiger als die Buna-Doppelbindung. Das unterschiedliche physikalische Verhalten muß als Viscositätseffekt interpretiert werden, da benachbarte Kautschukketten infolge der Methylsubstitutionen viel weniger in der Lage sind, aneinander zu gleiten als benachbarte Bunaketten — eine offenkundige Reibung.

3. Die Prinzipien der Berechnung der Kautschukelastizität.

Für die quantitative Durchführung des geschilderten Gedankens ist es notwendig, sich auf das bisher angewandte Verfahren zu stützen. Danach berechnet sich die Spannung bei einer Dehnung im Verhältnis $(1+\lambda):1$ zu

$$(2) \quad s = \frac{dF}{d\lambda},$$

worin F die freie Energie pro Volumeinheit darstellt. Es gilt bekanntlich

$$(3) \quad F = U - TS,$$

worin die innere Energie U sowie die Entropie S gleichfalls pro Volumeinheit genommen werden müssen. In der aus (3) folgenden Gleichung

$$s = \frac{dU}{d\lambda} - T \frac{dS}{d\lambda}$$

kann der Subtrahend bei reiner Entropieelastizität vernachlässigt werden:

$$(4) \quad s = -T \frac{dS}{d\lambda}.$$

Aufgabe ist die Angabe von S für die verschiedenen Dehnungszustände. Die erwähnte Arbeit von W. KUHN gibt hierfür:

$$(5) \quad S = \iiint_{-\infty}^{+\infty} G_0 \left(c_1 - k \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2 b^2 Z} \right) e^{-\frac{(x^2 + y^2)(1-\lambda) + \frac{z^2}{(1+\lambda)^2}}{2 b^2 Z}} \left(\frac{1}{b \sqrt{2\pi Z}} \right)^3 dx dy dz.$$

Diese Formel ist so zu verstehen, daß die individuelle Entropie

$$\left(c_1 - k \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2 b^2 Z} \right),$$

die sich aus der innermolekularen Statistik der Einzelkette ohne Kräfte berechnet, über alle erdenklichen Längenzustände (x, y, z) summiert wird, wobei die Molekülzahl G_0 sowie die Gewichtsfunktion

$$e^{-\frac{(x^2 + y^2)(1-\lambda) + \frac{z^2}{(1+\lambda)^2}}{2 b^2 Z}} \left(\frac{1}{b \sqrt{2\pi Z}} \right)^3 dx dy dz$$

unter dem Integralzeichen als Faktor vorgesetzt erscheinen. Z ist die Kettengliederzahl, $b = \frac{l_0}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}$ mit Kettengliedlänge l_0 und Valenzwinkel $\pi - \alpha$. c_1 ist eine Normierungskonstante. Die Gewichtsfunktion ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Längenzustand in die Intervalle

$$x_1, x_1 + dx_1; y_1, y_1 + dy_1; z_1, z_1 + dz_1$$

fällt, wofern die x_1, y_1, z_1 mit x, y, z durch die Relationen

$$(6) \quad x_1 = x \sqrt{1-\lambda}; \quad y_1 = y \sqrt{1-\lambda}; \quad z_1 = \frac{z}{1+\lambda}$$

verknüpft sind. Die Transformationen (6) entsprechen der Änderung der Längenzustände unter dem Einflusse der Dehnung unter Konstanthaltung des Volumens. Infolge der Deformation ist in (5) die durch (6) modifizierte Gewichtsfunktion einzusetzen. Aus (5) erhält man mittels (4) für den Elastizitätskoeffizienten

$$(1) \quad \varepsilon = 3 G_0 kT;$$

der bei KUHN endgültig aufscheinende Zahlenfaktor 7 anstatt 3 beruht auf einer unwesentlichen Verfeinerung.

