

jedoch läßt sich auf folgende Weise errechnen: Die erste Anregungsenergie des Ammoniaks liegt, wie aus Absorptionsversuchen bekannt ist, bei etwa 2300 Å. Nimmt man, ungünstig, an, daß bereits bei dieser Anregung eine Dissoziation des Ammoniaks in Bruchstücke eintritt, die mit Folgereaktionen zur Bildung von Hydrazin führen, dann ergibt sich bei einer Ausbeute von 13 g Hydrazin pro kWh, daß 5,8% der gesamten elektrischen Entladungsenergie für die Bildung von Hydrazin verbraucht wird. Dieser Prozentsatz verdoppelt sich natürlich, wenn man *zwei* angeregte Ammoniakmoleküle zur Herstellung

eines Hydrazinmoleküls benötigt. Immerhin zeigt auch der Minimalwert von 5,8% bereits eine beachtliche Ausnutzung der gesamten Entladungsenergie für chemische Umsetzungen.

Die auffallende Überlegenheit der Glimmentladung gegenüber Bogen und Ozonisator in bezug auf chemische Reaktionen in Entladungen, wie sie hier für den Fall des Hydrazins gefunden wurde, legt die Vermutung nahe, daß auch in anderen Fällen die Glimmentladung, und dort vor allem die positive Säule, ähnlich günstige Resultate liefern wird.

Die Berechnung von Relaxationszeiten aus freien Torsionsschwingungen

Von E. JENCKEL, H. HERTOG und E. KLEIN

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 8a, 255—266 [1953]; eingegangen am 24. Oktober 1952)

Es wird gezeigt, wie man unter Zugrundelegung der Theorie der freien Schwingung Maxwellscher Körper⁴ die Dämpfungsmessung hochmolekularer Stoffe zur Berechnung der Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur sowie zur Bestimmung der Schubmoduli auswerten kann.

Diese Ergebnisse werden auf Messungen des logarithmischen Dekrementes in Abhängigkeit von der Temperatur den Stoffen Polyurethan mit verschiedener Vorbehandlung (Streckung, Temperung), Polystyrol, Astralon und Cellon angewandt. Man kann die Materialkonstanten, die Schubmoduli, die Relaxationszeiten und die aus deren exponentieller Temperaturabhängigkeit folgenden Aktivierungswärmen angeben, die zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens ausreichen.

Während mit der maximalen Dämpfung, die fast alle untersuchten Stoffe zeigen, die Einfriertemperatur in keinem inneren Zusammenhang steht, ergibt sie sich jedoch eindeutig als die Temperatur, bei der sich die Temperaturkoefizienten der Relaxationszeiten nahezu sprunghaft ändern.

Die Bestimmung des logarithmischen Dekrementes freier Torsionsschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur ist eine der empfindlichsten Methoden, charakteristische Angaben über das mechanische Verhalten hochmolekularer Stoffe zu gewinnen^{1,2,3}.

Im folgenden wird zunächst angegeben, wie diese Messungen zur Berechnung der Materialkonstanten, nämlich der Schubmoduli und der Relaxationszeiten, sowie deren Aktivierungswärmen ausgewertet werden können. Hierzu wird auf eine frühere Arbeit von Klein und Jenckel hingewiesen, in der unter Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie plastisch-elastischer Körper, die Berechnung freier Schwingungen abgeleitet wurde⁴.

Es werden die experimentellen Ergebnisse von

Polystyrol, Polyvinylchlorid, Cellulose und verstrechtem und unverstrechtem Polyurethan mitgeteilt und nach der Theorie ausgewertet.

I. Theoretische Grundlagen zur Auswertung freier Torsionsschwingungen

Nach der Maxwellschen Theorie des plastisch-elastischen Verhaltens verhält sich ein Stoff im einfachsten Fall ebenso wie ein Modell aus einer Feder mit einer bestimmten Direktionskraft und einem mit Reibung beweglichen Kolben, gekennzeichnet durch eine Relaxationszeit τ , die hintereinander geschaltet sind. Im allgemeinen sind mehrere solcher „plastisch-elastischer Mechanismen“ nebeneinander zu schalten mit verschiedenen Direktionskräften und verschiedenen τ .

¹ E. Jenckel, *Kunststoffe* 40, 98 [1950]; Dissertation H. Hertog, Aachen 1949.

² K. Wolf, *Kolloid-Z.* 120, 133 [1951].

³ K. Wolf, *Kunststoffe* 41, 2 [1951].

⁴ E. Klein u. E. Jenckel, *Z. Naturforschg.* 7a, 305 [1952].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In einer früheren Arbeit^{4*} wurden die freien Schwingungen solcher Systeme berechnet. Dabei zeigte sich allgemein, daß sich über einen Einschwingvorgang eine neue Nullage der Schwingung einstellt, in bezug auf die dann eine gedämpfte harmonische Schwingung resultiert. Das logarithmische Dekrement (Λ) läßt sich auf die Direktionskräfte, die Relaxationszeiten, sowie die schwingende Masse (m) zurückführen (s. Gl. 9a—c)*. Bei Torsionschwingungen tritt an Stelle der Direktionskraft das Direktionsmoment (im folgenden auch mit D bezeichnet) und an Stelle der Masse das Trägheitsmoment (Θ) in bezug auf die Achse der Schwingung; hierbei wird das Trägheitsmoment des Materials (dünner Faden) vernachlässigt. Das Direktionsmoment läßt sich über die Abmessungen des Versuchskörpers in die Materialkonstante, den Schubmodul (G), umrechnen, der seinerseits über die Poissonsche Zahl mit dem E -Modul in direkter Beziehung steht (vgl. I. 4).

Wie in einer weiteren Arbeit⁵ gezeigt wurde, ist der Elastizitätsmodul, abgesehen von seinem statistischen Anteil, als temperaturunabhängig anzusehen, so daß die Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrementes nur auf die der Relaxationszeiten zurückgeht.

Die exakte sowie die näherungsweise Wiedergabe des logarithmischen Dekrementes als Funktion der Relaxationszeit (entspricht der Abhängigkeit von der Temperatur) bei bekannten D - und Θ -Werten wird im folgenden behandelt. (Für die Berechnung von D aus dem Experiment vgl. Abschn. I, 2; der Θ -Wert wird im Experiment vorgegeben.) Dabei ist als Ordinate stets nicht τ selbst, sondern $-\log \tau$ gewählt, weil diese Achse der Temperaturachse entspricht. (τ wird mit steigender Temperatur exponentiell abnehmen.)

1. Das logarithmische Dekrement als Funktion der Relaxationszeiten

a) Ein plastisch-elastischer Mechanismus

Nach Gl. (9a)* folgt für das logarithmische Dekrement (mit Θ statt m):

* Die mit Stern versehenen Größen beziehen sich auf die angeführte Arbeit.

⁵ E. Klein u. E. Jenckel, Z. Naturforschg., **7a**, 800 [1952] (Abhängigkeit des E -Moduls von der Temperatur).

^{5a} Die Berechnung von Λ in diesem speziellen Modell geht auf eine Differentialgleichung dritter Ordnung zurück. Auf Grund einer andersartigen Betrach-

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{(4D\tau^2/\Theta) - 1}}. \quad (1)$$

Als Funktion von $-\log \tau$ ergibt sich für Λ ein monotoner Anstieg (Abb. 1) mit einer Unendlichkeitsstelle, die bestimmt ist durch:

$$\tau = \sqrt{\Theta/4D}. \quad (1a)$$

Die Schwingung ist also für große τ -Werte nahezu ungedämpft, um dann über wachsende Dämpfung aperiodisch zu werden.

