

Zur statistischen Theorie der Kautschuk- elastizität ¹⁾

Von

H. DOSTAL

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 31. 1. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 28. 4. 1938)

1. Die innermolekulare Statistik mit Berücksichtigung der Kräfte.

Die Aufgabe, der Entropie-Elastizität des Kautschuks sowie verwandter Körper in quantitativer Hinsicht nachzugehen, hat uns im ersten Teil dieser Arbeit auf die Differentialgleichung

$$(1) \quad \frac{d\varphi(l)}{dl} = -c \left(\frac{dz}{dt} \right) \varphi(l)$$

geführt², deren Bestehen daselbst nur vermutet werden konnte; der Beweis dieser Gleichung soll jetzt nachgetragen werden.

Unter $\varphi(l)$ war eine Gewichtsfunktion verstanden worden, deren Bedeutung wir im folgenden wiedergeben:

Die Kautschuksubstanz ist durchsetzt von Kettenmolekülen zu denken, deren jedes sehr lang angenommen ist, so daß Endpunkte nicht in Betracht kommen. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß die Kette, welche wir gerade ins Auge fassen, ein Teil der Länge l_0 eines unendlich langen Kettenmoleküles ist, wobei wir noch zusätzlich annehmen, daß dieser Teil vorwiegend in einer bestimmten Richtung, welche wir mit der z -Richtung identifizieren wollen, sich erstrecke. Dann ist, von einem fixen Zentrum gerechnet, eine wirksame Länge l anzunehmen, welche kleiner als l_0 und dadurch gekennzeichnet ist, daß man, indem man auf ein Teilstück von dieser Länge die bereits bekannte kräftefreie innermolekulare Statistik anwendet, die tatsächlichen elastischen Eigenschaften erhält. Hierbei ist jedoch noch hinzuzufügen, daß virtuelle Zustände mit verschiedenen l -Werten einander überlagert gedacht werden derart, daß die Längen zwischen l und $l+dl$ mit dem Gewicht $\varphi(l) dl$

¹ Vgl. H. DOSTAL, Mh. Chem., dieser Band, S. 309.

² Die jetzige z -Richtung wurde dort als x -Richtung bezeichnet. t ist die negativ gerechnete Zeit, damit der Mittelwert positiv ausfällt.

vertreten erscheinen. Wir behaupten nun, daß man für die Funktion $\varphi(l)$ die Differentialgleichung (1) gilt.

Wir weisen zunächst darauf hin, daß es sich hier nicht um eine Überlagerung von Zuständen etwa im Sinne der Wellenmechanik handeln kann, für welche letzten Endes die Unschärferelationen die Möglichkeit liefern, denn eine Abschätzung der Größenordnungen zeigt ohne weiteres, daß eine solche quantenmechanische Möglichkeit hier nicht gegeben ist. Vielmehr hat man im vorliegenden Falle an eine statistisch ungeordnete zeitliche Aufeinanderfolge der Realisierung der verschiedenen effektiven Kettenlängen zu denken, derart, daß durch $\varphi(l)dl$ der mittlere Zeitbruchteil gegeben ist, welcher dem Längenintervall von l bis $l+dl$ korrespondiert. Wenn man diese Auffassung zugrundelegt, läßt sich die Beziehung (1) leicht begründen, sofern man die auf unser Kettenmolekül einwirkenden äußeren Kräfte sinngemäß als ungeordnet verteilte Impulsübertragungen deutet.

Es interessieren natürlich nur Impulsübertragungen in der positiven oder negativen z -Richtung. Das jeweils wirksame Stück Kettenmolekül kann zwischen zwei gerade stattfindende individuelle Impulsübertragungen in der positiven bzw. negativen z -Richtung eingespannt gedacht werden (Fig. 1). Die Strecke l sei



Fig. 1.