4. Der Einfluß der Viscosität auf die Berechnung der Elastizität.

In der vorgeführten Berechnung lag der Gedanke zugrunde, daß die innermolekulare Statistik der kräftefreien Einzelkette anwendbar ist. Dies ist im Hinblick auf das über die Viscositätskräfte Gesagte abzulehnen. Man darf nicht etwa vermuten, daß die Allgegenwart der Viscositätskraft zu einer Kompensation der Viscositätskorrekturen führt. Denn wenn man die kräftefreie Statistik zugrundelegt und sich auf eine Koordinatenrichtung x beschränkt, findet man für die Änderungsgeschwindigkeit einen Mittelwert

$$(7) \quad \left(\frac{dx}{dt} \right),$$

welcher mit zunehmendem Wert des Längenzustandes x ansteigt. Infolgedessen kommt die Wärmebewegung in den gestreckteren Zuständen erheblicher mit der Viscosität in Konflikt als in den minder gestreckten.

Um die x -Abhängigkeit von (7) zu ermitteln, führen wir das eingangs erwähnte Prinzip der Invarianz gegen Änderung der Kettenlänge ein. Bezeichnet man die zum Längenzustand x bis $x+dx$ gehörige Wahrscheinlichkeit mit $f(x) dx$, so gilt

$$(8) \quad f(x) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{x^2}{B}},$$

wofern der Kürze halber $2 b^2 Z = B$ gesetzt wird. Einer Änderung der Kettenlänge um den Faktor m entspricht die gleiche Änderung von B : es ist mB an Stelle des früheren B zu setzen.

Wenn x eine positive Zahl ist, ergibt sich der Mittelwert $\left(\frac{dx}{dt} \right)$ naturgemäß negativ, d. h. Schrumpfung ist wahrscheinlicher als Dehnung. Denn nach (8) kommt den kürzeren Längenzuständen x eine größere Wahrscheinlichkeit zu und die größte der Länge Null. (x ist eine Komponente des Vektors $[x, y, z]$!) Nach dem Vorbild z. B. der Diffusionstheorie hat man nun zu setzen

$$(9) \quad \left(\frac{dx}{dt} \right) = f'(x) \cdot g(x; B),$$

wobei die zusätzliche Funktion $g(x, B)$ aus dem gekennzeichneten Invarianzprinzip herzuleiten ist. Aus (9) wird mit (8)

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = -\frac{2x}{B} e^{-\frac{x^2}{B}} g(x; B)$$

und mit der Transformation $x \rightarrow mx$, $B \rightarrow mB$ folgt

$$m \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{2}{B} mx \left(e^{-\frac{x^2}{B}} \right)^m \cdot g(mx; mB).$$

Daher ist

$$\left(e^{-\frac{x^2}{B}} \right)^m g(mx, mB) = e^{-\frac{x^2}{B}} g(x; B)$$

unabhängig von m .

Die einfachste Weise, diese Gleichung zu befriedigen, ist ein Ansatz

$$g(x; B) = \text{const.} \cdot e^{x^2/B} = \text{const.} \cdot \frac{1}{f(x)},$$

so daß man für (9) endgültig erhält

$$(10) \quad \left(\frac{dx}{dt} \right) = \text{const.} \cdot \frac{f'(x)}{f(x)} = \text{const.} \cdot \frac{d \ln f(x)}{dx},$$

wofür im Hinblick auf die BOLTZMANNsche Beziehung $S = k \ln W$ auch

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = \text{const.} \cdot \frac{dS}{dx}$$

geschrieben werden kann. Dies läuft auf eine Proportionalität der mittleren Schrumpfungsgeschwindigkeit mit der elastischen Spannung hinaus. Wichtig ist, daß für beliebige Kettenlänge die Schrumpfungsgeschwindigkeit $d(mx)/dt$ mit m , also auch mit der Kettenlänge (mZ) proportional ist.

Es ist aus rechnerischen Gründen nicht direkt möglich, innermolekulare Statistik mit Berücksichtigung der maßgebenden Kräfte zu betreiben. Das angenäherte Verfahren, welches wir statt dessen vorschlagen, stützt sich auf den Gedanken, daß die Bewegungsbehinderung infolge Viscosität mit einer Vernetzungswirkung äquivalent ist.³ Die Maschenweite dieser Vernetzung ist deswegen nicht eindeutig festgelegt, weil die Bewegungsbehinderung allmählich, nicht abrupt einsetzt. Wir tragen diesem Umstande dadurch Rechnung, daß wir die sehr lange reale Kette durch eine Überlagerung kürzerer Ketten von verschiedener Länge betrachten, wobei den möglichen Längen statistische Gewichte kleiner als Eins zukommen derart, daß das Gesamtgewicht an jeder Stelle genau Eins beträgt. Der Gedanke dieser Über-