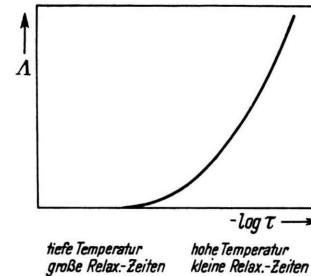


Abb. 1. Das logarithmische Dekrement Λ in Abhängigkeit von $-\log \tau$ für den einfachen Maxwell-Körper (schematisch).

b) Zwei plastisch-elastische Mechanismen

a) Exakte Lösung

Für Λ gilt nach Gl. (9b)* (mit Θ statt m)

$$\Lambda = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{3u + 3v + 2v}{u - v}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet

$$u, v = \sqrt[3]{-q \pm \sqrt{q^2 + p^3}},$$

$$q = \left(\frac{v^3}{27} - \frac{5v}{6} + \frac{\varrho}{2} \right), \quad p = \left(\frac{\xi}{3} - \frac{v^2}{9} \right)$$

und schließlich

$$r = \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right); \quad \xi = \left(\frac{1}{\tau_1 \cdot \tau_2} + \frac{D_1 + D_2}{\Theta} \right); \\ \varrho = \frac{1}{\Theta} \left(\frac{D_1}{\tau_2} + \frac{D_2}{\tau_1} \right),$$

womit Λ auf die Größen D_1 , D_2 , τ_1 , τ_2 und Θ zurückgeführt ist^{5a}.

Hierin ist es vom Verhältnis der beiden Direktionskräfte D_1/D_2 sowie der Relaxationszeiten τ_1/τ_2 abhängig, ob man für Λ den Verlauf nach Abb. 2a oder 2b erhält.

tung, in der die Dämpfung auf Diffusion (K. Bennewitz u. H. Roetger, Physik. Z. **37**, 578 [1936]) oder auf Wärmeleitung (M. Päslar, Z. Physik **124**, 105 [1944], Ann. Physik [6] **4**, 14 [1848]) zurückgeführt wird, kamen diese Autoren ebenfalls auf eine Differentialgleichung dritter Ordnung und dementsprechend auf ähnliche Ausdrücke für Λ , worauf hingewiesen sei.

Für großes τ_1 und τ_2 wird $\Lambda = 0$, für kleines τ_1 und τ_2 geht Λ gegen Unendlich (Unstetigkeitsstelle).

Während in Abb. 2a eine Verzerrung oder sogar ein ausgeprägtes Maximum auftritt, umschließen in Abb. 2b Anstieg und Abfall von Λ einen Unstetigkeitsbereich.

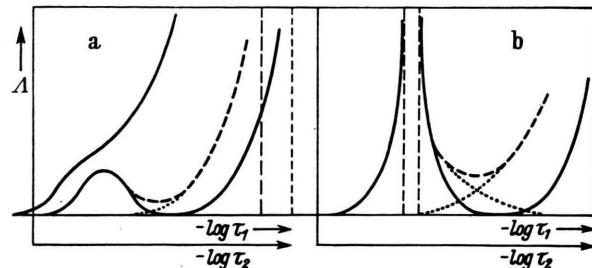


Abb. 2a und 2b. Λ in Abhängigkeit von $-\log \tau$ für den doppelten Maxwell-Körper (schematisch).

Die analytischen Angaben für die Bedingungen, die diese Kurven liefern, sind wegen der Kompliziertheit der Funktion in allgemeiner Form nicht anzugeben.

Zahlenrechnungen ergaben jedoch folgende Übersicht: Ist D_2 größer oder nur wenig kleiner als D_1 , so erhält man ein definiertes Maximum für Λ . Ist dann τ_2 wesentlich größer als τ_1 , so geht Λ zunächst wieder auf Null (ungedämpfte Schwingung auf Kosten von D_2 , da die durch D_1 bedingte elastische Kraft schnell im Vergleich zur Versuchszeit auf Null abklingt), um dann wieder mit steigendem $-\log \tau_2$ (steigende Relaxation im zweiten Dämpfungsmechanismus) anzusteigen, wobei als Grenze eine Unendlichkeitsstelle existiert (Abb. 2a, ausgezogene Kurve).

Wird nach dem 1. Maximum τ_2 jedoch mit τ_1 kommensurabel, so erreicht Λ nur ein Minimum, um dann wieder anzusteigen (Abb. 2a gestrichelte Kurve).

Ist $D_2 \ll D_1$, so wird kein Maximum ausgebildet, die Funktion ist in einem gewissen Bereich unstetig. ($\Lambda = \infty$; im allgemeinen zwei, im Grenzfall eine Unendlichkeitsstelle) (Abb. 2b).

Der Abfall von Λ liefert dann wieder je nach dem Verhältnis von τ_1/τ_2 über einen gewissen Bereich den Wert Null (ausgezogene Kurve) bzw. ein ausgeprägtes Minimum mit anschließendem Anstieg (Grenze: Unendlichkeitsstelle) (gestrichelte Kurve).

β) Näherungen

1. $\Lambda = \Lambda_{\max}$ und $\Lambda = 0$.

Tritt im Falle Abb. 2a nach einer maximalen Dämpfung wieder eine ungedämpfte Schwingung

auf ($\Lambda = 0$, ausgezogene Kurve), so kann man sicher folgern, daß in diesem Bereich τ_2 gegenüber der Schwingungsdauer unendlich groß ist, d. h. der Kurvenzug ist bis zum beginnenden neuen Anstieg von Λ durch ein Modell entsprechend Gl. (9c)* wiederzugeben (ein plastisch-elastischer und ein rein elastischer Mechanismus):

$$\Lambda = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{3u' + 3v' + 2v'}{u' - v'}, \quad (2a)$$

wobei u', v', q', p' die gleiche Form wie unter Gl. (2) angegeben besitzen; ferner ist dann aber $v' = 1/\tau_1$; $\xi' = (D_1 + D_2/\Theta)$; $\varrho' = D_2/\tau_1\Theta$. Für den erneuten Anstieg von Λ gilt ein Modell entsprechend Gl. (1) mit $D = D_2$ und $\tau = \tau_2$ (ein einziger plastisch-elastischer Mechanismus), es entsteht aus dem vollständigen Modell, wenn τ_1 gegen null strebt.

2. $\Lambda = \infty$ und $\Lambda = 0$.

Wird Λ in einem gewissen Bereich unendlich (Abb. 2b) ($D_1 \gg D_2$), so kann man die ansteigenden und abfallenden Kurvenäste um den Unstetigkeitsbereich sowohl nach Gl. (2a) geschlossen, aber mit vollkommen ausreichender Genauigkeit auch durch folgende Gleichungen einzeln berechnen. Für den ansteigenden Ast gilt Gl. (1) (ein einziger plastisch-elastischer Mechanismus) mit $D = D_1$ und $\tau = \tau_1$. Für den Abfall verwendet man eine Näherung, die in einer früheren Arbeit⁶ bereits abgeleitet wurde [vgl. dort Gl. (4c)]. Man erhält dann

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{4D_2\Theta/D_1^2\tau_1^2 - 1}}, \quad (3)$$

mit der Unendlichkeitsstelle

$$\tau = \sqrt{4D_2\Theta/D_1^2}. \quad (3b)$$

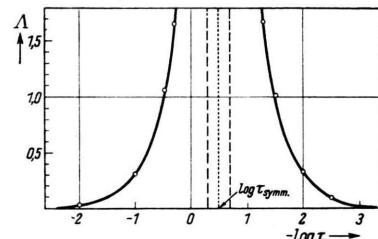


Abb. 3. Λ als Funktion von $-\log \tau$ berechnet nach Gl. (2a) (Punkte); nach Gl. 1 bzw. 3 (ausgezogene Kurve); ($\Theta = 1 \text{ g cm}^2$; $D_1 = 1$; $D_2 = 10^{-2} [\text{g cm}^2 \cdot \text{sec}^{-2}]$).

In Abb. 3 ist für $D_1 = 1$; $D_2 = 10^{-2} [\text{g cm}^2 \text{sec}^{-2}]$; $\Theta = 1 [\text{g cm}^2]$ der Kurvenzug geschlossen nach Gl. (2a) wie auch nach den Näherungen ausgerechnet.

* E. Jenckel u. E. Klein, Z. Naturforsch. 7a, 619 [1952] (Relaxationszeiten aus Rückprallelastizität).

Die beiden Unendlichkeitsstellen ergeben sich aus der Bedingung $q'^2 + p'^3 = 0$ (aperiodischer Grenzfall), was in $1/\tau_1$ eine reduzierbare Gleichung vierten Grades liefert. Wird nun sowohl in Abb. 2a wie 2b beim Abfall von Λ nur ein Minimum erreicht, so läßt sich für den Kurventeil in der Umgebung des Minimums keine Näherung angeben. [Aus Gl. (2) folgt, daß sich dieser Kurventeil nicht additiv aus Gl. (2a) und (1) zusammensetzt.]