an der Stelle A gerade zu Ende, was dadurch herbeigeführt sei, daß daselbst eine Impulsübertragung in der positiven Richtung erfolge. Im nächsten Augenblick ist dann z. B. eine Impulsübertragung an den Stellen B_1 oder B_2 möglich, welche eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung des aktuellen l zur Folge hat; beide Möglichkeiten sind gleich wahrscheinlich. Mit einer gewissen (kleineren) Wahrscheinlichkeit wird jedoch eine Impulsübertragung gleichzeitig in B_1 und B_2 erfolgen. Dies wirkt sich ebenso aus wie eine solche in B_2 allein, nämlich im Sinne einer Verkleinerung von l . Wenn man alles zusammenfaßt, ergibt sich somit eine Verkürzung der effektiven Kettenlänge als etwas wahrscheinlicher als eine Verlängerung, und dies ist im wesentlichen die Aussage der Gleichung (1). Daß in den Koeffizienten dieser Differentialgleichung noch $\left(\frac{dz}{dt}\right)$ eingeht (also die mittlere

Relativgeschwindigkeit der betrachteten Stelle unseres Kettenmoleküles), erscheint selbstverständlich, da die Relativbewegung für das Zustandekommen der Impulsübertragungen naturgemäß ausschlaggebend ist.

Daß der hier betrachtete Effekt die beobachtbare Elastizität verursacht, folgt aus dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion, da den eben betrachteten Impulsübertragungen entgegengesetzt gleiche Impulsübertragungen auf die Umgebung unseres Kettenmoleküles entsprechen.

Im Prinzip erscheint somit die Aufgabe, eine innermolekulare Statistik mit Berücksichtigung der Kräfte herzuleiten, durch die Differentialgleichung (1) gelöst. Es bleibt noch der mögliche Einwand zu widerlegen, daß infolge der Allgegenwart kleiner Impulsübertragungen nur ganz kurze effektive Kettenlängen herauskommen, welche wegen der kleinen Kettengliederzahl zur beobachtbaren Elastizität in keinem Verhältnis stehen. Dazu ist zu sagen, daß es nur auf die relativ seltenen Impulsübertragungen oberhalb einer gewissen Mindestgröße ankommt, welche durch den folgenden Gesichtspunkt bestimmt ist: Ein Impuls kann als das Produkt aus einer Kraft und einer Zeit aufgefaßt werden. Wenn man als Kraft die nach kräftefreier Statistik gerechnete elastische Spannung zugrundelegt, erhält man für die große Mehrzahl der (thermischen) Impulsübertragungen eine effektive Zeitdauer, welche klein ist gegenüber dem mittleren Zeitintervall zwischen zwei solchen Ereignissen. Alle diese Impulsübertragungen können in erster Näherung weggelassen werden; die geringe Anzahl erheblicherer Impulsübertragungen, die dann übrig bleibt, ist für die Differentialgleichung, d. h. also für die Maschenweite unseres Viscositäts-Vernetzungseffektes maßgebend.

Einige Folgerungen aus Gleichung (1) sind bereits im ersten Teil dieser Arbeit gezogen worden. Es fehlt uns jedoch bisher die Bestimmung des Koeffizienten c .

2. Bestimmung des Koeffizienten c .

Wie aus dem in 1. Gesagten hervorgeht, ist für den Koeffizienten c das gleichzeitige Eintreffen gleichgerichteter Impulsübertragungen an den beiden Stellen B_1 und B_2 maßgebend, allgemein also die Dichte, mit welcher auf größere Strecken gleichzeitig Impulsübertragungen erfolgen. Es ist daher erforderlich, für eine vorgegebene Größe der Relativgeschwindig-

keit die algebraische Summe aller Impulsübertragungen pro Längeneinheit zu kennen. Dies bedeutet die Kenntnis eines Viscositätskoeffizienten.

Der Viscositätskoeffizient wird definiert als Schwerkraft pro Flächeneinheit beim Geschwindigkeitsgefälle Eins. Hier jedoch haben wir: Kraft pro Längeneinheit bei der Relativgeschwindigkeit Eins. Die Dimension ist dieselbe, doch kann der hier vorliegende Koeffizient ohne eine willkürliche Zusatzannahme (z. B.: Distanz der Nachbarmoleküle, d. h. eine äußere Randbedingung des Strömungsfeldes, oder: eine differentielle Strömungsbedingung) mit einem normal definierten Viscositätskoeffizienten nicht direkt in Beziehung gebracht werden.