³ Vgl. H. DOSTAL, Mh. Chem. 71 (1938) 144.

lagerung ist von anderen Gebieten der Physik entlehnt; Einwendungen gegen die Zulässigkeit des Verfahrens sei vorderhand nur entgegengehalten, daß es sich um eine Ersatzbetrachtung an Stelle der nicht durchführbaren *richtigen* innermolekularen Statistik handelt. Den Teilzuständen, aus denen wir die Überlagerung aufbauen, ordnen wir die bisher stets angewendete *kräftefreie* innermolekulare Statistik zu.

Die zu den fiktiven Kettenlängen von l bis $l+dl$ gehörige Gewichtsfunktion sei $\varphi(l) dl$. Dann muß

$$(11) \quad \int_0^{\infty} \varphi(l) dl = 1$$

gelten. Für den Verlauf der Funktion φ nehmen wir die Differentialgleichung

$$(12) \quad \frac{d\varphi(l)}{dl} = -c \left(\frac{dx}{dt} \right) \varphi(l)$$

an, worin sich der Längenzustand x auf die fiktive Kettenlänge bezieht, so daß

$$(13) \quad \left(\frac{dx}{dt} \right) = c' l$$

gesetzt werden darf. Hierbei ist zunächst vorausgesetzt, daß sich die Länge l im großen in der x -Richtung erstreckt. Mit (13) wird aus (12)

$$d \ln \varphi(l) = -cc' l dl$$

oder integriert

$$(14) \quad \varphi(l) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{cc'}{2} l^2},$$

so daß also ein Fehlergesetz herauskommt. Eine Begründung der fundamentalen Differentialgleichung (12) kann einstweilen nur gegeben werden durch den Hinweis auf den Mißerfolg anderer Ansätze sowie darauf, daß mit (12) die Forderung (11) ohne weiteres befriedigt werden kann. Ein Beweis von (12) nebst Konstantenbestimmung wird erst durch eine richtige innermolekulare Statistik möglich sein.

Die Anwendung von (14) auf das Elastizitätsproblem hat derart zu erfolgen, daß alle Partialexistenzen der Ketten mit ihren Partialgewichten zur Bestimmung der Entropie pro Volumeneinheit herangezogen werden. Man erhält auf diese Weise

$$S = S_x + S_y + S_z; \quad S_x = \overline{S_x(\alpha)}$$

$$S_x(\alpha) = \iiint ds_x ds_y ds_z U(s_x s_y s_z \lambda) \int \frac{L}{l} \left(c_1 - \frac{x^2}{2b^2 Z} \right) \varphi(l) dl.$$

Dabei ist L die Gesamtlänge aller Ketten pro Volumeinheit, α der Winkel von l - und x -Richtung, S_y und S_z sind analog gebildet. $U(s_x s_y s_z \lambda)$ ist die noch zu ermittelnde Gewichtsfunktion, welche die Verteilung der Spannungsgrade s_x, s_y, s_z regelt. Für die Kettengliederzahl Z ist zu setzen

$$Z = \frac{l}{l_0},$$

so daß sich auch Z auf den Partialzustand bezieht. Die weitere Rechnung hat ganz nach dem Vorbild von Abschnitt 3 zu erfolgen.

Das hier angewendete Verfahren, an Stelle einer nicht durchführbaren Rechnung ein Ersatzverfahren anzuwenden, das weniger exakt, jedoch geschlossen durchführbar ist, hat ein Seitenstück in der Methode von J. A. CHRISTIANSEN⁴ zur Berechnung reaktionskinetischer Probleme nach dem Vorbilde der Diffusionstheorie.

Die bisher skizzierte Berechnungsweise soll im zweiten Teil dieser Arbeit exakter durchgeführt und mit der berechtigten innermolekularen Statistik verglichen werden.

Herrn Professor Dr. H. MARK möchte ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **33** (1936) 145; (B) **37** (1937) 374.