Es folgt nun aus dem Vergleich von Gl. (1) und (3), daß derselbe Funktionswert Λ erhalten wird bei $-\log \tau_1$ und $(\log \tau_1 - 1/2 \log (D_2 \Theta^2 / D_1^3))$, woraus die Symmetrie der beiden Funktionen in bezug auf $-1/4 \log (D_2 \Theta^2 / D_1^3)$ folgt (vgl. Abb. 3, Symmetrie in bezug auf $-\log \tau = 0,5$).

$$-\log \tau_{\text{symm.}} = -\frac{1}{4} \log (D_2 \Theta^2 / D_1^3). \quad (3c)$$

Dieser Hinweis erleichtert die Berechnung.

Für den erneuten Anstieg von Λ in Abb. 2b gilt analog Abb. 2a Gl. (1) mit $D = D_2$; $\tau = \tau_2$.

c) Drei plastisch-elastische Mechanismen

α) Exakte Lösung

Die in diesem Falle auftretenden Kurvenzüge sind exakt durch ein Maxwell'sches Dreiermodell wiederzugeben, das jedoch auf eine Gleichung vierten Grades führt und nur äußerst umständlich zu berechnen ist.

Es schließt sich an einen der möglichen Kurvenzüge der Abb. 2a und 2b ein erneuter Abfall von Λ auf Null bzw. ein Minimum mit nachfolgendem Wiederanstieg je nach dem Verhältnis von D_2/D_3 zu einem Unstetigkeitsbereich (Abb. 4) oder zu einem ausgeprägten zweiten Maximum an.

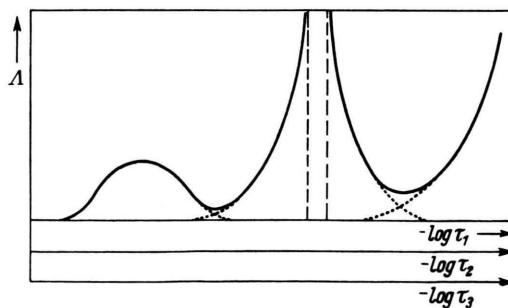


Abb. 4. Λ in Abhängigkeit von $-\log \tau$ für den dreifachen Maxwell-Körper (schematisch).

β) Näherungen

Es werden sinngemäß die unter 1 b β angegebenen Näherungen verwandt. Nach jedem Maximum bzw.

nach jeder Unstetigkeitsstelle möge Λ wieder auf Null zurückgehen. Dann sind in der Umgebung des 1. Maximums τ_2 und τ_3 sehr groß, so daß das Modell ein plastisch-elastischer (τ_1, D_1) und ein rein elastischer ($D_2 + D_3$) Mechanismus verwandt werden kann. Es ist also Gl. (2a) zu verwenden, jedoch mit

$$\nu' = \frac{1}{\tau_1}; \quad \xi' = \frac{D_1 + D_2 + D_3}{\Theta}; \quad \varrho' = \frac{D_2 + D_3}{\tau_1 \Theta}.$$

In der Umgebung des zweiten Maximums wird τ_1 sehr klein, τ_3 noch sehr groß sein, so daß wieder das gleiche Modell mit einem plastisch-elastischen (τ_2, D_2)- und einem rein elastischen (D_3)-Mechanismus zugrunde gelegt werden kann. Gl. (2a) ist also jetzt mit

$$\nu' = \frac{1}{\tau_2}; \quad \xi' = \frac{D_2 + D_3}{\Theta}; \quad \varrho' = \frac{D_3}{\tau_2 \Theta}$$

zu verwenden.

Liegen statt der Maxima Unstetigkeitsbereiche vor, und das ist nur möglich, wenn $D_1 \gg D_2$ bzw. $D_2 \gg D_3$, so kann man den Anstieg nach dem einfachen Modell berechnen und erhält gemäß Gl. (1) für den ersten Bereich

$$\Lambda = \frac{2 \pi}{\sqrt{4 D_1 \tau_1^2 / \Theta - 1}}.$$

Der zugehörige Abfall ist symmetrisch gemäß folgender Bedingung, die sich aus Gl. (3c) ergibt, $-\log \tau_{\text{symm.}} = -1/4 \log (D_2 \Theta^2 / D_1^3)$. Für den Anstieg im zweiten Bereich gilt entspr. nach Gl. (1)

$$\Lambda = \frac{2 \pi}{\sqrt{4 D_2 \tau_2^2 / \Theta - 1}}.$$

Der zugehörige Abfall ist dazu symmetrisch gemäß der Bedingung

$$-\log \tau_{\text{symm.}} = -\frac{1}{4} \log (D_3 \Theta^2 / D_2^3).$$

Der Anstieg zur letzten Unstetigkeit läßt sich in jedem Falle durch das einfache Modell wiedergeben, so daß gemäß Gl. (1) wird

$$\Lambda = \frac{2 \pi}{\sqrt{4 D_3 \tau_3^2 / \Theta - 1}}.$$

2. Die Bestimmung der D -Werte aus dem Experiment

Da die Relaxationszeiten Funktionen der Temperatur sind, und zwar mit steigender Temperatur abnehmen, muß man experimentell durch Erniedrigung der Temperatur stets den Fall erreichen können, wo $\Lambda = 0$ wird, weil alle Relaxationszeiten groß geworden sind (vgl. Abb. 1—4); dann aber gelten

die Gesetze einer ungedämpften Schwingung mit dem Gesamtdirektionsmoment

$$D_{\text{ges}} = \sum D_i. \quad (4)$$

Ist die Schwingungsdauer bei dieser Temperatur ϑ_0 , so gilt also auch:

$$D_{\text{ges}} = 4\pi^2 \Theta / \vartheta_0^2. \quad (5)$$

Wird mit steigender Temperatur die Schwingung ein weiteres Mal ungedämpft, weil τ_1 schon sehr klein geworden ist, und die übrigen Relaxationszeiten noch sehr groß sind, so kann man analog aus der entsprechenden Schwingungsdauer ϑ_0' dann D_2 (Abb. 2a und 2b) bzw. $D_2 + D_3$ (Abb. 4) und aus ϑ_0'' bei einer weiteren Nullstelle schließlich D_3 bestimmen, womit alle Direktionsmomente gewonnen sind.

Tritt jedoch mit Temperaturerhöhung der Fall $\Lambda = 0$ nicht mehr auf, so kann man die Direktionskräfte aus der Höhe der erreichten Maxima errechnen (das ist allerdings nur dann möglich, wenn die Kurve am Maximum nicht durch Überlagerung der benachbarten Kurvenanstiege verzerrt ist, d. h. wenn das Minimum nicht zu hoch liegt), die eine eindeutige Funktion des Parameters D_1/D_2 für $D_1 + D_2 = \text{const}$ z. B. für Abb. 2a ist. Hierzu berechnet man nach Gleichung (2a) die Glockenkurven $\Lambda = f(\tau)$ für vorgegebene Parameter D_1/D_2 und entnimmt ihnen $\Lambda_{\text{max}} = \varphi(D_1/D_2)$.

Diese Funktion ergibt mit den experimentellen Werten Λ_{max} den zugehörigen Wert D_1/D_2 und damit über $D_1 + D_2 = \text{const}$ (Gl. 4) auch die einzelnen Werte D_1 und D_2 .

Entsprechendes gilt für drei plastisch-elastische Mechanismen mit zwei definierten Maxima. Die Höhe des ersten Maximums liefert D_1 und $(D_2 + D_3)$, in dem man mit $\Lambda = f(\tau_1)$ nach Gl. (2a) bei dem Parameter $D_1/D_2 + D_3$ bei $D_1 + D_2 + D_3 = \text{const}$ vergleicht. Aus dem zweiten Maximum errechnen sich analog mit dem Parameter D_2/D_3 bei konstanten $(D_2 + D_3)$ die Werte D_2 und D_3 .