Es läßt sich zeigen, daß die Einführung des Viscositätskoeffizienten, den wir mit η bezeichnen wollen, auch dimensionell in Ordnung ist. Seine Dimension ist nämlich:

$$\left[\frac{\text{Kraft} \times \text{Zeit}}{\text{Fläche}} \right];$$

für die Dimension des Koeffizienten c unserer Differentialgleichung ergibt sich

$$\left[\frac{\text{Zeit}}{\text{Fläche}} \right],$$

so daß das Verhältnis der beiden Größen die Dimension einer Kraft erhält. Es liegt nahe, diese Kraft mit der entropieelastischen Spannung s unseres Kettenmoleküles zu identifizieren:

$$(2) \quad c = \frac{\eta}{s}$$

Die Differentialgleichung (1) erhält somit die Fassung

$$(3) \quad \frac{d\varphi(l)}{dl} = - \frac{\eta}{s} \left(\frac{dz}{dt} \right) \varphi(l).$$

Zum Beweise von (2) gehen wir auf die Betrachtung von Fig. 1 zurück. Die Strecke AB_2 möge mit dem Differential dl identifiziert werden. Die Längeneinheit sei groß gegen diese Strecke. Dann hat man die Wahrscheinlichkeit einer Impulsübertragung auf der Strecke, die von links bis A reicht, zu vergleichen mit der Wahrscheinlichkeit einer solchen, die von links bis B_2 reicht. Diese beiden Wahrscheinlichkeiten unterscheiden sich aber (pro Zeiteinheit) um

$$\frac{\eta \overline{(dz/dt)} dl}{s},$$

denn die Impulsübertragung pro Längeneinheit und Zeiteinheit beträgt $\eta \cdot (\overline{dz/dt})$, während die gesamte Impulsübertragung pro Zeiteinheit gleich s ist.

Obgleich unser η anders definiert ist als ein normaler Viscositätskoeffizient, kann seine Größe durch Extrapolation aus den beobachtbaren Viscositätsdaten von plastischen hochmolekularen Substanzen geschätzt werden. Eine einwandfreiere Methode, η zu bestimmen, wird bei nächster Gelegenheit vorgeschlagen werden.

3. Die Geschwindigkeit der Relativbewegung.

Es wurde bereits im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt, daß die mittlere Relativgeschwindigkeit dz/dt mit der Länge l proportional anzunehmen ist:

$$(4) \quad \overline{dz/dt} = c_1 l.$$

Die Größe c_1 ist durch die Verhältnisse festgelegt, welche allgemein für den zeitlichen Ablauf irreversibler Vorgänge außerhalb des Einflußbereiches der Quanteneffekte maßgebend sind. Man hat sich also bei der Bestimmung von c_1 an die Theorien der Diffusion, Wärmeleitung, Relaxation usw. anzulehnen. Da das Gleiche für den zuvor betrachteten Viscositätskoeffizienten gilt, kann damit gerechnet werden, daß nicht η und c_1 allein, sondern bloß eine Verbindung dieser beiden Größen, etwa das Produkt $c_1 \eta$ bestimmt werden kann. Dies ist aber für die Ausführung von Rechnungen, welche auf Gleichung (1) basieren, ausreichend, denn aus (1) wird mittels (4) und (2):

$$(5) \quad \frac{d\varphi(l)}{dl} = - \frac{c_1 \eta}{s} l \cdot \varphi(l).$$

Es wurde bereits im ersten Teil der Arbeit gezeigt, daß ein solcher Ansatz auf eine GAUSSsche Fehlerkurve für $\varphi(l)$ führt.

Der erfahrungsgemäß erhebliche Einfluß, welchen das Vorhandensein echter Vernetzungsstellen (z. B. im vulkanisierten Kautschuk) auf die elastischen Eigenschaften ausübt, wird erst bei der Bestimmung von $c_1 \eta$ zur Geltung kommen. Die Durchführung sei dem dritten Teile dieser Arbeit vorbehalten.

Ich möchte nicht versäumen, bereits jetzt Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung und Förderung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.