Tritt mit steigender Temperatur zunächst eine Unstetigkeitsstelle auf (Abb. 2b), so ist die Berechnung von D_1 und D_2 nur recht ungenau möglich. Man muß dann versuchen, aus der Darstellung der Schwingungsdauer gegen die Temperatur den Grenzwert der Schwingungsdauer zu extrapolieren, der auftreten würde, wenn die Schwingung wieder

ungedämpft wird ($\tau_2 \gg \tau_1$); Analoges gilt für drei Mechanismen.

3. Die Bestimmung der Relaxationszeit als Funktion der Temperatur

Das experimentelle Ergebnis über die Abhängigkeit des logarithmischen Dekrementes Λ von der Temperatur vergleicht man mit den theoretischen Kurvenzügen nach Abschnitt I, 1 und ordnet zunächst dem Material das entsprechende Maxwell-sche Modell zu.

Mit Hilfe der nach Abschnitt I, 2 gewonnenen D -Werte wird dann in der angegebenen Weise die theoretische Λ -Kurve für vorgegebene Relaxationszeiten berechnet. Man kann dann die im Experiment gefundenen Λ -Werte bei einer bestimmten Temperatur den entsprechenden τ -Werten zuordnen, womit die Funktion $\tau = f(\tau)$ gewonnen ist.

4. Über die Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsdauer^{6a}

Die Dämpfung hängt bei allen Modellen von der Schwingungsdauer ab, wie die Gl. (1)–(3) zeigen, wegen $\Lambda = f(\omega)$ mit $\omega = \omega(\Theta, D_1, \dots, \tau_1, \dots)$, (ω = Kreisfrequenz).

Das gilt insbesondere auch dann, wenn die Temperatur und damit die τ -Werte konstant sind. In der vorliegenden Arbeit ist diese Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsdauer bei konstanter Temperatur nicht systematisch untersucht worden. Man fand jedoch an einem Beispiel (Polyurethan bei 20° C) erstaunlicherweise dieselbe Dämpfung bei kleiner und großer Schwingungsdauer, gleichgültig ob letztere durch Veränderung der Fadenlänge oder des Trägheitsmomentes verursacht war (vgl. Tab. 4). Die beobachtete Schwingungsdauer dagegen stimmt mit der Theorie überein. Wir hoffen auf diesen Punkt später zurückzukommen zu können^{7a}.

In den weiter unten folgenden Meßergebnissen haben wir daher die geometrischen Dimensionen, das Trägheitsmoment und die Schwingungsdauer angegeben.

Unter diesen Umständen ist es eigentlich sehr überraschend, daß man mit zwei Mechanismen, wie sich zeigen wird, die experimentellen Werte der Schwingungsdämpfung so gut wiedergeben kann,

^{6a} Vgl. hierzu auch Bennewitz u. Rötger^{5a} sowie W. Kuhn u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **30**, 307, 464, 839 [1947].

^{7a} Vgl. auch K. Schmieder u. K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 [1952].

während doch das Abklingen der Spannung bei konstanter Verformung ohne die Annahme eines kontinuierlich verteilten Spektrums von Relaxationszeiten nicht zu deuten ist^{7b}. Im übrigen gelten alle angeführten Näherungen natürlich um so genauer, je mehr sich die beiden Relaxationszeiten voneinander unterscheiden. Man kann noch folgende grobe Abschätzung treffen: Ändert man die τ -Werte in den theoretischen Gleichungen in kleinen Bereichen, so verschiebt sich im allgemeinen der Kurvenzug nur parallel zur Abszisse. Bei Veränderung der D -Werte ändert sich die Höhe der Λ -Kurve.

5. Berechnung der Schubmoduli

Jedem Direktionsmoment D_i eines Maxwellschen Mechanismus kommt ein Schubmodul G_i zu, der hier auf den Gesamtquerschnitt bezogen werden soll, womit dann gilt: $\sum G_i = G_{\text{ges}}$. Besitzt der tordierte Faden einen kreisförmigen Querschnitt mit dem Radius r , so gilt für den Zusammenhang zwischen G -Modul und Direktionsmoment

$$D = \frac{\pi r^4}{2l} \cdot G, \quad (6a)$$

wobei l die Länge des Fadens bedeutet.

Für einen Rechteck-Querschnitt mit der Breite b und der Dicke d gilt nach St. Venant⁸ für den Fall $d < 1/3b$

$$D = \frac{bd^3(1 - 0,63d/b)}{3l} G, \quad (6b)$$

somit für sehr dünne Bänder:

$$D = \frac{bd^3}{3l} G. \quad (6c)$$

Die Gln. (6a–c) gelten für den Fall, daß die schwingende Masse am Ende des Fadens befestigt ist, während sie in den vorliegenden Versuchen in der Mitte des Fadens angebracht war. Diesen letzteren Fall kann man auf den ersten zurückführen, wenn man zwei Fäden halber Länge nebeneinander eingespannt denkt, die sich dann entsprechend der Schwingung der nun am Ende befestigten Masse tordieren. Hierbei käme jedem Faden bei der Länge $l/2$ das Direktionsmoment $D/2$ zu. Man gewinnt dann die folgenden Gleichungen, wobei D das gemessene Direktionsmoment des gesamten Fadens der Länge l mit der Masse in der Mitte bedeutet:

^{7b} E. Jenckel u. J. Fühles, J. makromolekulare Chem. 1, 203 [1943].

⁸ Auerbach u. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Auflage I 1908, S. 664.

Für kreisförmigen Querschnitt:

$$G = \frac{\pi D}{2\pi r^4}. \quad (7a)$$

Für rechteckigen Querschnitt:

$$G = \frac{3lD}{4bd^3(1 - 0,63d/b)}. \quad (7b)$$

Für sehr dünne Bänder:

$$G = \frac{3lD}{4bd^3}. \quad (7c)$$

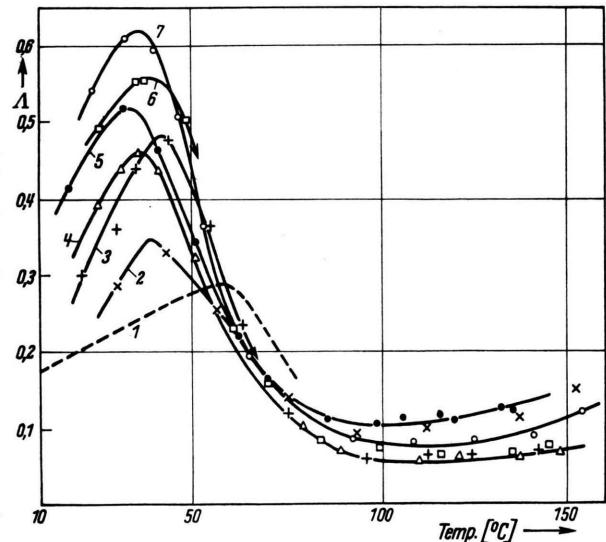


Abb. 5. Λ in Abhängigkeit von der Temperatur für verstrecktes und verschieden stark getempertes Polyurethan:

		Θ [g cm ²]	r [cm]	l [cm]	ϑ [sec]
1	- - - ungetempert	102	0,015	48	8 bis 12
2	\times 20 h bei 110°C	20,5	„	„	4 bis 10
3	$+$ 17 h bei 130°C	„	„	„	4 bis 8
4	Δ 17 h bei 130°C	„	„	„	4 bis 8
5	● 1 min bei 145°C	„	„	„	4 bis 10
6	□ 17 h bei 165°C	„	„	„	4 bis 10
7	○ 5 h bei 175°C	„	„	„	4 bis 12

II. Experimentelle Ergebnisse

Von den folgenden Materialien wurde das logarithmische Dekrement bei Torsinsschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Abb. 5–8).

Polyurethan (techn., aus Butandiol und Hexamethylen-diisocyanat, Fäden mit Radius $r = 0,01$ bis $0,03$ cm).

a) bei Zimmertemp. verstreckt, verschieden stark getempert (Abb. 5).

- b) unverstreckt, verschieden stark getempert (Abb. 6),
 - c) mit Phenol weich gemacht (Abb. 7).

Polystyrol (techn., durch Tempern geschrumpft.)
(Abb. 8).

Astralon (techn., K 3030, im Anlieferungszustand) (Abb.8) (Mischpolymerisat, im wesentlichen Polyvinylchlorid).

Cellon (techn. im Anlieferungszustand) (Acetylcellulose) (Abb. 8).

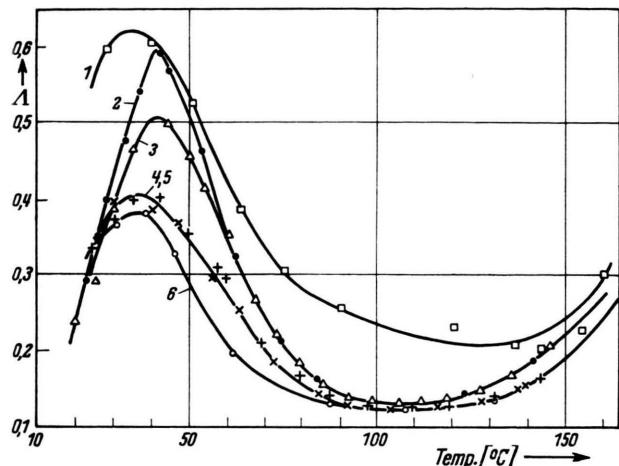


Abb. 6. λ in Abhängigkeit von der Temperatur für unverstrecktes und verschieden stark getempertes Polyurethan:

		Θ [g cm^2]	r [cm]	l [cm]	ϑ [sec]
1	<input type="checkbox"/> ungetempert	102	0,038	48	1,5 bis 10
2	<input checked="" type="checkbox"/> 1 min bei 150°C	"	"	"	1 bis 2,5
3	<input type="checkbox"/> 15 h bei 110°C	"	"	"	1 bis 4
4	<input type="checkbox"/> 18 h bei 160°C	"	"	"	1 bis 4
5	<input type="checkbox"/> 17 h bei 170°C	"	"	"	1 bis 3,5
6	<input type="checkbox"/> 17 h bei 170°C	"	"	"	1 bis 7

Von diesen drei Stoffen wurden Bänder der Breite $b = 0,1$ bis $0,3$ cm und der Dicke $d = 0,01$ bis $0,1$ cm verwandt.

Die Stoffe besitzen ganz allgemein bei bestimmten Temperaturen besonders hohes Dämpfungsvermögen.

Bei Polystyrol, Astralon und Cellon (Abb. 8) wird in der Umgebung von 95, 80 bzw. 110°C die Schwingung sogar aperiodisch oder unterbleibt ganz, das logarithmische Dekrement wird also hier unendlich.

Unverstrecktes sowie verstrecktes Polyurethan zeigt bei 40°C ein ausgesprochenes Maximum der Dämpfung.

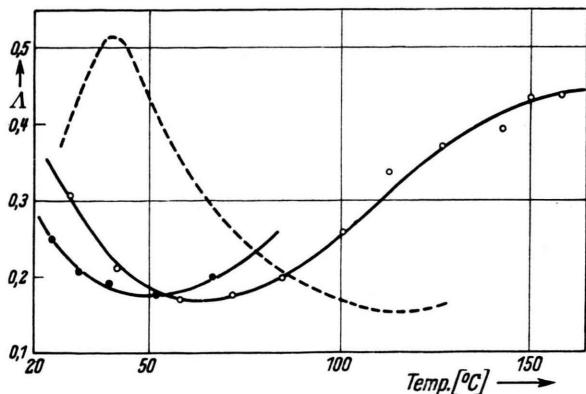


Abb. 7. A in Abhangigkeit von der Temperatur fur weichgemachtes Polyurethan (mit Phenol):

	Θ [g cm ²]	l [cm]	ϑ [sec]
● unverstreckt	102	48	5,5 bis 6 sec
○ verstreckt	,	„	2 bis 8 sec
--- Weichmacher-frei			

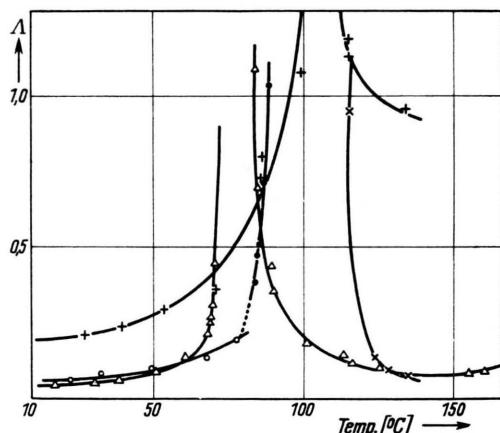


Abb. 8. A in Abhängigkeit von der Temperatur für Polystyrol, Cellon und Astralon:

	Θ [g cm ²]	b [cm]	d [cm]	l [cm]	ϑ [sec]
○ Polystyrol	41	0,246	0,0146	28	2 bis 3
● „	41	0,0873	0,0243	28	3 bis 4
× „	102	0,1983	0,136	8	9 bis 9,5
+	Cellon	102	0,08	0,031	28
△ Astralon	102	0,131	0,0368	28	1,5 bis 7
					1 bis 20

Weiter wurde zwischen 20 und 200°C die Dämpfung von Silikatglas, Quarzglas, Kupfer und Eisen bestimmt (Abb. 9a und b). Beim Silikatglas nimmt die Dämpfung sehr viel stärker zu als beim Quarzglas entsprechend den Einfriertemperaturen von etwa 450°C bzw. 1000°C, bei denen man jedenfalls

sehr große Dämpfung erwarten muß. Ebenso nimmt beim Kupfer die Dämpfung stärker zu als beim Eisen; sie erreicht große Werte vermutlich bei den Rekristallisationstemperaturen von 200–230 bzw. von 350–450°C, die als Temperatur beginnender Beweglichkeit im Kristallgitter der Einfriertemperatur der Gläser an die Seite gestellt werden dürfen.

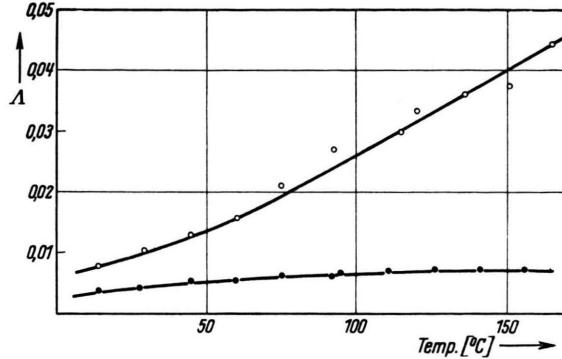


Abb. 9a. Λ in Abhängigkeit von der Temperatur für Silikatglas und Quarzglas:

	Θ [g cm ²]	r [cm]	l [cm]	ϑ [sec]
○ Silikatglas	102	0,011	48	2,9 bis 3,0
● Quarzglas	„	0,009	„	4,39 bis 4,42

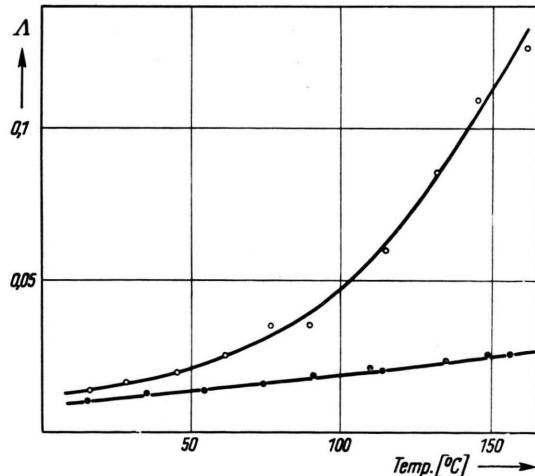


Abb. 9b. Λ in Abhängigkeit von der Temperatur für Kupfer und Eisen:

	Θ [g cm ²]	r [cm]	e [cm]	ϑ [sec]
○ Kupfer	102	0,0048	48	10,7 bis 11,5
● Eisen	„	0,005	„	8,3 bis 8,6

III. Auswertung der Meßergebnisse

1. Polyurethan (Abb. 5, 6)

a) verstrecktes Polyurethan

Es soll zunächst am Beispiel des verstreckten und verschieden stark getemperten Polyurethans der Gang der Auswertung im einzelnen gezeigt werden (Abb. 5).

α) Bestimmung der D -Werte

Da die Versuche nicht bis zu so tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, daß $\Lambda = 0$ wurde, trägt man zunächst die Schwingungsdauer ϑ in Abhängigkeit von der Temperatur auf und extrapoliert auf ϑ_0 , die Schwingungsdauer, auf die der Stoff zu tiefen Temperaturen hinzustreben scheint; das muß die zu $\Lambda = 0$ ($\tau \rightarrow +\infty$) gehörige Schwingungsdauer sein, die also bis zu beliebig tiefen Temperaturen hin konstant bleibt. Aus ϑ_0 folgt nach Abschn. I, 2, Gl. (5), das Gesamtdirektionsmoment D_{ges} . (Das Trägheitsmoment Θ errechnet sich durch Multiplikation der Gewichte g (vgl. Abb. 12), die den Hauptanteil zum Trägheitsmoment liefern, mit dem Quadrat des Abstandes f vom Faden: $\Theta = 2g \cdot f^2$.) In unserem Beispiel ergab sich $\vartheta_0 = 4$ sec bei $\Theta = 20,5$ [g cm²] und somit $D_{\text{ges}} = 50$ [g cm² · sec⁻²]. Da die verschieden verstreckten Fäden alle zum gleichen Wert ϑ_0 hinstreben, haben sie auch alle den gleichen Wert D_{ges} . (Die D -Werte sind keine Stoffkonstanten, sondern von den Dimensionen des Versuchskörpers abhängig [vgl. I, 4].)

Wie der Versuch zeigt, tritt der Fall $\Lambda = 0$ bei höheren Temperaturen nicht mehr auf (vgl. I, 2), daher muß man nun D_1 und D_2 ($D_1 + D_2 = D_{\text{ges}}$) aus der Höhe der erreichten Maxima berechnen.

Der gesamte experimentell gefundene Kurvenverlauf von Λ läßt auf zwei plastisch-elastische Zusammenhaltsmechanismen schließen, denen die Gl. (2) Genüge leistet. Man kann aber den Anstieg von Λ zum Maximum und den folgenden Abfall bis in die Nähe des Minimums nach Gl. (2a) beschreiben (τ_2 noch praktisch unendlich groß). Man berechnet nun Λ als Funktion von $-\log \tau$ nach Gl. (2a) für

konstantes $D_1 + D_2 = D_{\text{ges}}$ mit willkürlich vorgegebenem Parameter D_1/D_2 und erhält eine Kurvenschar analog zu Abb. 10a. Das Maximum dieser Kurven liegt beim gleichen τ -Wert. Man kann dieser Darstellung nun die Funktion A_{max} in Abhängigkeit von D_1/D_2 entnehmen, die sich nahezu als Gerade ergibt. Einem experimentell gefundenen A_{max} -Wert entspricht also ein bestimmter D_1/D_2 -Wert, mit dessen Hilfe man nun D_{ges} in D_1 und D_2 aufteilen kann. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Es sind hier auch die aus den D -Werten nach Gl. (7a) folgenden Schubmoduli G (Materialkonstanten) angegeben.

Abb. 10a; jede Kurve entspricht einem Faden bestimmter Vorbehandlung. Diese theoretisch berechneten Kurven können nun mit dem Experiment verglichen werden. Aus der Messung entnimmt man z. B. für die Kurve 7 (Abb. 5) ein A von 0,53 bei 25°C. In der theoretischen Kurve (Abb. 10a) gehört zu diesem A -Wert ein $-\log \tau$ von +0,14 und somit $\log \tau = -0,14$. Diese Auswertung läßt sich für den gesamten Kurvenzug analog durchführen, wodurch man die Funktion $\tau = f(T)$ gewinnt. Wie Abb. 10b, Kurve 1, zeigt, erhält man für $\log \tau$ eine lineare Abhängigkeit von $1/T$; man kann also die gesuchte Funktion in der folgenden Form wiedergeben:

$D_{\text{ges}} = 50 \text{ [g cm}^2 \cdot \text{sec}^{-2}\text{]}$						
Abb. 5 Kurve	A_{max}	D_1/D_2	D_1	D_2	$G_1 \text{ [dyn cm}^{-2}\text{]}$	$G_2 \text{ [dyn} \cdot \text{cm}^{-2}\text{]}$
1	0,29	0,22	9	41	$1,36 \cdot 10^9$	$6,19 \cdot 10^9$
2	0,34	0,26	10,3	39,7	1,56	5,99
3	0,48	0,37	13,5	36,5	2,04	5,51
4	0,46	0,35	12,9	37,1	1,95	5,60
5	0,515	0,39	14	36	2,11	5,44
6	0,56	0,43	15	35	2,27	5,28
7	0,62	0,47	16	34	2,42	5,13

Tab. 1. Die Schubmoduli für verstrecktes Polyurethan aus der maximalen Dämpfung und den Direktionsmomenten berechnet.

β) Bestimmung von $\tau = f(T)$

Mit den somit gewonnenen D_1 - und D_2 -Werten werden nun nach Gl. (2a) die Funktionen $A = f(-\log \tau)$ berechnet. Man findet die Kurven der

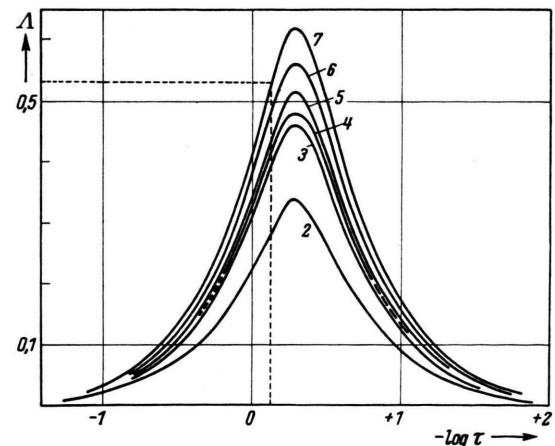


Abb. 10a. A als Funktion von $-\log \tau$ für die Direktionsmomente des verstreckten und verschieden stark getemperten Polyurethans theoretisch nach Gl. (2a) berechnet. Die Numerierung entspricht Abb. 5; die Parameter D_1/D_2 enthält Tab. 1.

Es gilt $\tau = \tau_0 e^{A/R T}$. (8)

Im besprochenen Beispiel erhält man $\tau_0 = 10^{-6,3} \text{ sec.}$; $A = 8600 \text{ cal}$.

b) Unverstrecktes Polyurethan (Abb. 6)

In ganz analoger Weise erfolgt die Auswertung der Messungen an unverstrecktem und verschieden stark getempertem Polyurethan. Für die D -Werte erhält man folgendes:

$D_{\text{ges}} = 4 \cdot 10^3 \text{ [g cm}^2 \cdot \text{sec}^{-2}\text{]}$		
Abb. 6 Kurve	$G_1 \text{ [dyn cm}^{-2}\text{]}$	$G_2 \text{ [dyn cm}^{-2}\text{]}$
1	$5,05 \cdot 10^9$	$9,65 \cdot 10^9$
2	4,9	9,8
3	4,1	10,6
4	3,48	11,22
5	3,48	11,22
6	3,29	11,41

Tab. 2. Die Schubmoduli für unverstrecktes Polyurethan.

Nach Abb. 10b, Kurve 2, ergibt sich für $\log \tau$ gegen $1/T$ wieder eine lineare Abhängigkeit, so daß eine Beziehung entsprechend Gl. (8) mit $\tau_0 = 10^{-6}$,³⁷ sec und $A = 7750$ cal gilt.

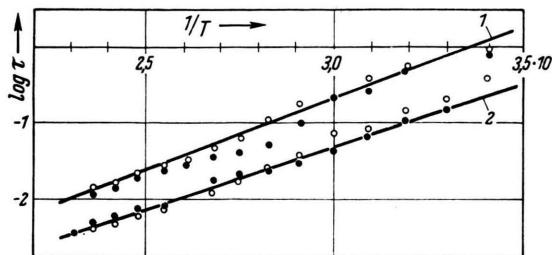


Abb. 10b. $\log \tau$ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur für verstrecktes und unverstrecktes Polyurethan:

1. ○ aus Abb. 5, Kurve 2; ● aus Abb. 5, Kurve 7.
2. ○ aus Abb. 6, Kurve 1; ● aus Abb. 6, Kurve 6.

Da sich in der Umgebung des Minimums die berechneten Funktionen von $\Lambda = f(-\log \tau_1)$ nach Gl. (2a) mit einer weiteren Funktion $\Lambda = f(-\log \tau_2)$ [nach Gl. (1); $\tau_1 \rightarrow 0$; erneuter Anstieg von Λ] überlagern werden und der ansteigende Kurventeil, der von Überlagerung frei sein würde, der Messung nicht mehr zugänglich war, so ist eine Auswertung in bezug auf $\tau_2 = f(T)$ beim Polyurethan bisher nicht möglich.

c) Der Einfluß von Verstreckung und Temperung beim Polyurethan

Wie die Abb. 10b zeigt, ist der Verlauf der Funktion $\tau = f(T)$ innerhalb der Fehlergrenzen vom Grade der Temperung unabhängig, selbst für verstrecktes und unverstrecktes Material ist er nicht wesentlich verschieden. Der Gesamtschubmodul errechnet sich für verstrecktes Polyurethan tiefer als für unverstrecktes, er bleibt jedoch für verschiedene Temperung konstant. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Extrapolation der Schwingungsdauer für $\Lambda = 0$, ($\vartheta = \vartheta_0$), auf die die Berechnung von D_{ges} bzw. von G_{ges} zurückgeht, recht ungenau ist, und exakte Angaben hierzu nur nach Messungen bei tiefen Temperaturen gemacht werden können. Unabhängig von der Ungenauigkeit, nach der G_{ges} bestimmt ist, ergibt sich eindeutig der verschiedene Richtungssinn, mit dem sich durch Temperung die Aufteilung von G_{ges} in G_1 und G_2 verschiebt. Während beim kaltverstreckten Polyurethan G_2 durch Temperung abnimmt, nimmt G_2 beim unverstreckten Urethan zu – und das Umgekehrte gilt für G_1 .

Man wird sicher annehmen können, daß durch Temperung die Kristallisation des Urethans verändert wird, z. B. kann der Anteil kristalliner Bereiche zu- oder abnehmen, oder der Gitterbau wird verbessert oder verschlechtert. Dann würde man die G -Werte dem molekularen Geschehen im glasigen bzw. kristallinen Anteil zuordnen; dabei würde die kleinere Relaxationszeit τ_1 mit dem G -Modul G_1 zum glasigen Anteil und daher τ_2 mit G_2 zum kristallinen Anteil gehören. Es ist auch möglich, daß der zweite Mechanismus τ_2 und G_2 nur auf die Vernetzung des glasigen Materials durch kristalline Bereiche zurückzuführen ist; wenn auch im einzelnen keine sicheren Angaben hierzu gemacht werden können, so sei doch auf diese Möglichkeit hingewiesen, aus Dämpfungsmessungen auf den molekularen Ursprung des mechanischen Verhaltens zu schließen.

2. Polystyrol, Astralon, Cellon

Für die Stoffe Polystyrol und Astralon zeigt Λ in Abhängigkeit von der Temperatur das gleiche Kurvenbild, der Anstieg und Abfall von Λ umschließt einen Unstetigkeitsbereich (Abb. 8); zu tiefen und hohen Temperaturen hin erreicht Λ nahezu den Wert Null. Cellon ergibt auch bei Zimmertemperatur noch eine verhältnismäßig hohe Dämpfung; der Abfall von Λ im Anschluß an den Unstetigkeitsbereich konnte nur über einen geringen Temperaturbereich verfolgt werden, der zur Auswertung nicht genügt. Aus ϑ_0 bzw. ϑ_0' für $\Lambda = 0$ bei tiefen bzw. hohen Temperaturen (bei Cel-

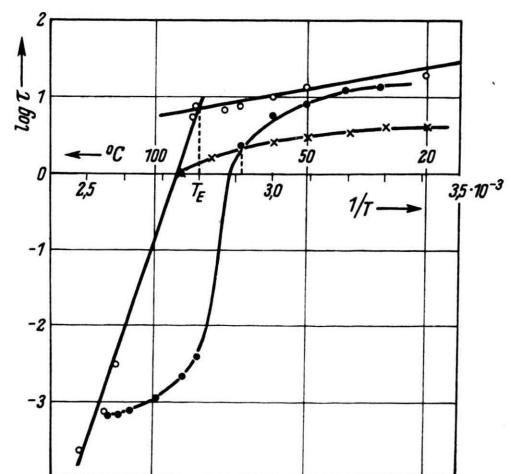


Abb. 11. $\log \tau$ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur für Polystyrol ○, Astralon ●, Cellon ×.

lon wurde ϑ_0 durch Extrapolation gewonnen) folgen die Direktionsmomente D_1 und D_2 . Für die ansteigenden Kurventeile gilt als Näherung Gl. (1) entspr. Abschn. I, 1. b, β ; hieraus kann man den abfallenden Kurventeil der Symmetrie wegen herleiten [vgl. Gl. (3c)]. (Für Polystyrol wurden im Laufe der Messung die Trägheitsmomente geändert, vgl. Abb. 8. Es muß daher jeder Kurventeil gesondert theoretisch berechnet werden.) Diese berechneten Kurven werden, wie unter III, 1, a, β bereits gezeigt, mit dem Experiment verglichen. Man erhält die Kurven der Abb. 11 ($\log \tau$ gegen $1/T$).

Die Schubmoduli der Materialien sind in der folgenden Tab. 3 zusammengefaßt [berechnet nach Gl. (7a), (7b), bzw. (7c)].

	G_1 [dyn · cm $^{-2}$]	G_2 [dyn · cm $^{-2}$]
Polystyrol	$5,6 \cdot 10^9$	$5,8 \cdot 10^5$
Astralon	$7,2 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^7$
Cellon	$2,4 \cdot 10^{10}$	—

Tab. 3. Die Schubmoduli für Polystyrol, Astralon und Cellon.

3. Der Einfluß von Weichmacherzusatz

In Abb. 7 ist die Dämpfungsmessung eines mit einer nicht genau bestimmten Menge Phenol weich gemachten Polyurethans mitgeteilt, erhalten durch Quellung in wässrigem Phenol. Man entnimmt der Darstellung, daß Weichmacherzusatz sicherlich im Sinne einer Temperaturerhöhung, d. h. also einer Verschiebung des Kurvenbildes zu kleineren τ -Werten hin, wirkt; ob hierbei der Kurvenzug nur durch Parallelverschiebung entsteht, kann man diesem einen experimentellen Versuch nicht entnehmen³.

4. Schwingungsdämpfung und Einfrier-temperatur

Faßt man die Berechnungen dieser und der vergangenen^{4,6} Arbeiten zusammen, so kann man ganz allgemein folgern, daß ein Maximum der Dämpfung oder gar ein Unstetigkeitsbereich ausschließlich dadurch entsteht, daß eine Relaxationszeit τ mit der Schwingungsdauer ϑ kommensurabel wird. Mit dem Einfrieren und der Einfriertemperatur stehen die Ableitungen in gar keiner Beziehung.

³ E. Jenckel, Kolloid-Z. 120, 160 [1951] (Zusammenfassung).

⁴* An Astralon beobachtet man zu höheren Temperaturen hin wieder eine Abnahme des Temperaturkoeffizienten. An sehr vielen Substanzen wurde be-

Die Erfahrung zeigt jedoch, daß die Einfrier-temperatur der Temperatur des Maximums oder der Symmetrielage des Unstetigkeitsbereiches sehr nahe kommt, wenn die Schwingungsdauer in der Größenordnung von einigen Sekunden liegt. Man könnte daher einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen vermuten.

Das Wesen des Einfrierens liegt bekanntlich darin, daß bei gewöhnlichem Abkühlen einer Schmelze die zur Verfügung stehende Zeit nicht mehr zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes ausreicht; hierbei nehmen bei der sogenannten Einfrier-temperatur, bei der die Substanz in den Zustand des eingefrorenen Glases übergeht, die Temperaturkoeffizienten gewisser Eigenschaften ab⁹. So ändert sich z. B. das Volumen und der Wärmeinhalt und auch die Relaxationszeit und damit die Viskosität oberhalb der Einfrier-temperatur stark mit der Temperatur, unterhalb nur wenig. In vorzüglicher Übereinstimmung hiermit beobachtet man an Polystyrol und Astralon, wie Abb. 11 zeigt, unterhalb 84°C bzw. 65°C einen kleinen, oberhalb einen großen Temperaturkoeffizient der Relaxationszeit**. Beim Polystyrol betragen die entsprechenden Aktivierungswärmen [nach Gl. (8)] 4000 bzw. 69000 cal.

Der Schnittpunkt der beiden Geraden $\log \tau$ in Abhängigkeit von $1/T$ bei 84°C bzw. 65°C liefert also die Temperatur, bei der unter normaler Abkühlung in der Apparatur der Faden einfriert. Diese Temperatur stimmt beim Polystyrol sehr genau mit der aus dem Volumen ermittelten Einfrier-temperatur überein, beim Astralon, einem Mischpolymerisat mit 90% Vinylchlorid (dessen Einfrier-temperatur 75°C ist), erscheint sie plausibel.

Die Symmetrielage des Unstetigkeitsbereiches (vgl. Abb. 8) liegt dagegen höher, nämlich bei Polystyrol bei 94°C, bei Astralon bei 80°C. Sie würde, wie man aus Gl. (1) und (3) leicht entnimmt, um so höher liegen, je kürzer die Schwingungszeit wird. An Messungen der dielektrischen Verluste kann man das in der Tat zeigen, da man hier sehr viel leichter kleinere Schwingungsdauern erreichen kann. (Die Berechnung erfolgt allerdings nach etwas anderen Gleichungen, da es sich um erzwungene Schwingungen handelt.) Man könnte andererseits die Schwingungsdauer so wählen, daß das Maximum der

reits gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient der Relaxationszeit und damit der Viskosität mit steigender Temperatur allmählich wieder kleiner wird¹⁰.

¹⁰ E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A 184, 309 [1939].

Dämpfung und die Einfriertemperatur zusammenfallen; dann würde die Schwingungsdauer vergleichbar sein mit der Zeit, in der normale Abkühlung erfolgt. Im allgemeinen ist das jedoch nicht der Fall und Dämpfungsmaximum und Einfriertemperatur unterscheiden sich grundsätzlich.

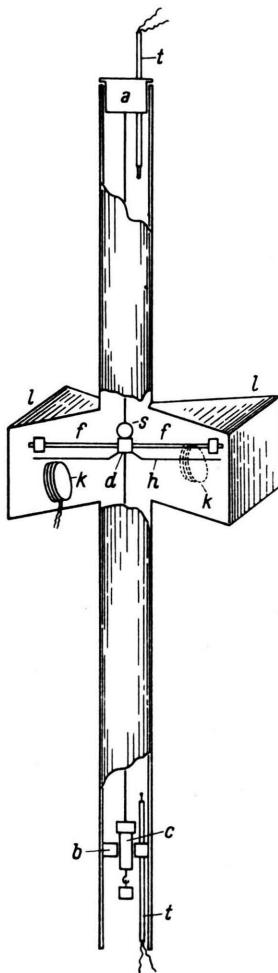


Abb. 12. Die Apparatur zur Messung des logarithmischen Dekrementes Λ von freien Torsionsschwingungen:

- a Aufsatz
- b Fassung
- c Formstück
- d Klammer
- f Arme
- g Gewichte
- h Eisendraht
- k Spulen
- l Kappen
- s Spiegel
- t Thermoelemente

V. Experimentelles

Die Dämpfung der Torsionsschwingungen wurde in folgendem Apparat gemessen (Abb. 12). Der zu untersuchende Faden wird, nachdem er an dem einen Ende den Aufsatz a, am anderen Ende in das Formstück c eingeklemmt ist, in ein etwa 600 mm langes Aluminiumrohr eingeführt. Das vierkantige Formstück c paßt gut in die Fassung d; in die Fuge zwischen beiden Teilen wird ein Tropfen dickflüssigen Maschinenöls gebracht, welches Torsionsbewegungen von c verhindert, nicht aber die durch thermische Ausdehnung

des Fadens bedingte Verschiebung in der Längsachse. In der Mitte des Fadens werden mit einer Klammer d zwei Arme f mit einem Spiegel s an den Faden angeklemmt. Die Arme f tragen am Ende die Gewichte g, die den wesentlichen Beitrag zum Trägheitsmoment liefern. Außerdem trägt die Klammer den Eisendraht h. Durch einen Stromstoß durch die Spulen k wird die Schwingung magnetisch angestoßen. Die Schwingungen werden mit einem Lichtzeiger auf einer Skala im Abstande von 130 cm vom Spiegel abgelesen. Inzwischen wurde die Apparatur verbessert, worüber demnächst berichtet wird. Die Arme f sind durch Schutzkappen l abgedeckt, die zu öffnen sind. Das Aluminiumrohr ist in seiner oberen und unteren

Hälften mit je einer bifilaren Heizwicklung versehen und wird mit Wechselstrom geheizt. Die Temperatur wird am oberen und unteren Ende durch Thermoelemente gemessen.

Die ganze Anordnung steht, an einem Stativ befestigt, auf einer etwa 50 kg schweren Eisenplatte, die ihrerseits wiederum mittels vier Stahldrähten an einer starken Feder an einem in die Wand eingelassenen Träger aufgehängt ist. Die Eisenplatte hängt etwa 50 mm über einem Steintisch. In diesem Zwischenraum liegt ein Fadenbausch zur Dämpfung von Schwingungen. Das Ganze ist umgeben von einem gegen Luftströme isolierenden Kasten, der vorn ein Glasfenster trägt.

Die Schwingung sei durch die bekannte Gleichung

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{-\gamma t} \sin \omega t$$

beschrieben. Dann gilt wenigstens angenähert für die Maximalausschläge

$$\varphi_n = \varphi_0 \cdot e^{-n \gamma \vartheta},$$

wobei n die Anzahl der Maximalausschläge angibt (ϑ = Schwingungszeit). Führen wir weiter noch ein, $\gamma \cdot \vartheta = \Lambda$, so erhalten wir schließlich

$$\varphi_n = \varphi_0 \cdot e^{-n \cdot \Lambda}$$

Trägt man daher $\log \varphi_n$ gegen n auf, so ergibt die Steigung den Wert Λ , das logarithmische Dekrement. Wir fanden stets von der kleinsten bis zur größten Amplitude ausnahmslos Geraden; ebensowenig änderte sich die Schwingungsdauer.

Die Fäden wurden gewöhnlich mit 50 g Zugspannung belastet; Belastungen bis 200 g brachten wenigstens beim Polyurethan bei 20° C keine Änderung der Dämpfung Λ und der Schwingungsdauer ϑ . Wie schon oben erwähnt, und in Tab. 4 näher belegt wird, ändert sich Λ nicht mit der Schwingungsdauer, obwohl die letztere der Formel

$$\vartheta = \sqrt{\frac{\Theta}{D}} (4\pi^2 + \Lambda) \approx 2\pi \sqrt{\frac{\Theta}{D}},$$

vgl. Gl. (5), gehorcht. Ferner gilt

$$D \sim \frac{1}{l}, \text{ vgl. Gl. (6a—c).}$$

l [cm]	Θ [g cm ²]	ϑ [sec]	Λ	ϑ/\sqrt{l}	$\vartheta/\sqrt{\Theta}$
50	16	6,79	0,210	0,960	—
25	16	4,88	0,215	0,977	—
52	28,2	2,53	0,434	—	0,477
52	280,0	8,04	0,427	—	0,480

Tab. 4. Λ für verschiedene Fadenlänge und verschiedenen großes Trägheitsmoment (Polyurethan bei 20° C).

Wir danken für die Unterstützung durch die Marshall-Plan-Verwaltung, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fond für Chemie.